

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
C10M 159/18

(45) 공고일자 2005년09월20일
(11) 등록번호 10-0516268
(24) 등록일자 2005년09월13일

(21) 출원번호	10-1999-7005326	(65) 공개번호	10-2000-0057571
(22) 출원일자	1999년06월14일	(43) 공개일자	2000년09월25일
번역문 제출일자	1999년06월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/IB1997/001656	(87) 국제공개번호	WO 1998/26030
국제출원일자	1997년12월09일	국제공개일자	1998년06월18일

(81) 지정국

국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 일본, 대한민국, 멕시코, 싱가포르,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

(30) 우선권주장	08/766,831	1996년12월13일	미국(US)
	08/766,827	1996년12월13일	미국(US)
	08/766,832	1996년12월13일	미국(US)
	08/766,830	1996년12월13일	미국(US)
	08/969,277	1997년11월13일	미국(US)

(73) 특허권자

엑손 리써치 앤드 엔지니어링 컴파니
미국 뉴저지주 07392-0390 플로램 파크 피오 박스 390 파크애비뉴180

엑손 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
미국 뉴저지주 07036 린덴 피오 박스 710 이스트 린덴 애비뉴 1900

(72) 발명자

박터다니엘라마리아베로니카
영국옥손오엑스127에이치에프원데이치찰튼찰튼빌리지로드켈치스로드
3

코일캐터린루이즈
미국뉴저지주07495멘드함스터링애비뉴16

크리간캐틀린마리
미국뉴저지주07931파힐스화이트넥로드169

팡하워드엘
미국뉴저지주08807브릿지워터글렌릿지드라이브사우쓰518

프란시스코매뉴얼안토니
미국뉴저지주07882워싱턴포해트콩테라스9

집슨프레드릭알라스테어
영국버크셔알지209이제트뉴베리버그클레어펜우드하이츠64

클라이드로저
영국옥스포드셔오엑스182비엔뱀프톤빔패독6

구지패터존
미국루이지애나주70820바톤루즈리버워크3208

레타다니엘
미국뉴저지주08822플레밍톤루스틱트레일15

브코나치조나탄마틴
미국뉴저지주08822플레밍톤프로스펙트힐즈2아파트먼트#1비

픽트로스키찰스프레드릭
미국뉴저지주08826글렌가드너혹켄베리드라이브137

스티펠에드워드이라
미국뉴저지주08807브릿지워터글렌이글스드라이브3

아루나살람버라우타쿠마란
영국미들섹스유비60디에이치그린포드하든웨이2

(74) 대리인 김창세
 장성구

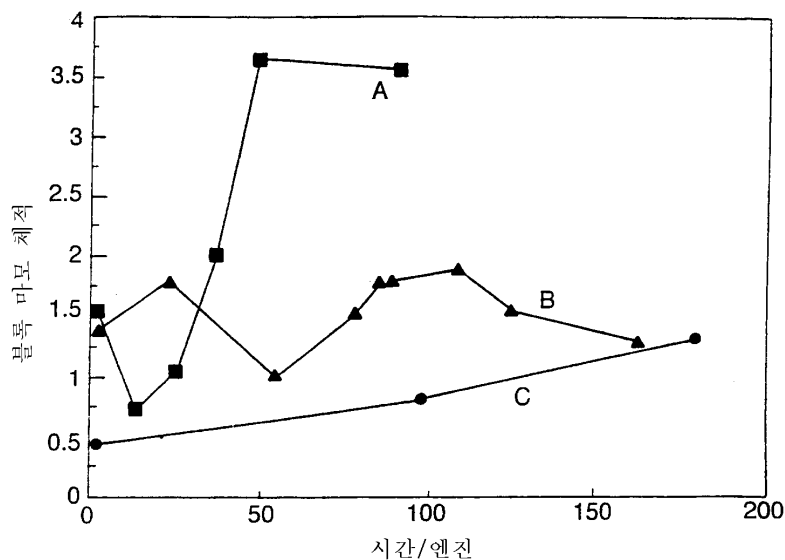
심사관 : 고영수

(54) 유기 폴리브덴 착체를 함유하는 윤활유 조성물

요약

본 발명에 의해, 윤활 점도를 갖는 오일 다량 및 삼핵성 폴리브덴 코어와 여기에 결합되어 화합물에 오일-용해성 또는 오일-분산성을 부여할 수 있는 리간드를 포함하는 하나 이상의 첨가제 화합물 소량을 포함하거나 이들을 혼합함으로써 제조되는 윤활유 조성물이 제공된다.

대표도



명세서

기술분야

본 발명은 몰리브덴 화합물을 함유하는 윤활유 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

몰리브덴 디설파이드는 공지의 윤활 첨가제이다. 불행하게도, 이 화합물은 몇몇의 공지된 단점을 가지며, 그중 일부는 윤활유중에서의 그의 불용성에 의해 야기된다. 따라서, 특정 오일-용해성(oil-soluble) 몰리브덴 황-함유 화합물이 윤활 첨가제로서 제안 및 연구되어 왔다. 미국 특허 제 2,951,040 호, 제 3,419,589 호, 제 3,840,463 호, 제 4,966,719 호, 제 4,995,996 호 및 제 4,978,464 호는 몰리브덴과 황을 둘 다 기술하는 대표적인 특허이다.

당해 분야에 기술된 윤활 첨가제로서 유용한 몰리브덴 화합물은 주로 산화상태 Mo(V)을 특징으로 하는 이핵 몰리브덴 화합물이다. 본 발명은 다른 산화상태(Mo(IV))를 특징으로 하는 삼핵성 몰리브덴 화합물의 윤활 첨가제로서의 용도에 관한 것이며, 놀랍게도 본 발명에 따른 삼핵성 몰리브덴 화합물이 이후에 기재된 시험 결과에 의해 입증되듯이 이핵 몰리브덴 화합물에 비해 윤활 첨가제로서 개선된 특성을 갖고, 따라서 장치 제조업자(OEM)로부터의 개선된 윤활 성능 요구 문제를 해결하는 것으로 밝혀졌다. 당해 분야의 숙련자라 해도 이핵 화합물의 행태(behavior)로부터 윤활유중 MO(IV) 화합물의 행태를 예측할 수 없었을 것이다. 더욱 구체적으로는, 산화 상태의 차이로 보아, 윤활 첨가제를 함유하는 시스템의 전형적인 산화환원 반응에서 이들 화합물의 성능은, 이러한 시스템에서의 이핵 몰리브덴 화합물의 성능이 알려져 있다 해도 그로부터 알아내거나 예측할 수 없었을 것이다.

미국 특허 제 4,846,983 호에는 일반적으로 금속 및 산소, 임의적으로는 황을 함유하는 코어를 갖는 조성물이 기재되어 있는데, 이 코어는 하나 이상, 통상적으로는 1 내지 25개의 금속 원자를 함유하고, 이 금속은 몰리브덴일 수 있다. 그러나, 이 특허는 삼핵성 몰리브덴을 함유하는 옥시몰리브덴 및 옥소설피도몰리브덴 화합물의 합성에 대해서는 기재하지 않았다. 뿐만 아니라, 상기 특허에 기재된 합성 조건은 단핵 및 이핵 몰리브덴 티오카바메이트를 제조하는 것으로 당해 분야에 공지되어 있거나 특허 문헌에 개시되어 있는 조건과 유사하다.

문헌, 예컨대 시바하라(Shibahara)의 문헌[Coord. Chem: Rev. 123, 73-148 (1993)]에는 이온 형태이거나 또는 단쇄 알킬기를 갖는 리간드를 포함하는 삼핵성 몰리브덴 화합물이 기재되어 있다. 이렇게 기재된 화합물은 결과적으로 오일-용해성이 아니고, 윤활유 첨가제로서 기재되지도 않았다.

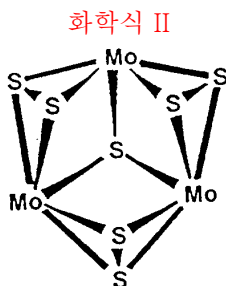
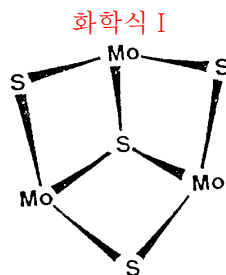
발명의 요약

제 1 양태에 있어서, 본 발명은 윤활 점도를 갖는 오일 다량 및 삼핵성 몰리브덴 코어와 여기에 결합되어 화합물에 오일-용해성 또는 오일-분산성을 부여할 수 있는 리간드를 포함하는 하나 이상의 첨가제 화합물 소량을 포함하거나 이들을 혼합함으로써 제조되는 윤활유 조성물을 제공한다. 코어는 전체적으로 또는 부분적으로 황으로 구성된 비-금속성 원자를 함유하는 것이 바람직하고, 삼핵성 몰리브덴 및 황으로 구성된 것이 보다 바람직하다. 첨가제는 이런 화합물의 혼합물 형태일 수 있다.

본 발명의 제 1 양태에 따른 윤활유 조성물은 내마모성, 항산화성 및 마찰감소성이 우수하고, 또한 통상의 윤활유 조성물 제형시 사용되는 기타 첨가제와 혼화될 수 있으며 용이하게 입수가 가능한 출발물질로부터 제조될 수도 있다.

제 2 양태에 있어서, 본 발명은 유성 담체 및 농축물의 중량을 기준으로 본 발명의 제 1 양태에서 정의된 첨가제중의 몰리브덴 1 내지 200,000 중량 ppm, 예를 들면 50 내지 150,000 중량 ppm, 예컨대 50 내지 100,000 중량 ppm을 포함하거나 이들을 혼합함으로써 제조되는, 윤활 점도를 갖는 오일과 배합하기 위한 첨가제 농축물을 제공한다.

제 3 양태에 있어서, 본 발명은 일반식 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ (식중, L은 독립적으로 선택된 리간드이고; n은 1 내지 4이고; k는 4 이상, 예를 들면 4 내지 10, 예컨대 4 내지 7이고; Q는 중성 전자 공여 화합물이고; z는 0 내지 5이다)의 화합물을 제공하며, 이 화합물은 하기 화학식 I 또는 II의 구조를 갖는 코어를 갖는다:



제 4 양태에 있어서, 본 발명은 본 발명의 제 1 양태의 윤활유 조성물을 사용하여 엔진을 작동시키고 윤활화시킴을 포함하는 내연 엔진의 윤활화 방법을 제공한다.

제 5 양태에 있어서, 본 발명은 본 발명의 제 1 양태에서 정의된 첨가제를 사용하여 윤활유 조성물의 윤활유 특성을 하나 이상 향상시키는 방법을 제공한다.

제 6 양태에 있어서, 본 발명은 삼핵성 티오 몰리브덴 코어 및 여기에 결합되어 화합물에 오일-용해성 또는 오일-분산성을 부여할 수 있는 리간드를 포함하는 화합물을 제조하는 방법으로서 삼핵성 몰리브덴 공급원, 상기 리간드 공급원 및 황 공급원을 액체 매질중에서 반응시켜 상기 화합물을 형성함을 포함하는 방법을 제공한다. 몰리브덴 공급원 및 황 공급원은 동일한 공급원일 수 있다. 예를 들면, 몰리브덴 공급원은 일반식 $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ 의 이온을 함유하는 화합물 또는 삼핵성 티오 몰리브덴 할로젠화물일 수 있다.

발명의 상세한 설명

윤활유 조성물의 오일

본 오일은 식물유, 동물유, 광유 또는 합성유로부터 선택될 수 있다. 본 오일의 점도는 경질 증류 광유로부터 중질 윤활유(예: 가스 엔진 오일, 윤활성 광유, 자동차 오일 및 중질 디젤유)까지 이를 수 있다. 오일은 미정제, 정제 및 재정제될 수 있다. 본 오일은 오일로 사용될 수 있다.

일반적으로, 오일의 점도는 100℃에서 약 2센티스톡 내지 약 30센티스톡, 특히 5센티스톡 내지 20센티스톡이다.

화합물

본 화합물은 예컨대 일반식 $Mo_3S_kL_n$ (식중, L은 n이 1을 초과할 때 L로 표시되는 다른 리간드와는 독립적인 리간드이고; n은 1 내지 4이고; k는 4 이상, 예를 들면 4 내지 10, 예컨대 4 내지 7이다)을 갖거나 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

또한, 본 화합물은 일반식 $Mo_3S_kE_xL_n$ (여기에서, L 및 n은 상기 정의된 바와 같고; k는 1 이상이고; E는 산소 또는 셀레늄이고; x는 1 이상이고; k와 x의 합은 4 이상이다)을 갖거나 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

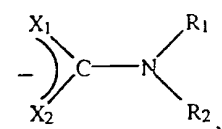
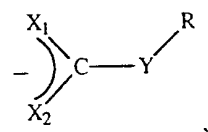
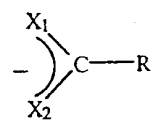
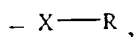
상기 일반식($\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n$ 및 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{E}_x\text{L}_n$)은 각각 잔기 Q_z (여기에서, Q는 물, 아민, 알콜, 포스핀 및 에테르 같은 중성 전자 공여 화합물이고, z는 0 내지 5이며, 비화합량론가를 포함한다)를 추가로 포함할 수 있다.

상기 일반식에서 Mo_3S_k 코어는 +4의 총 전하를 갖는다. 결과적으로, 상기 코어를 중화시키기 위하여, $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n$ 중의 모든 리간드 L의 총 전하는 -4이어야 한다. 4개의 L 1가 음이온성 리간드가 바람직하다. 일반식에서 나타낸 바와 같이, 코어에서 황은 산소 및/또는 셀레늄으로 대체될 수 있는 것으로 생각된다. 그러나, 삼핵성 몰리브덴 외에, 코어는 하나 이상의 황을 함유하여야 하고, 바람직하게는 주로(즉, 50%보다 많이) 황이어야 한다. 가장 바람직한 것은 몰리브덴과 황으로만 이루어진 코어이다. 존재하는 경우, 나머지는 산소 및/또는 셀레늄이다.

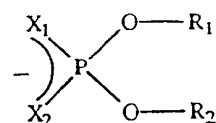
코어가 삼핵성 몰리브덴 및 황으로만 이루어지는 경우, 이는 일반식 Mo_3S_k 으로 표시되고, 리간드가 부착되는 경우 일반식 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n$ 으로 표시된다.

전자 공여 화합물인 Q_z 는 삼핵성 몰리브덴 화합물상의 임의의 빈 배위 부위를 채우기 위해서만 상기 일반식에 존재한다.

리간드 L을 비롯한 리간드는 구조식



및



의 리간드중 하나 이상 또는 그의 혼합물, 또는 그의 퍼티오 유도체로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다:

상기 식에서,

X, X_1 , X_2 및 Y가 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고 R_1 , R_2 및 R이 H 및 동일하거나 상이할 수 있는 유기 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

바람직하게는 유기 기는 알킬(예컨대, 리간드의 나머지 부분에 결합된 탄소원자가 1차, 2차 또는 3차임), 아릴, 치환된 아릴 및 에테르기 같은 하이드로카빌기이다. 더욱 바람직하게는, 리간드는 모두 동일하다.

중요하게는, 리간드의 유기 기는 상기 화합물이 오일에 용해 또는 분산되도록 하기에 충분한 수의 탄소원자를 갖는다. 화합물의 오일 용해성 또는 분산성은 리간드중의 탄소원자의 수에 의해 영향받을 수 있다. 바람직하게는, 선택된 리간드 공급원은 상기 화합물이 오일에 용해 또는 분산되도록 하기에 충분한 수의 탄소원자를 갖는다. 본 발명의 화합물에서, 화합

물의 리간드의 모든 유기 기에 존재하는 탄소원자의 총수는 전형적으로 21개 이상(예컨대 21 내지 800개), 예를 들어 25개 이상, 30개 이상 또는 35개 이상이다. 예를 들어, 각 알킬기의 탄소원자의 수는 일반적으로 1 내지 100개, 바람직하게는 1 내지 40개, 더욱 바람직하게는 3 내지 20개이다. 바람직한 리간드는 디알킬디티오포스페이트("ddp"), 크산테이트, 티오오크산테이트, 디알킬포스페이트, 디알킬디티오키바메이트("dtc") 및 카복실레이트이고, 이들 중에서 dtc가 더욱 바람직하다.

상기 작용기를 둘 이상 함유하는 다가(multidentate) 유기 리간드는 또한 하나 이상의 삼핵성 코어에 결합하여, 리간드로서 작용할 수 있다. 특정 이론에 얽매어려는 것은 아니지만, 하나 이상의 삼핵성 폴리브덴 코어가 하나 이상의 이들 다가 리간드에 의해 결합 또는 연결될 수 있는 것으로 생각된다. 이러한 구조는 본 발명의 영역에 속한다. 이는 하나의 코어에 대해 여러개의 연결을 갖는 다가 리간드의 경우를 포함한다.

당업자라면, 화합물을 형성할 때 상응하는 코어의 전하와 균형을 이루기에 적합한 전하를 갖는 적절한 리간드의 선택이 필요함을 알 것이다.

"하이드로카빌"이란 용어는 리간드의 나머지에 직접 결합된 탄소원자를 갖는 치환기를 가리키며, 본 발명에 있어서는 주로 하이드로카빌이다. 이러한 치환기는 (1) 탄화수소 치환기, 즉 지방족(예를 들어, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예를 들어, 사이클로알킬 또는 사이클로알케닐) 치환기, 방향족-, 지방족- 및 지환족-치환된 방향족 핵 등, 및 고리가 리간드의 다른 부분에 의해 완결된 환상 치환기(즉, 2개의 표시된 치환기가 함께 지환족 기를 형성할 수 있음); (2) 치환된 탄화수소 치환기, 즉 본 발명에 있어서 치환기의 주된 하이드로카빌 특징을 변화시키지 않는 비탄화수소 기를 함유하는 치환기를 포함한다. 당업자라면 적합한 기(예를 들어, 할로(특히 클로로 및 플루오로), 아미노, 알콕실, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소, 설폭시 등); (3) 헤테로 치환기, 즉 본 발명에 있어서 주로 탄화수소이지만 탄소원자로 이루어진 쇠 또는 고리에 존재하는 탄소가 아닌 원자를 함유하는 치환기를 알 것이다.

일반식 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Z}_z$ 의 화합물은 상기 화학식 I 및 II로 나타낼 수 있는 음이온 리간드에 의해 싸여 있는 양이온 핵을 갖는다.

일반적으로, 삼핵성 폴리브덴 함유 화합물은 적합한 폴리브덴원을 리간드원 및 선택적으로 황 추출제와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 이는 수성 또는 유기성일 수 있는 적합한 액체 매질중에서 수행될 수 있다. 오일-용해성 또는 오일-분산성 삼핵성 폴리브덴 화합물은, 예를 들어, 적당한 용매(들)중에서 $(\text{M}^1)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (식중, n 은 0 내지 2이고, 비화학양론적인 값을 포함한다)를 적합한 리간드원(예: 테트라알킬티우람 디설파이드)과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 그밖의 오일-용해성 또는 오일-분산성 삼핵성 폴리브덴 화합물은 $(\text{M}^1)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (식중, n 은 0 내지 2이고, 비화학양론적인 값을 포함한다), 리간드원(예: 테트라알킬티우람 디설파이드, 디알킬디티오키바메이트 또는 디알킬디티오포스페이트) 및 황 추출제(예: 시아나이드 이온, 설파이트 이온 또는 치환된 포스핀)와 반응시킴으로써 형성할 수 있다. 또 다르게는, 적절한 용매(들)중에서 $[\text{M}^1]_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$ (식중, A는 Cl, Br 또는 I이다)과 같은 삼핵성 폴리브덴-황 할로겐화물 염을 리간드원(예: 디알킬디티오키바메이트 또는 디알킬디티오포스페이트)와 반응시켜 오일-용해성 또는 오일-분산성 삼핵성 폴리브덴 화합물을 형성할 수도 있다. 상기 식에서, M^1 은 NH_4 와 같은 반대이온이다. 삼핵성 폴리브덴 화합물은 폴리브덴 코어중의 황 원자 수와 관계있다. 개시된 범위내에서, 코어중의 황 원자 수는 삼핵성 폴리브덴 화합물에 대한 황 추출제(예: 시아나이드 및 치환된 포스핀) 또는 황 공여제(예: 원소상 황 및 유기 트리설파이드)의 첨가에 의해 변할 수도 있다.

일반적으로, 삼핵성 폴리브덴 화합물은 크로마토그래피와 같은 공지의 기법에 의해 정제될 수 있으나, 화합물을 정제할 필요가 없을 수도 있다.

본 발명의 윤활유 조성물은 윤활 점도의 오일에 전술한 바와 같은 양으로 제조될 수 있는 유효적인 소량의 하나 이상의 삼핵성 폴리브덴 화합물 및 필요에 따라 이후 기술되는 바와 같은 하나 이상의 보조첨가제를 첨가함으로써 제조될 수 있다. 이 제조방법은 오일에 삼핵성 폴리브덴 화합물을 직접 첨가하거나, 먼저 적합한 담체액중에 삼핵성 폴리브덴 화합물을 혼합하여 오일-용해성 또는 오일-분산성을 제공한 다음 이 혼합물을 윤활유에 첨가함으로써 수행할 수 있다. 보조첨가제는 삼핵성 폴리브덴 화합물의 첨가와 동시에 또는 첨가 후에 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 오일에 첨가될 수 있다.

본원에 사용된 "오일-용해성" 또는 "오일-분산성"이란 용어는 반드시 화합물 또는 첨가제가 오일중에서 전부 가용성이거나, 용해성이거나, 혼화성이거나, 현탁될 수 있음을 가리키는 것은 아니다. 그러나, 예를 들어, 오일이 사용되는 환경에서 의도하는 효과를 발휘하기에 충분한 정도로 오일에 가용성이거나 안정하게 분산성임을 뜻한다. 게다가, 다른 첨가제를 추가로 혼입함으로써 경우에 따라 특정 첨가제의 양을 늘릴 수도 있다.

경우에 따라 적합한 유성의, 전형적으로는 탄화수소인 담체액내의 삼핵성 폴리브덴 화합물과 보조첨가제의 농축물은 이들을 사용하기 전에 편리하게 취급할 수 있는 수단을 제공한다. 전술한 화합물 및 지방족, 나프텐계 및 방향족 탄화수소와 같은 윤활 점도의 오일이 농축물에 적합한 담체의 예이다. 이러한 농축물은 농축물 중량을 기준으로 1 내지 90중량%의 첨가제를 함유할 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 70중량%, 더 바람직하게는 20 내지 70중량%의 첨가제를 함유할 수 있다. 본원에 정의된 바와 같은 하나 이상의 산화 방지제를 포함하는 보조첨가제가 사용되는 경우, 농축물은 농축물의 중량을 기준으로 1 내지 90, 예컨대 1 내지 50 중량%의 첨가제를 함유할 수 있다. 농축물은 담체액 및 첨가제(들)를 포함하거나 또는 이와 혼합되어 제조될 수 있다.

본원에 기술된 종류와 양의 하나 이상의 삼핵성 폴리브덴 화합물을 함유하는 윤활 점도의 오일을 선택적인 보조첨가제와 혼합하여 제조된 윤활유 조성물을 기계적 엔진 구성요소, 특히 내연 엔진에 가하여 그를 윤활시키는데 사용할 수 있다.

본 발명의 삼핵성 폴리브덴 화합물은 또한 윤활유 조성물에 사용되는 경우 항산화성을 갖는다. 모델 화합물인 광유 기계 내 쿠멘 과산화수소물을 사용하여 시험한 결과, Mo_3S_k 코어를 갖는 화합물이 종래의 유기 산화 방지제 또는 시판중인 이핵 폴리브덴 첨가제 화합물(예: 이핵 폴리브덴 알킬화 디티오카바메이트)보다 더 효과적인 산화 방지제인 것으로 나타났다.

본 발명의 윤활유 조성물 및 농축물은 유성 담체와 혼합되기 전 또는 후에 화학적으로 동일하게 남아 있거나 남아 있지 않을 수 있는 한정된 성분들을 포함한다. 본 발명은 혼합하기 전 또는 후, 또는 혼합하기 전과 후에 한정된 성분들을 포함하는 조성물 및 농축물을 포함한다.

보조첨가제

그밖의 공지된 윤활 첨가제를 사용하여 본 발명의 윤활유 조성물의 배합에 사용할 수 있다. 이들은 분산제, 세정제(예를 들어, 단일 또는 혼합 금속 세정제 시스템), 유동점 강하제, 점도 변형제, 산화 방지제, 계면활성제, 내구제 및 마찰감소제를 포함한다. 이들은 당업계에 공지된 비율로 혼합될 수 있다. 예를 들어, 인 및/또는 황 화합물을 함유하는 첨가제(예: 아연 디알킬 디티오포스페이트(ZDDP))를 제조하여 본 발명의 화합물과 함께 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명의 화합물은 (즉, 삼핵성 폴리브덴 화합물 자체에 함유된 인 또는 황 외에, 즉 이를 제외하고는) 인 및/또는 황이 첨가되지 않거나 실질적으로 첨가되지 않은 윤활유 조성물에 사용될 때 효과적이거나 또는 개선된 특성을 나타낼 수 있다. 인 및/또는 황이 실질적으로 없는 윤활유 조성물은 인 및/또는 황의 양이 윤활 점도의 기유내에 본질적으로 존재하는 양보다 많지 않은 조성물이다.

특히 주목할만한 것은 삼핵성 폴리브덴 화합물과 함께 산화 방지제를 사용한다는 것이다.

적합한 산화 방지제의 예는 구리 함유 산화 방지제, 황 함유 산화 방지제, 방향족 아민 함유 산화 방지제 및 페놀계 산화 방지제 중에서 선택된다.

적합한 구리 함유 산화 방지제의 예로는 유럽 특허 공고공보 제 EP-B-24 146 호, 유럽 특허 공개공보 제 EP-A-280 579 호 및 유럽 특허 공개공보 제 EP-A-280 580 호에 기술된 오일-용해성 구리 화합물이 있다. 따라서, 예를 들어, 구리를 합성 또는 천연 카복실산의 오일-용해성 구리 염으로서 오일중에 블렌딩할 수 있다. 적합한 구리 염이 유도될 수 있는 카복실산의 예로는 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 카복실산(예를 들어, 아세트산, 및 지방산(예: 스테아르산 및 팔미트산)), 불포화 산(예를 들어, 올레산), 분지형 카복실산(예를 들어, 분자량 200 내지 500의 나프텐산, 네오데칸산 및 2-에틸헥산산), 및 알킬- 또는 알케닐-치환된 디카복실산(예를 들어, 폴리알케닐-치환된 숙신산(예: 옥타데케닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 및 폴리이소부테닐 숙신산))이 있다. 일부 경우, 적당한 화합물은 산 무수물, 예를 들어 치환된 숙신산 무수물로부터 유도될 수 있다. 구리 산화 방지제는 예를 들어 구리 디티오카바메이트 또는 구리 디티오포스페이트일 수 있다. 다른 구리 및 황- 함유 산화 방지제 화합물, 예를 들어 구리 머캅타이드, 크산테이트, 티오크산테이트가 또한 구리 설포네이트, 페네이트 (선택적으로 황

화된) 및 아세틸아세토네이트처럼 본 발명에 사용하기 적당하다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 다른 구리 화합물은 과염기화 구리 화합물이다. 상기 화합물 및 이의 제조방법의 예는 미국 특허원 제4,664,822호 및 유럽 특허원 제 0 425 367호에 기재되어 있다. 구리 화합물은 제1 구리 또는 제2 구리 형태일 수 있다.

적당한 방향족 아민 함유 산화 방지제의 예로는 하나 이상의 아민 질소 원자에 직접 부착된 하나 이상의 방향족 그룹을 보유하는 방향족 아민이 있다. 제2 방향족 아민, 특히 동일한 아민 질소 원자에 부착된 2개의 방향족 그룹을 갖는 것이 바람직하지만, 다른 방향족 아민의 사용이 배제되지는 않는다. 아민은 하나 이상의 방향족 그룹, 예를 들어 2개 이상의 방향족 그룹을 함유할 수 있다. 2개의 방향족 그룹이 존재하는 경우 이들은 둘 다 바람직하게는 동일한 아민 질소에 직접 결합된다. 2개의 방향족 결합이 공유 결합 또는 원자 또는 결합[예: 산소 또는 황 원자, 또는 CO-, -SO₂- 또는 알킬렌 그룹]에 의해 연결되는 화합물이 사용될 수 있다. 방향족 환, 바람직하게는 방향족 탄화수소 환은 치환되지 않거나 알킬, 사이클로알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아실, 아실아미노, 하이드록시 및 니트로 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체에 의해 치환될 수 있다. 아민 함유 알킬-치환된 방향족 탄화수소 환이 바람직하며, 특히 2개의 알킬 치환된 페닐 그룹을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라 사용하기 위한 바람직한 N-아릴 아민은 나프틸아민, 특히 알킬 그룹이 동일하거나 상이할 수 있고 탄소수 1 내지 28인 알킬 치환된 디페닐아민을 포함하는 디페닐아민이다. 다른 질소 함유 산화 방지제는 예를 들면 페노티아진형 화합물이 또한 본 발명에 사용될 수 있다.

페놀성 산화 방지제는 예를 들어 (a) 입체 장애된 3급 알킬화 1가 페놀[예: 미국 특허원 제2,944,086호, 제3,043,775호 및 제3,211,652호에 구체적으로 기재된 것]; 및 (b) 메틸렌 브릿지된 3급 알킬 폴리페놀[예: 4,4'-메틸렌 비스(2,6-디-3급-부틸페놀) 및 2,2'-메틸렌 비스(4,6-디-(1,1,2-트리메틸프로필)페놀)] 및 (a) 및 (b)의 혼합물[예: EP-B 제0456925에 기재된 것]을 포함한다.

황 함유 산화 방지제 (화합물)의 예로는 바람직하게는 C₅-C₁₂ 알킬 측쇄를 갖는 알킬페놀티오에스테르, 칼슘 노닐페놀 설파이드, 무회분 오일 가용성 펜에이트 및 황화된 펜에이트, 포스포러스 황화되거나 황화된 탄화수소, 인 에스테르 및 다른 황 함유 몰리브덴 함유 화합물의 알칼리 토금속 염이 있다. 황 함유 산화 방지제의 다른 예는 디하이드로카빌 디티오포스페이트 또는 디하이드로카빌 디티오키아마이트 화합물의 금속 염[여기서, 금속은 Zn, Mn, Ni, Al, 1족 금속 및 2족 금속으로부터 선택된다]이다. 다른 황 함유 화합물은 유럽 특허원 제699 759호 예를 들어 오일, 지방 또는 폴리올레핀의 설파이드[여기서, 2개 이상의 황 원자를 갖는 황 그룹은 분자 구조에서 서로 인접하고 결합을 형성한다]를 포함한다. 이의 예는 황화된 고래 기름, 황화된 송유(松油), 황화된 대두유, 황화된 폴리올레핀, 황화된 에스테르, 디알킬 디설파이드, 디알킬 폴리설파이드, 디벤질 디설파이드, 디-3급 부틸 디설파이드, 폴리올레핀 폴리설파이드, 티아디아졸 형 화합물 예를 들어 비스-알킬 폴리설파이드 티아디아졸, 및 황화된 페놀을 포함한다.

바람직한 산화 방지제는 구리 함유 산화 방지제, 디페닐아민 및 디페닐아민에 필적하는 효과를 갖는 이의 유도체를 포함하는 방향족 아민 함유 화합물, 및 이들의 혼합물이다. 구리 함유 산화 방지제의 예는 구리 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물(이하, "구리 PIBSA"라 함) 및 구리 올리에이트를 포함하고; 디페닐아민은 디페닐아민의 모든 유효한 유도체를 포함한다.

따라서, 본 발명의 윤활유 조성물은 미소량의 하나 이상의 산화 방지제 및 하나 이상의 오일 가용성 또는 오일-분산성 삼핵성 몰리브덴 화합물을 포함할 수 있다. 당해 윤활유 조성물은 삼핵성 몰리브덴 화합물과 본원에서 개시된 형태의 산화 방지제, 본원에서 자체 개시된 윤활유 및/또는 기타 첨가제, 및/또는 임의의 중간체 및 혼합물의 결과로서 생성되는 반응 생성물과의 혼합물을 포함할 수 있다. 조합시, 산화 방지제 및 삼핵성 몰리브덴 화합물은 증강된 윤활 성능, 특히 마찰 감소, 마찰 감소능 보유, 산화 방지능 및/또는 마모방지 특성을 생성하는 미소 유효량으로 오일 속에서 존재한다.

전술한 산화 방지제와의 조합으로서 본원에 개시된 삼핵성 몰리브덴 화합물은 삼핵성 몰리브덴 화합물 또는 산화 방지제 단독의 존재하에서 입증되지 않은 윤활 성능에 대한 증강된 효과를 생성한다. 또한, 이들 산화 방지제의 존재하에 몰리브덴 화합물의 증강된 효과는 삼핵성 몰리브덴 화합물 및 2핵 몰리브덴 화합물 중의 몰리브덴의 산화 상태의 상이성으로 인해 당업자가 예상할 수 있었던 것이 아니다.

산화 방지제와 삼핵성 몰리브덴 화합물과의 부가 혼합물은 유효한 마찰 감소능을 위한 몰리브덴 처리 속도의 감소를 허용한다. 당해 이점은 비스-알킬디페닐 아민("DPA:") 및 구리-폴리이소부틸렌 숙신산 무수물, 구리-PIBSA를 사용하는 경우 강력한 증강 효과를 나타냄이 입증된다. 따라서, 본 발명에 있어서, 삼핵성 몰리브덴 화합물과 산화 방지제와의 조합물은 2핵 몰리브덴 첨가제 예를 들어 Mo₂O₂S₂(dtc)₂ 보다 감소된 처리 속도에서 증강된 성능을 나타낸다. 삼핵성 몰리브덴 화합물과 산화 방지제와의 조합물의 증강된 성능으로 인해 전형적으로 산화 방지제가 없는 경우보다 대략 2배 낮은 농도에서 삼핵성 몰리브덴 화합물을 사용할 수 있다.

유회 성능, 예를 들어 마찰 감소의 유효한 증강 효과(저하된 마찰 계수)가 본 발명에 따라 성취될 수 있다. 유회유 조성물은, 유회유 조성물의 총량을 기준으로 하여, 삼핵성 몰리브덴 화합물로부터의 몰리브덴을 1ppm 이상, 바람직하게는 1 내지 2,000ppm, 예를 들어 5 내지 1,000ppm, 바람직하게는 20 내지 1,000ppm, 보다 바람직하게는 5 내지 750ppm, 더욱 바람직하게는 10 내지 300ppm의 미소 유효량으로 함유할 수 있다. 산화 방지 첨가제의 양은, 처리된 오일의 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 10중량%, 보다 바람직하게는 약 0.01 내지 약 2중량%의 미소 유효량으로 존재할 수 있다. 전형적으로 구리 함유 산화 방지제에 있어서 구리의 양은 1 내지 1,000ppm, 예를 들어 1 내지 200ppm이고 산화 방지제, 예를 들어 페놀성 및 ZDDP 함유 산화 방지제를 함유하는 방향족 아민 및 황 함유 산화방지제의 바람직한 양은 2중량% 이하이다. 상기 범위 내에서 당해 분야의 숙련가들은 특정한 용도에 바람직한 유회 특성의 증강, 특히 마찰 특성의 감소 및/또는 마모 방지 특성을 생성하는데 특히 유효한 양의 조합을 선택할 수 있다. 증강된 마찰 특성의 감소 또는 마모 방지 성능 또는 이들 둘 다의 최적화를 위해서 상기 범위 내에서 선택될 수 있다.

따라서, 삼핵성 몰리브덴 화합물은 감소된 양의 산화 방지제의 사용을 허용하고 또는, 다르게는 대등한 양의 산화 방지제를 사용하는 경우, 2핵 몰리브덴 화합물을 사용하는 경우와 비교하여 감소된 양의 삼핵성 몰리브덴 화합물을 사용하여도 여전히 목적하는 증강된 유회 성능, 즉 오일에서의 마모 및/또는 마찰능을 성취할 수 있으므로, 종래 첨가제와 비교하여 현저한 비용 감소 효과가 있다.

상기 이점은 기본 원료(basestock) 뿐만 아니라 완전히 제형화된 유회유 속에서 성취될 수 있다. 필수적으로 인 및/또는 황이 없는 오일이 또한 처리될 수 있다.

발명의 추가의 기술적 효과

당해 분야에 공지되어 있는 바와 같이, 2핵 몰리브덴 설퍼아이드 첨가제를 함유하는 것과 같은 유회 오일 조성물은 엔진 속에서 사용하는 경우 시간 경과에 따라 이의 효능을 상실한다. 이러한 효능 상실의 원인 중의 하나는 엔진의 크랭크실내에 존재하는 NO_x 화합물에 대한 노출에 의한 악영향 때문인 것으로 판단된다. 이러한 부작용을 개선시키고자 하는 일부의 시도는 보충적인 황 공여체 및 산화 방지제 예를 들어 디벤질디설퍼아이드 유도체(DBDS)의 도입에 집중되어 왔다. 이러한 시도는 완전히 성공적이지는 않은 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 첨가제는 낮은 농도로도 마찰을 감소시키는데 효과적이고 엔진 속에서 사용한 후에도 효과가 유지되며, 낮은 농도에서 효과적이며, 보충적인 황 공여체 또는 산화 방지제의 부재하에서도 마찰 감소 특성을 유지한다.

이와 같이, 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 제 1 양태의 화합물 소량을, 유회 점도를 갖는 오일 다량에 첨가함으로써 유회유 조성물의 마찰 감소 보존성을 증가시키는 방법이다.

이들 화합물은 놀랍게도 조성물의 총 중량을 기준으로 몰리브덴 50ppm과 같은 낮은 농도로 사용될 때에 조성물의 유회 성능을 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 이는 통상적인 이핵 몰리브덴 황 첨가제와 비교할 때 매우 큰 농도 감소이다. 이러한 첨가제는 전형적으로 유회유 조성물의 총 중량을 기준으로 500ppm 이상의 농도로 사용된다. 또한, 통상적인 이핵 첨가제는 본 발명의 화합물만큼 효과적이기 위하여 추가의 황 공여 화합물을 필요로 한다.

본 발명에서 화합물은 유회유 조성물의 마찰 감소성 및 마찰 감소 보존성을 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 예컨대, 유회유 조성물의 총 중량을 기준으로 Mo₃S₇(dte)₄로서 몰리브덴 150ppm을 함유하는 유회유 조성물을 NO₂에 노출처리하였다. 비교에 의해, 통상적인 이핵 몰리브덴 설퍼아이드 유회 오일 첨가제는 NO₂ 노출전 및 노출후에, 이핵 화합물이 조성물의 총 중량을 기준으로 150ppm의 농도로 사용될 때, 본 발명의 삼핵성 몰리브덴 화합물보다 덜 효과적인 것으로 밝혀졌다. 유회유 조성물의 연료 경제성 및 연료 경제 보존성은 조성물의 마찰 보존성 및 마찰 감소 보존성과 관련된 것으로 보인다. 결과적으로, 화학식 Mo₃S₇(dte)₄을 갖는 삼핵성 몰리브덴 화합물을 함유하는 유회유 조성물 및 이들의 혼합물은 우수한 연료 경제성 및 연료 경제 보존성을 갖는 것으로 보인다.

당해 기술에서 공지된 바와 같이, 몰리브덴 설퍼아이드 첨가제를 함유하는 연료 오일 조성물은 내연 엔진에서 사용될 때에 시간 경과에 따라 마찰 감소성의 효과를 상실한다. 화합물이 새로운 오일에 첨가될 때 마찰 감소성의 증가가 관측되지만, 오일의 시효 및 분해 정도에 따라, 마찰 감소성의 손실이 발생하는 사용한 오일의 경우에는 Mo₂O₂S₂(dte)₂가 첨가될 때에 마찰 감소가 관측되지 않거나 마찰 감소가 발생하더라도 거의 관측되지 않는다.

본 발명은 윤활 오일의 마찰 감소성 효과를 증가시키고 복구시킬 수 있는 조성물을 제공한다.

이와 같이, 또 다른 측면에서 본 발명은 사용한 윤활유의 마찰 감소성을 증가시킬 수 있는 조성물이다. 사용한 윤활유의 마찰 감소성은 본 발명의 제 1 양태에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 화합물 소량을, 윤활 점도를 갖는 다량의 사용한 윤활유에 첨가하므로써 증가되거나 복구될 수 있다.

하나 이상의 삼핵성 몰리브덴 화합물 소량을 새로운 오일에 첨가하여서, 특히 마찰 감소성 및 마모 감소성의 효과를 증가시킬 수 있다.

오일은 가스 엔진 오일, 미네랄 윤활 오일, 자동차 오일 및 강력 디젤 오일과 같이 경질증류 미네랄 오일유 내지 중질 윤활유까지 다양한 점도를 가질 수 있다. 사용한 윤활유는 고전단력으로의 노출, 높은 온도로의 노출, 적대적 화학적 또는 물리적 환경 또는 유사한 조건으로의 노출과 같은 조작 조건에 놓인 것이다. 본 발명의 화합물은 또한 새로운 윤활 오일 조성물의 배합에서 첨가제로서 사용될 수 있다. 이들은 당해 기술에서 공지된 이핵 몰리브덴 설파이드 첨가제와 비교할 때 우수한 마찰 감소성을 갖는다. 본 발명의 화합물이 당해 기술에서 공지된 사용한 윤활유에 첨가되는 경우, 생성된 마찰 감소 성능은 원래 배합된 새로운 오일의 마찰 감소 성능을 능가할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 몰리브덴 화합물; 및 ZDDP를 함유하지 않으면서 산화 방지제가 있거나 없이 제형화된 오일내의 몰리브덴 화합물의 2시간의 팔렉스 블록-온-링 시험으로부터 수득한 평균 마찰 계수를 나타낸다.

도 2는 산화 방지제가 있거나 없는 일련의 오일에 대한 비교적인 마찰 계수를 나타낸다.

도 3은 산화 방지제가 있거나 없이 2핵 Mo 화합물과 삼핵성 Mo 화합물을 비교한 마찰 계수를 나타낸다.

도 4는 4종의 베이스 오일에서 $\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{coco})_2\text{dtc}]_4$ 로서 Mo 75 ppm에 대한 마찰 계수를 나타낸다.

도 5는 산화 방지제가 있거나 없이 75 ppm Mo 농도에서 2핵 Mo 화합물에 대한 마찰 계수 및 산화 방지제를 함유하는 삼핵성 Mo 화합물의 비교적인 마찰 계수를 나타낸다.

도 6은 오일 중량을 기준으로 150ppm의 Mo농도로 이핵성 및 삼핵성 몰리브덴-황 화합물을 함유하는 신선한 오일의 평균 마찰 계수를 도시한다.

도 7은 150ppm의 농도로 몰리브덴-황 첨가제를 함유하는 오일의 NO_2 처리 전 후에 140℃에서의 평균 마찰 계수를 도시한다.

도 8은 500ppm의 몰리브덴 농도로 몰리브덴-황 첨가제를 함유하는 오일의 NO_2 처리 전 후에 100℃에서의 평균 마찰 계수를 도시한다.

도 9는 750ppm의 몰리브덴 농도로 몰리브덴-황 첨가제를 함유하는 오일의 NO_2 처리 전 후에 100℃에서의 평균 마찰 계수를 도시한다.

도 10은 삼핵성 몰리브덴 황 화합물과 이핵성 몰리브덴 황 화합물(둘 다 NO_2 처리된 경우)을 함유하는 오일의 110℃에서의 평균 마찰 계수를 비교한다.

도 11은 삼핵성 몰리브덴 황 화합물과 이핵성 몰리브덴 황 화합물(둘 다 NO_2 처리된 경우)을 함유하는 오일의 135℃에서의 평균 마찰 계수를 비교한다.

도 12는 상이한 농도로 몰리브덴-황 화합물을 함유하는 윤활유 조성물에 대한 마찰 및 마모 계수를 도시한다.

도 13은 시험 동안의 이핵성 및 삼핵성 몰리브덴 화합물의 마모 체적을 도시한다.

도 14는 시험 동안의 이핵성 및 삼핵성 몰리브덴 화합물의 마찰 계수를 도시한다.

도 15는 시판중인 이핵체 몰리브덴 첨가제를 장시간 함유한 오일의 마찰 성능 측정의 결과(두꺼운 선)를 나타낸다.

도 16은 화학식 $\text{Mo}_3\text{S}_4(2\text{-에틸헥실}_2\text{dtc})_4$ 를 갖는 화합물을 함유한 오일의 마찰 성능 측정의 결과(두꺼운 선)를 나타낸다.

도 17은 화학식 $\text{Mo}_3\text{S}_7((\text{coco})_2\text{dtc})_4$ 를 갖는 화합물을 함유한 오일의 마찰 성능 측정의 결과(두꺼운 선)를 나타낸다.

도 18은 5개의 윤활유 조성물의 마찰 성능을 나타낸다.

실시에

본 발명은 하기 실시예를 언급함으로써 더욱 완전히 이해된다.

팔렉스 블록-온-링(Falex Block-On-Ring)에 사용된 절차 및 장비는 ASTM677-83(Ranking Resistance of Material to Sliding Wear Using Block-On-Ring Wear Test)에서 사용된 것과 유사하였다.

본원에서 사용되는 "AO"는 산화 방지제를 의미하고, "eh"는 "에틸헥실"을 의미한다. SL300(등록상표)와 SL321(등록상표)는 일본의 아사이 덴카(Ashai Denka)에서 시판되는 이핵 몰리브덴 화합물이다. MV-L(등록상표)는 반더빌트 케미칼 캄파니(Vanderbilt Chemical Company)에서 시판하는 이핵 몰리브덴 화합물인 Moly Van-L이다.

본원에서 사용되는 "coco"는 전형적으로 8 내지 18의 다양한 짝수개 탄소원자를 갖는 알킬쇄 또는 이들의 혼합물이며, "dtc"는 디알킬디티오카바메이트이고, "ddp"는 디알킬디티오포스페이트를 의미한다.

실시예 1

물중 셀파이트를 사용하는 황 추출에 의한 $\text{Mo}_3\text{S}_4[(2\text{-에틸헥실})_2\text{dtc}]_4$ 의 합성방법

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.77g, 1mmol)를 물(50ml)중 칼륨 비스(2-에틸헥실)디티오카바메이트(2.13g, 6mmol)의 용액에 첨가하였다. 또 다른 플라스크에 칼륨 셀파이트(0.95g, 6mmol)를 물(50ml)에 용해시켰다. 칼륨 셀파이트 용액을 몰리브덴/디알킬디티오카바네이트 혼합물에 적가하였다. 혼합물을 24시간동안 실온에서 반응시키고, 이어서 에테르로 추출하고 에테르 용액을 여과하였다. 에테르 추출물을 증류시키고, 생성물을 메탄올(3 x 30ml)로 추출하여서 생성물을 제공하고, 이를 진공하에서 건조시켜 $\text{Mo}_3\text{S}_4[(2\text{-에틸헥실})_2\text{dtc}]_4$ 를 수득하였다.

실시예 2

물중 시아나이드를 사용하는 황 추출에 의한 $\text{Mo}_3\text{S}_4[(2\text{-에틸헥실})_2\text{dtc}]_4$ 의 합성방법

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.77g, 1mmol)를 물(50ml)중 칼륨 비스(2-에틸헥실)디티오카바메이트(2.13g, 6mmol)의 용액에 첨가하였다. 또 다른 플라스크에 칼륨 시아나이드(0.39g, 6mmol)를 물(50ml)에 용해시켰다. 칼륨 시아나이드 용액을 몰리브덴/디알킬디티오카바네이트 혼합물에 적가하였다. 혼합물을 24시간동안 실온에서 반응시키고, 이어서 에테르로 추출하고 에테르 용액을 여과하였다. 에테르 추출물을 증류시키고, 잔류물을 메탄올(3 x 30ml)로 추출하여서 생성물을 제공하고, 이를 진공하에서 건조시켜 $\text{Mo}_3\text{S}_4[(2\text{-에틸헥실})_2\text{dtc}]_4$ 를 수득하였다.

실시예 3

포스핀을 사용하는 황 추출에 의한 $\text{Mo}_3\text{S}_4[(2\text{-에틸헥실})_2\text{dpp}]_4$ 의 합성방법

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.77g, 1.0mmol), PPh_3 (1.57g, 6.0mmol) 및 비스(2-에틸헥실)디티오인산(2.34g, 6.6mmol)을 함유한 아세토니트릴(50ml) 용액을 24시간동안 환류시키고, 이어서 실온까지 냉각시켰다. 아세토니트릴의 윗물을 따라내고, 잔류물을 메탄올(20ml)로 2회 세척하였다. 잔류물을 펜탄에 용해시키고 여과시켰다. 펜탄 용액을 증류에 의해 농축시키고 재여과시킨 후, 남아있는 펜탄을 제거하여서 $\text{Mo}_3\text{S}_4[(2\text{-에틸헥실})_2\text{dpp}]_4$ 을 수득하였다.

실시예 4

리간드 공급원으로서 티우람 디설파이드를 사용하는 황 추출에 의한 $\text{Mo}_3\text{S}_4[(\text{옥틸})_2\text{dtc}]_4$ 의 합성방법

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.77g, 1mmol) 및 KCN (0.585g, 9.0mmol) 및 테트라옥틸 티우람 디설파이드(2.1g, 3.3mmol)을 함유한 메탄올(50ml) 용액을 24시간동안 환류시키고, 이어서 실온까지 냉각시켰다. 메탄올을 따라내고, 잔류물을 에탄올(20ml)로 2회 세척하였다. 잔류물을 펜탄에 용해시키고 여과시킨후, 펜탄을 증발시켜서 $\text{Mo}_3\text{S}_4[(\text{옥틸})_2\text{dtc}]_4$ 을 수득하였다.

실시예 5

$\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{라우릴})_2\text{ddp}]_4$ 의 합성방법

메탄올(100ml)중 칼륨 디라우릴디티오포스페이트(2.2g, 4.4mmol)의 용액에 아세토니트릴(50ml)중 $[\text{NEt}_4]_2\text{Mo}_3\text{S}_7 \cdot \text{Cl}_6$ (0.989g, 0.1mmol)의 용액을 첨가하였다. 합친 용액을 12시간동안 교반하면서 60°C 로 가열하였다. 용매를 따라내고, 잔류물을 메탄올로 세척한 후 아세토니트릴로 세척하였다. 세척시킨 잔류물을 펜탄에 용해시키고 여과하였다. 펜탄을 증발시켜서 $\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{라우릴})_2\text{ddp}]_4$ 을 수득하였다.

실시예 6

$\text{Mo}_3\text{S}_7[(2\text{-에틸헥실})_2\text{dtc}]_4$ 의 합성방법

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.88g, 5.0mmol) 및 테트라(2-에틸헥실)티우람 디설파이드(9.5g, 15mmol)를 함유하는 1:1 메탄올/THF 용액을 60°C 에서 24시간동안 가열하고, 실온까지 냉각시켰다. 용액을 여과하고, 용매를 증발시키고, 잔류물을 메탄올로 세척하였다. 잔류물을 THF에 용해시키고, 생성된 용액을 여과하고, 증류에 의해 THF를 제거하여 $\text{Mo}_3\text{S}_7[(2\text{-에틸헥실})_2\text{dtc}]_4$ 을 수득하였다.

$\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_4$ ($k=4-7$) 화합물은 폴리브덴-황 코어에서 황원자의 수와 관련된다. 코어에서의 황원자의 수는 시아나이드 및 치환된 포스핀과 같은 황 추출제 또는 원소 황 및 유기 삼황화물과 같은 황 공여체를 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_4$ 화합물에 첨가함으로써 변경될 수 있다.

실시예 7 내지 10에 있어서, 본 발명의 화합물의 마찰 및 마모 성능에 대해 팔렉스 블록-온-링 트리보미터(Falex block-on-ring tribometer)를 사용하여 평가하였다. 이러한 데이터는 420rpm의 속도, 100kg(220lb)의 하중 및 100°C 의 온도에서 2시간동안 수득된 것이다. 기록된 데이터는 블록 마모 흠집 크기(프로필 측량기에 의해 측정됨), 최종 시험 마찰 계수(최종 계수), 및 2시간에 걸친 마찰 계수(평균 계수)를 포함한다. 최종 시험마찰 계수는 시험의 끝에 얻어진 계수이며, 평균 마찰 계수는 첨가된 물질의 작용성에 대한 정보를 제공하는데, 동일하게 감소된 마찰 계수를 더욱 빠르게 얻은 샘플이 더욱 활성인 마찰 감소 화합물을 함유한 것으로 간주된다. 실시예 7 내지 10에 있어서, 시험 샘플은 솔벤트 150 뉴트랄(S150N) 윤활유, 1%의 ZDDP 및 500ppm(윤활유의 총 중량 기준)의 폴리브덴을 갖는 본 발명의 화합물로 구성된다.

실시예 7 내지 10에서 사용된 절차 및 장비는 ASTM 시험 G77-83(블록-온-링 마모 시험을 사용하는 슬라이딩 마모에 대한 물질의 저항성 등급)에서 사용된 것들과 유사하다.

비교실시예 11

비교 목적으로, 팔렉스 블록-온-링을 솔벤트 150 뉴트랄(S150N) 및 1%의 ZDDP를 사용하여 실시하였다. 이러한 결과는 표 I에 개시되어 있다.

표 I.

시험	화합물	마모 (10^{-2}mm^3)	마찰	
			최종 계수	평균 계수
실시예 7	$\text{Mo}_3\text{S}_4[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{dtc}]_4$	1.69	0.041	0.057
실시예 8	$\text{Mo}_3\text{S}_4[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{ddp}]_4$	1.64	0.040	0.060
실시예 9	$\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{dtc}]_4$	0.80	0.063	0.078
실시예 10	$\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{ddp}]_4$	0.74	0.059	0.064
실시예 11	없음	0.91	0.113	0.115

실시예 12 내지 15

본 실시예들에 있어서, 본 발명의 화합물에 대해 상기 실시예 7 내지 10에 기재된 바와 같이 마찰 및 마모 성능에 대해 평가하였다. 실시예 12 내지 15에서, 시험된 샘플은 총 윤활유의 중량을 기준으로 500ppm의 몰리브덴을 갖는 본 발명의 화합물과 조합된 IOW 30 완전 제제화 오일로 구성되었다.

비교실시예 16

비교 목적으로, 팔렉스 블록-온-링을 IOW 30 완전 제제화 모터 오일을 사용하여 실시하였다. 결과가 하기 표 II에 기재되어 있다.

표 II.

시험	화합물	마모 (10^{-2}mm^3)	마찰	
			최종 계수	평균 계수
실시예 12	$\text{Mo}_3\text{S}_4[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{dtc}]_4$	0.58	0.032	0.040
실시예 13	$\text{Mo}_3\text{S}_4[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{ddp}]_4$	0.58	0.029	0.038
실시예 14	$\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{dtc}]_4$	0.71	0.032	0.044
실시예 15	$\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{ddp}]_4$	0.62	0.035	0.044
실시예 16	없음	2.86	0.132	0.130

실시예 17 내지 20

윤활유의 총 중량을 기준으로 500ppm의 몰리브덴을 갖는 본 발명의 화합물과 함께 솔벤트 150 뉴트랄(S150N)에서 샘플에 대해 시차 주사 열량계(DSC) 시험을 실시하였다. 본 DSC 시험에 있어서, 오일 샘플을 예컨대 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 비율로 가열하여 불활성 기준에 대한 시험 온도의 상승을 측정하였다. 발열 반응이 일어나는 온도 또는 산화 개시 온도가 샘플의 산화 안정도이다. DSC 온도가 높으면 낮은 DSC 온도를 갖는 화합물에 비해 더욱 향상된 산화 안정도를 갖는 것으로 생각된다. 시험 결과가 표 III에 기술되어 있다.

비교실시예 21

비교 목적을 위해 솔벤트 150 뉴트랄(S150N)에 대해 DSC 시험을 실시하였다. 결과가 표 III에 기술되어 있다.

표 III.

시험	화합물	DSC(℃)
실시예 17	$\text{Mo}_3\text{S}_4[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{dtc}]_4$	285
실시예 18	$\text{Mo}_3\text{S}_4[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{ddp}]_4$	285
실시예 19	$\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{dtc}]_4$	268
실시예 20	$\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{dap}]_4$	277
실시예 21	없음	212

실시예 22

본 발명의 화합물을 과산화 수소의 분해능에 대해 조사하였다. 과산화 수소는 윤활제를 분해하고, 첨가제를 소비하게 하며, 점도를 증가시키고 마모를 일으키며, 찌꺼기와 분해물을 형성하는 반응과 관련되는 것으로 알려져 있다. 본 시험에서, ZDDP를 함유하는 기본 원료 혼합물(솔벤트 150 뉴트랄(S150N) : 솔벤트 100 뉴트랄(S100N)의 2.25:1(중량비) 혼합물)의 화합물을 공지된 양의 큐멘 과산화 수소(CHP)와 반응시킨다. CHP 및 화합물 용액은 125℃에서 1시간동안 반응하며, 생성물은 질량 분광계가 결합된 가스 크로마토그래피(GC/MS)에 의해 분석된다. 소비된 CHP의 양은 과산화 수소를 중화시키는 화합물의 효과적인 양을 보여주는 것으로, 양이 클수록 산화 방지성이 더욱 우수하다는 것을 의미한다. 시험 용액에서 원소 몰리브덴의 농도는 일정하였다.

조성물 A 및 B에서 기본 원료는 일차 ZDDP 및 삼핵성 몰리브덴 화합물을 함유하였다. 비교용 조성물 C는 또한 일차 ZDDP 및 상용의 이중핵 몰리브덴 윤활 첨가제 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2((\text{옥틸})_2\text{dtc}$ 및 $(\text{코코})_2\text{dtc}$ 리간드의 혼합물)을 함유하였다. 조성물 D 및 E에서 기본 원료는 이차 ZDDP 및 삼핵성 몰리브덴 화합물을 함유하였다. 비교용 조성물 F는 이차 ZDDP 및 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2$ 를 함유하였다.

표 IV.

조성물	화합물	화합물 몰당 소비된 CHP 몰수	몰리브덴 몰당 소비된 CHP 몰수
A	$\text{Mo}_3\text{S}_4[(2\text{-에틸헥실})_2\text{dtc}]_4$	8560	2853
B	$\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{코코})_2\text{dtc}]_4$	2442	
C	$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2$	1120	560
D	$\text{Mo}_3\text{S}_4[(2\text{-에틸헥실})_2\text{dtc}]_4$	7973	2658
E	$\text{Mo}_3\text{S}_7[(\text{코코})_2\text{dtc}]_4$	8473	2824
F	$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2$	1174	587

표 IV는 본 발명의 삼핵성 몰리브덴 화합물이 본 시험에서 분자 기준으로 상용의 이중핵 첨가제에 비해 약 7배 우수하게 CHP를 분해시킴을 보여준다. 기준화된 몰리브덴 분자 기준으로, 신규의 삼핵성 화합물이 본 시험에서 상용의 이중핵 몰리브덴 첨가제에 비해 4 내지 5배 우수한 성능을 갖는다.

실시예 23

본 실시예에서, 본 발명의 화합물 및 상용의 첨가제에 대해 마찰 및 마모 성능을 평가하였다. 본 샘플은 합성 윤활유에서 몰리브덴 화합물의 용해도를 증가시키기 위해 에스테르를 첨가하면서 황이 없는 합성 기본 원료내 500ppm의 몰리브덴 농도에서 실시되었다.

표 V는 본 발명의 삼핵성 몰리브덴 화합물 대 상용의 몰리브덴 첨가제에 대한 성능 결과를 보여주는 것이다. 실질적으로 황이 없으며 몰리브덴 화합물이 첨가되지 않은 오일을 사용하는 비교 실시예는 가능하지 않은데, 이것은 오일 단독으로는 220lb(100kg)의 하중에 도달하기 전에 시험 개시가 일어나지 않기 때문이다.

표 V.

화합물	마모율 (10 ⁻² ml/m ³)	최종 마찰 계수	평균 마찰 계수
Mo ₃ S ₇ [(coco) ₂ dtc] ₄	2.76	0.052	0.061
Mo ₃ O ₂ S ₂ [(coco) ₂ dtc] ₂	2.33	0.097	0.089

삼핵성 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물은, 2핵 몰리브덴 디티오카바메이트보다 황이 없는 기본 원료의 마찰 계수를 감소시킨다.

실시예 24

본 실시예에서, 본 발명의 화합물 및 시판중인 첨가제를, 팔렉스 블록-온-링 테스트(Falex block-on-ring test) 기법으로 마찰 및 마모 성능에 대해 평가하였다. 420 rpm의 속도, 220 lb(100 kg)의 하중 및 100℃의 온도에서 120분동안 결과를 수득하였다. ZDDP(통상적인 항마모 첨가제)가 없는 완전히 제형화된 자동차 오일내의 몰리브덴의 농도가 500 ppm이고 추가의 인 함유 화합물은 함유하지 않은 상태에서 샘플을 수행하였다. 일부 몰리브덴 화합물은 인을 함유하지만, 몰리브덴 화합물은 ZDDP용으로 전형적으로 사용되는 것에 비해서는 낮은 처리율로 첨가하였으며, 보다 낮은 농도의 인을 함유하였다. 이러한 오일내의 총 인의 농도는 <0.02%이다.

시험예 1 내지 4는 본 발명의 삼핵성 몰리브덴 디티오카바메이트 및 시판중인 2핵 몰리브덴 디티오카바메이트의 샘플의 성능 결과를 제시하고 있으며, 이러한 시험 샘플은 인을 함유하지 않는다. 시험예 5 내지 7은 본 발명의 삼핵성 몰리브덴 화합물 및 디티오포스페이트 리간드를 함유하는 시판중인 2핵 첨가제의 성능을 나타내고 있다. 시험예 5 내지 7의 샘플은 리간드에 함유된 것을 제외하면, 실질적으로 인을 함유하지 않는다. 실질적으로 인이 없는 윤활제 조성물은 인의 양이 윤활 점도의 기본 오일내의 존재하는 것보다 소량의 인을 함유하는 것이다. 비교하기 위해서, 시험예 8은 시험의 윤활유처럼 사용되는 ZDDP를 함유하지 않은채 완전히 제형화된 자동차 오일의 성능을 나타내며, 이러한 시험예는 인을 함유하지 않는다.

표 VI.

시험예	화합물	마모 (10 ⁻² mm ³)	최종 마찰 계수	평균 마찰 계수
1	Mo ₃ S ₄ [(옥틸) ₂ dtc] ₄	1.01	0.036	0.042
2	Mo ₃ S ₇ [(coco) ₂ dtc] ₄	0.92	0.033	0.042
3	Mo ₂ O ₂ S ₂ [(옥틸) ₂ dtc] ₂	1.43	0.051	0.065
4	Mo ₂ O ₂ S ₂ [(coco) ₂ dtc] ₂	1.48	0.053	0.061
5	Mo ₃ S ₄ [(옥틸) ₂ ddp] ₄	1.14	0.044	0.048
6	Mo ₃ S ₄ [(라우릴) ₂ ddp] ₄	1.29	0.064	0.058
7	Mo ₂ O ₂ S ₂ [(옥틸) ₂ ddp] ₄	1.81	0.060	0.065
8	없음	1.81	0.112	0.113

하기 실시예 25 내지 28에서는, 하기 도면에 따라 참고 자료를 제조될 것이다:

도 1은 몰리브덴 화합물; 및 ZDDP를 함유하지 않으면서 산화 방지제가 있거나 없이 제형화된 오일내의 몰리브덴 화합물의 2시간의 팔렉스 블록-온-링 시험으로부터 수득한 평균 마찰 계수를 나타낸다. y-축은 0.0 내지 0.13이다.

도 2는 산화 방지제가 있거나 없는 일련의 오일에 대한 비교적인 마찰 계수를 나타낸다.

도 3은 산화 방지제가 있거나 없이 2핵 Mo 화합물과 삼핵성 Mo 화합물을 비교한 마찰 계수를 나타낸다.

도 4는 4종의 베이스 오일에서 Mo₃S₇[(coco)₂dtc]₄로서 Mo 75 ppm에 대한 마찰 계수를 나타낸다.

도 5는 산화 방지제가 있거나 없이 75 ppm Mo 농도에서 2핵 Mo 화합물에 대한 마찰 계수 및 산화 방지제를 함유하는 삼핵성 Mo 화합물의 비교적인 마찰 계수를 나타낸다.

실시예 25

혼합물을 하기와 같이 제조하였다.

2핵 몰리브덴 착체 또는 삼핵성 몰리브덴 함유 화합물을 적당한 당량의 Cu(II) 카복실레이트(플라스크 및 테트라하이드로푸란(THF)내 $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{dtc})_4$ 에 대해서는 2.0 당량; $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtc})_4$ 또는 $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ddp})_2$ 에 대해서는 0.5, 1.0 및 1.5 당량을 첨가함)를 혼합하였다. 24시간 동안 교반한 후, THF를 증발하여 제거하고, 생성된 혼합물을 아연 디알킬 디티오포스페이트(ZDDP)를 함유하는 S 150N 기본 오일에 용해시켰다. 선택적으로, "*"으로 표시된 실시예는 첨가물을 용해시키기에 충분한 시간 동안 70°C 이하의 온도에서 ZDDP를 함유하는 S 150N에 첨가제를 혼합함으로써 제조되었다. 마찰 계수 및 마모 결과를 하기 표 VII에 기술되었다. Mo_3 -함유 출발 물질을 한가지 부류로 전술한 방법에 의해 형성된 조성물은, 삼핵성 몰리브덴을 함유하는 화합물의 특징적인 UV 및 IR 스펙트럼을 나타낸다.

마찰 계수 및 마모 시험

1%의 ZDDP를 함유하는 S 150N내 구리 및 삼핵성 몰리브덴 화합물의 혼합물을 사용하여 수행한 마찰 계수 및 마모 시험의 결과를 하기 표 VII에 기술하였다. 비교하기 위해서, 2핵인 $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{coco}_2\text{dtc})_2$ 및 삼핵인 $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{dtc})_2$ 또는 $\text{Mo}_3\text{S}_4(2\text{-에틸헥실}_2\text{dtc})_2$, $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{coco}_2\text{dtc})_2$, $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{n-옥틸}_2\text{ddp})_2$ 또는 $\text{Mo}_3\text{S}_4(2\text{-에틸헥실}_2\text{ddp})_2$, $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{라우릴}_2\text{ddp})_4$, Cu(올리에이트)₂, 및 특정 2핵 및 삼핵성 몰리브덴 화합물과 혼합된 구리에 대한 결과를 기술하였다. 마찰 계수 및 마모 결과는 전술한 바와 같이 팔렉스-블록-온-링 트리보미터를 사용하여 획득하였다.

표 VII.
500 ppm Mo에서의 몰리브덴

샘플	마모 체적 (10^{-2} mm^3)	최종 계수	평균 계수
(*)S150N+1%ZDDP	1.06	0.111	0.112
(*)Cu(올리에이트) ₂ 로 Cu 55 ppm을 함유하는 S150N+1%ZDDP	0.46	0.108	0.108
(*)Cu(올리에이트) ₂ 로 Cu 110ppm을 함유하는 S150N+1%ZDDP	0.85	0.106	0.107
(*)Cu(올리에이트) ₂ 로 Cu 165 ppm을 함유하는 S150N+1%ZDDP	1.03	0.107	0.107
$\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{coco}_2\text{dtc})_2$	1.10	0.041	0.054
$\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{coco}_2\text{dtc})_2$ +Cu(올리에이트) ₂ 로 Cu 331 ppm	0.54	0.041	0.048
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{dtc})_4$	1.69	0.041	0.057
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{dtc})_4$ +Cu(올리에이트) ₂ 로 Cu 55 ppm	1.27	0.038	0.048
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{dtc})_4$ +Cu(올리에이트) ₂ 로 Cu 110 ppm	0.64	0.038	0.047
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{dtc})_4$ +Cu(올리에이트) ₂ 로 Cu 165 ppm	0.53	0.039	0.048
(*) $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{coco}_2\text{dtc})_4$	0.62	0.044	0.058
(*) $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{coco}_2\text{dtc})_4$ +Cu(올리에이트) ₂ 로 Cu 110 ppm	0.58	0.045	0.053
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{ddp})_4$	1.64	0.040	0.060
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{ddp})_4$ +Cu(올리에이트) ₂ 로 Cu 55 ppm	1.03	0.042	0.054

$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{ddp})_4 + \text{Cu}(\text{올리에이트})_2$ 로 Cu 110 ppm	0.53	0.036	0.045
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{ddp})_4 + \text{Cu}(\text{올리에이트})_2$ 로 Cu 165 ppm	0.43	0.038	0.048
$(^*)\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{라우릴}_2\text{ddp})_4$	0.49	0.037	0.049
$(^*)\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{라우릴}_2\text{ddp})_4 + \text{Cu}(\text{올리에이트})_2$ 로 Cu 110 ppm	0.36	0.034	0.044

마모 결과 및 마찰 계수 결과는 구리 카복실레이트와 혼합된 삼핵성 몰리브덴 화합물이 ZDDP를 함유하는 S 150N에서의 마모 방지에 대해 개선된 효과를 가짐을 나타내고 있다. 총 마모율은 ZDDP를 함유하는 S 150N보다 50% 낮았으며, ZDDP를 함유하는 S 150N중의 삼핵성 몰리브덴 화합물보다 75% 낮다. 구리 카복실레이트와 혼합된 삼핵성 몰리브덴은 마찰율이 감소하는 경향을 가진다. 2핵 몰리브덴(Mo_2) 착체에 대한 실시예는, 낮은 농도의 구리를 사용하는 3핵 몰리브덴 화합물에 필적할만한 성능을 수득하기 위해서는, 상당히 과량의 구리가 요구된다는 것을 나타낸다. 따라서, 윤활제 오일에 삼핵성 몰리브덴 화합물 및 구리(II) 카복실레이트를 첨가하면 오일의 윤활성을 개선시킬 수 있는 것으로 증명되었다.

실시예 26

산화 방지제와 함께 dtc 및 ddp 리간드를 함유하는 삼핵성 몰리브덴 화합물의 성능을 시험하기 위해서, 팔렉스 블록 온 링 트리보미터를 사용하여 벤치 트리보미터 시험을 수행하였다. 몰리브덴을 함유하는 화합물을 500 ppm의 Mo의 농도로 ZDDP 또는 추가적인 산화 방지제를 함유하지 않은채 완전히 제형화되어 있는 오일에 첨가하였다. 또한, ZDDP가 없는 동일한 제형에서 화합물을 시험하였고, 이때 2개의 산화 방지제인 비스-노닐-디페닐아민(DPA) 및 구리-폴리이소부틸렌 속 신산 무수물을 약 70 ppm의 구리를 수득하도록 각각 0.35 중량% 및 0.4중량% 첨가하였다.

전술한 바와 같이 제형을 팔렉스 블록-온-링(BOR) 트리보미터에서 시험하였다. 결과를 하기 표 VIII에 제시하였다.

표 VIII.

샘플	A0가 없는 경우			A0가 있는 경우		
	마모 체적	최종 마찰 계수	평균 마찰 계수	마모 체적	최종 마찰 계수	평균 마찰 계수
ZDDP 베이스가 없는 경우	1.02	0.110	0.110	1.81	0.112	0.113
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{coco}_2\text{dtc})_2$	1.83	0.108	0.104	1.48	0.053	0.061
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(2\text{-eh}_2\text{dtc})_2$	1.72	0.094	0.088	1.43	0.051	0.065
$\text{Mo}_3\text{S}_4(2\text{-eh}_2\text{dtc})_4$	1.21	0.040	0.050	1.01	0.036	0.042
$\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{coco}_2\text{dtc})_4$	0.91	0.039	0.074	0.92	0.033	0.042
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(2\text{-eh}_2\text{ddp})_2(\text{SL-300})$	2.05	0.091	0.083	1.81	0.060	0.065
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ($\text{헥실}_2\text{ddp})_2(\text{SL-321})$	1.30	0.104	0.098	1.92	0.049	0.055
$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(2\text{-eh}_2\text{ddp})_2(\text{MV-L})$	2.06	0.078	0.076	1.81	0.051	0.058
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{ddp})_4$	1.12	0.071	0.060	1.14	0.044	0.048
$\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{라우릴}_2\text{ddp})_4$	1.42	0.106	0.092	1.29	0.064	0.058

도 1은 ZDDP가 없는 제형에서 산화 방지제가 있는 경우 및 산화 방지제가 없는 경우 두가지에서 수득된 평균 마찰 계수를 나타내고 있다.

이 데이터로부터, 산화 방지제의 존재하의 삼핵성 몰리브덴 화합물이 산화 방지제의 존재하의 이핵성 몰리브덴 착체와 비교하여, 특히 평균 마찰 계수에 의해 입증된 바와 같이, 향상된 성능을 제공함이 입증되었다.

샘플들은 다음과 같다:

- a ZDDP 기본 오일이 없음
- b ZDDP 기본 오일+ 산화 방지제가 없음
- c $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{coco}_2\text{dtc})_2$
- d $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{coco}_2\text{dtc})_2$ + 산화 방지제
- e $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(2\text{-eh}_2\text{dtc})_2$
- f $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(2\text{-eh}_2\text{dtc})_2$ + 산화 방지제
- g $\text{Mo}_3\text{S}_4(2\text{-eh}_2\text{dtc})_2$
- h $\text{Mo}_3\text{S}_4(2\text{-eh}_2\text{dtc})_2$ + 산화 방지제
- i $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{coco}_2\text{dtc})_4$
- j $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{coco}_2\text{dtc})_4$ + 산화 방지제
- k $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(2\text{-eh}_2\text{ddp})_2$
- l $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(2\text{-eh}_2\text{ddp})_2$ + 산화 방지제
- m $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{헥실}_2\text{ddp})_2$
- n $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{헥실}_2\text{ddp})_2$ + 산화 방지제
- o $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(2\text{-eh}_2\text{ddp})_2$
- p $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(2\text{-eh}_2\text{ddp})_2$ + 산화 방지제
- q $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{ddp})_4$
- r $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{옥틸}_2\text{ddp})_4$ + 산화 방지제
- s $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{라우틸}_2\text{ddp})_4$
- t $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{라우틸}_2\text{ddp})_4$ + 산화 방지제

실시예 27

1세트의 오일(1 내지 6)의 마찰 특성을 측정하였다. 모든 오일은 동일한 ZDDP-함유한 배합된 오일, 즉 "출발유(starting oil)"에 근거하였다. 4종의 오일(1 내지 4)은 150중량ppm의 농도로 Mo를 함유하였고, 이는 삼핵성 Mo 화합물 $\text{Mo}_3\text{S}_4((2\text{-에틸헥실})_2\text{dtc})$ 를 "출발유"와 혼합함으로써 제조되었으나, 산화 방지제의 함량은 각각 상이하였다. 남은 2종의 오일(5 및 6)은 모두 Mo가 없고, 산화 방지제의 함량이 상이하였다.

결과를 우선 도 2에 선(trace) a, b, c, d, e 및 f로서 나타내었고, 이 때 오일 1 내지 6의 특징 및 특정 오일에 따른 선의 확인은 하기에 나타내었다: (오일 7 및 8은 하기에 논의된다).

오일	특징	선	Mo 화합물
1	디알킬디페닐아민(DPA) 없음 Cu-폴리이소부틸렌 숙신산 무수물(Cu PIBSA) 없음	c	삼핵성
2	DAP(0.35%)	d	삼핵성
3	Cu PIBSA(0.40%)	e	삼핵성
4	DPA(0.35%) 및 Cu PIBSA(0.40%)	f	삼핵성
5	DPA 없음; Cu PIBSA 없음	a	Mo-없음
6	DPA(0.35%) 및 Cu PIBSA(0.40%)	b	Mo-없음
7	DPA 없음; Cu PIBSA 없음	k	이핵성
8	DPA(0.35%) 및 Cu PIBSA(0.40%)	l	이핵성

특정 산화 방지제가 존재하거나 존재하지 않을 때, 마찰 계수는 유사하고, Mo가 없는 오일(도 2에서 선 a 및 b)의 경우 시험된 온도 범위를 통해 0.12 내지 0.14 범위내에서 달라졌다.

150ppm의 몰리브덴 농도에서, 마찰 계수의 증진은 $\text{Mo}_3\text{S}_4((2\text{-에틸헥실})_2\text{dtc})_4$ 와 산화 방지제를 개별적으로 또는 함께 배합한 경우에 관찰되었다(도 2에서 선 c, d, e 및 f).

추가로 비교하기 위해, "출발유"를 기재로하고 150ppm의 Mo 농도로 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{coco}_2\text{dtc})_2$ [반더빌트 케미칼 캄파니(Vanderbilt Chemical Company)로부터의 MV822]로 표시되는 이핵성 Mo 화합물을 함유하는 오일 7 및 8(상기 참조)을 유사하게 시험하였다. 선 f와 함께 이들의 마찰 선(각각 k 및 l)를 도 3에 나타내었다.

이 데이터로부터, 산화 방지제의 존재하의 삼핵성 몰리브덴 화합물이 몰리브덴 150ppm의 저농도에서 이핵성 몰리브덴 화합물과 비교하여 향상된 성능을 나타내는 것으로 입증되었다.

실시예 28

75ppm의 Mo 농도로 삼핵성 Mo 화합물로서 $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{coco}_2\text{dtc})_4$ 를 사용하고 오일 9 내지 12로서 확인된 상응하는 오일을 사용하여 실시예 27의 절차를 반복하였다.

비교 이핵성 Mo 화합물은 Mo 농도가 75ppm인 것을 제외하고 실시예 27에 사용된 화합물과 동일하고, 오일은 각각 오일 13 및 14로서 확인된 것과 상응한다.

결과를 우선 도 4에 선 g, h, i 및 j로서 나타내었고, 이 때 오일 9 내지 14의 특징 및 특정 오일에 따른 선의 확인은 하기에 나타내었다:

오일	특징	선	Mo 화합물
9	DPA 없음, Cu PIBSA 없음	g	삼핵성
10	DPA(0.35%)	h	삼핵성
11	Cu PIBSA(0.40%)	i	삼핵성
12	DPA(0.35%) 및 Cu PIBSA(0.40%)	j	삼핵성
13	DPA 없음; Cu PIBSA 없음	k	이핵성
14	DPA(0.35%) 및 Cu PIBSA(0.40%)	l	이핵성

이핵성 Mo-함유 화합물을 갖는 오일에 대한 비교 마찰 선을 선 j와 함께 선 m 및 n으로서 도 5에 나타내었다.

이 데이터로부터, 몰리브덴이 없는 오일에 비해 75ppm의 Mo을 갖는 오일은 산화 방지제가 없거나 또는 DPA를 동시 첨가하였을 때 최소한의 마찰 계수를 증진시키는 반면, Cu-PIBSA를 사용하고, 또한 Cu-PIBSA와 DPA를 조합하여 사용할 경우 75ppm의 Mo에 상응하는 삼핵성 몰리브덴 화합물의 농도에서 증진된 마찰 계수를 나타내는 것이 입증되었다. 추가로, 이 데이터로부터 이핵성 Mo 화합물과 비교하여 삼핵성 Mo 화합물이 향상된 성능을 가지는 것으로 입증되었다.

도 2 내지 5에서,

y축은 0 내지 0.14의 마찰 계수이고,

온도에 대한 제 2 y축은 0 내지 500℃이고,

x축은 0 내지 2시간이고,

t는 대표적인 온도 프로파일이다.

하기 실시예 29 내지 33에서는, 첨부된 도면을 참조하여 설명할 것이다.

도 6은 오일 중량을 기준으로 150ppm의 Mo농도로 이핵성 및 삼핵성 몰리브덴-황 화합물을 함유하는 신선한 오일의 평균 마찰 계수를 도시한다.

도 7은 150ppm의 농도로 몰리브덴-황 첨가제를 함유하는 오일의 NO₂ 처리 전 후에 140℃에서의 평균 마찰 계수를 도시한다.

도 8은 500ppm의 몰리브덴 농도로 몰리브덴-황 첨가제를 함유하는 오일의 NO₂ 처리 전 후에 100℃에서의 평균 마찰 계수를 도시한다.

도 9는 750ppm의 몰리브덴 농도로 몰리브덴-황 첨가제를 함유하는 오일의 NO₂ 처리 전 후에 100℃에서의 평균 마찰 계수를 도시한다.

도 10은 삼핵성 몰리브덴 황 화합물과 이핵성 몰리브덴 황 화합물(둘 다 NO₂ 처리된 경우)을 함유하는 오일의 110℃에서의 평균 마찰 계수를 비교한다.

도 11은 삼핵성 몰리브덴 황 화합물과 이핵성 몰리브덴 황 화합물(둘 다 NO₂ 처리된 경우)을 함유하는 오일의 135℃에서의 평균 마찰 계수를 비교한다.

도 12는 상이한 농도로 몰리브덴-황 화합물을 함유하는 윤활유 조성물에 대한 마찰 및 마모 계수를 도시한다.

도 13은 시험 동안의 이핵성 및 삼핵성 몰리브덴 화합물의 마모 체적을 도시한다.

도 14는 시험 동안의 이핵성 및 삼핵성 몰리브덴 화합물의 마찰 계수를 도시한다.

실시예 29

본 발명의 화합물의 마찰 감소성의 보유능을 평가하기 위해, 화합물을 완전히 배합된 오일내로 혼합하고, 그의 마찰 특성을 측정한 후에 정해진 기간 동안 NO₂로 처리하고, 마지막으로 마찰 특성을 다시 측정하였다. 이에 따라, NO₂ 처리 전(신선함) 후(사용됨)의 시험 오일의 마찰 특성을 측정함으로써 마찰 감소의 보존성을 결정하였다. 마찰 감소의 보존성이 양호한 샘플은 NO₂ 처리 전후의 그의 마찰 특성에, 존재할 경우, 최소한의 변화를 나타낼 것이다.

NO₂ 처리 조건

슬러지 전구체(중 촉매 분해된 나프타의 150℃에서의 잔류물) 1.15g을 샘플(130g)에 첨가하였다. 공기중 1%의 NO₂를 130℃에서 9시간 동안 2.67ℓ/시간의 속도에서 생성된 혼합물을 통해 버블링시켰다.

NO₂ 처리된 오일의 마찰 측정은 NO₂ 처리한 다음날 수행하였다.

경계 마찰 측정 조건

경계 마찰 측정은 각 온도에서 30분동안 3가지 온도(60℃, 100℃ 및 140℃)에서 고 진동수 왕복 릭(high frequency reciprocating rig; HFRR) 상에서 측정되었다. 편평한 강판에 대하여 4N의 하중하에 1mm의 스트로크 길이로 20Hz의 왕복 진동수에서 6mm 강철 구를 왕복 운동시켜 마찰 계수를 측정하였다. 구의 중심선 평균 표면 조도는 약 0.01 μ m였다. 마찰 계수는 매 5초마다 샘플링되었고, 30분간에 걸친 평균 마찰 계수로서 인용되었다. 신선한 오일, 원판 및 구는 각 온도에서 사용되었다.

마찰 감소성이 양호한 조성물은 낮은 마찰 계수값을 제공하였고, 즉 마찰 계수가 낮을수록 마찰 감소성이 우수하였다.

100℃ 및 140℃에서의 마찰 계수는, 이들 온도가 엔진 접촉을 윤활화할 경우 몰리브덴 마찰 감소 첨가제의 성능에 있어서 가장 적합한 것으로 고려되기 때문에 인용된다.

본 실시예는, 이핵성 첨가제가 조성물의 총 중량을 기준으로하여 150ppm의 몰리브덴과 같은 낮은 몰리브덴 농도로 보충용 황 원료(예: DBDS)의 존재하에 사용되는 경우에 조차 식 Mo₃S₇(dtc)₄ 또는 Mo₃S₄(dtc)₄를 갖는 화합물을 함유하는 윤활유 조성물이 이핵성 몰리브덴 황 첨가제를 함유하는 윤활유 조성물에 비해 우수한 경계 마찰성을 갖고 있음을 증명한다. "S₇" 화합물은 또한 "S₄" 화합물보다 양호한 경계 마찰 개선 및 보존성을 갖는 것으로 나타나지만; 4개의 황 원자로 배위결합된 삼핵성 몰리브덴 화합물은 이핵성 몰리브덴 화합물에 비해 개선된 경계 마찰 및 마찰 보존성을 갖는다.

도 6 및 7은 Mo₃S₇(dtc)₄ 화합물이 3개의 다른 배합된 오일과 비교하는 경우 경계 마찰 감소 및 마찰 감소 보존성에서 우월성을 가짐을 나타낸다. Mo₂O_xS_ydtc₂로 표시되는 화합물인 사쿠라루브 155(Sakuralube, 상표명)는 일본 소재의 아사이 덴카(Ashai Denka)에 의해 공급된다.

4개의 윤활유 조성물은 모두 지시된 몰리브덴 황 첨가제로서 몰리브덴 150ppm을 함유하였다. 추가로, 조성물은 인 0.09 중량%를 함유하였다. 배합에 대한 상세한 설명은 표 IX에 요약한다.

도 6은 60℃ 내지 140℃ 사이에서 우수한 경계 마찰을 나타내는 Mo₃S₇(dtc)₄를 함유하는 샘플을 나타낸다. 도 7은 Mo₃S₇(dtc)₄를 함유하는 샘플을 공기중의 1%의 NO₂에 노출 처리한 후에도 마찰의 평균 계수가 140℃에서 낮게 유지됨을 제시한다.

4개의 오일 모두는 당해 분야에 공지된 비율로 공지된 윤활 첨가제(예: 분산제, 마모 방지제, 세정제, 점도 개선제 및 산화방지제)를 함유하는 완전 배합 오일이다.

실시예 30

본 실시예는 삼핵성 몰리브덴 황 조성물이 이핵성 첨가제의 전형적인 농도로 사용하는 경우(예: 500 및 750ppm의 몰리브덴)에 조차 보다 우수한 마찰 감소 및 마찰 감소 보존성을 가짐을 나타낸다. 도 8 및 9를 참고한다. 배합에 대한 상세한 설명은 표 IX에 제공한다.

표 IX.

Mo-150ppm & P-0.09%				
오일 조성	Mo ₂ O _x S _y dtc	Mo ₂ O _x S _y dtc + DBDS	Mo ₃ S ₄ dtc	Mo ₃ S ₇ dtc
사쿠라루브 155	0.36	0.36		

$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtc})_4$			0.09	
$\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_4$				0.12
디벤질-디설파이드		0.4		

Mo-500ppm & P-0.09%				
오일 조성	$\text{Mo}_2\text{O}_x\text{S}_y\text{dtc}$	$\text{Mo}_2\text{O}_x\text{S}_y\text{dtc} + \text{DBDS}$	$\text{Mo}_3\text{S}_4\text{dtc}$	$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{dtc}$
사쿠라루브 155	1.21	1.21		
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtc})_4$			0.31	
$\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_4$				0.42
디벤질-디설파이드		0.4		

Mo-750ppm & P-0.09%				
오일 조성	$\text{Mo}_2\text{O}_x\text{S}_y\text{dtc}$	$\text{Mo}_2\text{O}_x\text{S}_y\text{dtc} + \text{DBDS}$	$\text{Mo}_3\text{S}_4\text{dtc}$	$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{dtc}$
사쿠라루브 155	1.82	1.82		
$\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtc})_4$			0.46	
$\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtc})_4$				0.63
디벤질-디설파이드		0.4		

실시예 31 - NO_2 로 인한 수행성능에 대한 저항성의 손실

엔진내의 오일 시효경화로 인한 몰리브덴 첨가제의 마찰 이점의 손실을 모의실험하기 위해, MV822 또는 $\text{Mo}_3\text{S}_7((\text{coco})_2\text{dtc})_4$ 로서 500ppm의 Mo를 함유하는 몇몇 배합된 오일을 상승된 온도에서 NO_2 /공기의 살포를 통해 분해시켰다. 본 실시예에서, MV822는 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2$ 로 표시하고, 이는 반데르빌트 케미칼 캄파니(Vanderbilt Chemical Company)에서 구입가능하다.

마찰 시험을 위해 샘플로부터 20mL을 주기적으로 빼가면서, 오일 샘플 250mL를 18시간 동안 공기중의 1%의 NO_2 를 55mL/분으로 살포시키면서 130℃에서 방치하였다.

오일 샘플의 마찰 수행성능을 카메론-플린트(Cameron-Plint) TE77 트리보미터(tribometer)를 사용하여 측정하였다. 시험 프로토콜은 보통 하중 5kg, 스트로크 길이 7mm, 및 왕복 진동수 22Hz하에서 편평한 강철판에 대해 왕복 운동을 하는 6mm의 강철 구를 사용한다. 시험 동안, 오일은 마찰 계수를 측정하면서 50℃, 80℃, 110℃ 및 135℃ 4개 각각의 온도에서 약 20분 동안 방치한다.

NO_2 처리의 시간 함수로서 110℃ 및 135℃의 말단에서 측정된 마찰 계수는 각각 도 10 및 11에 나타난다. 이들 온도는 자동차 연료 경제성을 위해 몰리브덴 마찰 감소제의 수행성능과 관련하여 중요하게 간주된다.

도 10 및 11에서, $\text{Mo}_3\text{S}_7((\text{coco})_2\text{dtc})_4$ (빈 사각형) 삼핵성 몰리브덴 화합물이 이핵성 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2$ 첨가제(채워진 사각형)보다 NO_2 산화하에서 매우 우수한 마찰 감소 수행성능의 보존성을 나타내는 것으로 보여진다.

실시예 32 - 저농도에서의 수행성능

삼핵성 몰리브덴 화합물과 통상적인 이핵성 몰리브덴 첨가제의 마찰-감소 및 내마모성을 비교하기 위해, 일련의 오일을 배합된 자동차 오일중에서 500ppm의 Mo 이하의 다양한 농도로 벤치(bench) 마찰 및 마모를 시험하였다.

배합물을 100℃에서 220lb 하중으로, 420rpm(44radians/초)(0.77m/s)의 속도 및 2시간의 시험 기간으로 팔렉스 블록-온-링(Falex Block-on-Ring)(BOR) 트리보미터로 시험하였다. 마찰 계수를 실행 밸브의 말단에서 기록하였다. 기록된 데이터는 프로필로메트리(profilometry)에 의해 측정된 블록 마모 흠 부피 및 시험 마찰 계수의 말단을 포함한다. 이의 결과를 표 X에 제시한다.

표 X.

농도(ppm Mo)	블록 마모 부피(mm ³ x 100)	최종 마찰 계수
MV822-Mo ₂ O ₂ S ₂ (dtc) ₂		
0ppm	2.77	0.123
50ppm	2.45	0.105
75ppm		
100ppm	1.80	0.094
150ppm	0.79	0.058
250ppm	0.61	0.032
500ppm	0.60	0.033
Mo ₃ S ₇ ((coco) ₂ dtc) ₄		
50ppm	1.31	0.91
75ppm	0.77	0.53
100ppm		
150ppm	0.45	0.37
250ppm		
500ppm	0.044	0.035

결과를 또한 도 12에 그림으로 나타낸다.

삼핵성 Mo 화합물이 낮은 농도에서 우수한 마찰 및 마모성을 제공할 수 있다.

실시예 33

삼핵성 Mo 화합물의 보존 특성을 추가로 테스트하고 이것을 시판중인 이핵체 첨가제와 비교하기 위해, 다수의 작은 엔진 시효 구동을 주기적인 샘플링 및 팔렉스 블록-온-링 트리보미터를 사용하는 마찰 및 마모 성능 측정으로 수행하였다. 추가의 산화 방지제를 함유하지 않는, 즉 ZDDP는 존재하지만 Cu, 디아릴 아민 및/또는 페놀은 포함되지 않는 완전히 제형화된 10W-30 오일로 화합물을 시험하였다. 3개의 폴리브텐을 함유하는 제형물을 하기 시험 방법에 따라 그의 제형물에서 시험하였다:

표 및 그래프에 대한 샘플 ID	Mo 화합물	조성물의 중량%를 기준으로한 Mo 농도
A	Mo ₂ O ₂ S ₂ (dtc) ₄	500
B	Mo ₃ S ₇ (coco ₂ dtc) ₄	500
C	Mo ₃ S ₇ (coco ₂ dtc) ₄	50

오일을 2개 실린더의, 수냉된, 12 마력의 Honda '발전기 엔진'에서 시효시켰다. 부수적으로 조작 조건을 시퀀스(Sequence) III E/III F 고온 산화 테스트의 조작 조건과 유사하게 고정하였다. 엔진은 4개 스트로크 기화식 오버헤드 캡 엔진이고, 이것을 6.5kw 발전기에 연결하였다. 엔진을 3600rpm, 쉼프(sump) 온도 150℃, 공기/연료 비율 16.5/1 및 4.8kW의 고정 출력의 정지상 조건하에서 조작하였다. 사용된 연료는 이소옥탄 90% 및 톨루엔 10%의 혼합물이었다. 테스트동안 소모된 연료는 시간당 약 3파운드이었다.

저유동 연동식 펌프를 통해 연속적으로 보충 오일을 첨가하면서 2000g의 초기 윤활유 충전을 사용하였다. 샘플을 12시간마다 제거하여 마찰 및 마모 측정하였다. 이어서 보충 오일 첨가는 시간당 약 25g의 평균 첨가 속도에 대한 소비 속도(약 12g/시간) 및 샘플 크기(150g)의 조합이다.

새로운 샘플 및 다수의 회수된 샘플을 팔렉스 블록-온-링(BOR) 트리보미터에서 100℃ 오일 온도에서, 220lb의 하중, 420rpm(44라디안/초)(0.77m/s)의 속도에서, 2시간동안 시험하였다. 마찰 계수를 총 2시간에 걸쳐 구동 값의 최종값(최종 마찰 계수) 및 평균값(평균 마찰 계수)으로서 기록한다. 시험에 이어, 블록 마모 체적은 다수회에 의해 조도계로 결정되고 $\text{mm}^3 \times 100$ 으로 나타낸다.

하기의 방법 및 팔렉스 블록-온-링 테스트에 사용된 기구는 ASTM 테스트 G77-83의 방법 및 기구와 유사하다(블록-온-링 마모 시험을 사용하여 물질의 저항성을 미끄럼 마모에 대하여 등급화함).

시험에 따른 3개의 엔진 시효 구동에 대한 마찰 및 마모 시험 결과를 하기 표 XI에 나타낸다.

표 XI.

샘플	엔진에서의 시간	마모 체적 10^{-2}mm^3	최종 마찰 계수	평균 마찰 계수
A $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2$ 500ppm Mo	0	1.55	0.036	0.052
	12	0.73	0.032	0.039
	24	1.03	0.037	0.043
	36	2.02	0.060	0.062
	48	3.64	0.098	0.094
	90	3.56	0.113	0.106
B $\text{Mo}_3\text{S}_7((\text{coco})_2\text{dtc})_4$ 500ppm Mo	0	0.44	0.035	0.0407
	99	0.80	0.031	0.036
	97	0.85	0.038	0.043
	180	1.32	0.044	0.050
C $\text{Mo}_3\text{S}_7((\text{coco})_2\text{dtc})_4$ 50ppm Mo	0	1.39	0.091	0.091
	22	1.81	0.097	0.099
	53	1.02	0.070	0.074
	77	1.57	0.074	0.080
	84	1.81	0.089	0.092
	88	1.82	0.104	0.102
	108	1.92	0.113	0.112
	124	1.57	0.108	0.110
	163	1.31	0.122	0.121

도 13 및 14는 동일한 농도(500ppm Mo)에서 테스트된 경우 삼핵성 Mo 화합물이 시판중인 이핵체 Mo 첨가제에 비해 우수한 성능 보존을 제공함을 나타낸다. 50ppm의 Mo의 경우조차도, 시험된 삼핵성 화합물은 상당한 마모 방지 성능 보존 및 마찰 이익 및 성능 보존의 정도를 제공했다.

하기 실시예 34 및 비교예 35에서는 첨부된 도면을 참고하고, 이때, 도 15는 시판중인 이핵 폴리브텐 첨가제를 함유한 오일의 장시간 마찰 성능 측정의 결과(두꺼운 선)를 나타낸다. 오일 온도를 테스트동안 변화시켰고, 온도를 얇은 선으로 표시하였다.

도 16은 화학식 $\text{Mo}_3\text{S}_4(2\text{-에틸헥실}_2\text{dtc})_4$ 를 갖는 화합물을 함유한 오일의 마찰 성능 측정의 결과(두꺼운 선)를 나타낸다. 오일의 온도를 테스트동안 변화시켰고, 온도를 얇은 선으로 나타낸다.

도 17은 화학식 $\text{Mo}_3\text{S}_7((\text{coco})_2\text{dtc})_4$ 를 갖는 화합물을 함유한 오일의 마찰 성능 측정의 결과(두꺼운 선)를 나타낸다. 오일의 온도를 테스트동안 변화시켰고, 온도를 얇은 선으로 나타낸다.

도 18은 5개의 윤활유 조성물의 마찰 성능을 나타낸다. 측정을 시작하기 전에, 윤활 오일 4개의 샘플을 조작 조건하에 일정 시간동안 시효시켰다. 하나의 샘플은 시효시키지 않았다. 시효를 끝내고, 시판중인 이핵체 몰리브덴 화합물을 오일에 부가하였다. 각 부가혼합물의 온도를 시간에 따라 변화시켰고(선 T), 마찰 성능을 시효시키지 않은 오일(선 a), 12시간 시효시킨 오일(선 b), 23시간 시효시킨 오일(선 c), 36시간 시효시킨 오일(선 d), 및 72시간 시효시킨 오일(선 e)에 대하여 측정하였다.

실시예 34

엔진 윤활제로서 사용되는 몰리브덴을 함유하는 화합물의 첨가에 의한 마찰 감소의 효과를 시험하기 위해, 이핵 몰리브덴 첨가제($\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2$), 및 수개의 삼핵성 몰리브덴 화합물 $\text{Mo}_3\text{S}_2(2\text{-에틸헥실}_2\text{dtc})_4$ 및 $\text{Mo}_3\text{S}_7((\text{coco})_2\text{dtc})_4$ 를 500ppm의 Mo 농도로, 시퀀스 III E 엔진 테스트와 유사한 조건하에 72시간동안 혼다 발전 엔진에서 시효시킨 몰리브덴을 함유하지 않은 오일에 첨가하였다.

시효를 2개 실린더의, 기화식의, 4개 스트로크인, 수냉된, 12 마력의 혼다 "발전기 엔진"에서 수행하였다. 테스트동안 엔진을 6.5kw 발전기에 연결하였다.

엔진을 3,600rpm, 섀프트 온도 150°C, 공기/연료 비율 16.5/1 및 고정된 파워 공급 4.8kW의 정지상 조건하에서 조작하였다.

다양한 몰리브덴 첨가제로 처리된 시효 오일의 마찰 성능을 카메론-플린트(Cameron-Plint) TE77 트리보미터를 사용하여 측정하였다. 테스트 프로토콜은 5kg의 하중, 7mm의 스트로크 길이, 및 22Hz의 왕복 진동수로 평평한 강판에 대해 왕복 운동하는 6mm의 강철구를 사용하였다. 테스트동안 오일을 약 20분동안 각각 50, 80, 110 및 135°C에서 유지시키고, 마찰 계수를 측정한다.

도 15의 마찰 선으로부터 시판중인 이핵 몰리브덴 첨가제인 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2$ 는 완전히 효과적인 몰리브덴 첨가제의 경우 100°C에의 온도에서 일반적으로 0.06 미만인 예상된 낮은 마찰 계수를 오일에 제공하지 않음을 명확하게 보여줄 수 있다. 다른 한편으로, 도 16 및 17은 삼핵성 몰리브덴 화합물인 $\text{Mo}_3\text{S}_4(2\text{-에틸헥실}_2\text{dtc})_4$ (도 16) 및 $\text{Mo}_3\text{S}_7((\text{coco})_2\text{dtc})_4$ (도 17)은 더욱 높은 테스트 온도에서 0.04 내지 0.05의 매우 낮은 마찰 계수를 제공함을 나타낸다.

비교 실시예 35

산업용 이핵성 몰리브덴 첨가제의 마찰 감소 특성을 또한 본 발명의 화합물과 비교하기 위해 조사했다. 윤활 점도의 새로운 오일을 내연 엔진에서 작업 조건하에 여러번 사용하여 사용한 윤활유를 만들었다. 이어서, 화학식 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtc})_2$ 의 이핵성 몰리브덴 첨가제를 500 ppm Mo의 사용한 윤활유와 합했다. 실시예 34의 방법에 따라 첨가제의 마모 특성을 측정했다.

도 18은 이 시험의 결과를 나타낸다. 상이한 선은 점점 더 장시간 시효경화시킨 윤활유와 이핵성 몰리브덴 첨가제의 혼합물의 성능을 나타낸다. 선(a)은 사용하지 않은 오일의 성능, 선(b)는 12시간 시효경화시킨 것의 성능, 선(c)는 23시간 시효경화시킨 것의 성능, 선(d)는 36시간 시효경화시킨 것의 성능, 및 선(e)는 72시간 시효경화시킨 것의 성능을 나타낸다. 선(T)는 성능 시험중에 시간이 경과함에 따른 온도 변화를 나타낸다.

도 18은, 이핵성 몰리브덴 첨가제를 사용하지 않은 오일과 혼합했을 때 마찰 감소 성능이 약간 개선되었지만, 상기 첨가제를 작업 조건하에 시효경화시킨 윤활제와 혼합했을 때 상기 잇점이 점차 감소됨을 나타낸다. 이들 실시예에서는 72 시간 또는 그 이상 시효경화시킨 오일과 산업용 첨가제를 혼합시킬 때 어떠한 잇점도 얻을 수 없다고 나타낸다. 이와 비교되게, 실시예 34는 72 시간 시효경화시킨 윤활유와 본 발명의 삼핵성 몰리브덴 화합물을 혼합할 때 잇점을 얻을 수 있다고 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

유효 점도를 갖는 오일 및 삼핵성 몰리브덴 코어와 여기에 결합되어 있고 화합물에 오일-용해성 또는 오일-분산성을 부여할 수 있는 리간드를 포함하는 하나 이상의 첨가제 화합물을 포함하거나, 또는 이들을 혼합함으로써 제조된, 윤활유 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

코어가 전체적으로 또는 부분적으로 황으로 구성된 비-금속성 원자를 함유하는 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

코어가 삼핵성 몰리브덴 및 황으로 구성된 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

화합물이 일반식 $Mo_3S_kL_n$ (식중, L은 n이 1을 초과하는 경우, L로 표시되는 다른 리간드와 서로 독립적인 리간드이고; n은 1 내지 4이고; k는 4 내지 10 이다)의 화합물 또는 그 혼합물인 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

화합물이 일반식 $Mo_3S_kE_xL_n$ (식중, L 및 n은 제 4 항에서 정의된 바와 같고; k는 1 이상이고; E는 산소 또는 셀레늄이고; x는 1 이상이고; k 및 x의 합은 4 내지 10 이다)의 화합물 또는 그 혼합물인 조성물.

청구항 6.

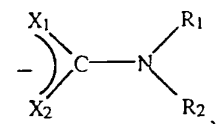
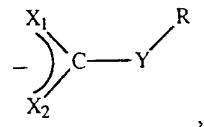
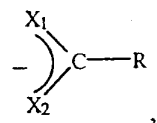
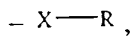
제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

화합물의 일반식이 잔기 Q_z (여기서, Q는 중성 전자 공여 화합물이고; z는 0보다 크고 5 이하이며 비-화학량론가를 포함한다)를 추가로 포함하는 조성물.

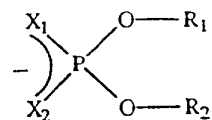
청구항 7.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

리간드 또는 리간드 L이 하기 일반식



및



중에서 선택된 하나 이상의 구조, 또는 그 혼합물, 또는 그 퍼티오 유도체로 표시되는 조성물:

상기 식 중에서,

X, X₁, X₂ 및 Y는 산소 및 황으로 구성된 군에서 독립적으로 선택되고,

R₁, R₂ 및 R은 H 및 동일하거나 상이할 수 있는 유기 기로 구성된 군에서 독립적으로 선택된다.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

유기 기가 독립적으로 알킬, 치환되거나 또는 비치환된 아릴, 또는 에테르 기를 나타내는 조성물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

유기 기가 탄소수 1 내지 100을 갖는 알킬기인 조성물.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

리간드 또는 L이 독립적으로 디알킬디티오포스페이트, 티오크산테이트, 디알킬포스페이트, 디알킬디티오키바메이트, 크산테이트 또는 카복실레이트 리간드인 조성물.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

삼핵성 폴리브덴 화합물중 폴리브덴의 중량이 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 2000ppm인 조성물.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

모든 리간드 또는 L 유기 기의 총 탄소수가 21 내지 800인 조성물.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

윤향 점도를 갖는 오일이 실질적으로 황을 갖지 않는 조성물.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 산화방지제 첨가제를 추가로 포함하거나, 또는 이를 혼합함으로써 제조된, 조성물.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

산화 방지제가 구리-함유 산화 방지제, 황-함유 산화 방지제, 페놀계 산화 방지제, 방향족 아민-함유 산화 방지제 또는 이들의 혼합물인 조성물.

청구항 16.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 분산제, 세정제, 유동점 강하제(pour point depressants), 점도 변형제, 계면활성제 및 내마모제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 17.

유성 담체와, 농축물의 중량을 기준으로 1 내지 200,000 중량ppm의 제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 폴리브덴 첨가제를 포함하거나, 또는 이들을 혼합함으로써 제조된, 윤향 점도의 오일과 블렌드하기 위한 첨가제 농축물.

청구항 18.

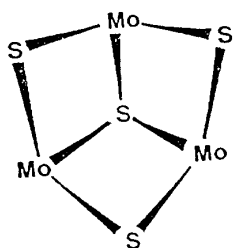
제 17 항에 있어서,

제 14 항에 정의된 바와 같은 산화방지제 첨가제 하나 이상을 추가로 포함하거나, 또는 이들을 혼합함으로써 제조되어, 농축물의 중량을 기준으로 1 내지 90 중량%의 첨가제를 포함하는 첨가제 농축물.

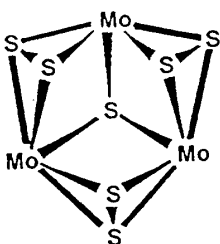
청구항 19.

일반식 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 을 갖는 화합물(식중, L은 독립적으로 디알킬디티오포스페이트, 티오크산테이트, 디알킬포스페이트, 디알킬디티오키바메이트, 크산테이트 또는 카복실레이트 리간드이고; n은 1 내지 4이고; k는 4 내지 10 이고; Q는 중성 전자 공여 화합물이고, z는 0보다 크고 5 이하이다)로서, 하기 화학식 I 또는 II의 코어를 갖는 화합물:

화학식 I



화학식 II



청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

일반식 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ (식중 L은 독립적으로 제 7 항에 정의된 바와 같은 리간드이고; n은 1 내지 4이고; k은 4 내지 10 이고; Q는 중성 전자 공여 화합물이고; z는 0보다 크고 5 이하이다)로서, 제 19 항에 기재된 바와 같은 화학식 I 또는 II의 코어를 갖는 화합물.

청구항 25.

내연 엔진을 작동시키고, 엔진을 제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 따른 윤활유 조성물로 윤활시킴을 포함하는 내연 엔진의 윤활 방법.

청구항 26.

액체 매질에서, 선택적으로 황추출제의 존재하에, 삼핵성 몰리브덴 공급원을 리간드 공급원 및 황 공급원과 반응시킴으로써, 삼핵성 티오몰리브덴 코어와 그에 결합되어 있고 화합물에 오일-용해성 또는 오일-분산성을 부여할 수 있는 상기 리간드를 포함하는 화합물을 제조함을 포함하는, 상기 화합물의 제조 방법.

청구항 27.

제 26 항에 있어서,

몰리브덴 공급원 및 황공급원이 일반식 $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ 의 이온을 함유하는 화합물 또는 삼핵성 티오몰리브덴 할로젠화물인 방법.

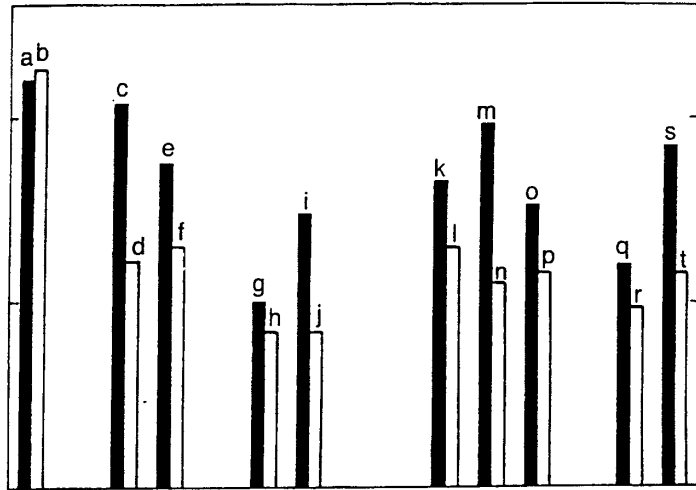
청구항 28.

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

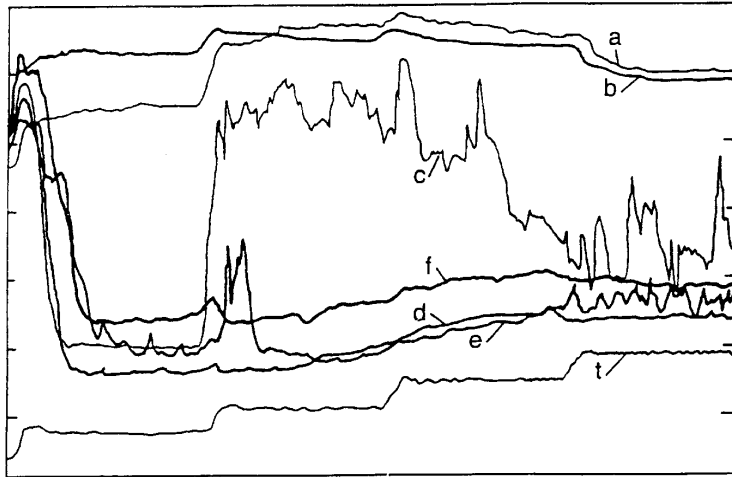
리간드가 디알킬디티오포스페이트, 티오크산테이트, 디알킬포스페이트, 디알킬디티오키바메이트, 크산테이트 또는 카복실레이트인 방법.

도면

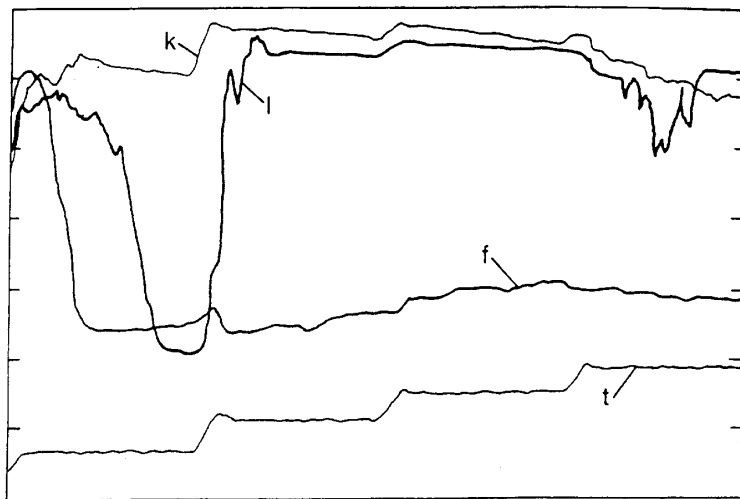
도면1



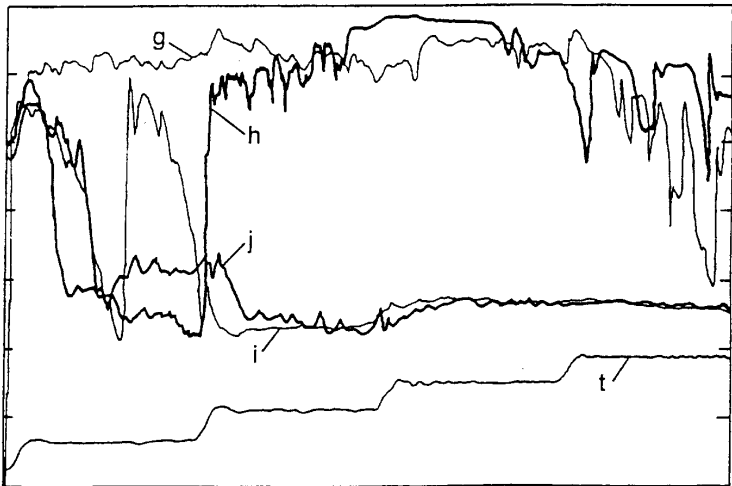
도면2



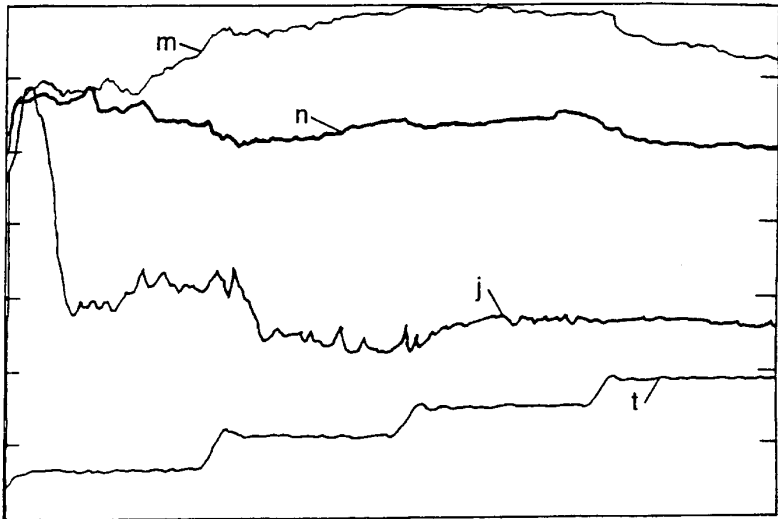
도면3



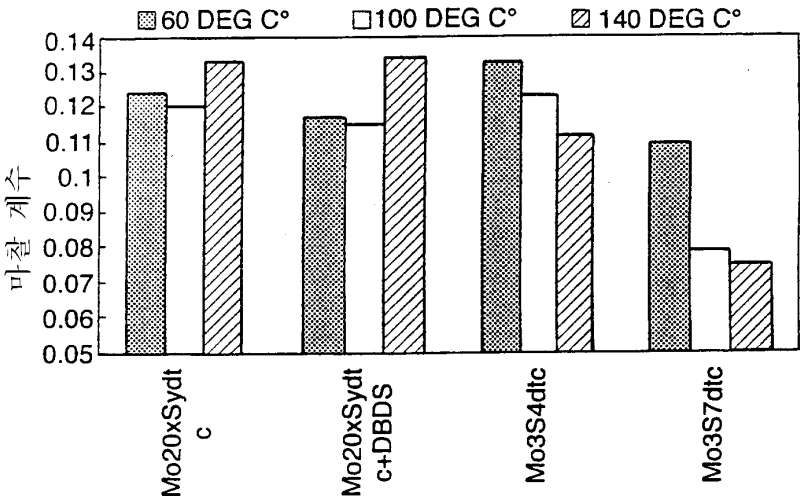
도면4



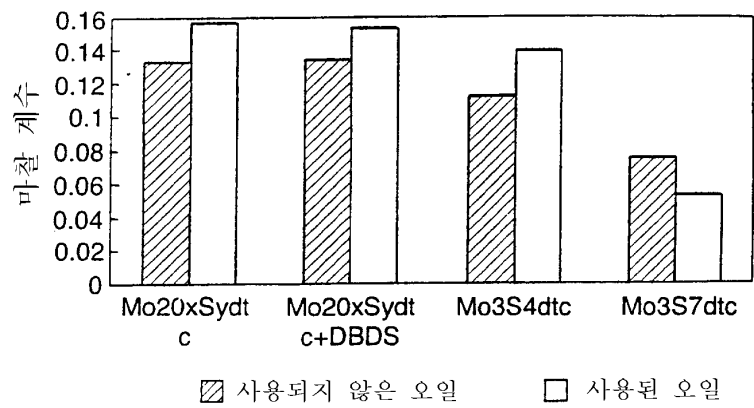
도면5



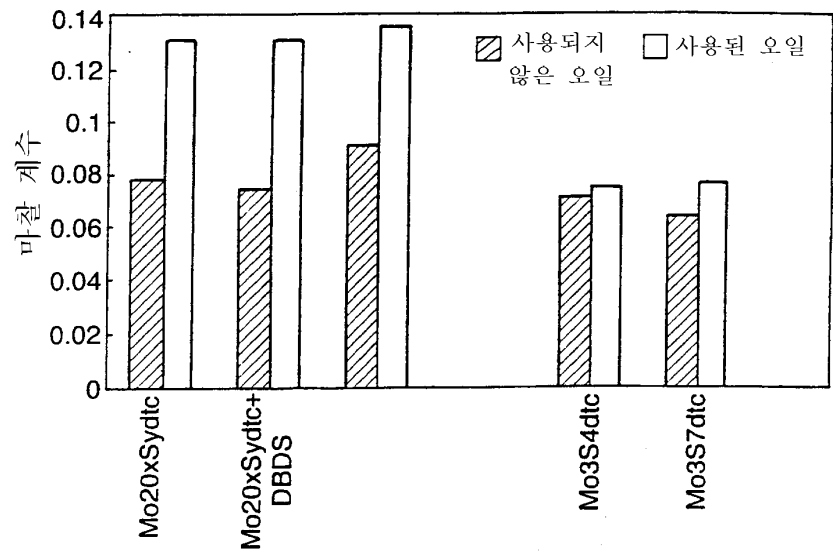
도면6



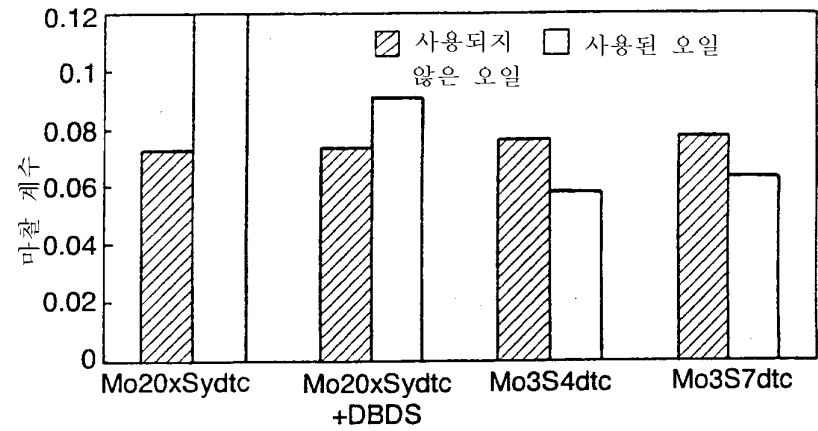
도면7



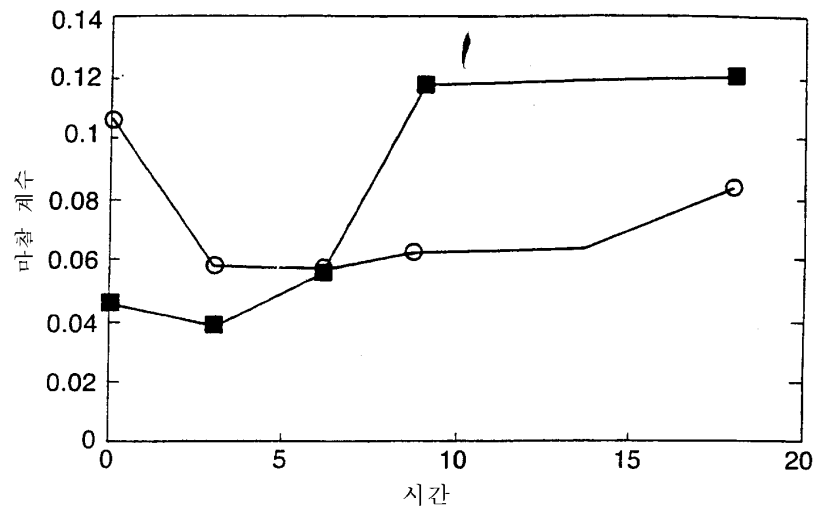
도면8



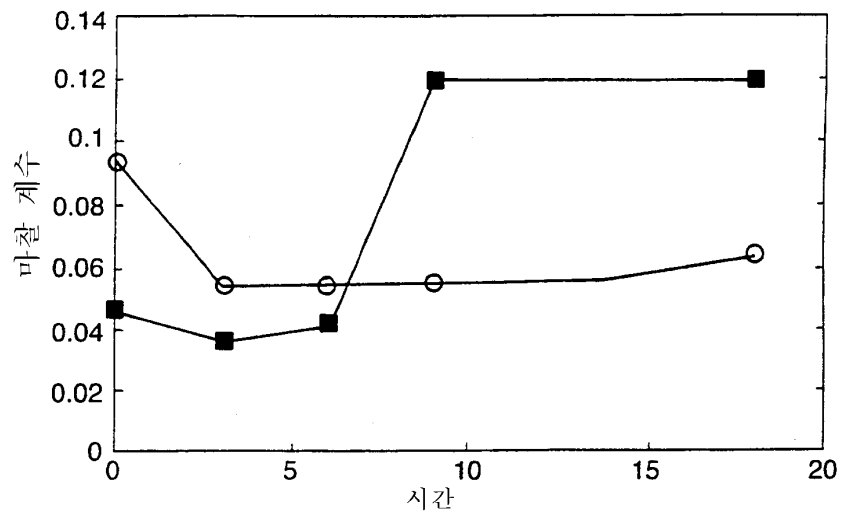
도면9



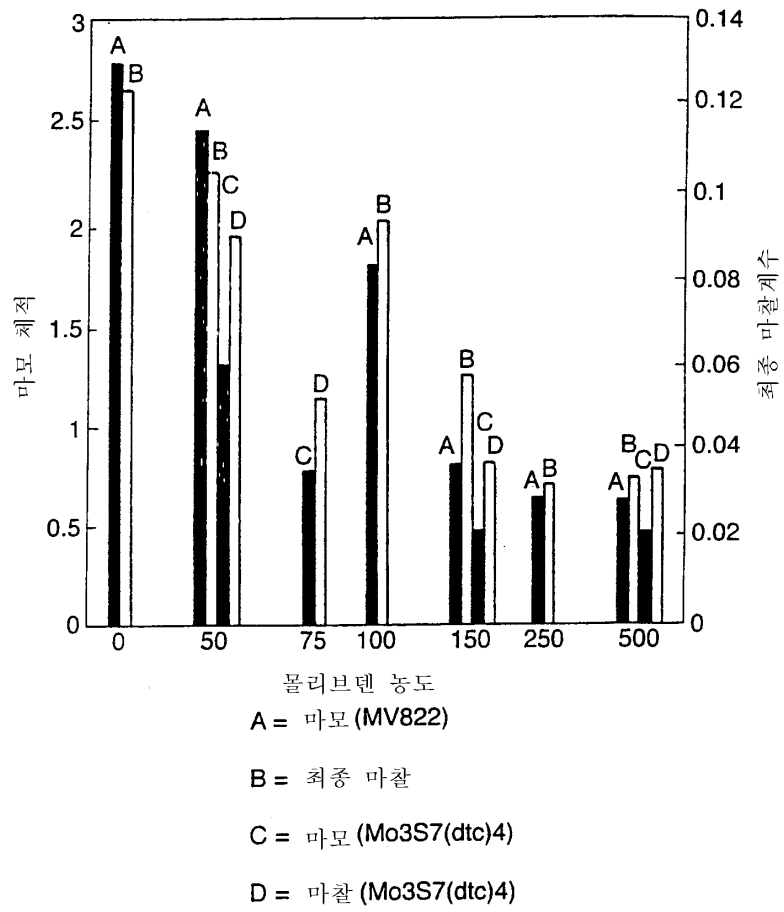
도면10



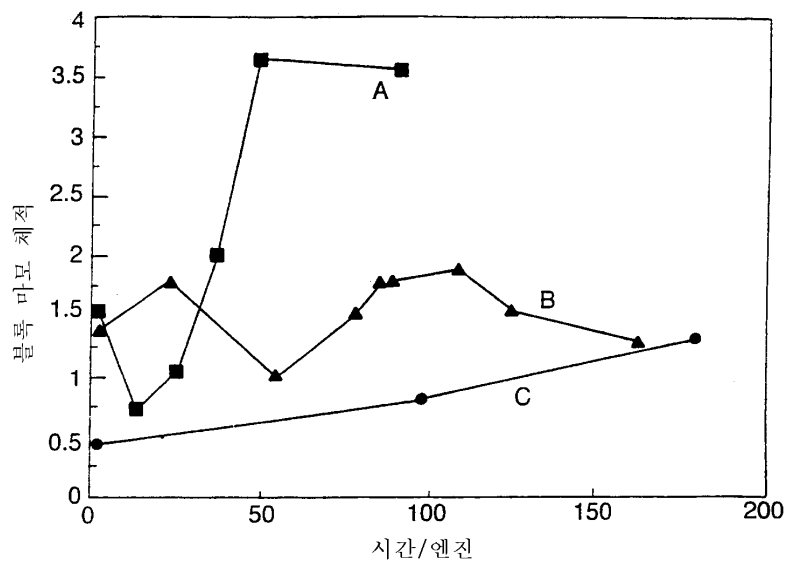
도면11



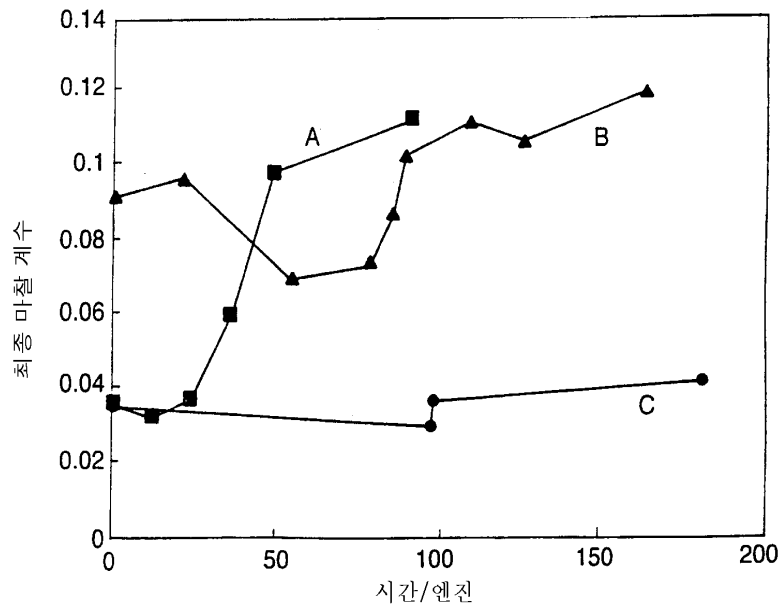
도면12



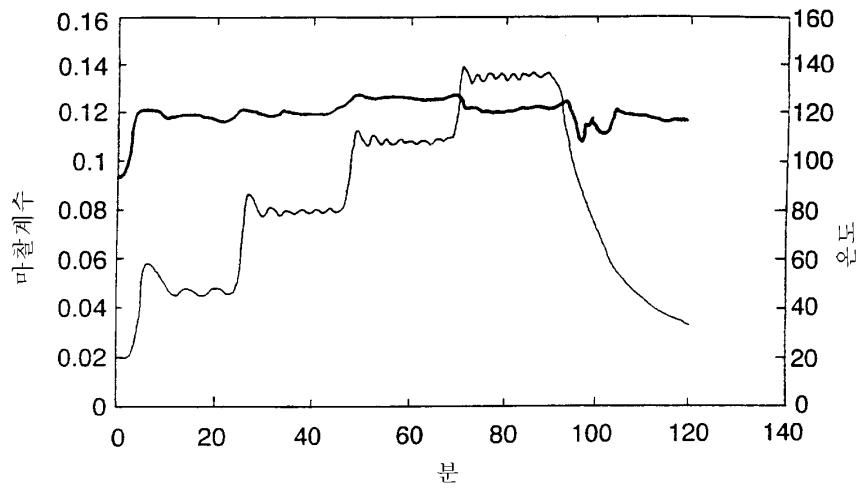
도면13



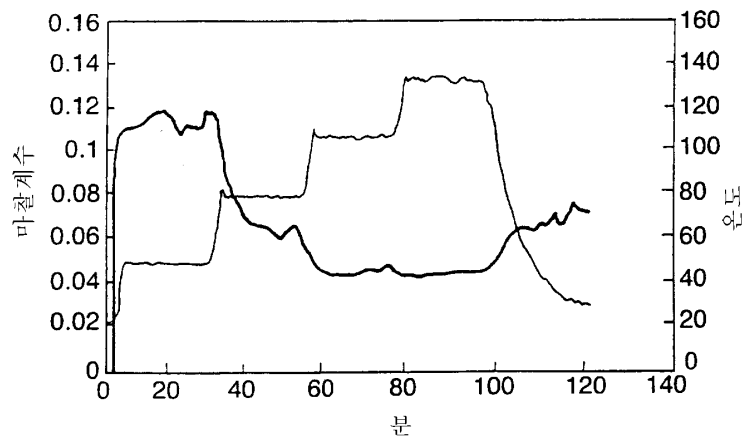
도면14



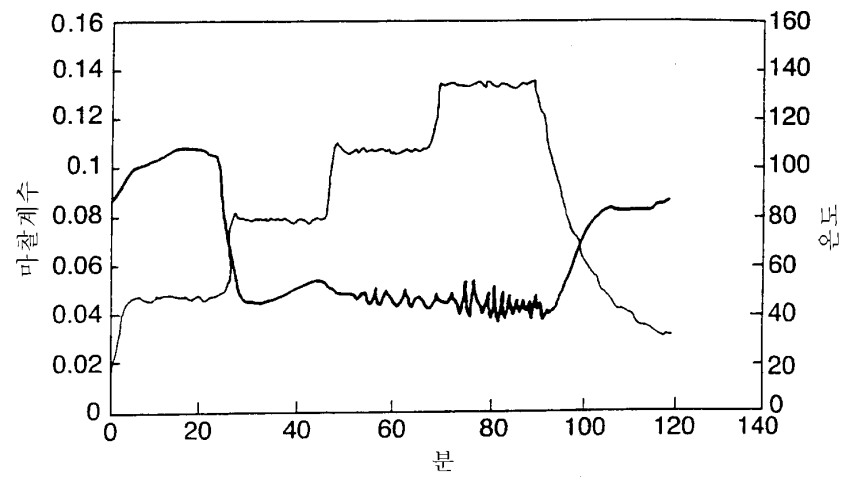
도면15



도면16



도면17



도면18

