

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C10M 159/18(11) 공개번호 특2000-0057570
(43) 공개일자 2000년09월25일

(21) 출원번호	10-1999-7005321
(22) 출원일자	1999년06월14일
번역문제출일자	1999년06월14일
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/07135
(86) 국제출원출원일자	1997년12월09일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 아탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 칼 스웨덴 핀란드 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국 멕시코 싱가 포르
(30) 우선권주장	766,829 1996년12월13일 미국(US)
(71) 출원인	인피늄 유에스에이 엘.피.
(72) 발명자	미국 뉴저지주 07036 린덴 이스트 린덴 애비뉴 1900 코일캐쓰린루이즈 미국뉴저지주07495엔드햄스테링애비뉴16 그레아니마크알란 미국펜실바니아주18972어퍼블랙에디리버로드박스617알디1 멕코나키조나단마틴 미국뉴저지주08822플레밍턴프로스펙트힐스2아파트먼트스#1비 스티펠에드워드이라 미국뉴저지주08807브리지워터글렌이글스드라이브3 김창세, 장성구
(74) 대리인	

심사청구 : 없음(54) 몰리브덴 착화합물 함유 윤활제 조성물**요약**

본 발명은 첨가제로서 다양한 윤활성 정도의, 1, 2 또는 3개의 몰리브덴 원자를 갖는 이종 금속 4핵 코어를 포함하는 하나 이상의 화합물을 소량을 포함하거나 또는 이들을 혼합하여 제조한 것으로, 다른 금속 원자가 Co, Cr, Cu, Ni, Mn, W, Zn 또는 Fe, 바람직하게 Cu이고, 여기에 화합물로 하여금 오일-용해성 또는 분산성을 갖게 해 줄 수 있는 리간드가 결합되어 있는 윤활유 조성물에 관한 것이다. 배합된 윤활유는 향상된 마찰 감소 및 마모방지 특성을 갖는다.

영세서**기술분야**

본 발명은 윤활제 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

이황화몰리브덴은 공지된 윤활제 첨가물이다. 불행하게도, 이는 어떤 단점을 갖는 것으로 알려져 있는데, 그 일부는 윤활유 중에서의 불용성에 의해 발생된다. 따라서, 지용성 몰리브덴 황-함유 화합물이 윤활제 첨가물로서 제안되고 검토되어 왔다. 미국 특허 제 2,951,040호, 제 3,419,589호, 제 3,840,463호, 제 4,966,719호, 제 4,995,966호, 및 4,978,464호가 지용성 몰리브덴 화합물 및 그 제조방법을 설명하고 있는 예이다.

미국 특허 제 4,705,641호는 산화방지제 및 마모방지제로서 기재 원료중의 구리염 및 몰리브덴염의 혼합물을 기술하고 있고, 문헌[Shibahara, Coord. Chem. Rev. 123, 730148 (1993)]은 몰리브덴 및 이종핵 화합물을 개시하고 있다. 미국 특허 제 4,730,064호는 구리-몰리브덴 착화합물의 혼합물을 기술하고 있다. 그런데, 이들 중 어느 것도 윤활제 중에 구리/몰리브덴/황 착화합물의 사용 또는 잇점을 기술하고 있지는

않다.

향상된 윤활 특성, 특히 마찰 감소 및/또는 마모 방지, 및 산화방지성을 나타내고 현존하는 첨가물들과 상용적인 첨가물에 대한 요구가 계속 존재한다. 본 발명은 이러한 요구에 따른 것이다.

발명의 요약

제1의 태양에 따르면, 본 발명은 윤활 정도를 갖는 오일 주요량과, 첨가제로서 1, 2 또는 3개의 몰리브덴 원자를 갖는 이종 금속 4핵 코어를 포함하는 적어도 하나 이상의 화합물 소량을 포함하거나 또는 이들을 혼합하여 제조한 것으로, 다른 금속 원자가 Co, Cr, Cu, Ni, Mn, W, Zn 또는 Fe이고, 여기에 화합물로 하여금 오일-용해성 또는 분산성을 갖게 해 줄 수 있는 리간드가 결합되어 있는 윤활유 조성물에 관한 것이다. 바람직하게는, 상기 코어는 입방체 코어이고, 임의로는 티오입방체 코어중에 S원자를 포함한다.

또한, 산소 및 셀레늄이 상기 화합물중의 다수의 코어에서 황을 대체할 수 있다.

4핵 화합물이 향상된 윤활 특성(즉, 마찰 감소 및 마모 방지)을 갖는 윤활유 조성물을 조제하는데 유용하다.

제2의 태양에 따르면, 본 발명은 본 발명의 제1 태양에서 정의된 티오입방체 코어를 갖는 화합물을 제조하는 방법에 관한 것으로, 모노-, 디- 또는 트리-몰리브덴 공급원, 상기 다른 금속 원자의 공급원, 및 상기 리간드의 공급원을 예컨대 액체 매질 중에서 반응시켜 상기 화합물을 제조하는 공정을 포함한다.

또한, 본 발명은 제3의 태양으로서, 본 발명의 제1 태양에서 정의한 적어도 1종 이상의 화합물을 포함하는 윤활 정도의 오일을 가하여 엔진을 작동시킴으로써 기계 엔진 요소, 특히 내연기관을 윤활시키는 방법을 제공한다.

또한, 제4의 태양은, 제1 태양에서 정의된 첨가제를 포함하는 하나 이상의 첨가제와 함께 유성 담체를 포함하는, 윤활 오일과의 블렌딩용 첨가제 농축물을 관한 것인데, 이 농축물은 첨가제 농축물의 중량을 기준으로 1 내지 90중량%, 예컨대 1 내지 50 중량%를 함유한다.

또한, 제5의 태양은, 윤활유 조성물의 하나 이상의 윤활 특성을 향상시키기 위한 제1 태양에서 정의된 첨가제의 용도에 관한 것이다.

바람직한 화합물은 티오입방체 코어를 가지고, 일반식 $M_{4-y}Mo_yS_4L_nQ_z$ 및 이의 혼합물로 이루어지는데, M은 Co, Cr, Cu, Ni, Mn, W, Zn 또는 Fe를 나타내고, L은 독립적으로 선택된 리간드를 나타내며, Q는 중성자 공여 화합물을 나타내고, y는 1 내지 3, 바람직하게는 2 내지 30이고, n은 2 내지 60이고, z는 0 내지 40이다. 바람직한 티오입방체 코어는 Cu 및 Mo를 포함하고, 더욱 바람직한 코어는 일반식 $CuMo_3S_4$ 및 $CuMo_2S_4$ 를 갖는다. 본 발명의 화합물은 오일-용해성 또는 분산성을 갖는다.

본 발명의 윤활 조성물은 향상된 윤활 특성, 특히 마모 방지 및 마찰 감속 특성을 나타내고, 상용적인 윤활 조성물을 조제하는데 사용되는 다른 첨가제와 상용성이 있다.

발명의 상세한 설명

윤활 정도 오일

본 발명의 윤활 조성물은 주요량으로 윤활 정도의 오일을 포함한다. 이 오일은 식물성, 동물성, 광물성 또는 합성 오일로부터 선택될 수 있다. 이 오일은 경 증류 광물성 오일 내지 중 윤활 오일, 예컨대 가스 엔진 오일, 광물성 윤활 오일, 자동차 오일 및 중 디젤 오일의 정도 범위일 수 있다. 이 오일은 미정제, 정제 및 재정제될 수 있다. 일반적으로, 이 오일의 정도는 100 °C에서 2 내지 30 센티스토크스, 특히 5 내지 20 센티스토크스의 범위이다.

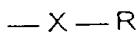
화합물

소량의 화합물은 오일 중에 향상된 윤활 특성, 특히 마찰 감소 및/또는 마모 방지 특성을 부여하는데 효과적인 양이어야 한다. 윤활 조성물은 본 발명에서 개시된 유형의 이종금속 4핵 코어를 함유하는 화합물, 윤활 오일 및/또는 임의의 다른 첨가제 자체, 및/또는 혼합의 결과로서 발생되는 임의의 중간체 및 반응 생성물의 혼합물을 포함할 수 있다.

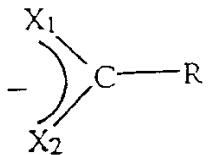
상기에서 정의한 일반식 $M_{4-y}Mo_yS_4L_nQ_z$ 및 이의 혼합물의 화합물에서, M은 Cu가 바람직하고, L은 오일 용해성 또는 분산성을 화합물에 부여하기 위해 충분한 수의 탄소 원자를 갖는 유기 기, 바람직하게는 하이드로카르빌기를 갖는, 독립적으로 선택된 바람직하게는 1가음이온성인 리간드인 것이 바람직하고, Q는 바람직하게는 물, 아민, 알콜, 포스핀 및 에테르를 나타낸다. 예를 들면, 화합물이 2구리-2몰리브덴 황 화합물일 때, M은 Cu이고, y는 2이며, n은 4이고, z는 20이며, 화합물이 1구리 3몰리브덴 황 화합물일 때, M은 Cu이고, y는 3이며, n은 5이고, z는 0 내지 10이다.

리간드 또는 리간드 L은 독립적으로 다음의 군 및 이들의 혼합물로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

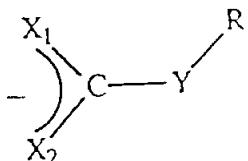
화학식 1



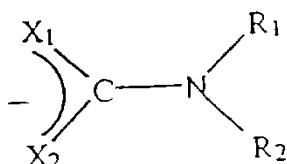
화학식 2



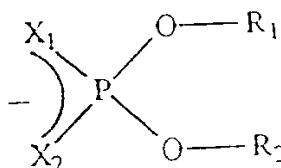
화학식 3



화학식 4



화학식 5



상기식에서,

X , X_1 , X_2 및 Y 는 산소 및 황으로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, R_1 , R_2 및 R 는 수소 및 유기 기들 (동일 또는 상이할 수 있음)로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 유기기는 하이드로 카르빌 기, 예컨대 알킬, (예를 들면, 리간드의 나머지 부분에 부착된 탄소 원자가 일차, 이차, 3차인) 아릴, 치환된 아릴 및 에테르 기이다. 더욱 바람직하게는, 모든 리간드는 동일하다. 중요한 것은, 리간드의 유기기가 화합물에 오일 용해성 또는 분산성을 부여하는 충분한 수의 탄소원자를 가진다는 것이다. 화합물의 오일 용해성 또는 분산성은 리간드 중의 탄소 원자의 수에 의해 영향을 받을 수 있다. 본 발명의 화합물에서, 화합물의 리간드의 모든 유기기중에 존재하는 탄소 원자의 전체 수는 전형적으로 적어도 21 이상, 예컨대 적어도 25, 적어도 30 또는 적어도 35 이상이다. 바람직하게는, 선택된 리간드의 공급원은 화합물에 오일 용해성 또는 분산성을 제공하는 충분한 수의 탄소 원자를 갖는다. 예를 들면, 각 알킬 기중의 탄소 원자의 수는 일반적으로 약 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 40, 보다 바람직하게는 3 내지 20이다. 바람직한 리간드는 디알킬디티오프스페이트('ddp'), 크산테이트, 티오크산테이트 및 디알킬디티오크아르바메이트('dtc')를 포함하고, 이중 디알킬디티오크아르바메이트가 더욱 바람직하다.

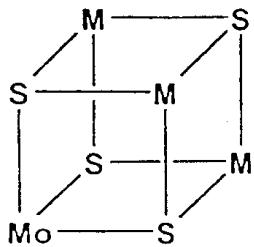
적어도 2개 이상의 상기한 작용기를 갖는 유기 리간드는 적어도 하나의 코어에 결합되고 리간드로서 기능할 수도 있다. 이 리간드는 다중-톱니 모양일 수 있다. 어떠한 이론에 구속되지는 않지만, 하나 이상의 코어는 적어도 하나 이상의 다중 톱니 모양의 리간드에 의해 결합 또는 연결될 수 있다. 이는 하나의 코어에 복수 연결을 갖는 다중 톱니모양의 리간드의 경우를 포함한다. 이러한 구조는 본 발명의 범위에 속한다. 당업자라면, 본 발명의 화합물의 형성은 코어의 전하를 조절하기 위한 적절한 전하를 갖는 리간드의 선택을 요한다는 것을 인식할 것이다.

용어 '하이드로카르빌'은 리간드의 잔여 부분에 직접 부착된 탄소 원자를 갖는 치환체를 나타내고, 주로 본 발명의 문맥상의 특징을 갖는 하이드로카르빌이다. 이러한 치환체는, (1) 탄화수소 치환체, 즉 지방족

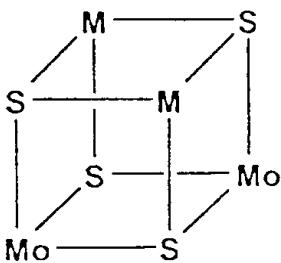
(예를 들면, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예를 들면, 시클로알킬 또는 시크로알케닐) 치환체, 방향족, 지방족 및 지환족 치환 방향족 핵 등과, 고리가 리간드의 다른 부분을 통하여 완성된 환족 치환체(즉, 임의의 2개의 지시된 치환체는 함께 하나의 지환족 기를 형성할 수 있다); (2) 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 문맥상 치환체의 우세한 하이드로카르빌 특성을 변경시키지 않는 비-탄화수소 기를 함유하는 것으로, 당업자라면, 적당한 기들을 인식할 수 있을 것이다(예를 들어, 할로, 특히 클로로 및 플루오로, 아미노, 알콕시, 메르캅토, 알킬메르캅토, 니트로, 니트로소, 솔푸시 등); (3) 이종 치환체, 즉 본 발명의 문맥상의 특징을 갖는 탄화수소를 주로 포함하는 한편 달리 탄소 원자로 구성된 사슬 또는 고리에 존재하는 탄소 원자 외의 원자를 포함하는 치환체를 포함한다.

본 발명의 첨가제로서 유용한 일반식 $M_{4-y}Mo_yS_4L_nQ_z$ 를 갖는 화합물은 리간드에 의해 둘러 싸인 일반식 $M_{4-y}Mo_yS_4$ 의 적어도 하나의 입방체, 바람직하게는 티오입방체 코어를 갖는 것으로 보인다(상기 식에서, M, y 및 k, L_n 및 Q_z는 상기에서 정의한 바와 같음). 이들 입방체 코어는 다음의 구조로 예시된다.

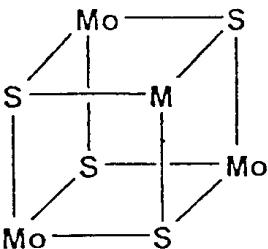
화학식 6



화학식 7



화학식 8



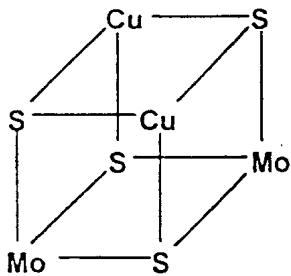
상기식에서,

M은 상기한 금속으로부터 선택된다.

Mo가 구리일 때 바람직한 코어는 다음의 구조로 예시된다.

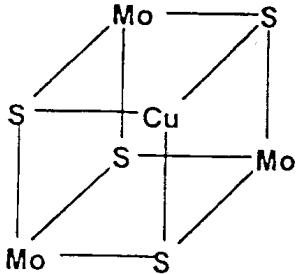
$Cu_2Mo_2S_4$ 코어에 있어서,

화학식 9



CuMo_3S_4 코어에 있어서,

화학식 10



본 발명의 첨가제로서 유용한 화합물은 일반적으로 다음과 같이 제조될 수 있다.

유용성 또는 분산성 사핵성 티오입방체 화합물은 예를 들면 적합한 액체(들)/용매(들)중의 몰리브덴 공급원과 비-몰리브덴 금속('M'은 상기 정의된 바와 같다) 성분(들)을 반응시킴으로써 제조될 수 있고, 경우에 따라, 추가의 리간드가 반응에 포함될 수 있거나 또는 일단 초기 착화합물이 형성되면 첨가될 수 있다. 예를 들면, 3개의 몰리브덴 원자를 갖는 사핵성 티오입방체 화합물은 삼핵성 몰리브덴 공급원 예를 들면 $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dtc})_4$ 와 비몰리브덴 금속('M', 이때 M은 상기 정의된 바와 같다) 공급원 예를 들면 CuCl 을 반응시킨후 티올레이트와 같은 리간드를 이용하여 리간드 치환함으로써 합성될 수 있다. 유사하게는, 2개의 몰리브덴 원자를 갖는 사핵성 티오입방체 화합물은 이핵성 몰리브덴 공급원, 예를 들면 $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{dtc})_2$ 와 비몰리브덴 금속('M'은 상기 정의된 바와 같다) 공급원 예를 들면 CuCl 을 반응시킨후 카복실레이트와 같은 리간드를 이용하여 리간드 치환함으로써 합성될 수 있다. 1개의 몰리브덴 원자를 갖는 사핵성 티오입방체 화합물은 몰리브덴 공급원, 예를 들면 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 와 비몰리브덴 금속('M'은 상기 정의된 바와 같다) 공급원 예를 들면 $\text{M}_3\text{S}_4(\text{dtc})_4$ 및 티우람 디설파이드와 같은 리간드 공급원을 반응시킴으로써 합성될 수 있다. 적당한 용액(들)/용매(들)은 예를 들면 수성 또는 유기성이다.

일반적으로, 화합물은 크로마토그래피와 같은 공지된 방법으로 정제될 수 있지만, 화합물을 정제하는 것은 필수 사항은 아니다.

윤활제 조성물은 바람직하게는 이종금속 사핵성 코어(이전에 개시된 유형의)를 함유하는 화합물로부터의 소량의 효과량, 1 내지 2000ppm, 예를 들면 5 내지 1000ppm, 바람직하게는 20 내지 1000ppm, 보다 바람직하게는 5 내지 750ppm, 가장 바람직하게는 10 내지 300ppm의 몰리브덴을 함유하며, 이때 이들은 모두 윤활 조성물의 중량 기준이다. 예를 들면 구리 몰리브덴 황-함유 화합물의 경우, 윤활 성능의 개선은 1 내지 1000ppm, 바람직하게는 1 내지 200ppm의, 이종금속 사핵성 코어-함유 화합물(이전에 개시된 유형의)으로부터의 Cu의 농도에서 발견될 수 있다. 상기 범위이내에서는 당 업자는 특정한 용도에 바람직한 산화방지성 및 윤활성(마찰 감소 및/또는 내마열성)을 개선시키기에 바람직한 양의 특정한 조합을 선택할 수 있다. 이들 범위이내의 선택은 개선된 산화방지성, 마찰 감소 또는 내마열성 또는 이들 모두를 최적화시키기 위해 수행될 수 있다.

이들 장점은 베이스스톡 및 완전히 배합된 윤활유에서 수행될 수 있다. 본질적으로 또는 실질적으로 인이 없고/없거나 황이 없는 오일이 또한 처리될 수 있다. 본질적으로 또는 실질적으로 인이 없고/없거나 황이 없는 윤활 조성물은 인 및/또는 황의 양이 윤활 점도의 베이스 오일에 본질적으로 존재하는 양 이하인 것이다.

본 발명의 윤활유 조성물은 다량의, 윤활 점도의 오일과 소량의 효과량의, 상기에 보다 구체적으로 개시된 이종금속 사핵성 코어를 함유하는 화합물을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 이 제조는 착화합물을 오일과 직접 혼합하거나 또는 먼저 적합한 담체 유체중의 착화합물을 혼합하여 유용성 또는 분산성을 수득한 후 윤활유에 혼합물을 첨가함으로써 수행될 수 있다.

적합한 유성, 바람직하게는 탄화수소, 담체중의 화합물의 농축물은 사용전에 화합물을 취급하기 위한 편리

한 수단을 제공한다. 예를 들면 상기 개시된 바와 같은 윤활 정도의 오일, 및 지방족, 나프텐 및 방향족 탄화수소가 농축률용의 적합한 담체 유체의 예이다. 이들 농축률은 농축률의 중량을 기준으로 1 내지 90 중량%, 예를 들면 1 내지 50중량%의 화합물을 함유할 수 있고, 바람직하게는 1 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 70중량%이다.

본원의 윤활 정도의 오일과 본원에 개시된 양 및 유형의 이종금속 사핵성, 바람직하게는 입방체 코어를 함유하는 하나이상의 화합물을 혼합함으로써 제조되는 윤활유 조성물은 윤활유를 첨가함으로써 기계적 엔진 요소, 특히 내연 엔진을 윤활시키기 위해 사용될 수 있다.

본원에 사용되는 용어 '유용성' 또는 '분산성'은 화합물 또는 첨가제가 모든 비율로서 오일에 가용, 용해, 혼화 또는 혼탁될 수 있음을 필수적으로 나타내는 것은 아니다. 그러나, 이들은 예를 들면 오일이 사용되는 환경에 의도된 효과를 발휘하기에 충분한 정도로 오일중에 예를 들면 가용 또는 안정하게 분산됨을 의미한다. 또한, 다른 첨가제의 추가의 혼입은 또한 경우에 따라 특정한 첨가제의 더 높은 수준의 혼입을 허용할 수 있다.

유리하게는, 본 발명에 개시된 바와 같은 이종금속 사핵성 코어를 함유하는 화합물의 사용은 개별적인 금속, 예를 들면 구리 및 몰리브덴 첨가제의 사용에 대한 필요성을 감소시키고, 따라서 부수적인 블렌딩 및 관련된 비용을 감소시키는 기회를 제공할 수 있다.

공지된 윤활 첨가제는 또한 본 발명의 윤활 조성물에서의 블렌딩을 위해 사용될 수 있다. 이들은 예를 들면 인, 분산제, 세제, 예를 들면 단일 또는 혼합된 금속, 유동점 강화제, 점도 개선제, 산화방지제, 계면활성제, 다른 마찰 개질제 및 내마멸제를 함유하는 것들을 포함한다. 이들은 당분야에 공지된 비율로 혼합될 수 있다.

조성물의 다양한 성분, 필수 성분 및 선택 및 통상적인 성분이 배합, 저장 또는 사용 조건하에서 반응할 수 있고, 본 발명이 또한 임의의 이런 반응의 결과로서 수득될 수 있는 생성물을 제공함을 이해할 것이다.

실시예

본 발명은 본 발명의 다양한 변형을 예시하는 하기 실시예를 참조하여 보다 완전히 이해될 것이고, 이는 본 발명의 범위를 한정하고자함이 아니다.

본원에서 사용되는 '코코'는 다양한 짹수의 탄소수, 전형적으로 C8 내지 C18의 알킬 쇄 또는 쇄의 혼합물이다.

본원의 팔렉스 블록-온-링(Falex Block-On-Ring) 시험에 사용되는 방법 및 장치는 ASTM G77-83(블록-온-링 마멸 시험을 이용하는 슬라이딩 마멸에 대한 물질의 내성의 등급화)에서 사용된 것들과 유사하였다.

실시예 1: $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (코코₂dtc)₂(도데실티올레이트)₂의 합성

염화 구리(I)(0.2g, 2mmol) 및 Mo_2S_4 (코코₂dtc)₂(1.2g, 1mmol)를 디클로로메탄과 메탄올의 1:1 용액(총 부피, 50ml)에 함께 혼합한후 실온에서 8시간동안 교반하였다. 그런 다음, 칼륨 도데실티올레이트(0.51g, 2mmol)의 메탄올 용액(25ml)을 구리-몰리브덴 함유 용액에 첨가하였다. 추가의 디클로로메탄(50ml)을 플라스크에 첨가하고 용액을 24시간동안 교반하였다. 디클로로메탄을 증류하고 메탄올을 경사분리하였다. 플라스크 바닥의 타르 물질을 펜탄에 용해시키고, 여과하고 진공하에서 건조시켜 $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (코코₂dtc)₂(도데실티올레이트)₂를 생성하였다.

실시예 2: $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (코코₂dtc)₂(올리에이트)₂의 합성

염화 구리(I)(0.2g, 2mmol) 및 Mo_2S_4 (코코₂dtc)₂(1.2g, 1mmol)를 디클로로메탄과 메탄올의 1:1 용액(총 부피, 50ml)에 함께 혼합한후 실온에서 8시간동안 교반하였다. 그런 다음, 칼륨 올리에이트(0.67g, 2mmol)의 메탄올 용액(25ml)을 구리-몰리브덴 함유 용액에 첨가하였다. 추가의 디클로로메탄(50ml)을 플라스크에 첨가하고 용액을 24시간동안 교반하였다. 디클로로메탄을 증류하고 메탄올을 경사분리하였다. 플라스크 바닥의 타르 물질을 펜탄에 용해시키고, 여과하고 진공하에서 건조시켜 $\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (코코₂dtc)₂(올리에이트)₂를 생성하였다.

실시예 3: CuMo_3S_4 (옥틸₂dtc)₄(티올레이트)의 합성

염화 구리(I)(0.1g, 1mmol) 및 Mo_3S_4 (옥틸₂dtc)₄(1.68g, 1mmol)를 테트라하이드로푸란('THF')(50ml)에 첨가하고 실온에서 8시간동안 교반하고 반응물을 여과하였다. 그런 다음, 칼륨 도데실티올레이트(0.25g, 1mmol)의 메탄올 용액(10ml)을 구리-몰리브덴 여액에 첨가하였다. 혼합된 용액을 8시간동안 교반한 후 THF를 증류하고 플라스크 바닥의 타르 물질을 펜탄에 용해시키고, 여과하고 펜탄을 증류하여 CuMo_3S_4 (옥틸₂dtc)₄(티올레이트)를 생성하였다.

실시예 4: CuMo_3S_4 (옥틸₂ddp)₄(티올레이트)의 합성

염화 구리(I)(0.1g, 1mmol) 및 Mo_3S_4 (옥틸₂ddp)₄(1.83g, 1mmol)를 THF(50ml)에 첨가하고 실온에서 24시간동안 교반하고 반응물을 여과하였다. 그런 다음, 칼륨 도데실티올레이트(0.25g, 1mmol)의 메탄올 용액(10ml)을 구리-몰리브덴 여액에 첨가하였다. 혼합된 용액을 8시간동안 교반한 후 THF를 증류하고 타르를 펜탄에 용해시키고, 용액을 여과하고 펜탄을 증류하여 CuMo_3S_4 (옥틸₂ddp)₄(티올레이트)를 생성하였다.

실시예 5 내지 8에서는 본 발명의 화합물을 팔렉스 블록-온-링 시험 방법에서 마찰 및 마열 성능에 대해 평가하였다. 자료를 420rpm(44라디안/초)의 속도, 220lb(100kg) 및 100°C의 온도에서 2시간에서 수득하였다. 실시예 5 내지 9에서는 시료는 100°C의 온도에서 2시간으로 구성된다. 실시예 5 내지 9에서는 시료는 용매 150 뉴트랄(S150N) 윤활유, 1% 아연 디알킬디티오포스페이트('ZDDP'), 및 총 윤활유의 중량을 기준으로 500ppm의 몰리브덴을 함유하는 첨가제 화합물을 구성된다. 마찰 계수는 최종 시행 값 및 전체 2시간동안의 평균 값 두 가지 모두로 보고된다. 보고된 자료는 프로필로메트리에 의해 측정된 블록 마열 흡집 부피, 최종 시험 마찰 계수('최종 계수') 및 2시간시험동안 수득된 마찰 계수의 평균('평균 계수')를 포함한다. 최종 시험 마찰 계수는 시험 기간의 끝에서 결정된 마찰 계수이고, 평균 마찰 계수는 첨가되는 물질의 활성에 대한 정보를 제공한다. 즉, 동일한 낮은 마찰 계수를 더 빨리 수득하는 시료는 보다 활성인, 마찰 감소 화합물을 함유하는 것으로 고려된다.

실시예 9(비교예)

비교 목적을 위해서, 팔렉스 블록-온-링은 용매 150 뉴트랄(S150N) 및 1% ZDDP만을 이용하여 수득되었다. 결과는 표 1에 나타난다.

[표 1]

S150N + 1% ZDDP + 첨가제(500ppm Mo에서)

시험 주행	첨가제	마열 부피(10^{-2}mm^3)	최종 계수	평균 계수
실시예 5	$\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (코코 ₂ dtc) ₂ (도데실티올) ₂	0.85	0.042	0.051
실시예 6	$\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (코코 ₂ dtc) ₂ (올리에이트) ₂	0.84	0.035	0.046
실시예 7	CuMo_3S_4 (옥틸 ₂ dtc) ₄ (도데실티올)	1.65	0.044	0.055
실시예 8	CuMo_3S_4 (코코 ₂ ddp) ₄ (도데실티올)	2.37	0.053	0.074
실시예 9	없음	1.06	0.111	0.112

실시예 10 내지 12에서는 화합물을 팔렉스 블록-온-링 시험 방법에서 마찰 및 마열 성능에 대해 평가하였다. 자료를 420rpm(44라디안/초)의 속도, 220lb(100kg) 및 100°C의 온도에서 2시간에서 수득하였다. 실시예 5 내지 9에서는 시료는 10W30의 완전히 배합된 모터 오일로 구성되고 윤활유의 총 중량을 기준으로 500ppm 몰리브덴을 함유한 첨가제 화합물과 혼합되었다.

실시예 13(비교예)

비교 목적을 위해서, 팔렉스 블록-온-링 시험을 10W30 완전히 배합된 모터 오일을 이용하여 수행하였다. 결과는 하기 표 2에 나타난다.

[표 2]

10W30 + 첨가제(500ppm Mo에서)

시험 주행	첨가제	마열 부피(10^{-2}mm^3)	최종 계수	평균 계수
실시예 10	$\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (코코 ₂ dtc) ₂ (도데실티올) ₂	0.91	0.034	0.042
실시예 11	$\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (코코 ₂ dtc) ₂ (올리에이트) ₂	0.76	0.035	0.041
실시예 12	CuMo_3S_4 (옥틸 ₂ dtc) ₄ (도데실티올)	1.76	0.029	0.038
실시예 13	없음	2.86	0.132	0.130

(57) 청구의 범위

청구항 1

다량의 윤활성 점도유와 첨가제로서, 1, 2 또는 3개의 몰리브덴 원자를 갖는 이종 금속 4핵 코어를 포함하는 하나 이상의 화합물 소량을 포함하거나 또는 이들을 혼합하여 제조한 것으로, 다른 금속 원자가 Co, Cr, Cu, Ni, Mn, W, Zn 또는 Fe이고, 여기에 화합물을 하여금 오일-용해성 또는 분산성을 갖게 해 줄 수 있는 리간드가 결합되어 있는 윤활유 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

코어가 입방체 코어, 임의로 티오입방체 코어중에 S 원자를 포함하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

화합물이 하기 화학식인 화합물:



상기식에서,

M은 Co, Cr, Cu, Ni, Mn, W, Zn 또는 Fe이고,

L은 각각 선택된 리간드이고;

Q는 중성 전자 공여 화합물이고;

y는 1 내지 3이고;

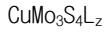
n은 2 내지 6이고; 및

z는 0 내지 4이다.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

하기 화학식인 조성물:



상기식에서,

L은 각각 선택된 리간드이고;

Q는 중성 전자 공여 화합물이고; 및

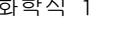
z는 0 내지 4이다.

청구항 5

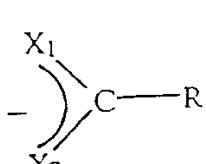
제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

리간드 또는 리간드 L이 하기 화학식을 갖는 하나이상의 구조인 조성물:

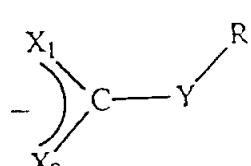
화학식 1



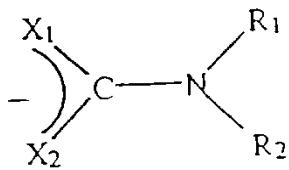
화학식 2



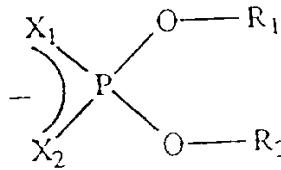
화학식 3



화학식 4



화학식 5



상기식에서,

X , X_1 , X_2 및 Y 는 산소 또는 황이고,

R^1 , R^2 및 R 은 각각 수소원자 또는 하이드로카빌기와 같은 유기기이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

유기기가 각각 알킬, 아릴, 치환된 아릴 또는 에테르기인 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

유기기가 탄소수 3 내지 20과 같이, 1 내지 100, 1 내지 40을 각각 갖는 알킬기인 조성물.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

모든 리간드 유기기중에 탄소원자의 총수가 21 내지 800과 같이 21이상인 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 있어서,

리간드 또는 L이 각각 디알킬디티오포스페이트, 티오크산테이트, 디알킬포스페이트, 디알킬디티오카바메이트, 디알킬티오포스페이트 또는 크산테이트 리간드인 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항중 어느 한 항에 있어서,

화합물(들)로부터 Mo의 중량이 윤활유 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 1000, 바람직하게 20 내지 1000과 같이 1ppm 이상, 예컨대 1 내지 2000ppm인 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

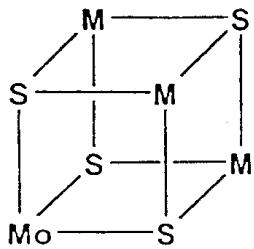
Mo가 윤활유 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 750ppm의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 12

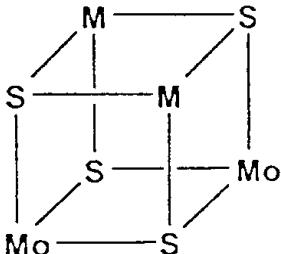
제 2 항 내지 제 11 항중 어느 한 항에 있어서,

티오입방체 코어가 하기 화학식인 조성물:

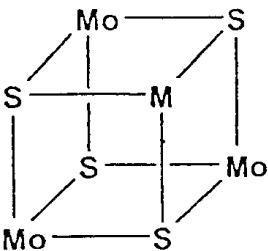
화학식 6



화학식 7



화학식 8



상기식에서,

M은 Co, Cr, Cu, Ni, Mn, W, Zn 또는 Fe이다.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항중 어느 한 항에 있어서,

분산제, 세제, 유동점 강하제, 점도 개질제, 계면활성제, 마모방지제 및 산화방지제를 하나이상 추가로 포함하는 조성물.

청구항 14

농축물의 중량을 기준으로 제 1 항 내지 제 12 항중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 첨가제의 몰리브덴 1 내지 200,000 중량ppm, 예컨대 50 내지 100,000과 같은 50 내지 150,000중량ppm과 올레긴성 캐리어를 혼합하는 것을 포함하거나 혼합하여 제조된 윤활 점도유와 블렌드하기 위한 첨가제 농축물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 12 항중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 첨가제를 포함하는 하나이상의 첨가제와 올레긴성 캐리어를 혼합하는 것을 포함하거나 혼합함으로써 제조되는 윤활 점도유와 블렌드하기 위한 농축물의 중량을 기준으로 첨가제의 1 내지 50과 같은 1 내지 90중량%를 함유하는 첨가제 농축물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 13 항중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 윤활유 조성물로 엔진을 윤활시키고 엔진을 작동시키는 것을 포함하는 내부 연소 엔진의 윤활 방법.

청구항 17

윤활유 조성물의 윤활 특성을 하나이상 향상시키기 위한 제 1 항 내지 제 12 항중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 첨가제 또는 첨가제들의 용도.

청구항 18

티오입방체 코어를 갖고, 모노몰리브덴, 디몰리브덴 또는 트리몰리브덴 공급원, 다른 금속 원자의 공급원 및 리간드의 공급원을 반응시켜 화합물을 제조하는 것을 포함하는 제 1 항에 정의된 바와 같은 화합물의 제조방법.