

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | |
|---|---------------------------------------|
| (51) Int. Cl. ⁶ C10M 137/00 | (45) 공고일자 1999년08월02일 |
| (21) 출원번호 10-1992-0017812 | (11) 등록번호 10-0213515 |
| (22) 출원일자 1992년09월29일 | (24) 등록일자 1999년05월13일 |
| (30) 우선권주장 MI91A002608 1991년10월02일 이탈리아(IT) | (65) 공개번호 특 1993-0008118 |
| (73) 특허권자 오시몬트 에스 페 아 오탈리오 마세를리; 카를로 코그리아티 이탈리아공화국 밀라노 피아체타 마우릴리오 보시 3 로라 몬타그나 | (43) 공개일자 1993년05월21일 |
| (72) 발명자 이탈리아공화국 밀란 20020 아레세 비아지 마테오티 32 에지오 스트렙파흘라 이탈리아공화국 베르가모 24047 트레비글리오 비알 파르티기아노 6 미카엘 콤로 | |
| (74) 대리인 박해선, 이준구, 조영원 | 미합중국 피에이 18103 알렌타운 사우스 이다호 스트리트 1779 |

심사관 : 백승준**(54) 신규의 윤활유 및 그리스유****요약**

본 발명은 한계 윤활 조건하에서의 윤활유 및 그리스에게 극히 뛰어난 수행 특성을 부여하는 윤활유 및 그리스에 대한 첨가제에 관한 것이다.

상기의 첨가제는 멀캡탄, 솔피드, 디솔피드, 포스핀, 산화포스핀 및 인산트리에스터로 구성된 단일 기능기 또는 2 기능기 퍼플루오로폴리에테르의 유도체이다.

명세서

[발명의 명칭]

신규의 윤활유 및 그리스유

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규의 윤활유 및 그리스에 관한 것이다.

퍼플루오로알킬 말단기를 가진 퍼플루오로폴리에테르에 기초한 윤활유 및 그리스가 공지되어 있다. 이들 화합물의 높은 내열성 및 낮은 휘발성이 이 화합물을 높은 온도에 달하는 기계 시스템에 사용될 수 있게 한다. 증기계 조건하에 이들 윤활제는 윤활처리된 금속 표면의 높은 마모성 때문에 한계를 나타내고, 이 문제점은 당 출원인의 유럽 특허출원 제435062A1에 기재된 것과 같이, 분재내에 특정 기능말단기를 가진 퍼플루오로폴리에테르 측쇄를 포함하는 특정의 내마모성 첨가제의 부가로 인해 극복될 수 있다.

이들 첨가제들은 유감스럽게도 한계 윤활조건, 또는, 극단의 압력조건(예를 들어, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3판, 1981, 479페이지, John Wiley 및 Sons 저, 또는 K. Klamann 저, Lubricants, p380이하, Verlag Chemie, 1984내의 윤활조건 기재내용 참조)하에서는 만족할만한 결과를 얻을 수 없다.

극단의 압력 윤활 조건하에서는 금속부품이 이동하여 기하학적으로 대향하여 짹을 이루는 금속 표면들이 접촉하여 발생되는 극 고압으로 인해 윤활 필름이 불연속하게 되어 접착(seizure) 및 금속 표면 용착(welding) 현상이 일어나게 된다.

미국 특허 제 3,306,855호는 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지는 알코올을 갖는 인산의 모노에스테르 또는 디에스테르를 부식 저해제로 첨가한, 퍼플루오로알킬 말단기를 가진 퍼플루오로폴리에테르를 기초로 하는 윤활제를 공개하고 있다.

일本国 특허 출원 제 61-254,697호(1986년 11월 12일 공개)는 퍼플루오로알킬말단기를 가진 퍼플루오로폴리에테르를 포함하는 그리스, 금속분말 또는 산화 금속분말 및 하나이상의 유리 P-OH 산 기능기를 각각 포함하는 인산 기능기 또는 포스핀 기능기중에 다른 기능기를 가진 퍼플루오로폴리에테르로 구성된 표면 활성제를 공개하고 있다. 표면 활성제는 오일성분이 사용 동안 고체 성분으로부터 분리되는 것을 방지한다. 그리스는 무거운 하중에 놓여진 톱니바퀴를 윤활시키는데 사용된다. 극단의 압력조건하에서 윤활제로 사용되기 위한 상기 그리스의 적정성에 대한 어떠한 정보도 제공되어 있지 않다.

미국 특허 제4,681,693호는 적절한 가교 라디칼을 통해 인 원자가 세개의 퍼플루오로폴리에테르기와 결합된 포스핀 또는 산화포스핀으로 구성된 안정화 첨가제를 포함하고 퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 퍼플

루오로폴리에테르를 기초로한 윤활유 및 그리스를 공개하고 있다. 이 안정화제는 금속의 존재하에서의 오일 및 그리스의 분해를 억제하고, 뿐만 아니라 윤활제가 높은 온도 조건하의 산화반응에 사용될 때, 이를 금속의 부식을 억제한다. 본 발명은 다른 사용 가능성을 언급하지 않고, 단지 상기 전술한 조건하의 오일 및 그리스의 안정성을 상술한다.

본원의 출원인은 본원 발명에 따라, 퍼플루오로알킬 말단기를 가진 퍼플루오로에테르 윤활유에 퍼플루오로폴리에테르 구조를 보이고 특정 기능기를 포함하는 신규의 첨가제를 첨가하거나, 퍼플루오로알킬 말단기를 가진 상기 윤활유를 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 보유하는 이들 기능기로 완전히 대체되면, 퍼플루오로폴리에테르 윤활제가 극단의 압력조건하에 오일 및 그리스 내에 사용될 수 있음을 발견하였다.

본원의 출원인은 또한 이들 기능기 함유 퍼플루오로폴리에테르 화합물이 일반적으로 높은 내마모성 및 부식 방지활성을 나타냄을 발견하였다.

본원의 출원인은 또한 상기 전술한 미국 특허 제 4,681,693호에서 기술된, 적절한 가교 라디칼을 통해 원자가 세개의 퍼플루오로폴리에테르에 결합된 디포스핀 및 산화포스핀으로 동일한 결과를 수득함을 발견하였다.

따라서, 본원 발명의 목적은 극도의 압력조건하에서 사용될 수 있고, 일반적으로 높은 부식 억제성 및 내마모성이 부여된 신규의 윤활유 조성물 및 신규의 윤활 그리스 조성물을 제공하는 것이다.

본원 발명의 또 다른 목적은 상기 전술한 퍼플루오로폴리에테르-포스핀 및 퍼플루오로폴리에테르-산화포스핀을 포함하는 퍼플루오로폴리에테르 오일 및 그리스의 신규의 용도 즉, 극단의 압력 조건하의 윤활용도를 제공하는 것이다.

첫번째 목적은 하기의 (A) 및 (B) 성분을 포함하는 신규의 윤활 조성물에 의해 성취될 수 있다.

(A) 하기의 (1)~(5) 성분으로 구성된 군으로부터 선택된 0.5 내지 100중량%의 퍼플루오로폴리에테르 화합물

(1) AORY-SH

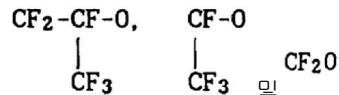
(I)

- 상기 식중에서, R은 500 내지 10,000의 범위내에 포함되는 평균 분자량을 가진 퍼플루오로폴리에테르 또는 퍼플루오로폴리에테르이고;

- A는 그의 할로겐원자가 불소 또는 불소 및 염소로 구성된 퍼할로알킬 말단기이고;

- AOR은 하기 일반식의 성분들을 나타낸다.

(a) $A^1-O(CF_2-CFO)_a(CF-O)_b(CF_2O)_c$



[상기 식중에서, A^1 은 1 내지 3개의 탄소원자로 구성되고 일반식 CF_2-CF-O , $CF-O$ 및 CF_2O 단위들이 사슬을 따라 랜덤하게 배치되어 있고; a, b 및 c는 정수이고(지수 b 및 c중 하나는 0일 수 있다), a/(b+c)의 비율은 5 내지 40의 범위이다].

(b) $A^2-O-(CF-CF_2O)_k$



[상기 식중에서, A^2 은 1 내지 3개의 탄소원자를 포함하고 k는 정수이다].

(c) $A^3-O-(CF_2CF-O)_f(CF_2CF_2O)_g(CFX-O)_h$



[상기 식중에서, A^3 은 1 내지 3개의 탄소원자를 포함하고; X는 F 또는 CF_3 이며;

$CF_2-CF-O, \quad CF_2CF_2O$



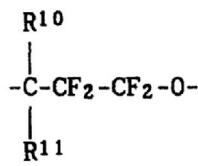
일반식 CF_2-CF-O 및 CF_2CF_2O 단위들이 사슬을 따라 랜덤하게 배치되어 있고; f, g 및 h는 정수이고, f/(g+h)의 비율은 1 내지 10의 범위내이고, g/h의 비율은 1 내지 10의 범위내이다].

R^{10}

(d) $A^4-O-(C-CF_2-CF_2-O)_l$



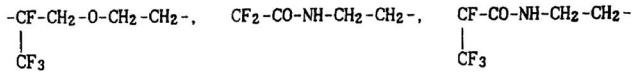
[상기 식중에서, A⁴는 1 내지 3개의 탄소원자를 포함하고; 1은 정수이고, 서로 같거나 다를 수 있는 R¹⁰ 및 R¹¹은 H, Cl 및 F로 부터 선택되고; -CF₂- 라디칼내의 불소원자는 H, Cl 퍼플루오로알콕시기 또는 퍼



플루오로알킬기로 대체될 수 있고; 상기의 화합물이 다른 들은 사슬을 따라 랜덤하게 배치된다].

단위를 포함할 때, 이들 단위

- Y 는 -CF₂-CH₂- , -CF-CH₂- , -CF₂-CH₂-O-CH₂-CH₂- ,



의 라디칼 성분으로 구성되는 군으로부터 선택된 가교 라디칼이다.

(2) (AORY)₂S

(II)

[상기 식중에서, AOR 및 Y는 일반식 (I)의 화합물에 대해 전술한 것과 동일한 의미를 가진다].

(3) (AORY)₂S₂

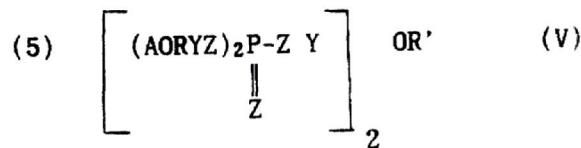
(III)

[상기 식중에서, AOR 및 Y는 일반식 (I)의 화합물에 대해 전술한 것과 동일한 의미를 가진다].

(4) (AORYZ)₃P=Z

(IV)

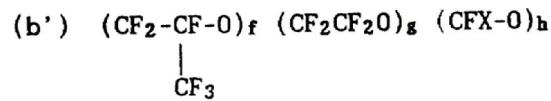
[상기 식중에서, Z는 O 또는 SO이고, AOR 및 Y는 일반식 (I)의 화합물에 대해 전술한 것과 동일한 의미를 갖는다].



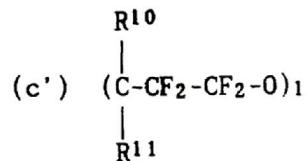
[상기 식중에서, Z는 O 또는 SO이고, AOR 및 Y는 일반식 (I)의 화합물에 대해 전술한 것과 동일한 의미를 가지며, R¹'는 하기의 (a')~(c') 성분으로 구성된 군으로부터 선택된, 500 내지 10,000 범위내의 평균 분자량을 갖는 퍼플루오로폴리에테르 사슬이다 :

(a') (C₂F₄O)_d (CF₂O)_e

[상기 식중에서, 일반식 C₂F₄O 및 CF₂O 단위들이 사슬을 따라 랜덤하게 배치되고 d 및 e는 정수이고, d/e의 비율은 0.5 내지 5의 범위내이다].



[상기의 (c)에서 전술한 것과 동일하다].



[상기의 (d)에서 전술한 것과 동일하다].

(B) 퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 99.5 내지 0중량%의 하나 이상의 퍼플루오로폴리에테르

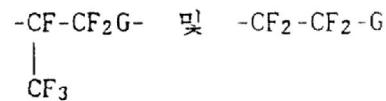
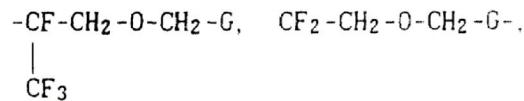
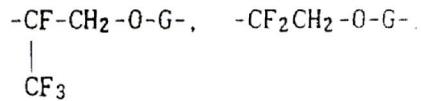
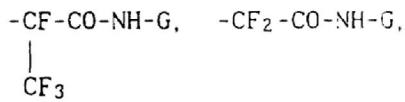
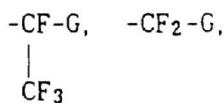
본 발명의 또 다른 목적은 극단의 압력 조건하의 윤활에서 하기 (A) 및 (B) 성분을 포함하는 오일 조성물의 용도에 있다.

(A) 하기의 성분으로 구성되는 군으로부터 선택된 0.5 내지 100중량%의 퍼플루오로폴리에테르 화합물.

(1) (AORW)₃P

(VI)

[상기 식중에서, AOR는 일반식 (I)의 화합물에 대해 전술한 것과 동일한 의미를 가지며 : W는



(상기 식중에서, G는 하나 이상의 불소원자로 치환될 수 있는 페닐렌 라디칼(일반적으로 파라-페닐렌 라디칼)이다) 성분으로 구성된 군으로부터 선택된 가교라디칼이다].

(2) (AORW)₃P=O (VII)

(상기 식중에서, AOR 및 W는 일반식 (VI)에서 전술한 것과 동일한 의미를 갖는다).

(B) 퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 99.5 내지 0중량%의 하나 이상의 퍼플루오로폴리에테르

하기의 모든 설명들은 일반식 (I), (II), (III), (IV) 및 (V)의 화합물로 구성된 신규의 윤활 조성물 및 일반식 (VI) 및 (VII)의 화합물을 포함하는 조성물의 신규의 용도에 관한 것이다.

전술한 것과 같이, 퍼플루오로폴리에테르 측쇄 R 및 R'의 평균 분자량은 500 내지 10,000의 범위, 바람직하기로는 600 내지 3,000의 범위내에 포함된다.

여러가지 퍼플루오로옥시알킬렌 단위 즉, $(\text{CF}_2\text{OF}_2\text{O})_d$ 및 $(\text{CF}_2\text{O})_c$ 에 대한 계수는 각각의 퍼플루오로폴리에테르 분자에 관한 것이고 따라서 정수와 동일한 값이다. 퍼플루오로폴리에테르 물질이 다른 분자량의 분자들의 혼합물일때, 그 혼합물에서 계수의 평균값은 일반적으로 정수와는 다른 값이 될 것이다.

일반식 AORY-SH(I)의 화합물은 선행기술(예를 들어, 미국 특허 제 3,810,874호 참조)로부터 공지되어 있고, 알코올 말단기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르 예를 들어, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (예를 들어, 미국 특허 제 3,766, 251호 및 제 3,864,318호에서 설명된 방법에 따라 수득될 수 있다)로부터 출발하여 파라-톨루엔 솔vens 산 에스테르가 제조될 수 있다. KHS와 반응시켜 원하는 화합물을 수득할 수 있다.

일반식 (AORY)₂S (II)의 화합물은 신규하다. 이것은 상기에서 기술된 것과 같이 수득한 파라-톨루엔 솔vens 산 에스테르를 K₂S와 반응시켜 수득할 수 있다.

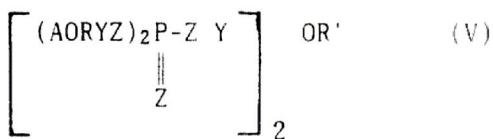
일반식 (AORY)₂S₂ (III)의 화합물은 신규하다. 이것은 일반식 (I)의 화합물로부터 출발하여 Br₂와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

일반식 (AORY)₃P=Z (IV)의 화합물은 공지되어 있다. Z가 0인 이 생성물은 예를 들어, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 같은 알코올 말단기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르로부터 출발하여 제조될 수 있다.

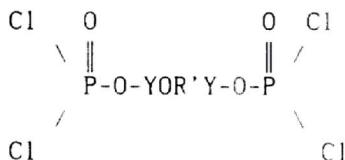
이 알코올 전구 물질을 피리딘같은 HCl 수용체의 존재하에, 3대 1의 몰 비율로 POCl₃와 반응시킨다. 물로 세척하고 1, 1, 2-트리클로로-1, 2, 2-트리플루오로-에탄으로 추출하여 원하는 생성물을 수득한다. Z가 S인 생성물을 유사 양식으로 수득한다.

일반식 (IV)의 화합물중에서 Z가 산소인 화합물이 바람직하다.

하기의 일반식의 화합물은 신규하다.



Z가 0인 이 생성물은 상응하는 디올(예를 들어, 미국 특허 제 3,810,874호에 따른 방법으로 제조)로부터 수득한 하기의 전구물질을 HCl 말단이 생길때까지 과량의 POCl_3 와 반응시키고, HCl 말단이 생길때까지 과량의 POCl_3 를 제거하고, 과량의 POCl_3 를 증류제거하여 제조할 수 있다.



이어서, 상기 전구물질을 염산 수용체의 존재하에 단일기능기의 퍼플루오로폴리에테르 알코올과 반응시킨다.

Z가 S인 화합물이 유사한 방법으로 제조될 수 있다.

일반식 (V)의 화합물중 Z가 산소인 화합물이 바람직하다.

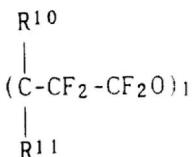
일반식 (VI) 및 (VII)의 화합물은 전술한 미국 특허 제 4,681,693에 기재된 방법으로 제조될 수 있다.

퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르의 용도는 많은 문현, 예를 들어 전술한 유럽 특허 출원 제 435,062A1에 기재된 바와 같이 윤활 기술분야에서 잘알려져 있다.

본 발명에 따른 기능기를 가진 퍼플루오로폴리에테르 유도체가 퍼플루오로알킬 말단기를 가지는 퍼플루오로폴리에테르의 첨가제로 사용될때, 0.5 내지 5중량%(양 성분의 혼합물 기준), 보다 바람직하기로는 1내지 2중량%의 범위내에서 바람직하게 사용된다. 그러나, 기능기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르 유도체는 단지 윤활 성분으로서 사용될 수 있거나, 퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르와 임의의 비율로 혼합될 수 있다.

본 발명에 따른 오일이 양 성분 유형을 모두 함유할때, 윤활 조성물은 그 성분들을 단순히 혼합함으로써 제조될 수 있다.

기능기를 갖는 화합물이 하기 유형의 퍼플루오로폴리에테르 또는 플루오로폴리에테르 사슬을 함유할때, R^{10} 및 R^{11} 은 불소 또는 수소원자가 바람직하다.



전술한 것과 같이, $-\text{CF}_2-$ 라디칼의 하나의 불소원자는 H, Cl, 퍼플루오로알콕시기 또는 퍼플루오로알킬기로 대체될 수 있고, 이 경우에 퍼플루오로알콕시기는 1 내지 4개의 탄소원자를 바람직하게 함유하고, 퍼플루오로알킬기도 동일 숫자의 탄소원자를 바람직하게 함유할 것이다.

퍼할로알킬말단기 A에서, 할로겐원자는 불소 또는 불소 및 염소원자이고, 후자의 경우에 불소원자 대 염소원자의 비율은 일반적으로 1 보다 크다. 염소원자 및 불소원자 양자를 포함하는 퍼할로알킬 말단기를 포함하는 퍼플루오로폴리에테르는 예를 들어, 유럽 특허 출원 제 340,740A3, 344,547A3 및 393,230A3에 기재된 양식에 따라 수행하여 수득될 수 있다.

본 발명에 따른 윤활 그리스는 일반적으로 10 내지 40중량%(바람직하기로는 25 내지 35%)의 공지의 농후제 및 90 내지 60중량%(바람직하기로는 75 내지 65%)이 본 발명에 따른 윤활 조성물을 함유한다. 특히 본원의 출원인에 의한 미국 특허 제 4,941,987호에 기재된 농후제가 사용될 수 있다.

상기의 특허는 본 발명의 상세한 설명에 참조로서 나타나 있다.

일반적으로, 본 발명에 따른 그리스의 농후제로서, 폴리테트라플루오로에틸렌, 규토, 점토, 흑연, 산화아연, 폴리우레아, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리아미드, 유기안료 및 비누가 사용된다.

폴리테트라플루오로에틸렌 및 규토의 사용이 바람직하다.

그리스를 제조하기 위해 공지의 방법, 예를 들어 상기에서 전술한 미국 특허에 기술된 방법이 사용될 수 있다.

본 발명은 또한 기하학적으로 대향하여 짹을 이루는 금속 부품이 운동하여 발생하는 극고압 특허 극단의 압력 범위내로 분류되는 조건하에서 윤활이 수행되게 하는 압력에서 장치를 윤활시키는 방법에 관한 것

이다.

첫번째 방법은, (A) 성분으로서 하기의 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 함유하는 전술한 오일 조성물을 윤활유로서 사용함을 포함한다.

(AORW)sP

(VII)

(AORW)sP=0

(VIII)

두번째 방법은 오일 성분으로서, 상기 전술한 조성물을 함유하는 그리스를 사용함을 포함한다.

본 발명에 따른 오일 및 그리스의 극단의 입력 조건하에서의 수행능력을 평가하기 위해 하기의 세가지 주요결정을 수행가능케 하는 IP 표준 239/79 절차가 이용된다 :

-4-구(4-balls) 극압 시험기내에서, 초기 접착의 결과로 접촉 표면 사이의 금속의 국소 용해가 발생하는 하중(kg으로 표시)인 초기 접착하중.

- 접촉하고 있는 표면 사이의 금속 용해가 상당한 표면적에서 발생해 4구의 상호 용착이 발생하는 하중(kg으로 표시)인 용착 하중.

- 초기 접착 하중 보다 낮은 하중으로 부터 출발하여 용착 하중까지의 하중의 함수로서의 마모의 전 도표의 경향을 나타내는 kg의 하중으로 나타낸 수인 평균 헤르츠 하중(the mean Hertz load).

상기의 세가지 하중 값보다 높은 값일수록 윤활유 또는 그리스 작용이 좋아진다.

윤활 표면의 마모 내성은 오일에 대해서는 ASTM 표준 4172/82B에 따라, 또한 그리스에 대해서는 ASTM 표준 2266에 따라 결정한다.

상기의 후자의 시험에 따라, 소형 탄소강철 (C15)(UNI) 플레이트를 먼저 n-헥산을 빨아들이고, 다음에 델리프렌^(R) 113(트리클로로트리플루오로에탄)을 빨아들인 패드를 사용해 세정하고 탈그리스 한다. 사용되는 플레이트의 용적은 50×3mm이다.

전술한 것처럼 표면에 미리 처리된 플레이트의 표면에 검토될 수있는 그람의 오일이 도포되어 있고, 이 오일은 패드로 양측면의 표면을 균일하게 도포하는 방법으로 전 표면에 균일하게 분포된다. 오일의 양은 각 측면당 0.8g이다.

플레이트를 미리 확정된 시간 동안 35°C, 100%의 상대습도의 안개실내에 걸어둔다. 안개실은 물탱크와 연결되고 수분으로 주위를 포화시킬 수 있는, 응축공기(압력=2.5atm)에 의해 작동되는 분무기로 구성되고, 온도 조절은 35°C로 맞춘다.

전술한 시험은 탈 무기울수를 사용하여 하기와 같이 조작하여 수행한다: 플레이트를 미리 정한 시험 지속 기간(16시간 : 24시간)동안 스위치-온 상태로 유지된 안개실내에 걸어두고 처리한다.

이어서, 평가를 수행한다.

시험 결과는 하기의 분류에 따라 표시한다.

- a) 녹이 생긴 자국이 관측되지 않는다 (0):
- b) 1mm 이하의 직경을 가진 극히 적은 부식 반점 (1):
- c) 30%의 표면이 2mm 이하의 직경을 가진 적은 반점으로 덮혀 있다(2):
- d) 60%의 표면이 3mm 이하의 직경을 가진 적은 반점으로 덮혀 있다(3):
- e) 몇몇 지점에서 밝은 표면이 관측되며 100%의 표면이 4~5mm의 직경을 가진 큰 반점으로 덮혀 있다(4):
- f) 하부 표면이 보이지 않고 100%의 표면이 큰 얼룩으로 덮혀 있다(5).

상기 평가시 모서리로 부터 0.5mm까지 위치한 지역에 나타나 녹 얼룩은 고려하지 않는다.

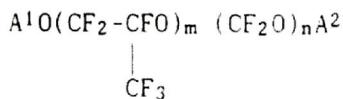
평가가 (0)일때, 결과를 최적으로 보고, 또한 평가(1) 및 (2)는 양호한 것으로 본다.

평가에서 두가지 숫자가 나타나는데, 첫번째 것은 플레이트의 한면에 관한 것이고, 두번째 것은 반대면에 관한 것이다.

[실시예 1]

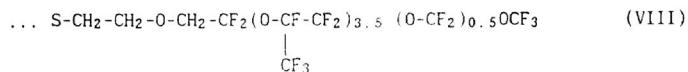
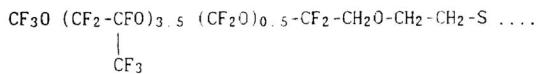
퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 99중량%의 퍼플루오로폴리에테르 및 본 발명에 따른 1중량%의 첨가제로 구성된 윤활유를 단순한 혼합으로 제조한다.

첫번째 성분은 하기의 일반식을 갖는 성분을 가진다.



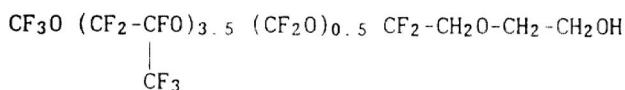
[상기 식중에서, A^1 및 A^2 는 1 내지 3개의 탄소원자를 함유하는 퍼플루오로알킬 라디칼이고, m/n 의 비율은 약 300이다. 이 유체의 점도는 20°C에서 250cSt이다].

두번째 성분은 하기의 보통의 일반식을 갖는다.



이 성분은 하기와 같이 제조한다 :

20g의 하기의 전구물질



을 3g의 피리딘 존재하에서, 에틸에테르에 용해된 6g의 파라-톨루엔-솔포닐 클로라이드와 0°C에서 반응시킨다. 2시간 반응시킨후, 용매를 건조 상태로 증발시키고, 잔류물을 물로 세척하고 토실 유도체를 1, 1, 2-트리클로로-1, 2, 2-트리플루오로에탄으로 추출한다. 용매를 증발시킨후, 50ml의 디메틸포름아미드 내에서 15g의 토실에테르를 2g의 KSH와 100°C에서 6시간 동안 반응시킨다. 반응 혼합물을 200ml의 물에 쏟아붓고, 매번 300ml의 1, 1, 2-트리클로로-1, 2, 2-트리플루오로에탄으로 두번 용액을 추출한다. 용매를 증발시키고, 11g의 잔류물을 수득하여 그중 10g을 2시간동안 50°C에서 3g의 Br₂와 반응시킨다. 반응 혼합물을 한시간 더 동일 온도에서 유지한다. 과량의 반응물을 증발시킨다 : 잔류물은 NMR 분석, IR 분석 및 황 함량에 대한 원소분석상으로 일반식 (VIII)의 화합물인 액체 생성물이다.

극단의 압력 조건하의 수행시험은 하기와 같은 결과를 나타낸다.

* 초기 접착 하중 : 316kg

* 용착 하중 : > 794kg

* 평균 헤르쯔 하중 : 107kg

794kg의 값은 장치 한계에 해당한다.

상기에서 전술한 퍼플루오로폴리에테르만으로 구성된 윤활유로 비교 시험을 행한다. 결과는 하기와 같다.

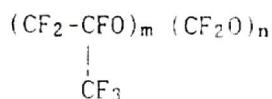
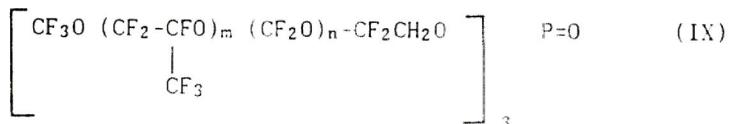
* 초기 접착 하중 : 224kg

* 용착 하중 : 398kg

* 평균 헤르쯔 하중 : 115kg

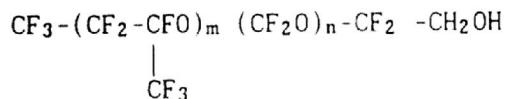
[실시예 2]

실시예 1의 퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 동일한 퍼플루오로폴리에테르 99중량% 및 하기의 일반식을 가지는 1중량%의 첨가제로 구성된 윤활유를 제조한다.



퍼플루오로폴리에테르 사슬의 평균 분자량은 7500이다.
 m/n 의 비율은 약 300이다.

상기의 첨가제는 하기의 전구물질을 피리딘의 화학양론적양의 존재하에 실온에서 1, 1, 2-트리클로로-1, 2, 2-트리플루오로에탄에 용해된 POCl_3 와 반응시켜 제조할 수 있다.



극단의 압력 조건하에서의 수행시험은 하기의 결과로 나타낸다.

* 초기 접착 하중 : 316kg

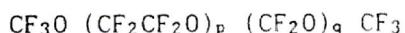
* 용착 하중 : 447kg

* 평균 헤르쯔 하중 : 126kg

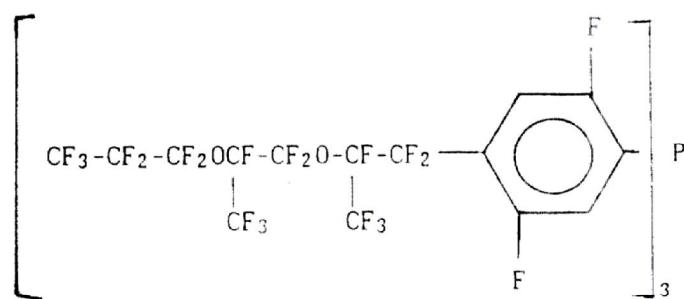
[실시예 3]

퍼플루오로알킬 말단기를 가진 99중량%의 퍼플루오로폴리에테르 및 1중량%의 첨가제로 구성된 윤활유를 제조한다.

첫번째 성분은 p/q의 비율이 약 0.65이고 20°C에서의 젤도가 250cSt인 하기의 일반식을 가진다.



두번째 성분은 하기의 일반식을 가진다.



이 화합물은 미국 특허 제 4,681,693호에 기재된 방법에 의해 제조된다.

극단의 압력 조건하에서의 수행시험은 하기의 결과를 나타낸다.

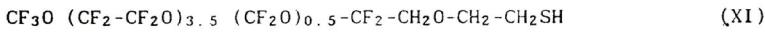
* 초기 접착 하중 : 562kg

* 용착 하중 : 631kg

* 평균 헤르쯔 하중 : 120kg

[실시예 4]

실시예 1의 퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 99중량%의 동일한 퍼플루오로폴리에테르 및 하기 일반식의 1중량%의 첨가제로 구성된 윤활유를 제조한다.



이 첨가제를 제조하기 위해서 실시예 1의 토실에테르를 KHS와 반응시킨다.

극단의 압력 조건하에서의 수행 시험은 하기의 결과를 나타낸다.

* 초기 접착 하중 : 282kg

* 용착 하중 : 631kg

* 평균 헤르쯔 하중 : 107kg

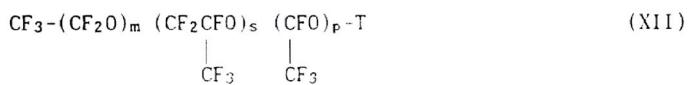
금속 표면의 내마모성 시험을 0.65mm의 평균마모 직경을 나타내었다. 퍼플루오로알킬 말단기만을 갖는 퍼플루오로폴리에테르로 수행한 동일한 시험은 0.84mm의 평균 마모 직경을 나타내었다.

[비교 실시예 5~6]

이 실시예에서는 전술한 유럽 특허 출원 제 435,062A1에 기재된 몇가지 내마모성 첨가제를 비교 목적으로 사용하였다.

퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르는 실시예 1과 동일한 화합물이다.

시험 제5에서, 첨가제는 하기의 일반식을 갖는, 상기의 특허출원의 실시예 7(3중량%)과 동일하다.



(XII)

이 화합물의 평균 분자량은 약 2,400이고 T는 $-\text{CF}_2-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CF}_3$ 및 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_3$ 의 기능기를 나타내고, s/p는 10, s/m은 20이고, p/m은 20이다.

시험 제6에서, 첨가제는 동일 특허출원의 실시예 1~5(3중량%)와 동일하다.

상기 첨가제는 시험 제5의 첨가제 [일반식 (XII)]와 동일한 퍼플루오로폴리에테르 구조를 가지고, T는 $-\text{CF}_2-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CF}_3$ 및 $-\text{CF}_2-\text{COOH}$ 기를 나타낸다.

이것의 평균 분자량은 2,600이다.

극단의 압력 조건하에서의 수행 시험은 하기의 결과를 나타낸다.

[표 1]

| 첨가제 | 첨가제 |
|-------------|------------|
| <u>5 번</u> | <u>6 번</u> |
| 초기 접착 하중 : | 220kg |
| 용착 하중 : | 398kg |
| 평균 헤르쯔 하중 : | 115kg |
| | 282kg |
| | 501kg |
| | 108kg |

[실시예 7]

미국 특허 제 4,941,987호의 방법에 따라, 농후제 분말이 출발물질로서 사용된 방법을 사용하여 하기 성분으로 구성된 윤활 그리스를 제조한다.

(1) 실시예 1에서와 동일한 구조를 가지나 20°C에서의 점도가 1280cSt인, 퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 68중량%의 퍼플루오로폴리에테르

(2) 실시예 3에서와 동일한 일반식 (X)의 2중량%의 첨가제

(3) 30중량%의 알고플론 L206(폴리테트라플루오로에틸렌).

그리스의 NLGI 등급은 20이다.

IP 표준 239/79에 따라 수행된 극단의 압력 조건하에서의 수행 시험은 하기의 결과를 나타낸다.

* 초기 접착 하중 : 282kg

* 용착 하중 : > 794kg

* 평균 헤르쯔 하중 : 104kg

일반식 (X)의 첨가제를 포함하지 않고 하기의 성분으로 구성된 유사 그리스로 비교 시험을 행한다.

- 상기에서 전술한 70중량%의 퍼플루오로폴리에테르

- 30중량%의 알고플론 L206

결과는 하기와 같다.

* 초기 접착 하중 : 224kg

* 용착 하중 : > 794kg

* 평균 헤르쯔 하중 : 102kg

[실시예 8]

실시예 7에서와 동일한 퍼플루오로알킬 말단기를 가진 68중량%의, 퍼플루오로폴리에테르, 실시예 7에서와 동일한 30중량%의 농후제 및 실시예 1에서의 2중량%의 첨가제(VIII)를 함유하는 그리스를 제조한다.

그리스의 NLGI 등급은 20이다.

극단의 압력 조건하에서의 수행 시험은 하기의 결과를 나타낸다.

* 초기 접착 하중 : 355kg

* 용착 하중 : > 794kg

* 평균 헤르쯔 하중 : 108kg

[실시예 9]

전술한 절차에 따라 수행된 부식 시험을 4개의 오일 시료에 대해 행한다. 이들중 세개(9A, 9B, 9C)는 본 발명에 따른 오일이고 네번째(9D)는 본 발명에 속하지 않는다.

4개의 시료 모두 퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 동일한 퍼플루오로폴리에테르 즉, 실시예 1에서 사용된 생성물, 오시몬트의 품블린 Y 25(Fomblin Y25 of Ausimont)를 포함한다.

시험 9A

시료 : 품블린 Y25 : 98%, 실시예 4의 첨가제 X : 2%

시험 지속 시간 : 16시간

부식도 : 1~2

시험 9B

시료 : 품블린 Y25 : 99%, 실시예 3의 첨가제 X : 1%

시험 지속 시간 : 16시간

부식도 : 1~2

시험 9C

시료 : 품블린 Y25 : 98%, 실시예 2의 첨가제 IX : 2%

시험 지속 시간 : 부식도

16시간 : 0~1

24시간 : 1~2

시험 9D

시료 : 품블린 Y25 : 100%(첨가제 제외)

시험 지속 시간 : 16시간

부식도 : 5~5

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기의 (A) 및 (B) 성분을 포함함을 특징으로 하는 윤활유 조성물.

(A) 하기의 (1)~(5)성분으로 구성된 군으로 부터 선택된 0.5 내지 100중량%의 퍼플루오로폴리에테르 화합물 :

(1) AORY-SH

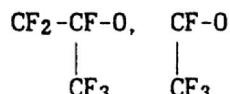
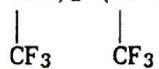
(I)

- 상기 식중에서, R은 500 내지 10,000의 범위내에 포함되는 수평균 분자량을 가진 퍼플루오로폴리에테르 또는 플루오로폴리에테르 사슬이고 ;

-A는 그의 할로겐원자가 불소 또는 불소 및 염소원자로 구성된 퍼할로알킬 말단기이고 ;

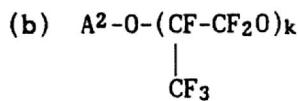
- AOR은 하기 일반식 (a)~(d)의 성분들을 나타낸다.

(a) A¹-O(CF₂-CF₀)_a (CF-0)_b (CF₂O)_c

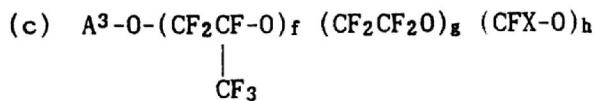


[상기 식중에서, A¹은 1내지 3개의 탄소원자를 함유하고; 일반식 및 CF₂O 단위들은 사슬을 따라 랜덤하게 배치되고; a, b 및 c는 정수(계수 b 및 c중 하나는 0일수 있다)이고, a/(b+c)의

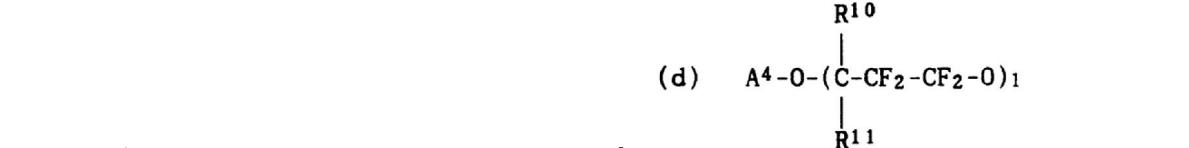
비율은 5 내지 40의 범위내에 포함된다] ;



[상기 식중에서, A^2 는 1 내지 3개의 탄소원자를 포함하고 k는 정수이다] ;



[상기 식중에서, A^3 는 1내지 3개의 탄소원자를 포함하고; 일반식은 사슬에 따라 랜덤하게 배치되고; f, g 및 h는 정수이고 $f/(g+h)$ 의 비율은 1 내지 10의 범위내에 포함되며, g/h 의 비율은 1 내지 10의 범위내에 포함된다] ;



[상기 식중에서, A^4 는 1내지 3개의 탄소원자를 포함하고; 1은 정수이고, 서로 같거나 다를 수 있는 R^{10} 및 R^{11} 은 H, C1 및 F로 부터 선택되고; $-CF_2-$ 라디칼중 하나의 불소원자가 H, C1 퍼플루오르알콕시기 또

는 퍼플루오로알킬기로 대체될 수 있고; 상기의 화합물이 단위들은 사슬을 배치된다].

그리고 다른 단위를 포함할 때, 이 단위들은 사슬을 따라 랜덤하게 선택된다.

- Y 는 $-CF_2-CH_2-$, $-CF-CH_2-$, $CF_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$,

$$\begin{array}{c} R^{10} \\ | \\ -C-CF_2-CF_2-O- \\ | \\ R^{11} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} -CF_2-CH_2-, \quad CF_2-CO-NH-CH_2-CH_2-, \quad CF-CO-NH-CH_2-CH_2- \\ | \\ CF_3 \end{array}$$

된 가교 라디칼이다.



[상기 식중에서, AOR 및 Y는 일반식(I)의 화합물에 대해 전술한 것과 동일한 의미를 가진다].



[상기 식중에서, AOR 및 Y는 일반식 (I)의 화합물에 대해 전술한 것과 동일한 의미를 가진다].



[상기 식중에서, Z는 O 또는 S이고, AOR 및 Y는 일반식(I)의 화합물에 대해 전술한 것과 동일한 의미를 갖는다].

[상기 식중에서, Z는 O 또는 S이고, AOR 및 Y는 일반식 (I)의 화합물에 대해 전술한 것과 동일한 의미를 가지고; R'는 하기의 (a')~(c') 성분으로 구성된 군으로 부터 선택된, 500 내지 10,000범위내에 포함된다].

함되는 수평균 분자량을 갖는 퍼플루오로폴리에테르 사슬이다 :

(a') $(C_2F_4O)_d (CF_2O)_e$

[상기 식중에서, 일반식 C_2F_4O 및 CF_2O 단위들은 사슬을 따라 랜덤하게 배치되고 d 및 e는 정수이고, d/e

(b') $(CF_2-CF-O)_f (CF_2CF_2O)_g (CFX-O)_h$
 \downarrow
 CF_3

의 비율이 0.3내지 5의 범위내에 포함된다]. [상기의
(c)와 동일하다].

(c') R^{10}
 \downarrow
 $(C-CF_2-CF_2-O)_1$
 \downarrow
 R^{11}

[상기의 (d)에서와 동일하다].

(B) 퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 99.5 내지 0 중량%의 하나 이상의 퍼플루오로폴리에테르.

청구항 2

제1항에 있어서, (A) 성분 0.5 내지 5중량% 및 (B) 성분 99.5 내지 95 중량%를 포함하는 윤활유 조성을.

청구항 3

10 내지 40중량%의 농후제 및 청구범위 제1항 또는 제2항에 따른 90 내지 60중량%의 오일 조성물을 포함함을 특징으로 하는 윤활 그리스.

청구항 4

하기 (A) 및 (B) 성분을 포함하고, 극단의 압력 조건하에서의 윤활에 사용됨을 특징으로 하는 오일 조성을.

(A) 하기 성분으로 구성되는 군으로부터 선택된 0.5 내지 100중량%의 퍼플루오로폴리에테르 화합물 :

(1) $(AORW)_3P$ (VI)

[상기 식중에서, AOR은 청구범위 제1항의 일반식(I)의 화합물에 대해 기재된 것과 동일한 의미를 가지

$-CF-G-, -CF_2-G,$
 \downarrow
 CF_3

$-CF-CO-NH-G, -CF_2-CO-NH-G,$
 \downarrow
 CF_3

$-CF-CH_2-O-G-, -CF_2CH_2-O-G-,$
 \downarrow
 CF_3

$-CF-CH_2-O-CH_2-G, CF_2-CH_2-O-CH_2-G-,$
 \downarrow
 CF_3

$-CF-CF_2G- \text{ 및 } -CF_2-CF_2-G$
 \downarrow
 CF_3

며, W는

(상기에서, G는 하나 이상의 불소원자로 치환될 수 있는 폐닐렌 라디칼이다)의 라디칼로 구성된 군으로

부터 선택된 가교 라디칼이다].

(AORW)₃P

(VII)

[상기 식중에서, AOR 및 W는 일반식(VI)의 화합물에 대해 전술한 것과 동일한 의미를 갖는다].

(B) 퍼플루오로알킬 말단기를 갖는 99.5 내지 0중량%의 하나 이상의 퍼플루오로폴리에테르

청구항 5

제4항에 있어서, 0.5 내지 5 중량 %의 (A)성분 및 99.5 내지 95 중량%의 (B)성분을 포함하고 극단의 압력 조건하에서의 윤활에 사용됨을 특징으로 하는 윤활유 조성물.

청구항 6

10 내지 40중량%의 농후제 및 청구범위 제4항 또는 제5항에 따른 90 내지 60중량%의 오일 조성물을 포함하고, 극단의 압력 조건하에서의 윤활에 사용됨을 특징으로 하는 그리스.

청구항 7

윤활유로서 청구범위 제4항 또는 제5항에 기재된 조성물을 사용함을 포함하는 극단의 압력하에서 작동하며 움직이는 금속 부품들을 가진 장치의 윤활방법.

청구항 8

윤활 그리스로서 청구범위 제6항에 기재된 조성물을 사용함을 포함하는 극단의 압력의 조건하에서 작동하며 움직이는 금속 부품을 가진 장치의 윤활 방법.

청구항 9

하기의 일반식을 가지는 퍼플루오로폴리에테르 또는 플루오로폴리에테르 화합물.

(3) (AORY)₂S₂

(III)

[상기 식중에서, AOR 및 Y는 청구범위 제1항에 기재된 것과 동일한 의미를 갖는다].