



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0102571  
(43) 공개일자 2013년09월17일

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C07F 9/09</i> (2006.01) <i>C10M 137/08</i> (2006.01)<br/>                 (21) 출원번호 10-2013-7008038<br/>                 (22) 출원일자(국제) 2011년08월24일<br/>                 심사청구일자 없음<br/>                 (85) 번역문제출일자 2013년03월29일<br/>                 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/048917<br/>                 (87) 국제공개번호 WO 2012/030594<br/>                 국제공개일자 2012년03월08일<br/>                 (30) 우선권주장<br/>                 61/378,425 2010년08월31일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>                 더루우브리졸코오포레이션<br/>                 미합중국오하이오주44092-2298위클리프레이크랜드<br/>                 드부라바아드29400<br/>                 (72) 발명자<br/>                 냅튼, 대니얼 제이.<br/>                 미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드<br/>                 부울러바드 29400<br/>                 바튼, 윌리엄 알.에스.<br/>                 영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88<br/>                 아세러드, 데이비드 제이.<br/>                 미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드<br/>                 부울러바드 29400<br/>                 (74) 대리인<br/>                 차윤근</p> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 윤활제 조성물에 사용하기 위한 인-함유 내마모 화합물의 제법

(57) 요약

(a) 인산염화제를 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올과 반응시키되, 1가 알코올 : 알킬렌 폴리올의 몰비가 약 0.2:0.8 내지 약 0.8:0.2이고, 형성된 산물 혼합물이 인의 산 작용기를 함유하도록 과량의 인산염화제가 사용되는 단계; 및 (b) 단계 (a)의 산물 혼합물을 아민과 반응시키는 단계를 포함하여, 인산의 하이드록시-치환된 디에스테르의 염을 제조하는 방법이 제공된다. 이 산물은 내마모제로서 유용하다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) 인산염화제를 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올과 반응시키되, 1가 알코올 : 알킬렌 폴리올의 몰비가 약 0.2:0.8 내지 약 0.8:0.2이고, 이로써 형성된 산물 혼합물이 인의 산 작용기를 함유하는 단계; 및

(b) 단계 (a)의 산물 혼합물을 적어도 하나의 알킬 1차 아민 또는 적어도 하나의 알킬 2차 아민을 함유하는 아민과 반응시키는 단계를 포함하여, 인산의 하이드록시-치환된 디에스테르의 염을 제조하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 인산염화제가 오산화인을 포함하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 1가 알코올이 탄소 원자가 약 4 내지 약 20개인 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1가 알코올이 2-에틸헥산올을 포함하는 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬렌 폴리올이 1,2-프로필렌 글리콜을 포함하는 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 1가 알코올:폴리알킬렌 폴리올의 몰비가 약 0.4:0.6 내지 약 0.7:0.3인 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 1가 알코올:폴리알킬렌 폴리올의 몰비가 약 0.45:0.55 내지 약 0.67:0.33인 방법.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 1가 알코올:폴리알킬렌 폴리올의 몰비가 약 0.45:0.55 내지 약 0.55:0.45인 방법.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 인산염화제가 오산화인을 포함하고 오산화인( $P_2O_5$ 로 계산 시) 1몰당 약 2 내지 약 3.5몰의 1가 알코올+알킬렌 폴리올의 총합량이 반응하는 방법.

### 청구항 10

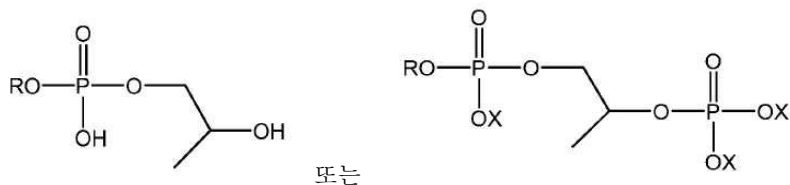
제9항에 있어서, 오산화인의 초기 충전량 1몰당 약 2.5 내지 약 3.5몰의 1가 알코올+알킬렌 폴리올의 총합량이 반응하고, 이로 인해 형성된 중간 산물이 이어서 오산화인의 2차 충전량과 반응하는 방법.

### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬렌 폴리올이 반응 혼합물에 도입되기 전에 1가 알코올의 적어도 일부가 인산염화제와 반응하는 방법.

### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (a)에 의해 제조된 산물 혼합물이 하기 화학식으로 표시되는 분자를 적어도 일부분 포함하는 방법:



(여기서, R은 1가 알코올에 의해 제공되는 알킬 기이고 각 X는 독립적으로 R, H 또는  $-C_3H_6OH$  기이며, 단 적어도 하나의 X는 H여야 한다).

### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (a)의 반응이 약  $40^{\circ}\text{C}$  내지 약  $110^{\circ}\text{C}$ 에서 수행되는 방법.

### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (a)에 의해 제조된 산물 혼합물이 알킬렌 옥사이드의 이량체화 또는 올리고머화에서 유래하는 이량체 모이어티 또는 올리고머 모이어티를 함유하는 종이 실질적으로 없는 것인 방법.

### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 아민이 탄소 원자가 약 6개 내지 약 18개인 적어도 하나의 알킬 1차 아민을 포함하는 방법.

### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 아민이 탄소 원자가 약 10 내지 약 22개인 적어도 하나의 2차 아민을 포함하는 방법.

### 청구항 17

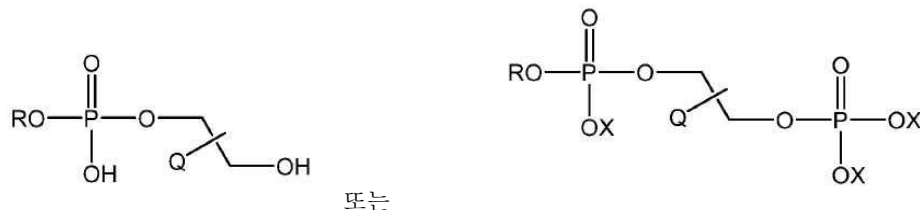
제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (a)에 의해 제조된 산물 혼합물이 아민뿐 아니라 염기성 금속-함유 화합물과 반응하는 방법.

### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 산물.

### 청구항 19

하기 화학식으로 표시되는 분자를 적어도 일부 포함하는 인 함유 조성물의 알킬 1차 아민 염 또는 알킬 2차 아민 염을 함유하는 조성물로서, 단 이 조성물에는 알킬렌 옥사이드의 이량체화 또는 올리고머화로부터 유래되는 이량체 모이어티 또는 올리고머 모이어티를 함유하는 종이 실질적으로 없는 조성물:



(여기서, R은 탄소 원자가 약 4 내지 약 20개인 알킬 기이고, 각 Q는 독립적으로 수소 또는 탄소 원자가 1 내지 6개인 알킬 기이며, 각 X는 독립적으로 R, H 또는  $-R'OH$  기이며, 이때 R'는 탄소 원자가 2 내지 6개인 알킬렌 기이고, 단 적어도 하나의 X는 H여야 한다).

### 청구항 20

제18항 또는 제19항에 기재된 산물과 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활제.

## 청구항 21

제20항에 기재된 윤활제를 공급하는 것을 포함하여, 기어, 차축 또는 변속기를 윤활처리하는 방법.

## 청구항 22

내마모제의 제조에 사용되는 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 방법의 용도.

## 청구항 23

윤활 조성물에 내마모성을 부여하는데 사용되는 제18항 또는 제19항에 기재된 산물의 용도.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 개시된 기술은 내마모제 및 이의 윤활 조성물, 및 내마모제를 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 내마모제를 함유하는 윤활 조성물을 이용하여 동력전달 장치 또는 그리스(grease) 어플리케이션을 윤활 처리하는 방법을 제공한다. 또한, 윤활 조성물은 산업적 윤활 어플리케이션 및 금속세공 어플리케이션에도 유용하다.

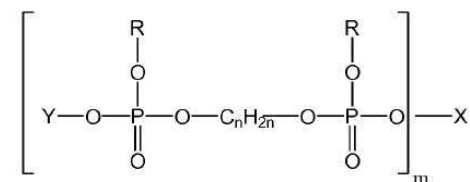
### 배경기술

[0002] 동력전달 장치(예, 기어 또는 변속기, 특히 차축 유체 및 수동변속기 유체(MTF)) 및 그리스 어플리케이션은 매우 도전적인 기술 문제와 내구성 및 청정성을 제공하면서 종종 혼란스러운 다수의 윤활 조건을 만족시키는 해결안을 제공한다.

[0003] 기어 오일과 같은 어플리케이션을 위한 신규한 내마모 화학물질의 개발은 적당한 윤활 조건을 충족시키면서 열-산화 안정성 및 청정성을 제공하며 불쾌하지 않은 냄새를 가진 화학물질을 제공하기 위한 염원에 의해 이루어졌다. 많은 현행 인 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제는 황을 함유한다. 증가하는 환경적 관심으로 인해, 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제에 존재하는 황은 적당하지 못한 것이 되고 있다. 또한, 다수의 함유 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제는 휘발성 황 종을 발생시켜, 역시 환경에 유해할 수 있고, 또는 점점더 엄격한 건강 및 안전 법률이 명시하는 것보다 높을 수 있는 배출물을 방출할 수 있는 냄새가 있는 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제를 함유하는 윤활 조성물을 초래한다.

[0004] 최근 이러한 문제 중 일부를 해결하기 위한 한가지 개발은 윤활 점도의 오일과 (i) 인산의 하이드록시-치환된 디에스테르, 또는 (ii) 인산의 인산화된 하이드록시-치환된 디에스테르 또는 트리에스테르 중 어느 하나의 무황 아민 염으로 이루어진 윤활 조성물을 보고하는 PCT 공개번호 WO 2008/094759(2008.8.7, Ramsey)에 개시되어 있다. 한 양태에서, 인산의 하이드록시-치환된 디에스테르의 염은 (i) 인산화제를 알코올과 반응시켜 일인산염 에스테르 및/또는 이인산염 에스테르를 형성시키고; 이 인산염 에스테르를 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 인산의 하이드록시-치환된 디에스테르를 형성시키며; 이 인산의 하이드록시-치환된 디에스테르를 아민 및/또는 금속으로 염으로 만드는 것을 포함하는 방법으로 제조할 수 있다.

[0005] 미국 특허 2,411,671(Smith et al., 1946.11.26)은 하기 화학식으로 표시되는 알킬 알킬렌 디포스페이트를 첨가하여 발포를 억제하는 방법 및 발포에 내성적인 광유 조성물을 개시한다:



[0006]

[0007] 여기서, R은 탄소 원자 1 내지 18개를 함유하는 알킬 기를 나타내고, Y는 1가 금속 및 알킬 기로 이루어진 클래스의 치환체이며, X는 금속 및 복소환 질소 염기와 디알킬아릴 아민으로 이루어진 클래스 유래의 유기 암모늄 기로 이루어진 클래스의 구성원을 나타내고, m은 X의 원자수에 대응하는 수이며, n은 2 내지 6이다. 한 예는 디메틸아닐린 트리-옥틸 에틸렌 디-포스페이트 소포제의 제법을 기술한다고 한다. 염의 양은 조성물의 중량을 기

준으로 0.01 내지 1.0% 사이일 수 있다.

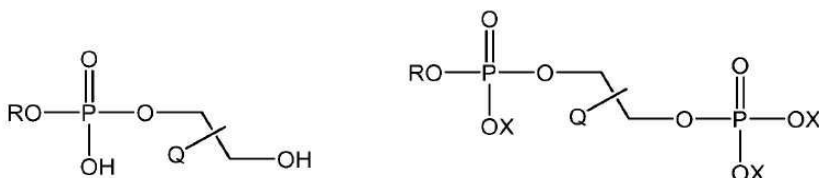
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 하지만, WO 2008/094759에 기술된 것과 같은 물질을 제조하는 방법을 개량하고자 하는 희망은 계속되고 있다. 특히, 프로필렌 옥사이드를 취급해야 하는 필요성이 없고 바람직하지 않은 프로필렌 옥사이드의 올리고머화를 최소화하고 더 짧은 반응 시간 동안 원하는 산물로의 더 높은 변환을 제공하는 방법을 필요로 한다.
- [0009] 따라서, 개시한 기술은 이하에 기술되는 방법을 사용하여 전술한 문제들 중 하나 이상을 해결한다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 개시 기술은 인산의 하이드록시-치환된 디에스테르 염을 제조하는 방법으로, (a) 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올과 인산염화제(phosphating agent)를 반응시키되, 1가 알코올 : 알킬렌 폴리올의 물비가 약 0.2:0.8 내지 약 0.8:0.2이고, 이로써 형성된 산물 혼합물이 인의 산 작용기를 함유하는(즉, 모든 P-OH 기가 에스테르화되는 것은 아니다) 단계; 및 (b) 단계 (a)의 산물 혼합물을 아민과 반응시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 한 양태로, 아민은 적어도 하나의 알킬 1차 아민 또는 적어도 하나의 알킬 2차 아민을 포함한다. 한 양태로, 인산염화제는 과량이 사용될 수 있다.
- [0011] 또한, 개시된 기술은 내마모제를 제조하는데 사용되는 상기 방법의 용도를 제공한다.
- [0012] 또한, 개시된 기술은 전술한 방법에 의해 제조된 산물, 및 이와 같이 제조된 산물과 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활제도 제공한다. 또한, 본 발명의 기술은 상기 윤활제를 공급하는 것을 포함하여, 기어, 차축 또는 변속기를 윤활처리하는 방법도 제공한다.
- [0013] 또한, 개시된 기술은 하기 화학식으로 표시되는 분자를 적어도 일부 포함하는 인-함유 조성물의 알킬 1차 아민 염 또는 알킬 2차 아민 염을 함유하는 조성물을 제공한다:



- [0014]
- [0015] 여기서, R은 탄소 원자 4 내지 20개의 알킬 기이고, 각 Q는 독립적으로 알킬 기이며, 각 X는 독립적으로 R 또는 H, 또는 R'가 탄소 원자 2 내지 6개의 알킬렌 기인 -R'OH 기이고, 단 적어도 하나의 X는 H여야 하고, 또한 상기 조성물에는 알킬렌 옥사이드의 이량체화 또는 올리고머화로부터 유래된 이량체 또는 올리고머 모이어티를 함유하는 것이 실질적으로 없어야 한다.
- [0016] 개시된 기술은 또한 윤활제 조성물에 내마모 성능을 부여하기 위해 사용되는 본원에 기술된 산물의 용도를 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 다양한 바람직한 특징 및 양태는 이하에 비제한적 예시로서 설명될 것이다.
- [0018] 개시 기술은 인산의 하이드록시-치환된 디에스테르의 염을 제조하는 방법으로, (a) 인산염화제를 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올과 반응시키되, 상기 1가 알코올 : 알킬렌 폴리올의 물 비가 약 0.2:0.8 내지 약 0.8:0.2이며, 과량의 인산염화제가 이용되어, 이로써 형성된 산물 혼합물이 인의 산 작용기를 함유하게 하는 단계; 및 (b) 단계 (a)의 산물 혼합물을 아민과 반응시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0019] 사용될 수 있는 인산염화제는 일반적으로 오산화인 또는 이의 반응성 등가물이다. 오산화인은 비록  $P_4O_{10}$ 와 같은 좀더 복잡한 분자로 적어도 일부가 구성되는 것으로 생각되지만 보통 실험식  $P_2O_5$ 로 지칭된다. 이러한 두 물질은 +5 산화 상태의 인을 보유한다. 사용될 수 있는 다른 인 물질로는 폴리인산 및 인 옥시트리할라이드, 예컨대 인 옥시트리클로라이드를 포함한다.

- [0020] 인산염화제는 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올과 반응한다. 1가 알코올은 일반적으로 탄소 원자가 1 내지 30개인 하이드로카르빌 기, 또는 일반적으로 탄소 원자가 4 내지 20개, 예컨대 6 내지 18개, 6 내지 12개, 6 내지 10개, 12 내지 18개 또는 14 내지 18개인 하이드로카르빌 기를 보유할 수 있다. 1가 알코올은 선형 또는 분지형일 수 있다; 마찬가지로 포화 또는 불포화될 수 있다.
- [0021] 본 명세서에 사용된 "하이드로카르빌 치환체" 또는 "하이드로카르빌 기"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미로 사용된다. 구체적으로, 분자의 나머지에 직접 부착해 있는 탄소 원자(알코올의 경우에, 알코올의 -OH 기에 직접 부착된 탄소 원자)를 갖고 주로 탄화수소 특성을 나타내는 기를 의미한다. 하이드로카르빌 기의 예로는 다음을 포함한다:
- [0022] 탄화수소 치환체, 즉 지방족(예, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예, 사이클로알킬, 사이클로알케닐) 치환체 및 방향족-, 지방족- 및 지환족-치환된 방향족 치환체, 뿐만 아니라 분자의 다른 부위를 통해 고리가 완성되는 환형 치환체(예컨대, 2개의 치환체가 함께 하나의 고리를 형성한다);
- [0023] 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 치환체의 주요 탄화수소 성질을 변경시키지 않는 비-탄화수소 기를 함유하는 치환체(예, 할로(특히, 클로로 및 플루오로), 하이드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소 및 설폭시);
- [0024] 헤테로 치환체, 즉 주로 탄화수소 특성이지만, 본 발명의 정황에서 탄소 원자로 구성되었을 고리 또는 사슬에 탄소 외에 다른 것을 함유하고 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환체를 포함하는 치환체. 헤테로 원자는 황, 산소 및 질소를 포함한다. 일반적으로, 2개 이하 또는 1개 이하의 비-탄화수소 치환체가 하이드로카르빌 기의 탄소 원자 10개마다 존재할 것이고; 대안적으로 하이드로카르빌 기에 비-탄화수소 치환체는 존재하지 않을 수 있다.
- [0025] 적당한 1가 알코올로는 옥틸 알코올, 예컨대 특히 2-에틸헥산올의 다양한 이성질체를 포함한다. 적당한 알코올의 다른 예는 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올, 헥사데칸올, 헵타데칸올, 옥타데칸올, 옥타데센올(올레일 알코올), 노나데칸올, 에이코실-알코올 및 이의 혼합물을 포함한다. 적당한 알코올의 예로는 예컨대 4-메틸-2-펜탄올, 2-에틸헥산올, 이소옥탄올 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0026] 시판 알코올의 예로는 Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900 및 Oxo Alcohol® 1100(Monsanto); Alphanol® 79(ICI); Nafol® 1620, Alfol® 610 및 Alfol® 810(Condea, 현 Sasol); Epal® 610 및 Epal®810 (Afton Corporation); Linevol® 79, Linevol® 911 및 Dobanol® 25L (Shell AG); Lial® 125(Condea Augusta, Milan); Dehydad® 및 Lorol® (Henkel KGaA(현 Cognis)뿐만 아니라 Linopol®7-11 및 Acropol® 91(Ugine Kuhlmann)을 포함한다.
- [0027] 인산염화제는 또한 알킬렌 폴리올과도 반응한다. 알킬렌 폴리올은 예컨대 탄소 원자 1 내지 16개, 1 내지 10개, 2 내지 6개, 또는 2 내지 4개를 함유할 수 있다. 주목할만한 한 양태에 따르면, 알킬렌 폴리올은 1,2-프로필렌 글리콜을 포함한다. 폴리올은 일반적으로 2개 이상의 알코올성 하이드록시 기를 함유하는 알코올, 예컨대 디올, 트리올 및 테트롤, 특히 디올이다. 알킬렌 디올은 2개의 알코올성 OH 기가 인접 탄소 원자 위에 있는 것, 예컨대 1,2-알킬렌 디올을 포함한다. 그 예로는, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,2-부틸렌 글리콜; 1,3-프로필렌 디올, 1,3-부틸렌 디올, 1,4-부틸렌 디올, 1,2-헥실렌 디올, 1,2-도데실렌 디올 및 1,2-옥타데실렌 디올을 포함한다. 트리올 및 테트롤은 필요하다면 디올과 함께, 가교가 일어날 수 있는 양을 제한하는 그러한 양 및 그러한 반응 조건(쉽게 측정할 수 있음) 하에 사용될 수 있다. 트리올은 글리세롤을 포함한다. 테트롤은 펜타에리트리톨을 포함한다.
- [0028] 1가 알코올과 알킬렌 폴리올의 상대적 양은 1가 알코올 : 알킬렌 폴리올의 몰비가 0.2:0.8 내지 0.8:0.2, 또는 다른 양태에 따르면 0.4:0.6 내지 0.7:0.3, 또는 0.45:0.55 내지 0.67:0.33 또는 0.4:0.6 내지 0.6:0.4, 또는 0.45:0.55 내지 0.55:0.45, 또는 0.48:0.55 내지 0.52:0.48, 또는 약 0.5:0.5, 즉 1:1이도록 선택한다. 당량 기준으로 나타내면, 1:1 몰비의 모노올:디올은 1:2 비의 -OH 기에 대응할 것이다. 따라서, 1가 알코올과 알킬렌 폴리올이 대략 동일한 몰량으로 사용될 때, 하이드록시 기는 1가 알코올보다는 폴리올이 더 많이 기여할 것이다.
- [0029] 1가 알코올과 알킬렌 폴리올은 형성된 산물 혼합물이 인의 산 작용기를 함유할 정도의 총량인 인산염화제(또는 인산화제라고도 알려져 있음)와 반응한다. 즉, 인산염화제는 에스테르 형태로 완전히 변환되는 것이 아니라 P-OH 산성 작용기의 적어도 일부를 보유할 것이며, 이는 필요하다면 등가량의 알코올 및 폴리올에 비하여 충분한

양의 인산염화제를 사용하여 달성할 수 있다. 특히, 특정 양태에 따르면, 인산염화제(오산화인을 함유할 수 있음)는 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올과, 인산염화제 유래의 인 1몰당 하이드록시 기 1 내지 3몰 또는 1 내지 2.5몰(또는 1.25 내지 2 또는 1.5 내지 2.5 또는 2.5 내지 3.5몰)의 비로 반응시킬 수 있다. 다른 양태에 따르면, 인산염화제는 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올과, 인산염화제의 인 원자당 1 내지 1.75몰의 1가 알코올+알킬렌 폴리올 총합량의 비로 반응시킬 수 있다. 인산염화제가 오산화인,  $P_2O_5$ 에서 인산염화제 1몰당 2개의 P 원자가 존재한다면, 이 비는  $P_2O_5$  1몰당 2 내지 3.5몰의 (알코올+폴리올)로 나타낼 수 있다. 다른 양태에 따르면, 2.5 내지 3몰 또는 3 내지 3.5몰의 알코올과 폴리올 총합량이 오산화인 1몰당 사용될 수 있다(이것은 오산화인이 대체 식인  $P_4O_{10}$ 보다는 식  $P_2O_5$ 인 것으로 가정한 것이다). P 원자당 알코올성 OH 기의 수는 또한 사용된 모노올과 디올(또는 그 이상의 알코올)의 상대적 양에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 1:1 몰비의 모노올과 디올이 존재한다면, 총 알코올 1몰당 1.5 OH 기가 존재할 것이고, P 원자당 알코올 1 내지 1.75몰의 전술한 범위는 P 원자당 1.5 내지 2.625 OH 기에 대응할 것이다.

[0030] 다소 과도하게 간략화된 하나의 개략적 표현에 따르면, 알코올(들)과 인산염화제의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



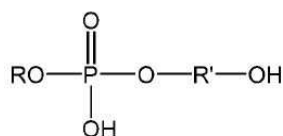
[0032] 여기서, ROH는 1가 알코올 또는 알킬렌 폴리올의 일부를 나타내고, 또는 2개의 R 기가 함께 알킬렌 폴리올의 알킬렌 부를 나타낼 수도 있다. 이하에서 알 수 있듯이, 잔류 인산성 작용기는 아민과 적어도 부분적으로 반응할 수 있다.

[0033] 인산염화제는 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올과 임의의 순서로 혼합 및 반응할 수 있다. 특정 양태에 따르면, 인산염화제의 총 충전량은 1가 알코올+알킬렌 폴리올의 총 충전량과 단일 혼합물에서 반응한다.

[0034] 인산염화제 자체는 또한 한꺼번에 반응 혼합물에 도입될 수 있고, 또는 여러 분할로 도입될 수도 있다. 따라서, 한 양태에 따르면, 반응 산물(또는 중간체)은 인산염화제의 일부를 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올과 반응시키고, 그 후 인산염화제의 2차 충전량을 첨가하여 제조한다.

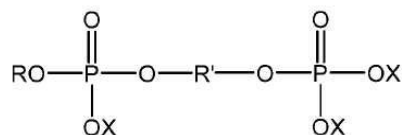
[0035] 인산염화제와 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올 유래의 반응 산물은 각 종의 혼합물일 것이고, 특히 상세한 조성은 어느 정도는 반응물의 첨가 순서에 따라 달라질 수 있다. 하지만, 반응 혼합물은 일반적으로 화기 화학식 I 또는 II로 표시되는 적어도 일부 분자를 함유할 것이다:

[0036] 화학식 I



[0037]

[0038] 화학식 II

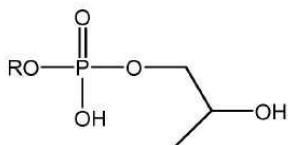


[0039]

[0040] 여기서, R은 알킬 기 또는 1가 알코올에 의해 제공되는 하이드로카르빌 기이고, R'는 알킬렌 디올에 의해 제공된 알킬렌 기이며, 각 X는 독립적으로 R 또는 H, 또는  $-R'OH$  기이고, 단 적어도 하나의 X는 H여야 한다. 알킬렌 디올이 1,2-프로필렌 글리콜인 경우에, 대응하는 구조는 다음과 같은 화학식으로 나타낼 수 있다:

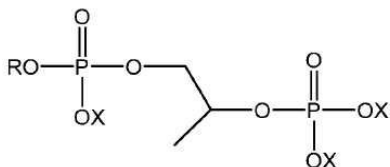


[0041] 화학식 Ia



[0042]

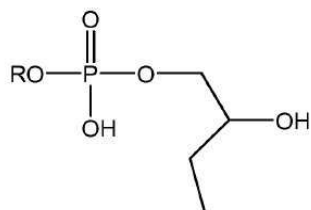
[0043] 화학식 IIa



[0044]

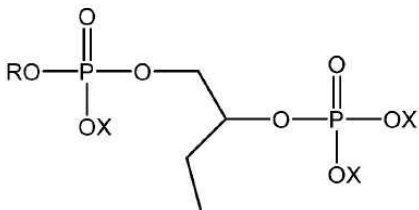
[0045] (프로필렌 글리콜 모이어티의 배향은 어느 것이든 상관없다; 메틸 기는 대안적으로 다른 탄소 원자에 존재할 수 있다). 이와 마찬가지로, 알킬렌 디올이 1,2-부틸렌 글리콜이라면, 대응하는 구조는 다음과 같이 나타낼 수 있다:

[0046] 화학식 Ib



[0047]

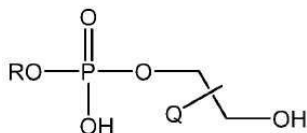
[0048] 화학식 IIb



[0049]

[0050] 여기서, 에틸 기는 앞서와 같이 대안적으로 다른 탄소 원자에 존재할 수 있다. 탄소 원자가 5개 이상인 디올이 사용되면, 산물은 물론 디올의 구조를 반영하는 상대적으로 더 긴 측쇄 하이드로카르빌 기를 보유할 것이다. 이것은 일반적으로 다음과 같이 표시될 수 있다(1,2-디올 구조로 가정 시):

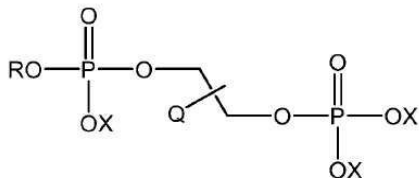
[0051] 화학식 Iq



[0052]



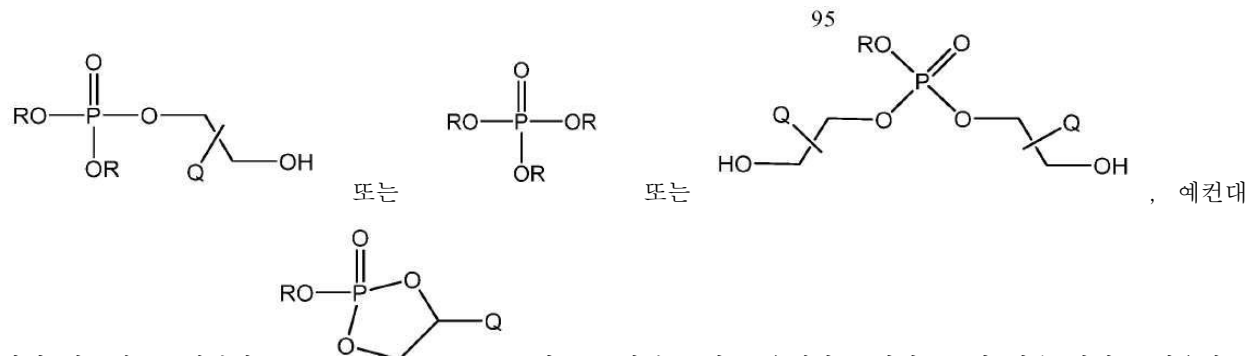
[0053] 화학식 IIq



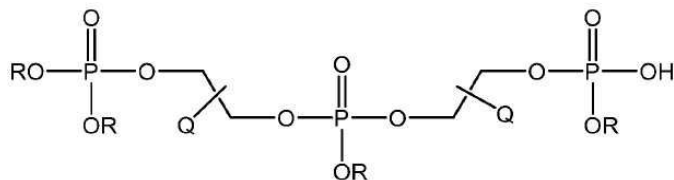
[0054]

[0055] 여기서, 각 Q는 독립적으로 탄소 원자 1 내지 6개, 1 내지 4개 또는 1 내지 2개인 하이드로카르빌 기 또는 알킬 기, 예컨대 메틸 또는 에틸이고, 표시된 탄소 원자 중 어느 하나에 부착될 수 있다. 대안적으로, Q는 수소일 수 있다. 잔류 P-OH 기가 있고 1가 알코올 유래의 R 기와 알킬렌 글리콜 유래의 다른 기가 모두 존재하는 분자가 적어도 일부 또는 대부분, 또는 실질적으로 전부 또는 전부일 것이다. "실질적으로 전부"는 중량 기준으로 적어도 90%, 또는 적어도 95%, 98%, 99% 또는 99.5%(중량 기준)이고 최고 100중량% 또는 99.9중량%인 것을 의미한다.

[0056] 다른 구조로 표시되는 산물, 예컨대 부분 에스테르화된 물질 또는 완전 에스테르화된 물질:



환형 에스테르, 예컨대 및 프로필렌 글리콜 유래의 고리에 1보다 많은 단위를 함유하는 다른 것, 뿐만 아니라 P-O-P 결합을 가진 물질(파이로포스페이트)이 다양한 양으로 존재할 수 있다. 또한, 더 높은 축합도를 가진 약간 더 긴 사슬 물질, 예컨대



이 존재할 수도 있다.

[0057] 하지만, 본원에 기술된 반응 산물은 알킬렌 옥사이드 이량체 또는 올리고머(에테르형) 또는 알킬렌 글리콜(또는 디올) 이량체 또는 올리고머(인의 산에 의해 개시된 것)를 함유하는 물질을 거의 또는 전혀 함유하지 않을 가능성이 있다. 이러한 이량체성 또는 올리고머성 물질은 본 기술의 알킬렌 디올 대신에 알킬렌 옥사이드가 이용될 때 형성될 것으로 보인다. 본 발명의 기술은 더 소량의 "알킬렌 옥사이드"(또는 "에테르형") 이량체 또는 올리고머를 특징으로 하고 이에 따라 이하에 제시된 바와 같이 아민 염으로 변환될 때 내마모 성능을 제공하는데 특히 유용한 물질을 제공한다. 특정 양태에 따르면, 반응 산물은 알킬렌 옥사이드의 이량체화 또는 올리고머화 유래의 이량체 또는 올리고머 모이어티를 함유하는 종이 실질적으로 없다. "실질적으로 없는"이란 이러한 이량체 모이어티 또는 올리고머 모이어티를 함유하는 종이 전체 인-함유 종의 5 중량% 미만, 1중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 0.01 내지 0.05 중량%일 수 있다는 것을 의미한다.

[0058] 인산염화제와 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올의 반응은 반응물들의 혼합물을 40 내지 110℃, 50 내지 100℃, 또는 60 내지 90℃에서 1 내지 10시간, 2 내지 8시간 또는 3 내지 5시간 동안 반응시켜 수행할 수 있다. 이 공정은 감압, 대기압 또는 대기압 초과 압력에서 수행할 수 있다. 반응의 임의의 물은 증류로 또는 불활성 기체로 피징하여 제거할 수 있다.

[0059] 인산염화제와 1가 알코올 및 알킬렌 폴리올의 반응으로부터 제조된 산물 또는 중간체는 추가로 아민과 반응하여 아민 염 또는 염들을 함유하는 것을 특징으로 할 수 있는 물질의 혼합물을 형성할 수 있다; 추가로 P-N 결합의 존재를 특징으로 하는 물질을 함유할 수도 있다. 산물은 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민 또는 이의 혼합물의 아민 염을 포함한다. 한 양태에 따르면, 1차 아민은 3차-지방족 1차 아민을 포함한다. 한 양태에 따르면, 아민은

방향족 아민이 아니고, 다른 양태에 따르면, 복소환 고리 내에 아민 질소를 함유하지 않는다. 한 양태에서, 아민은 알킬 아민, 예컨대 디알킬아민 또는 모노알킬아민이다. 적당한 디알킬아민(즉, 2차 아민)은 비스-2-에틸헥실아민이다. 적당한 모노알킬아민(즉, 1차 아민)은 2-에틸-헥실아민일 수 있다. 특정 양태에서, 아민은 적어도 하나의 알킬 1차 아민 또는 적어도 하나의 알킬 2차 아민을 포함한다. 한 양태에 따르면, 아민은 탄소 원자가 6 내지 18개인 적어도 하나의 알킬 1차 아민을 포함한다. 전술한 바와 같은 아민의 적당한 선택은 독성이 비교적 낮은 산물을 확실하게 제공할 수 있다.

[0060] 적당한 1차 아민의 예로는 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 2-에틸헥실아민, 비스-2-에틸헥실아민, 옥틸아민 및 도데실아민을 포함하고, 뿐만 아니라 n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, n-테트라데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민 및 올레일아민과 같은 지방 아민을 포함한다. 다른 유용한 지방 아민으로는 시중에서 입수할 수 있는 지방 아민, 예컨대 "Armeen®" 아민(악조 케미컬스(IL, 시카고 소재)에서 입수할 수 있는 산물), 예컨대 Armeen C, Armeen O, Armeen OL, Armeen T, Armeen HT, Armeen S 및 Armeen SD(여기서, 문자 표시는 지방 기, 예컨대 코코, 올레일, 탈로우 또는 스테아릴 기에 관한 것이다)를 포함한다.

[0061] 적당한 2차 아민의 예로는 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디아밀아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 비스-2-에틸헥실아민, 메틸에틸아민, 에틸부틸아민, N-메틸-1-아미노-사이클로헥산, Armeen® 2C 및 에틸아밀아민을 포함한다. 2차 아민은 환형 아민, 예컨대 피페리딘, 피페라진 및 모르폴린일 수 있다. 3차 아민의 예로는 트리-n-부틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-데실아민, 트리-라우릴아민, 트리-헥사데실아민 및 디메틸올레일아민(Armeen® DMOD)을 포함한다.

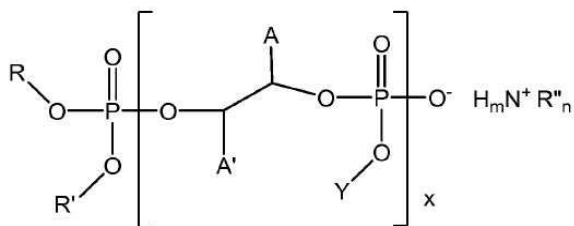
[0062] 한 양태에서, 아민은 혼합물 형태이다. 적당한 아민 혼합물의 예로는 (i) 3차 알킬 1차 기에 탄소 원자 11 내지 14개를 가진 아민(즉, 3차 알킬 기에 탄소 원자 11 내지 14개를 가진 1차 아민), (ii) 3차 알킬 1차 기에 탄소 원자 14 내지 18개를 가진 1차 아민(즉, 3차 알킬 기에 탄소 원자 14 내지 18개를 가진 아민), 또는 (iii) 3차 알킬 1차 기에 탄소 원자 18 내지 22개를 가진 아민(즉, 3차 알킬 기에 탄소 원자 18 내지 22개를 가진 1차 아민)을 포함한다. 3차 알킬 1차 아민의 다른 예로는 tert-부틸아민, tert-헥실아민, tert-옥틸아민(예, 1,1-디메틸헥실아민), tert-데실아민(예, 1,1-디메틸옥틸아민), tert-도데실아민, tert-테트라데실아민, tert-헥사데실아민, tert-옥타데실아민, tert-테트라코사닐아민 및 tert-옥타코사닐아민을 포함한다. 한 양태에서, 아민의 유용한 혼합물은 "Primene® 81R" 또는 "Primene® JMT"이다. Primene® 81R과 Primene® JMT(둘 다 롬 앤드 아스의 제품)는 각각 C11 내지 C14 3차 알킬 1차 아민의 혼합물과 C18 내지 C22 3차 알킬 1차 아민의 혼합물이다.

[0063] 특정 양태에서, 아민은 총 탄소 원자 10 내지 22개, 12 내지 20개, 14 내지 18개 또는 16개를 가진 적어도 하나의 2차 아민을 포함할 것이다. 특정 양태에서, 2차 아민은 각각 탄소 원자 5 내지 11개, 6 내지 10개 또는 7 내지 9개를 가진 2개의 알킬 기를 함유할 것이다. 한 예는 비스-2-에틸헥실아민이다.

[0064] 특정 양태에서, 개시된 기술의 혼합물을 제조하는데 사용되는 아민의 양은 이론적으로 전술한 인 산물의 산도를 전부 또는 실질적으로 전부, 예컨대 90 내지 100%, 92 내지 98% 또는 약 95%의 산도를 중화시키는데 필요한 양일 것이다. 한 양태에 따르면, 한 예로서, 인 산물의 산도 양은 브로모페놀 블루 지시제를 이용한 적정으로 측정할 수 있고, 사용되는 아민의 양은 존재하는 것으로 측정된 산도 양의 95%(당량 기준으로)일 수 있다. 산도의 양은 필요하다면 총 산가, TAN(ASTM D 663 또는 664 또는 974)로 나타낼 수 있다.

[0065] 특정 양태에 따르면, 아민 염은 하기 화학식 III으로 표시되는 다소 이상적인 구조로 표시되는 일부 분자를 포함하는 물질의 혼합물을 함유할 것이다:

[0066] 화학식 III



[0067]

[0068] 여기서, A 및 A'는 독립적으로 수소 또는 탄소 원자가 1 내지 30개인 하이드로카르빌 기이고; 각 R 및 R'' 기는 독립적으로 하이드로카르빌 기이며; 각 R'는 독립적으로 R, H 또는 하이드록시알킬 기이고; Y는 독립적으로 R'

또는  $RO(R'O)P(O)O-CH(A')CH(A)-($  예컨대  $RO(R'O)P(O)O-CH_2CH(CH_3)-$ )로 표시되는 기이며;  $x$ 는 0 내지 3이고, 단  $x$ 가 0일 때  $R'$ 는 하이드록시알킬 기이며;  $m$ 과  $n$ 은 둘 다 0이 아닌 양의 정수이며, 단  $(m+n)$ 의 합은 4이어야 한다.

[0069] 분명한 것은, 왼쪽에 있는 화학식 III의 음이온 부가 화학식 I, Ia, II 또는 IIa의 물질에서 유래된 음이온을 표시하고, 상기 화학식들과 관련된 상기 표시들과 설명은 각각 화학식 III의 음이온 부에도 적용될 수 있을 것이다. 이와 마찬가지로, 오른쪽에 있는 화학식 III의 양이온 부는 전술한 아민에서 유래된 양이온을 표시한다.

[0070] 한 예로서, 화학식 III의 물질을 포함하는 아민 염은 또한 하나 이상의 금속 이온의 일부를 함유할 수 있다. 즉, 혼합 아민 및 금속 염일 수 있다. 특정 양태에서, 음이온 부의 원자가 중 적어도 절반, 또는 적어도 75% 또는 적어도 90%는 아민 양이온에 의해 채워질 것이다. 한 양태에서, 염은 금속 이온을 함유하지 않는다. 금속 이온은 존재한다면 1가 또는 2가 금속에서 유래하거나 또는 이의 혼합물에서 유래할 수 있다. 한 양태에서, 금속 이온은 2가이다. 한 양태에서, 금속 이온의 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 바륨, 구리, 니켈, 주석 또는 아연을 포함한다. 한 양태에서, 금속 이온의 금속은 리튬, 나트륨, 칼슘, 마그네슘 또는 아연을 포함한다. 한 양태에서, 금속 이온의 금속은 아연이다.

[0071] 전술한 물질의 일부는 최종 포블레이션에서 상호작용할 수 있어, 최종 포블레이션의 성분들은 초기 첨가된 것과 달라질 수 있다는 것은 알려져 있다. 예를 들어, 금속 이온(예컨대, 청정제의 금속 이온)은 다른 분자, 예컨대 전술한 산물의 다른 산성 또는 음이온성 부위로 이동할 수 있다. 이에 따라 형성된 산물, 예컨대 본 발명의 조성물을 의도한 용도에 이용 시 형성된 산물은 쉽게 설명하기가 어려울 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 변형과 반응 산물은 모두 본 발명의 범위에 포함되며; 본 발명은 전술한 성분들의 혼합에 의해 제조된 조성물을 포함한다.

[0072] 전술한 아민 염 조성물은 일반적으로 윤활제 조성물에 사용될 것이다. 이의 양은 일반적으로 윤활제에 내마모 성능을 제공하기에 적합한 양일 것이다. 이러한 양은 일반적으로 0.3 내지 3중량%, 0.5 내지 1중량%, 또는 1 초과 내지 1.9중량%, 1.1 내지 1.8중량%, 1.2 내지 1.8중량%, 또는 1.3 내지 1.7중량%, 또는 심지어 특정 양태에 따르면 1.44 내지 1.62중량%일 수 있다.

[0073] 윤활제 조성물의 성분들 중 하나는 윤활 점도의 오일이다. 이 오일로는 윤활 점도의 천연 오일 및 합성 오일, 수소화분해, 수소화 또는 수소화피니싱 유래의 오일, 및 미정제 오일, 정제 오일 및 재정제 오일, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0074] 천연 오일로는 동물 오일, 식물 오일, 광유 및 이의 혼합물을 포함한다. 합성 오일로는 탄화수소 오일, 규소계 오일 및 인-함유 산의 액체 에스테르를 포함한다. 합성 오일은 피셔-트롭쉬 기액 합성 절차에 의해 생산될 수 있을 뿐만 아니라 다른 기액 오일일 수 있다. 한 양태에서, 본 발명의 조성물은 기액 오일에 사용될 때 유용하다. 다른 피셔-트롭쉬 탄화수소 또는 왁스는 수소화이성질체화될 수 있다. 한 양태에서, 기유는 폴리알파올레핀, 예컨대 PAO-2, PAO-4, PAO-5, PAO-6, PAO-7 또는 PAO-8을 포함한다. 한 양태에서, 폴리알파올레핀은 도데센으로부터 제조되고 다른 양태에서는 데센으로부터 제조된다. 한 양태에서, 윤활 점도의 오일은 아디페이트와 같은 에스테르를 포함한다.

[0075] 윤활 점도의 오일은 또한 미국석유회(API) 기유 호환성 가이드라인에 명시된 바와 같이 정의될 수 있다. 한 양태에서, 윤활 점도의 오일은 API 그룹 I, II, III, IV, V, VI 기유 또는 이의 혼합물을 포함하고, 다른 양태에서는 API 그룹 II, III, IV 기유 또는 이의 혼합물을 포함한다. 다른 양태에서, 윤활 점도의 오일은 그룹 III 또는 IV 기유이고, 다른 양태에서는 그룹 IV 기유이다.

[0076] 존재하는 윤활 점도의 오일의 양은 일반적으로 본 발명에 따른 화합물과 다른 열거된 성분들, 예컨대 마찰조정제, 통상적인 인 내마모제 및/또는 극압제, 유기-황화물 및 다른 성능 첨가제의 총합량을 약 100wt%에서 뺀 후 남는 잔여량이다. 한 양태에서, 윤활 조성물은 농축물 및/또는 완제품형 윤활제 형태이다. 인 함유 첨가제 및 다른 임의의 성능 첨가제가 농축물 형태라면(전적으로 또는 부분적으로 최종 윤활제를 형성하기 위해 추가 오일과 배합될 수 있는 형태), 윤활 조성물의 성분 대 윤활 점도의 오일 및/또는 희석 오일의 비는 1:99 내지 약 99:1 (중량 기준)의 범위 또는 80:20 내지 10:90 (중량 기준)의 범위를 포함한다.

[0077] 윤활제 포블레이션은 점도 조정제(때로 윤활 점도 성분의 오일의 일부로서 계산됨)를 함유할 수 있다. 점도 조정제(VM) 및 분산제 점도 조정제(DVM)는 잘 알려져 있다. VM 및 DVM의 예로는 폴리메타크릴레이트, 폴리알크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌-말레산 에스테르 공중합체 및 유사 중합체 물질, 예컨대 단독중합체, 공중합체 및 그래프트 공중합체를 포함할 수 있다. DVM은 질소-함유 메타크릴레이트 중합체, 예컨대 메틸 메타크릴레이트와

디메틸아미노프로필 아민 유래의 질소 함유 메타크릴레이트 중합체를 포함할 수 있다.

- [0078] 시판 VM, DVM 및 이의 화학물질 종류의 예로는 다음을 포함할 수 있다: 폴리이소부틸렌(예, Indopol™, BP Amoco 또는 Parapol™, ExxonMobil); 올레핀 공중합체(예, Lubrizol™ 7060, 7065 및 7067 (Lubrizol) 및 Lucant™ HC-2000L 및 HC-600 (Mitsui)); 수소화된 스티렌-디엔 공중합체(예, Shellvis™ 40 및 50 (Shell) 및 LZ® 7308 및 7318 (Lubrizol)); 분산제 공중합체인 스티렌/말레산염 공중합체(예, LZ® 3702 및 3715 (Lubrizol)); 폴리메타크릴레이트(이 중 일부는 분산제 성질이 있다)(예, Viscoplex™ 계열 (RohMax), Hitec™ 점도 조정제(Afton) 및 LZ® 7702, LZ® 7727, LZ® 7725, LZ® 7720C 및 LZ® 7723 (Lubrizol)); 올레핀-그래프트-폴리메타크릴레이트 중합체(예, Vicoplex™ 2-500 및 2-600 (RohMax)); 및 수소화된 폴리이소프렌 성형 중합체(예, Shellvis™ 200 및 260(Shell)). 사용될 수 있는 점도 조정제는 미국 특허 5,157,088, 5,256,752 및 5,395,539에 기술되어 있다. 다른 점도 조정제는 PCT 공개 WO 2010/014655에 개시된 바와 같은 α 올레핀-말레산 무수물 에스테르 공중합체를 포함한다. VM 및/또는 DVM은 최고 20 중량%의 농도, 또는 심지어 최고 60% 또는 70%(중량 기준)의 농도로 기능성 유체에 사용될 수 있다. 또한, 1 내지 12중량% 또는 3 내지 10중량%의 농도가 사용될 수 있다.
- [0079] 윤활제 포블레이션은 전술한 인의 염 조성물 외에 하나 이상의 통상적인 인 내마모제 및/또는 극압제를 함유할 수 있다. 대안적으로, 윤활제 포블레이션은 이러한 통상적인 제제가 존재하지 않을 수 있다. 통상적인 인 내마모제 및/또는 극압제는 윤활 조성물의 0wt 내지 10wt%, 0wt% 내지 8wt%, 0wt% 내지 6wt%, 0.05wt% 내지 2.5wt%, 1wt% 내지 2wt% 및 0.05wt% 내지 4wt%의 양으로 존재할 수 있다. 적당한 제제로는 미국 특허 3,197,405 (예컨대, 이의 실시예 1 내지 25를 참조한다)에 기술된 것을 포함한다.
- [0080] 통상적인 인 내마모제 및/또는 극압제는 비-이온성 인 화합물, 앞서 개시한 것 외에 다른 인 화합물의 아민 염 (예컨대, 모노알킬 인산 에스테르와 디알킬 인산 에스테르의 혼합물의 아민 염), 앞서 개시한 것 외에 다른 인 화합물의 암모늄 염, 금속 디알킬디티오포스페이트, 금속 디알킬포스페이트 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 통상적인 인 내마모제 또는 극압제는 비-이온성 인 화합물, 금속 디알킬디티오포스페이트, 금속 디알킬포스페이트 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.
- [0081] 한 양태에서, 통상적인 인 내마모제 및/또는 극압제는 금속 디알킬디티오포스페이트를 포함한다. 디알킬디티오포스페이트의 알킬 기는 선형 또는 분지형일 수 있고 탄소의 총 수가 금속 디알킬디티오포스페이트를 오일 용해성으로 만들기엔 충분하다면 탄소 원자 2 내지 20개를 함유할 수 있다. 금속 디알킬디티오포스페이트의 금속은 일반적으로 1가 또는 2가 금속을 포함한다. 적당한 금속의 예로는 나트륨, 칼륨, 구리, 칼슘, 마그네슘, 바륨 또는 아연을 포함한다. 한 양태에서, 인-함유 산, 염 또는 에스테르는 아연 디알킬디티오포스페이트이다. 적당한 아연 디알킬포스페이트(종종 ZDDP, ZDP 또는 ZDTP라고도 지칭됨)의 예로는 아연 디(2-메틸프로필) 디티오포스페이트, 아연 디-(아밀) 디티오포스페이트, 아연 디-(1,3-디메틸부틸) 디티오포스페이트, 아연 디-(헵틸) 디티오포스페이트, 아연 디-(옥틸)디티오포스페이트, 아연 디-(2-에틸헥실) 디티오포스페이트, 아연 디-(노닐) 디티오포스페이트, 아연 디-(데실) 디티오포스페이트, 아연 디-(도데실) 디티오포스페이트, 아연 디-(도데실페닐) 디티오포스페이트, 아연 디-(헵틸페닐) 디티오포스페이트, 및 메틸프로필 알코올과 아밀 알코올, 2-에틸헥실 알코올과 이소프로필 알코올, 또는 4-메틸-2-펜틸 알코올과 이소프로필 알코올 같은 혼합 알코올로부터 제조된 ZDDP; 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0082] 한 양태에서, 통상적인 인 내마모제 및/또는 극압제는 금속 하이드로카르빌포스페이트 또는 디하이드로카르빌포스페이트를 포함한다. 금속 디알킬포스페이트의 하이드로카르빌 기는 직쇄 또는 분지형 알킬 기, 환형 알킬 기, 직쇄 또는 분지형 알케닐 기, 아릴 기, 또는 아릴알킬 기를 포함한다. 한 양태에서, 금속 디알킬포스페이트의 하이드로카르빌 기는 오일 용해성 알킬 기이다. 알킬 기는 일반적으로 약 1 내지 약 40개, 약 4 내지 약 40개, 약 4 내지 약 20개 또는 약 6 내지 약 16개의 탄소 원자를 함유한다. 적당한 하이드로카르빌 기 또는 알킬 기의 예는 WO 2008/094759, 문단 0069 내지 0076에 열거되어 있다.
- [0083] 한 양태에서, 금속 하이드로카르빌포스페이트 또는 디하이드로카르빌포스페이트는 모노-알킬 포스페이트의 금속 염을 포함하고, 다른 양태에서는 디-알킬 포스페이트의 금속 염을 포함한다. 한 양태에서, 금속 하이드로카르빌포스페이트 또는 디하이드로카르빌포스페이트의 금속은 1가 금속이고 다른 양태에서 금속은 2가 금속이며, 다른 양태에서 금속은 3가 금속이다. 금속 하이드로카르빌포스페이트 또는 디하이드로카르빌포스페이트의 금속은 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 아연, 주석, 망간, 은 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 금속은 아연이다.
- [0084] 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 유기-황화물을 포함한다. 한 양태에서, 유기-황화물은 폴리설파이드, 티아



디아졸 화합물 또는 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다. 다른 양태에서, 유기-황화물은 윤활 조성물의 0wt% 내지 10wt%, 0.01wt% 내지 10wt%, 0.1wt% 내지 8wt%, 0.25wt% 내지 6wt%, 2wt% 내지 5wt% 또는 3wt% 내지 5wt%의 범위로 존재한다.

[0085] 티아디아졸의 예로는 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸 또는 이의 올리고머, 하이드로카르빌-치환된 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸, 하이드로카르빌티오-치환된 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸 또는 이의 올리고머를 포함한다. 하이드로카르빌-치환된 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸의 올리고머는 일반적으로 티아디아졸 단위 2개 이상의 올리고머를 형성하기 위해 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸 단위 사이에 황-황 결합을 형성시켜 만든다. 티아디아졸 화합물의 추가 예는 WO 2008/094759, 문단 0088 내지 0090에서 찾을 수 있다.

[0086] 유기황화물은 대안적으로 폴리설파이드일 수 있다. 한 양태에서, 폴리설파이드 분자의 적어도 약 50wt%는 트리설파이드 또는 테트라설파이드의 혼합물이다. 다른 양태에서, 폴리설파이드 분자의 적어도 약 55wt% 또는 적어도 약 60wt%는 트리설파이드 또는 테트라설파이드의 혼합물이다. 폴리설파이드는 오일, 지방산 또는 에스테르, 올레핀 또는 폴리올레핀 유래의 가황 유기 폴리설파이드를 포함한다.

[0087] 가황될 수 있는 오일로는 천연 또는 합성 오일, 예컨대 광유, 라드유, 지방족 알코올과 지방산 또는 지방족 카르복시산 유래의 카르복실레이트 에스테르(예, 미리스틸 올레이트 및 올레일 올레이트), 및 합성 불포화 에스테르 또는 글리세라이드를 포함한다.

[0088] 지방산은 탄소 원자 8 내지 30개 또는 12 내지 24개를 함유하는 것을 포함한다. 지방산의 예로는 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 톨유를 포함한다. 혼합 불포화 지방산 에스테르로부터 제조된 가황 지방산 에스테르는 예컨대 동물 지방과 식물 오일, 예컨대 톨유, 면실유, 대두유, 평지씨유 및 어유로부터 수득된다.

[0089] 폴리설파이드는 또한 일반적으로 이중 결합을 하나 이상 가진 광범한 알켄에서 유래되는 올레핀으로부터 유래될 수 있다. 한 양태에서, 올레핀은 탄소 원자 3 내지 30개를 함유한다. 다른 양태에서, 올레핀은 탄소 원자 3 내지 16개 또는 3 내지 9개를 함유한다. 한 양태에서, 가황 올레핀은 프로필렌, 이소부틸렌, 펜텐 또는 이의 혼합물에서 유래되는 올레핀을 포함한다. 한 양태에서, 폴리설파이드는 공지의 기술에 의한 전술한 올레핀의 중합으로부터 유래된 폴리올레핀을 포함한다. 한 양태에서, 폴리설파이드는 디부틸 테트라설파이드, 올레산의 가황 메틸 에스테르, 가황 알킬페놀, 가황 디펜텐, 가황 디사이클로펜타디엔, 가황 테르펜 및 가황 디엘스-엘더 첨가생성물; 인황화된 탄화수소를 포함한다.

[0090] 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 마찰조정제를 함유한다. 다른 양태에서, 마찰조정제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 7wt%, 0.1wt% 내지 6wt%, 0.25wt% 내지 5wt% 또는 0.5wt% 내지 5wt%의 양으로 존재한다.

[0091] 마찰조정제는 지방 아민, 봉산화된 글리세롤 에스테르, 지방산 아마이드, 비-봉산화된 지방 에폭사이드, 봉산화된 지방 에폭사이드, 알콕시화된 지방 아민, 봉산화된 알콕시화된 지방 아민, 지방산의 금속 염, 지방 이미다졸린, 알킬 살리실레이트의 금속 염(청정제라고도 불릴 수 있음), 설포네이트의 금속 염(청정제라고도 불릴 수 있음), 카르복시산 또는 폴리알킬렌-폴리아민의 축합 산물 또는 하이드록시알킬 화합물의 아마이드를 포함한다. 한 양태에서, 마찰 조정제는 글리세롤의 지방산 에스테르를 포함한다. 지방산은 탄소 원자 6 내지 24개 또는 8 내지 18개를 함유할 수 있다. 한 양태에서, 마찰 조정제는 테트라에틸렌펜타민과 이소스테아르산의 산물을 포함할 수 있다. 가능한 마찰조정제의 더 상세한 목록은 WO 2008/094759, 문단 0100 내지 0113에서 찾을 수 있다.

[0092] 본 발명의 조성물은 경우에 따라 추가로 적어도 하나의 다른 성능 첨가제를 포함한다. 다른 성능 첨가제로는 금속 불활성화제, 청정제, 분산제, 봉산화된 분산제, 산화방지제, 부식 억제제, 소포제, 항유화제, 유동점강화제, 쉘팽창제, 및 이의 혼합물을 포함한다. 일부 양태에서, 본 발명의 인 화합물은 특히 인 화합물이 고농도, 예컨대 0.5% 이상 또는 1.0% 이상, 예컨대 1.1 내지 3 중량%로 존재할 때 발포 형성을 증가시키는 경향이 있을 수 있다는 점에서 소포제가 유용할 수 있다. 다른 양태에서, 다른 성능 첨가제 화합물의 총합량은 윤활 조성물의 0wt% 내지 25wt%, 약 0.1wt% 내지 15wt% 또는 0.5wt% 내지 10wt%로 존재한다. 하나 이상의 다른 성능 첨가제가 존재할 수 있지만, 다른 성능 첨가제는 서로 다른 양으로 존재하는 것이 일반적이다.

[0093] 산화방지제는 몰리브덴 화합물, 예컨대 몰리브덴 디티오카바메이트, 가황 올레핀, 힌더드 페놀, 아민 화합물, 예컨대 알킬화된 디페닐아민(일반적으로, 디노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민 또는 디옥틸 디페닐아민)을 포함한다.

[0094] 청정제는 중성 또는 과염기화된 청정제, 페네이트, 가황 페네이트, 설포네이트, 카르복시산, 인의 산, 모노- 및/또는 디-티오인산, 살리제닌, 알킬살리실레이트 및 살리사레이트 중 하나 이상과 알칼리 금속 또는 알칼리 토

금속 또는 전이 금속의 뉴턴식 또는 비뉴턴식 염기성 염을 포함한다.

- [0095] 분산제로는 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드, 뿐만 아니라 마니히 축합 산물 뿐만 아니라 이의 후처리된 변형물을 포함한다. 후처리된 분산제는 우레아, 티오우레아, 디머캡토티아디아졸, 이황화탄소, 알데하이드, 케톤, 카르복시산, 탄화수소-치환된 석신산 무수물, 니트릴, 에폭사이드, 붕소 화합물 및 인 화합물과의 반응에 의한 것을 포함한다. 한 양태에서, 분산제는 분산화된 폴리이소부틸렌 석신이미드를 포함한다. 일반적으로, 폴리이소부틸렌의 수평균분자량은 약 450 내지 5000, 또는 550 내지 2500 범위이다. 다른 양태에서, 분산제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 10wt%, 0.01wt% 내지 10wt% 또는 0.1wt% 내지 5wt%의 양으로 존재한다.
- [0096] 부식억제제는 옥틸아민 옥타노에이트, 도데세닐 석신산 또는 무수물의 축합 산물, 올레산과 같은 지방산과 폴리아민의 축합 산물 또는 전술한 티아디아졸 화합물을 포함한다. 금속 불활성화제로는 벤조트리아졸(일반적으로 톨릴트리아졸)의 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤즈이미다졸 또는 2-알킬디티오벤조티아졸을 포함한다.
- [0097] 소포제로는 에틸아크릴레이트와 2-에틸헥실아크릴레이트 및 경우에 따라 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함한다. 항유화제로는 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 (에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 중합체를 포함한다. 유동점 강하제로는 말레산 무수물-스티렌의 에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드를 포함한다. 쉘 팽창제로는 Exxon Necton-37™(FN 1380) 및 Exxon Mineral Seal Oil(FN 3200)을 포함한다.
- [0098] 한 양태에서, 본원에 기술된 윤활 조성물은 그리스일 수 있고, 이러한 조성물은 일반적으로 그리스 점증제를 추가로 함유할 것이다. 그리스 점증제로는 (i) 무기 분말, 예컨대 점토, 유기-점토, 벤토나이트, 발연 실리카, 방해석, 카본블랙, 안료, 구리 프탈로시아닌 또는 이의 혼합물, (ii) 카르복시산 및/또는 에스테르(예컨대, 모노-또는 폴리-카르복시산 및/또는 이의 에스테르), (iii) 폴리우레아 또는 디우레아 또는 (iv) 이의 혼합물에서 유래된 물질을 포함한다. 구체적인 그리스 점증제의 상세한 설명은 WO 2008/094759, 문단 0135 내지 0145에서 찾아볼 수 있다. 그리스 조성물은 또한 금속 불활성화제, 산화방지제, 내마모제, 방청제, 점도 조정제, 극압제(전술한 바와 같음) 중 하나 이상을 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 함유할 수 있다.
- [0099] 한 양태에서, 본 발명은 본원에 개시된 윤활 조성물을 동력전달 장치에 공급하는 것을 포함하여 동력전달 장치(예, 기어, 차축 또는 변속기)를 윤활 처리하는 방법을 제공한다. 동력전달 장치는 기어, 기어박스, 차축 기어, 트랙션 드라이브 변속기, 자동변속기 또는 수동변속기 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 한 양태에서, 동력전달 장치는 수동 변속기 또는 기어, 기어박스 또는 차축 기어이다. 자동변속기는 연속가변 변속기(CVT), 무단가변 변속기(IVT), 토로이드 변속기, 연속 슬리핑 토크 컨버터드 클러치(CSTCC), 단계식 자동 변속기 또는 이중클러치 변속기(DCT)일 수 있다.
- [0100] 한 양태에서, 본 발명은 내마모 성능, 극압 성능, 허용 침전물 조절, 허용 산화안정성 및 악취 감소 중 적어도 하나를 부여하기 위해 기어 및 변속기에 사용되는 본원에 개시된 윤활 조성물의 용도를 제공한다.
- [0101] 기술된 각 화학적 성분의 양은 시판 물질에 통상적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석 오일을 배제한 양으로, 즉 다른 표시가 없는 활성 화학물질을 기준으로 한다. 하지만, 다른 표시가 없는 한, 여기에 언급된 각 화학물질 또는 조성물은 보통 시판 등급에 존재하는 것으로 이해되는 이성질체, 부산물, 유도체 및 이러한 다른 물질을 함유할 수 있는 시판 등급의 물질인 것으로 해석되어야 한다.
- [0102] 실시예
- [0103] 제조예 1. 2-에틸헥산올(100g)과 1,2-프로판디올(58.5g)을 반응 플라스크에서 혼합하고 교반 하에 완만한 질소 스트림 하에서 60℃까지 가열한다. 교반하면서 여러 증분의 오산화인(74g)을 첨가한다. 오산화인의 첨가가 끝나면, 반응 혼합물을 90℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨 뒤, 48℃로 냉각한다. 반응 혼합물의 약 1/2을 이후 반응을 위해 취하고; 이 양에 비스-2-에틸헥실아민(110g)을 1시간 동안에 걸쳐 적가한다. 최종 혼합물은 75℃로 가열하고, 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 반응 산물은 추가 정제 없이 사용한다.
- [0104] 제조예 2. 2-에틸헥산올(200g)과 1,2-프로판디올(117g)을 반응 플라스크에서 혼합하고 교반 하에 완만한 질소 스트림 하에서 60℃까지 가열한다. 교반하면서 여러 증분의 오산화인(146g)을 첨가한다. 오산화인의 첨가가 끝나면, 반응 혼합물을 90℃로 가열하고 이 온도에서 5.5시간 동안 유지시킨다. 이 반응 혼합물을 80℃로 냉각하고, 다시 오산화인(44g)을 교반 하에 여러 증분으로 첨가한다. 오산화인의 첨가가 끝나면, 반응 혼합물을 80℃에서 3시간 동안 유지시킨 뒤, 48℃로 냉각한다. 반응 혼합물의 약 2/3를 이후 반응을 위해 취하고; 이 양에 비스-2-에틸헥실아민(314g)을 교반 하에 50분 동안에 걸쳐 적가한다. 최종 혼합물은 75℃로 가열하고, 이 온도에

서 3시간 동안 유지시킨다. 반응 산물은 추가 정제 없이 사용한다.

[0105] 참조 제조예 3(프로필렌 옥사이드 사용). C8 알코올을 교반 하에 완만한 질소 스트림 하에 60℃로 가열한다. 교반 하에 오산화인을 여러 증분으로 첨가한다. 오산화인의 첨가가 끝난 후, 반응 혼합물을 90℃로 가열하고, 이 온도에서 6시간 동안 유지시킨다. 이 반응 혼합물을 50℃로 냉각하고, 프로필렌 옥사이드를 1.5시간 동안에 걸쳐 첨가한다. 이 반응 혼합물을 70℃로 승온시키고 이 온도에서 2시간 동안 유지시킨다. 반응 혼합물을 그 다음 70℃에서 1시간 동안 진공 스트리핑한다. 반응 혼합물을 50℃로 냉각하고, 추가 오산화인을 여러 증분으로 1.5시간 동안에 걸쳐 첨가한다. 이 반응 혼합물을 80℃ 가열하고 3시간 동안 교반하고 여과한다. 여액을 완만한 질소 스트림 하에 45℃로 가열한다. 비스-2-에틸헥실아민을 2시간 동안에 걸쳐 적가한다. 이 반응 혼합물을 75℃로 가온하고 이 온도에서 2.5시간 동안 유지시킨다. 반응 산물은 추가 정제 없이 사용한다.

[0106] 제조예 4. 1,2-부탄디올 90.12g과 2-에틸헥산을 130g을 반응 플라스크에서 혼합하고 교반하면서 완만한 질소 스트림 하에 60℃로 가열한다. 오산화인 94.6g을 교반 하에 여러 증분으로 첨가한다. 오산화인의 첨가가 끝난 후, 반응 혼합물을 90℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨 후, 48℃로 냉각한다. 이 반응 혼합물에 비스-2-에틸헥실아민 290g을 교반하면서 50분 동안에 걸쳐 적가한다. 이 혼합물을 75℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 반응 산물은 추가 정제 없이 사용한다.

[0107] 제조예 5. 1,2-부탄디올 90.12g과 2-에틸헥산을 130g을 반응 플라스크에서 혼합하고 교반하면서 완만한 질소 스트림 하에 60℃로 가열한다. 오산화인 94.6g을 교반 하에 여러 증분으로 첨가한다. 오산화인의 첨가가 끝난 후, 반응 혼합물을 90℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 이 반응 혼합물을 80℃로 냉각하고 오산화인 32g을 교반하면서 여러 증분으로 첨가한다. 오산화인의 첨가가 끝난 후, 반응 혼합물을 80℃에서 3시간 동안 유지시킨 후 48℃로 냉각한다. 이 반응 혼합물에 비스-2-에틸헥실아민 399g을 교반하면서 50분 동안에 걸쳐 적가한다. 이 혼합물을 75℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 반응 산물은 추가 정제 없이 사용한다.

[0108] 제조예 6. 프로필렌 글리콜(즉, 1,2-프로판디올) 152g과 2-에틸헥산을 130g을 반응 플라스크에서 혼합하고 교반하면서 완만한 질소 스트림 하에 60℃로 가열한다. 오산화인 141.9g을 교반하면서 여러 증분으로 첨가한다. 오산화인의 첨가가 끝난 후, 반응 혼합물을 90℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨 다음 48℃로 냉각한다. 이 반응 혼합물에 비스-2-에틸헥실아민 402.2g을 교반 하에 50분 동안에 걸쳐 적가한다. 혼합물을 75℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 반응 산물은 추가 정제 없이 사용한다.

[0109] 제조예 7. 1,2-헥사데칸디올 258g과 2-에틸헥산을 130g을 반응 플라스크에서 혼합하고 교반하면서 완만한 질소 스트림 하에 60℃로 가열한다. 오산화인 95g을 교반하면서 여러 증분으로 첨가한다. 오산화인의 첨가가 끝난 후, 반응 혼합물을 90℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨 다음 48℃로 냉각한다. 이 반응 혼합물에 비스-2-에틸헥실아민 278g을 교반 하에 50분 동안에 걸쳐 적가한다. 혼합물을 75℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 반응 산물은 추가 정제 없이 사용한다.

[0110] 제조예 8

[0111] (a) 2-에틸헥산을(1199.4g)과 1,2-프로판디올(즉, 프로필렌 글리콜, 700g)을 기계식 교반기, 질소 유입구, 열전대 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에서 혼합한다. 알코올들을 교반하면서 완만한 질소 스트림 하에 60℃로 가열한다. 오산화인(872.7g)을 약 2.5시간 동안에 걸쳐 교반하면서 11회의 증분으로 첨가한다. 오산화인의 첨가가 끝나면, 반응 혼합물을 90℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨 뒤, 실온으로 냉각한다. 산물은 무색 투명한 액체이다.

[0112] (b) 단계 (a)의 물질 2744.1g을 60℃로 가열하고 오산화인 288.3g을 1시간 동안 3 분획으로 첨가하고 이 혼합물을 80℃에서 3시간 동안 유지시킨다.

[0113] (c) 단계 (b)의 물질 476g을 기계식 교반기, 질소 유입구, 수냉각식 응축기 및 열전대가 장착된 1L 둥근 바닥 플라스크에 넣는다. 2-에틸헥실아민 248.4g을 1.5시간 동안에 걸쳐 적가하고, 결과적으로 산출되는 발열 반응은 용기를 냉수로 냉각하여 조절한다. 그 후, 반응 혼합물은 75℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 최종 산물은 담황색 점착성 액체이다.

[0114] 제조예 9

[0115] (a) 2-에틸헥산올의 양이 154.9g이고 1,2-프로판디올의 양이 182g이며 반응 혼합물에 121.6g 4-메틸-2-펜탄올이 초기에 존재하는 것을 제외하고는 제조예 8을 실질적으로 반복한다. 사용된 오산화인의 양은 225.6g이다.



- [0116] (b) 단계 (a)의 물질 644g을 60℃로 가열하고 오산화인 56.6g을 1시간 동안에 걸쳐 3분획으로 첨가하고, 이 혼합물을 80℃에서 3시간 동안 유지시킨다.
- [0117] (c) 단계 (b)의 물질 604.7g을 기계식 교반기, 질소 유입구, 수냉각식 응축기 및 열전대가 장착된 1L 둥근바닥 플라스크에 넣는다. 2-에틸헥실아민 309.7g을 1.5시간 동안에 걸쳐 적가하고, 결과적으로 산출되는 발열 반응은 용기를 냉수로 냉각시켜 조절한다. 그 후, 반응 혼합물은 75℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 최종 산물은 담황색 점착성 액체이다.
- [0118] 제조예 10
- [0119] (a) 프로필렌 글리콜의 양이 182g이고, 인 무수물의 양이 225.3g이며, 2-에틸헥산을 대신에 2-메틸-2-펜탄올 244.5g이 사용되는 것을 제외하고는 제조예 8을 실질적으로 반복한다.
- [0120] (b) 단계 (a)의 물질 611.1g을 60℃로 가열하고 오산화인 70.2g을 1시간 동안 3분획으로 첨가하고, 이 혼합물을 80℃의 온도에서 3시간 동안 유지시킨다.
- [0121] (c) 단계 (b)의 물질 618g을 기계식 교반기, 질소 유입구, 수냉각식 응축기 및 열전대가 장착된 1L 둥근바닥 플라스크에 넣는다. 2-에틸헥실아민 379g을 1.5시간 동안에 걸쳐 적가하고, 결과적으로 산출되는 발열 반응은 용기를 냉수로 냉각하여 조절한다. 그 후, 반응 혼합물은 75℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 최종 산물은 담황색 점착성 액체이다.
- [0122] 제조예 11
- [0123] 단계 (a)에서 2-에틸헥산올의 양이 276g이고 프로필렌 글리콜의 양이 80.7g이며 오산화인의 양이 150g인 것을 제외하고는 제조예 8을 실질적으로 반복한다. 그 결과 수득되는 혼합물로부터 482.7g을 취하고 오산화인 47.8g을 2차 첨가하여 반응시킨다(단계 (b)). 2차 첨가 후 반응물(499g)을 2-에틸헥실아민 47.8g과 반응시킨다(단계 (c)).
- [0124] 제조예 12
- [0125] 단계 (a)에서 2-에틸헥산올의 양이 137.6g이고 프로필렌 글리콜의 양이 80.3g이며, 오산화인의 양이 150g이고, 또한 107.8g의 2-메틸-2-펜탄올이 존재한다는 것을 제외하고는 제조예 8을 실질적으로 반복한다. 2차 첨가로, 오산화인 47.8g을 첨가한다. 이 산물을 2-에틸헥실아민 440.1g과 반응시킨다.
- [0126] 제조예 13
- [0127] 단계 (a)에서 프로필렌 글리콜의 양이 80.3g이고 오산화인의 양이 150g이며, 2-에틸헥산을 대신에 2-메틸-2-펜탄올 216.1g이 사용된다는 것을 제외하고는 제조예 8을 실질적으로 반복한다. 최종 혼합물로부터 417.6g을 취하여, 2차 첨가분인 오산화인 48g과 반응시킨다(단계 (b)). 2차 첨가의 반응물(440.1g)을 2-에틸헥실아민 261.5g과 반응시킨다(단계 (c)).
- [0128] 제조예 14
- [0129] 단계 (a)에서 프로필렌 글리콜의 양이 32.17g이고, 오산화인의 양이 100g이며 2-에틸헥산올의 양이 220.07g인 것을 제외하고는 제조예 8을 실질적으로 반복한다. 2차 첨가로, 오산화인 22.01g을 첨가한다. 이 산물을 반응 혼합물의 TAN 95%를 중화시키는 것으로 계산된 양의 2-에틸헥실아민과 반응시킨다.
- [0130] 제조예 15
- [0131] 단계 (a)에서 2-에틸헥산올의 양이 110.04g이고, 프로필렌 글리콜의 양이 32.17g이며, 오산화인의 양이 100g이고, 또한 86.33g의 2-메틸-2-펜탄올이 존재한다는 것을 제외하고는 제조예 12를 실질적으로 반복한다. 2차 첨가로, 오산화인 22.01g을 첨가한다. 산물을 반응 혼합물의 TAN 95%를 중화시키는 것으로 계산된 양의 2-에틸헥실아민과 반응시킨다.
- [0132] 제조예 16
- [0133] 단계 (a)에서 프로필렌 글리콜의 양이 32.17g이고, 오산화인의 양이 100g이며, 2-에틸헥산을 대신 172.65g의 2-메틸-2-펜탄올이 존재한다는 것을 제외하고는 제조예 8을 실질적으로 반복한다. 2차 첨가로, 오산화인 22.01g을 첨가한다. 이 산물을 반응 혼합물의 TAN 95%를 중화시키는 것으로 계산된 양의 2-에틸헥실아민과 반응시킨다.
- [0134] 제조예 17

- [0135] "원팻" 절차로, 제조예 8과 유사한 장치에서, 프로필렌 글리콜 45.6g과 2-에틸헥산을 77.8g을 혼합하고, 오산화 인 75g을 2시간 동안에 걸쳐 첨가한다. 이 혼합물을 90℃로 가열하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 방치한 뒤, 48℃로 가열한다. 여기에 71.9g의 2-에틸헥실아민을 적가하고, 이 혼합물을 75℃로 가온하고 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다.
- [0136] 제조예 1과 제조예 2의 물질을 각각 제시된 양으로 다음과 같은 추가 성분을 함유하는 검사 포물레이션에 제공한다:
- [0137] 윤활 점도의 폴리알파올레핀 오일(총합이 100%가 되게 하는 잔여량)
- [0138] 작용기화된 메타크릴 공중합체 점도 조정제, 20.4%(21% 희석 오일 포함)
- [0139] 폴리이소부틸렌 점도 조정제, 11.4%
- [0140] 가황 올레핀 내마모제(들), 4%
- [0141] 석신산 에스테르 부식 억제제, 2.5%(49% 오일 포함)
- [0142] 불산화된 석신이미드 분산제 1.25%(33% 오일 포함)
- [0143] 장쇄 1차 아민 0.5%
- [0144] 시판 소포제(들) 0.1 내지 0.15%
- [0145] 추가 희석 오일 약 1%

**표 1**

첨가제 %	실시에 1	실시에 2	실시에 3(참고예)
제조예 1	1.62		
제조예 2		1.44	
시판 <sup>a</sup>			1.5
검사 결과 <sup>b</sup>			
D130	1B	1B	1B
D4172(mm)	0.37	0.43	0.53
D665_A	통과/통과	통과/통과	통과/통과
D665_B	통과/통과	통과/통과	통과/통과
D6121	통과	통과	통과

- [0147] a: 폴리프로필렌 옥사이드를 사용하여 제조한, 참고 제조예 3과 유사한 시판 물질.
- [0148] b: ASTM D130: 연료유, 윤활유 및 다른 석유 산물의 부식성을 측정하는 검사
- [0149] ASTM D4172: 4구 마모 검사기를 사용하여 슬라이딩 접촉 시에 유체 윤활유의 내마모성을 평가하는 검사
- [0150] ASTM D665 A: 물이 오일과 혼합되는 경우, 철 부품의 녹 방지에 도움을 주는 오일의 능력을 평가하는 검사
- [0151] ASTM D665 B: 해수가 오일과 혼합되는 경우, 철 부품의 녹 방지에 도움을 주는 오일의 능력을 평가하는 검사
- [0152] ASTM D6121: 윤활처리되지 않은 기어 배취 VIL500/P4T813의 절차를 사용하여 고속/저 토크 및 저속/고 토크 조건 하에 차축에서 하중 운반 마모를 평가하기 위한 L-37(윤활처리되지 않음)로서 산업계에 공지된 하이포이드 마모 검사.
- [0153] 결과는 본 기술의 물질이 프로필렌 옥사이드를 사용하여 제조한 시판 물질에 비해, 상기 스크린 검사 및 D4172 검사에서 측정되는 바와 같이 동등하거나 더 우수한 마모 성능과 부식 검사에서의 동등한 성능을 제공한다는 것을 보여준다. 또한, 상기에 제시된 바와 같이, 본 기술의 물질을 제조하는 방법은 시판 물질의 방법에 비해 반응 순환 시간과 합성 복잡성 면에서 훨씬 개량된 것이다.
- [0154] 위에 인용된 각 문헌들은 본 발명에 참고 인용된 것이다. 모든 문헌의 언급은 이러한 문헌이 임의의 사법권에서 당업자의 일반적 지식을 구성하거나 종래 기술로서의 자격을 인정하는 것은 아니다. 실시예 또는 달리 분명하게 표시한 경우를 제외하고는 본 명세서에서 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 구체화한 모든

수치적 양은 "약"이란 단어가 수식하고 있는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본원에 제시된 상한 및 하한의 양, 범위 및 비의 한계는 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 마찬가지로, 본 발명의 각 구성 요소의 범위 및 양은 다른 임의의 구성요소의 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다. 본원에 사용된, "본질적으로 이루어진"이란 표현은 고려 중인 조성물의 기본 특성 및 신규 특성에 중대한 영향을 미치지 않는 물질의 첨가를 허용한다.