



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0169651
(43) 공개일자 2024년12월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 139/00 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10N 30/12 (2006.01) C10N 40/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10M 139/00 (2013.01)
C10M 2219/106 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7035141
- (22) 출원일자(국제) 2023년03월22일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년10월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2023/015874
- (87) 국제공개번호 WO 2023/196116
국제공개일자 2023년10월12일
- (30) 우선권주장
63/327,974 2022년04월06일 미국(US)

- (71) 출원인
더루브리졸코오퍼레이션
미합중국오하이오주44092위클리프레이크랜드블리
바드29400
- (72) 발명자
샴스자드, 마리암
미국 44092-2298 오하이오 위클리프 레이크랜드
블러바드 29400
아브라함, 윌리엄 디.
미국 44077 오하이오 콩코드 타운십 노브힐 레인
10600
- (74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹

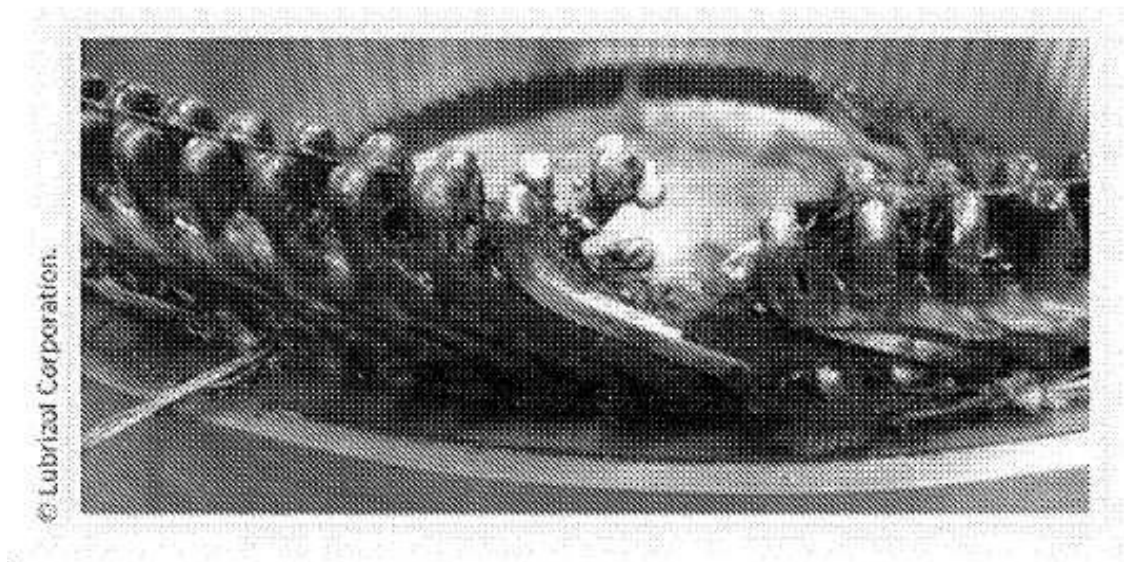
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 전도성 증착물을 최소화하는 방법

(57) 요약

개시된 기술은 보레이트 에스테르를 포함하는 윤활제로 장치를 윤활함으로써 전기 전도성 장치 내의 전기 전도성 증착물을 최소화하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10M 2227/061 (2013.01)

C10M 2227/062 (2013.01)

C10N 2030/06 (2013.01)

C10N 2030/12 (2020.05)

C10N 2040/14 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전기 전도성 장치에서 전기 전도성 증착물을 최소화하는 방법으로서, 윤활 점도의 오일 및 0.2 내지 1.1 중량%의 보레이트 에스테르를 포함하는 윤활제를 상기 장치에 도포하는 단계, 및 전류를 상기 장치에 인가하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

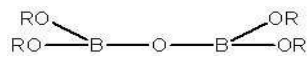
제1항에 있어서, 상기 윤활제는 0.01 내지 1 중량%의 티아디아졸 화합물을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 150°C에서 10 초과의 ASTM D5182에 따른 마모 등급을 유지하는, 방법.

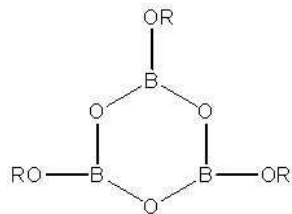
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 화학식 (I)을 포함하는, 방법.



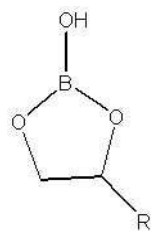
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 화학식 (II)를 포함하는, 방법.



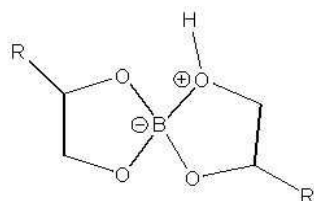
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 화학식 (III)을 포함하는, 방법.



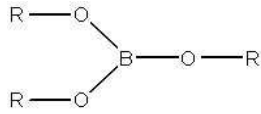
청구항 7

제1항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 화학식 (IV)를 포함하는, 방법.



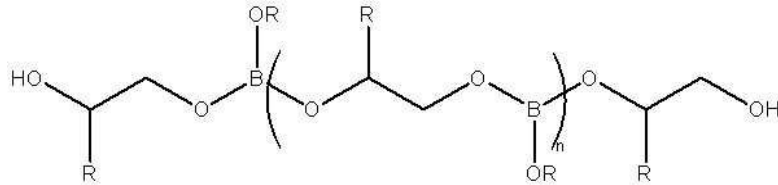
청구항 8

제1항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 화학식 (V)를 포함하는, 방법.



청구항 9

제1항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 화학식 (VI)을 포함하는, 방법.



청구항 10

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 R은 개별적으로 4 내지 18인, 방법.

청구항 11

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 R은 개별적으로 6 내지 12인, 방법.

청구항 12

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 R은 개별적으로 9 내지 18인, 방법.

청구항 13

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 R은 개별적으로 10 내지 18인, 방법.

청구항 14

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 R은 개별적으로 12 내지 18인, 방법.

청구항 15

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 R은 개별적으로 14 내지 18인, 방법.

청구항 16

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 R은 개별적으로 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 아밀, 2-펜테닐, 4-메틸-2-펜틸, 2-에틸헥실, 헵틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데세닐, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 트리프로필 보레이트를 포함하는, 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 트리부틸 보레이트를 포함하는, 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 트리펜틸 보레이트를 포함하는, 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 트리헥실 보레이트를 포함하는, 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 트리헵틸 보레이트를 포함하는, 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 트리옥틸 보레이트를 포함하는, 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 트리노닐 보레이트를 포함하는, 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 트리데실 보레이트를 포함하는, 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 트리-2-에틸헥실 보레이트를 포함하는, 방법.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 유효제 중에 0.25 내지 1.1 중량%로 존재하는, 방법.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 유효제 중에 0.25 내지 1.1 중량%로 존재하는, 방법.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 유효제 중에 0.3 내지 1.1 중량%로 존재하는, 방법.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 유효제 중에 0.4 내지 1 중량%로 존재하는, 방법.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 유효제 중에 0.45 내지 1 중량%로 존재하는, 방법.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 유효제 중에 0.2 내지 1 중량%로 존재하는, 방법.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 유효제 중에 0.25 내지 1 중량%로 존재하는, 방법.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 유효제 중에 0.3 내지 1 중량%로 존재하는, 방법.

청구항 34

제1항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보레이트 에스테르는 윤활제 중에 0.3 내지 0.8 중량%로 존재하는, 방법.

발명의 설명

배경 기술

- [0001] 개시된 기술은 보레이트 에스테르 및 티아디아졸 부식 억제제를 포함하는 윤활제로 장치를 윤활함으로써 충분한 마모 보호를 제공하면서 전기 전도성 장치 내의 전기 전도성 증착물을 최소화하는 방법에 관한 것이다.
- [0002] 하이브리드 및 전기 차량의 발전으로 인해 새로운 세대의 윤활제 및 새로운 윤활제 성능 테스트에 대한 필요성이 대두되었다. 구리 부식은 하이브리드 및 전기 차량에 대한 중요한 관심사 중 하나이며, 쿠폰 테스트를 사용하여 정기적으로 평가된다. 자연적으로 부식성인 윤활 유체의 존재 하에, 구리 쿠폰의 외관은 금속 용해, 표면 변색, 또는 부식층의 형성으로 인해 변경될 수 있다. 테스트의 종료에 제공되는 시각적 등급은 본질적으로 질적이며 발생하는 부식 공정의 유형, 또는 부식 공정의 화학적 동역학 또는 시간 의존성에 대한 통찰력을 제공하지 않는다.
- [0003] W02021/155015는 용액 및 증기상 내에서 실시간으로 동시에 부식 테스트 결과를 생성하도록 설계된 구리선 테스트의 개발을 기술한다. 이 테스트에서, 알려진 정전류 또는 정전압은 주어진 두께 및 길이를 갖는 와이어를 통해 통과된다. 와이어의 전기 저항은 시간에 걸쳐 그리고 변화하는 온도에서 측정될 수 있다. 금속 용해가 부식의 원인이라면, 측정된 저항은 와이어가 얇아지고 최종적으로 끊어질 때 시간에 걸쳐 증가할 것이다.
- [0004] 전기 구동 유닛에서, 부식 증착물의 형성을 상당히 변경할 수 있는 다수의 전위 소스가 존재한다. 본 명세서에 기술된 도전층 증착물 테스트의 사용은 유체에 대한 부식 메커니즘이 부식 증착물의 형성에 기인하는지 여부를 결정하는데 도움이 될 수 있다. 이 테스트에서, 구리 인쇄회로기판(PCB)은 윤활제의 용액 상에 침지되고, 전류가 윤활 유체를 통과할 때 윤활제 위의 증기상에 위치된다. 실시간 전도도 측정이 이루어지고, 테스트의 종료에서 인쇄회로기판의 외관에 대한 시각적 관찰이 부식 증착물이 형성되었는지 그리고 해당 증착물이 전도성인지 또는 비전도성인지를 결정하는데 이용된다.
- [0005] 전도성 층 증착물은 낮은 전기 저항의 원치 않는 경로를 형성하는 부식 또는 윤활제 분해 부산물에 의해 생성된 고품질의 형성으로서 정의된다. 이러한 층의 화학적 특성이 조사되었고 구리 황화물인 것으로 결정되었다. 이러한 전도성 증착물의 형성은, 모터 권선의 직접 단락 또는 전력 전자기기의 고장을 통해, 전기 구동 유닛의 파괴적인 고장을 야기할 수 있다. 이 현상이 전기 모터와 윤활유의 새로운 관심 영역인 반면, 마이크로일렉트로닉스 산업은 1970년대 초반부터 인쇄회로기판(PCB) 고장에서 유사한 현상을 평가해왔다. 도 1은 전기 모터 권선 사이의 단락을 유발하는 전도성 증착물로 인한 전기 모터의 고장을 나타낸다.
- [0006] 금속 부식은 비용이 많이 들고 파괴적인 현상일 수 있다. 플러그인 차량의 시장 점유율이 유난히 낮았던 2017년에, 철의 환경 부식에 따른 글로벌 총 비용은 연간 2조 5,000억 달러인 것으로 추산되었다. 전기 차량에 전기 모터를 추가하면 금속 부식이 발생할 기회가 증가된다. 전기 부품에서 발견되는 구리의 부식은 위에서 인용된 도면에 상당한 비용을 추가할 수 있다. 전기 차량 판매의 증가로 전기 차량에 대한 부식 관련 영향은 지역적 및 세계적으로 총 부식 비용에 영향을 미칠 수 있다.
- [0007] 상이한 드라이브 트레인 제제는 용액 및 증기상 둘 모두에서 전도성 층 증착물을 생성하는 본질적으로 변화하는 부식 속도를 가질 수 있다. 일부 차량에서, 전기 모터는 변속기 또는 차축에 통합될 것이고 윤활제와 직접 접촉할 것이며, 다른 차량에서, 윤활제와 전기 모터 사이의 통로는 증기 공간으로 제한될 것이다. 전도성 층 증착물의 형성은 현재의 전기 모터 설계에 대한 고장 메커니즘으로서 식별되었다. 윤활 과학의 오랜 문제점 중 하나는 충분한 마모 보호를 제공하면서 적절한 부식 보호를 제공하는 것이다. 다양한 전기 모터와 변속기 설계 조합은 충분한 마모 보호를 제공하면서 전도성 증착물을 최소화하거나 방지하기 위한 견고한 방법을 갖는 것이 필수적이다.
- [0008] 따라서 개시된 기술은 전기 전도성 장치 내의 전도성 증착물의 문제를 해결한다.

발명의 내용

- [0009] 개시된 기술은 전기 전도성 장치에서 전기 전도성 증착물을 최소화하는 방법을 제공한다. 본 방법은 윤활 점도

의 오일 및 0.3 내지 1 중량%의 보레이트 에스테르를 포함하는 윤활제를 상기 장치에 도포하는 단계, 및 전류를 인가하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 본 방법에서 윤활제는 또한 0.01 내지 1.0 중량%의 티아디아졸 화합물을 포함할 수 있다. 방법은 150°C에서 10 초과의 ASTM D5182에 따른 마모 등급을 유지하는데 도움이 된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1: 구리 부식으로 인한 eMotor 고장[Hunt, G. and Prengaman, C., "전기 변속기에 사용되는 윤활제의 증기 및 용액 상 부식의 이해", SAE 기술 논문 2020-01-0561, 2020, doi:10.4271/2020-01-0561].

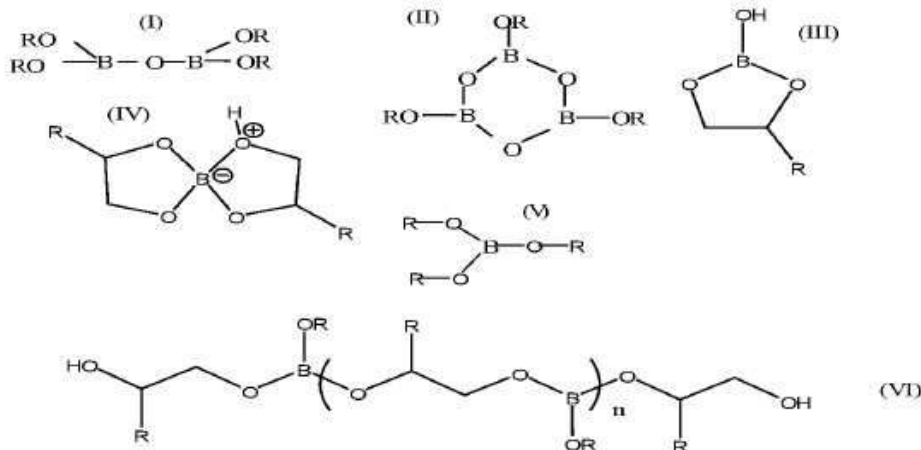
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 다양한 바람직한 특징 및 구현예가 비제한적인 예로 아래에 기술될 것이다.
- [0012] 개시된 본 기술의 일 성분은 윤활 점도의 오일이며, 또한 베이스 오일로 지칭된다. 베이스 오일은 미국 석유회협(API) 베이스 오일 호환 지침(Base Oil Interchangeability Guidelines)(2011)의 그룹 I ~ 그룹 V의 베이스 오일 중 임의의 것으로부터 선택될 수 있는데, 즉
 - [0013] 베이스 오일 카테고리항(%)포화물(%)점도 지수
 - [0014] 그룹 I >0.03 및/또는 <90 80 내지 120 미만
 - [0015] 그룹 II ≤0.03 및 ≥90 80 내지 120 미만
 - [0016] 그룹 III ≤0.03 및 ≥90 ≥120
 - [0017] 그룹 IV 모든 폴리알파올레핀(PAO)
 - [0018] 그룹 V 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 또는 그룹 IV에 포함되지 않은 모든 다른 것
- [0019] 그룹 I, 그룹 II, 및 그룹 III은 광유 베이스 스톡(mineral oil base stock)이다. API에 의해 공식적으로 확인되어 있지 않더라도, 베이스 오일의 다른 일반적으로 인식된 카테고리가 사용될 수 있다: 110 내지 119의 점도 지수 및 다른 그룹 II 오일보다 낮은 휘발성을 갖는 그룹 II의 재료로 지칭되는 그룹 II+; 130 이상의 점도 지수를 갖는 그룹 III의 재료로 지칭되는 그룹 III+. 윤활 점도의 오일은 천연 또는 합성 오일 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 광유와 합성 오일, 예를 들어, 폴리알파올레핀 오일 및/또는 폴리에스테르 오일의 혼합물이 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 윤활 점도의 오일은 API 그룹 II 또는 그룹 III 오일 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0020] 윤활 점도의 오일(또는 이러한 오일의 혼합물)은 100°C에서 2.2 내지 3.7 mm²/s, 또는 2.5 내지 3.5 mm²/s, 또는 2.8 내지 3.3 mm²/s의 동점도를 갖는 비교적 저점도 오일일 수 있다. 이 점도 범위의 오일의 사용은 100°C에서 4.7 mm²/s 이하, 예를 들어, 3.0 내지 4.6 또는 3.3 내지 4.3 또는 3.6 내지 4.1 mm²/s의 동점도를 갖는 윤활제 조성물의 제조를 가능하게 한다.
- [0021] 윤활 점도의 오일(또는 이러한 오일의 혼합물)은 또한 100°C에서 동점도를 갖는 비교적 고점도 오일일 수 있다
- [0022] 윤활 점도의 오일의 양은 50 내지 98 중량%, 또는 60 내지 96, 또는 70 내지 94, 또는 80 내지 93, 또는 85 내지 92 중량%일 수 있다. 이 양은 통상적으로 세제, 분산제, 및 점도 개질제로서 이러한 첨가제 성분이 공급된 희석 오일의 양을 포함하도록 계산될 수 있다.
- [0023] 개시된 윤활제 조성물의 다른 성분은 4 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 갖는 적어도 하나의 보레이트 에스테르이다. 보레이트 에스테르는 일반적으로 분산 또는 알코올을 갖는 이의 등가물로부터의 에스테르로 볼 수 있다.
- [0024] 일 구현예에서, 붕소 함유 화합물은 보레이트 에스테르 또는 보레이트 알코올로 기술될 수 있다. 보레이트 에스테르 또는 보레이트 알코올 화합물은 보레이트 알코올이 에스테르화되지 않은 적어도 하나의 하이드록실기를 갖는 것을 제외하고는 실질적으로 동일하다. 따라서, 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "보레이트 에스테르"는 보레이트 에스테르 또는 보레이트 알코올을 지칭하는 데 사용된다.
- [0025] 보레이트 에스테르는 붕소 화합물과 할로히드린 화합물, 에피할로히드린 화합물, 알코올, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물의 반응에 의해 제조될 수 있다. 알코올은 2가 알코올, 3가 알코올, 또는 이

이상의 알코올을 포함하지만, 일 구현예에 대한 조건에 있어서, 하이드록실기는 인접한 탄소 원자, 즉, 인접 탄소 원자 상에 있다.

[0026] 보레이트 에스테르를 제조하기에 적합한 붕소 화합물은 (메타붕산(HBO₂), 오르토붕산(H₃BO₃), 및 테트라붕산(H₂B₄O₇))을 포함하는) 붕산, 산화 붕소, 삼산화 붕소, 및 알킬 보레이트와 같은 다양한 형태를 포함한다. 보레이트 에스테르는 또한 붕소 할로겐화물로부터 제조될 수 있다.

[0027] 일 구현예에서, 보레이트 에스테르는 붕소 화합물과 2가 알코올, 3가 알코올, 또는 이 이상의 알코올의 반응에 의해 형성된다. 보레이트 에스테르는 화학식 (I) 내지 화학식 (VI) 중 적어도 하나로 표시될 수 있다:



[0028]

[0029] 식 중에서, 각각의 R은 수소 또는 하이드로카르빌기일 수 있고, 단, 보레이트 에스테르는 유용성이다.

[0030] 일 구현예에서, 위의 화학식 당 R기 중 적어도 2개는 하이드로카르빌기이다. 하이드로카르빌기는 알킬, 아릴, 또는 시클로알킬일 수 있으며, 임의의 2개의 인접한 R기는 고리로 연결된다. R이 알킬인 경우, 기는 포화 또는 불포화될 수 있다. 일 구현예에서, 하이드로카르빌기는 불포화 알킬이다. 일 구현예에서, 하이드로카르빌기는 고리형이다. 일 구현예에서, 하이드로카르빌기는 알킬과 시클로알킬의 혼합물이다.

[0031] 각각의 R에 존재하는 탄소 원자 수는 4 내지 18개 또는 6 내지 12개일 수 있다. 특정 구현예에서, R기 상의 탄소 원자의 총 수는 통상적으로 9개 이상, 또는 약 10개 이상, 또는 약 12개 이상, 또는 약 14개 이상일 수 있다.

[0032] R기의 예는 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 아밀, 2-펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 2-에틸헥실, 헵틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데세닐, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 및 옥타데실 기를 포함한다.

[0033] 붕산화제로 알코올을 에스테르화하기 위해 이용되는 알코올은 1가 알코올, 2가 알코올, 3가 알코올, 또는 이 이상의 알코올이 포함될 수 있다. 알코올은 4 내지 18개의 탄소 원자, 또는 6 내지 16개 또는 6 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다.

[0034] 보레이트 에스테르는 전술된 붕소 화합물과 알코올을 블렌딩하고, 원하는 반응이 일어날 때까지 80°C 내지 250°C, 90°C 내지 240°C, 또는 100°C 내지 230°C와 같은 적합한 온도에서 이들을 가열함으로써 제조될 수 있다. 반응을 수행할 때, 불활성 액체, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠, 디메틸포름아미드, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 물이 통상적으로 형성되고, 촉합 반응 동안 증류되어 제거된다. 반응을 촉매하기 위해 알칼리성 시약이 사용될 수 있다.

[0035] 일 구현예에서, 접합한 보레이트 에스테르 화합물은 트리프로필 보레이트, 트리부틸 보레이트, 트리펜틸 보레이트, 트리헥실 보레이트, 트리헵틸 보레이트, 트리옥틸 보레이트, 트리노닐 보레이트, 및 트리데실 보레이트를 포함한다. 일 구현예에서, 보레이트 에스테르 화합물은 트리부틸 보레이트, 트리-2-에틸헥실 보레이트, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0036] 특정 구현예에서, 윤활제 조성물은 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 함유하는 보레이트 에스테르를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 보레이트 에스테르 성분은 붕산과 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알코올의

반응 생성물을 포함할 수 있다.

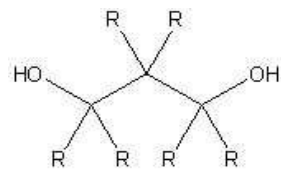
- [0037] 윤활제 중의 보레이트 에스테르의 양은 0.2 내지 1.1 중량%, 또는 0.25 또는 0.3 내지 1.1 중량%, 또는 0.4 내지 1 중량%, 또는 0.45 내지 1 중량%, 또는 0.2 내지 1 중량%, 또는 0.25 내지 1 중량%, 또는 0.3 내지 1 중량%, 또는 0.3 내지 0.8 중량%일 수 있다.
- [0038] 개시된 윤활제 조성물의 또 다른 성분은 티아디아졸 화합물이다. 티아디아졸은 티아디아졸 또는 하이드로카르빌 치환 티아디아졸일 수 있다. 티아디아졸의 예는 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 또는 이의 올리고머, 하이드로카르빌 치환 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 하이드로카르빌티오 치환 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 또는 이의 올리고머를 포함한다. 하이드로카르빌 치환 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸의 올리고머는 통상적으로 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸 유닛 사이에 황-황 결합을 형성함으로써 형성되어, 상기 티아디아졸 유닛 중 2개 이상의 올리고머를 형성한다.
- [0039] 적합한 티아디아졸 화합물의 예는 디메르캅토티아디아졸, 2,5-디메르캅토-[1,3,4]-티아디아졸, 3,5-디메르캅토-[1,2,4]-티아디아졸, 3,4-디메르캅토-[1,2,5]-티아디아졸, 또는 4-5-디메르캅토-[1,2,3]-티아디아졸 중 적어도 하나를 포함한다. 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸 또는 하이드로카르빌 치환 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸 또는 하이드로카르빌티오 치환 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸과 같은 통상적으로 용이하게 이용할 수 있는 재료가 통상적으로 이용될 수 있으며, 2,5-디메르캅토-[1,3,4]-티아디아졸은 유용성으로 인해 가장 통상적으로 이용된다. 상이한 구현예에서, 하이드로카르빌 치환기 상의 탄소 원자의 수는 1 내지 30개, 2 내지 25개, 4 내지 20개, 6 내지 16개, 또는 8 내지 10개를 포함한다.
- [0040] 일 구현예에서, 티아디아졸 화합물은 페놀과 알데하이드 및 디메르캅토티아디아졸의 반응 생성물이다. 페놀은 알킬기가 적어도 6개, 예를 들어, 6 내지 24개, 또는 6 (또는 7) 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 페놀을 포함한다. 알데하이드는 1 내지 약 7개의 탄소 원자를 함유하는 알데하이드 또는 알데하이드 신티온, 예를 들어, 포름알데하이드를 포함한다. 유용한 티아디아졸 화합물은 2-알킬디티오-5-메르캅토-[1,3,4]-티아디아졸, 2,5-비스(알킬디티오)-[1,3,4]-티아디아졸, 2-알킬-하이드록시페닐메틸티오-5-메르캅토-[1,3,4]-티아디아졸(예를 들어, 2-[5-헵틸-2-하이드록시페닐메틸티오]-5-메르캅토-[1,3,4]-티아디아졸) 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0041] 일 구현예에서, 티아디아졸 화합물은 2,5-비스(tert-옥틸디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-노닐디티오)-1,3,4-티아디아졸, 또는 2,5-비스(tert-데실디티오)-1,3,4-티아디아졸 중 적어도 하나를 포함한다. 또 다른 구현예에서, 티아디아졸은 1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-노닐디티오), 2-(헵틸 하이드록시페닐메틸티오)-5-메르캅토-[1,3,4]-티아디아졸, 또는 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0042] 윤활제 중 티아디아졸 화합물의 양은 0.01 내지 1.0 중량%, 또는 0.02 또는 0.03 내지 0.9 중량%, 또는 0.04 내지 0.8 중량%, 또는 0.05 내지 0.7 중량%, 또는 0.06 내지 0.6 중량%, 또는 0.07 내지 0.5 중량%일 수 있다.
- [0043] 다른 종래의 첨가제는 또한 선택적으로 자동 변속기 윤활제에 통상적으로 사용되는 양으로 존재할 수 있다. 첨가제는, 예를 들어, 인 에스테르, 점도 개질제, 분산제, 폼 억제제, 마찰 개질제, 산화방지제, 세제, 부식 억제제, 극압제/마모 방지제, 및 밀봉 팽윤제를 포함한다.
- [0044] 일 구현예에서, 윤활제는 150 내지 650, 또는 150 내지 350, 또는 180 내지 250 중량 백만분율(PPMw)의 인을 조성물에 제공하는 양으로 하나 이상의 인 에스테르를 포함할 수 있다. 적어도 하나의 인 에스테르의 양은 0.05 내지 0.4 중량%, 또는 0.1 내지 0.35 중량%일 것이다.
- [0045] 인 에스테르는 디옥틸 포스파이트와 같은 C4 내지 C8 또는 C4 내지 C6 알킬 포스파이트, 또는 대안적으로 단량체성 아인산 또는 에스테르와 알킬렌 디올과의 반응 생성물인 올리고머성 포스파이트를 포함할 수 있다.
- [0046] C4 내지 C6 알킬 포스파이트는 디부틸 포스파이트, 디헥실 포스파이트, 및 디시클로헥실 포스파이트와 같은 디알킬 포스파이트를 포함할 수 있다. 이러한 재료는 용이하게 상업적으로 입수 가능하다.
- [0047] 올리고머성 포스파이트는 2016년 6월 9일, PCT 간행물 WO 2016/089565, Abraham et al.(Lubrizol)에 더 상세히 기술되어 있다. 간략히 설명하면, 이들은 (a) 단량체성 아인산 또는 이의 에스테르와 (b) 적어도 2개의 알킬렌 디올의 반응 생성물로서 기술될 수 있다. 제1 알킬렌 디올(i)은 탄소 사슬 상에 1,4 또는 1,5 또는 1,6 관계로 2개의 하이드록시기를 가질 것이고, 제2 알킬렌 디올(ii)은 프로필렌 유닛의 탄소 원자 중 하나 이상 상에 알킬 치환기 중 하나 이상을 갖는 알킬 치환 1,3-프로필렌 디올일 것이다. 알킬 치환 1,3-프로필렌 디올 중의 탄소 원자의 총 수는 5 내지 12일 것이다. 올리고머성 포스파이트에서, 단량체성 아인산 또는 이의 에스테르(a)의 상대적인 몰 양과 알킬렌 디올(b)의 총 몰 양은 통상적으로 약 0.9:1.1 내지 약 1.1:0.9의 비율일 것이다. 또

한, 제1 알킬렌 디올(i) 및 알킬 치환 1,3-프로필렌 디올(ii)의 상대적인 몰 양은 통상적으로 30:70 내지 65:35, 또는 대안적으로 35:54 내지 60:40 또는 50:60 내지 50:50, 또는 40:60 내지 45:55의 비율일 것이다.

[0048] 제1 알킬렌 디올은 (예를 들어, 알킬 치환) 분지형 또는 비분지형일 수 있으며, 일 구현예에서 비분지형이다. 비분지형, 즉, 선형 디올(α, ω -디올)은 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄 디올, 및 1,6-헥산디올을 포함한다. 분지형 또는 치환형 디올은 1,4-펜탄디올, 2-메틸-1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 3,3-디메틸-1,5-펜탄디올, 1,5-헥산디올, 2,5-헥산디올, 및 2,5-디메틸-2,5-헥산디올을 포함한다. 개시된 기술의 목적을 위해, 하나 이상의 2차 하이드록시기를 갖는 디올(예를 들어, 2,5-헥산디올)은, 탄소 사슬 자체가 선형일 수 있을지라도, 분지형 또는 치환형 디올로 지칭될 수 있다. 1,4-, 1,5-, 또는 1,6- 위치(즉, 서로에 대해 상대적인 위치 또는 문자 그 대로의 위치 어느 것이든 하나)에서의 하이드록시기의 자리는 사이클릭 구조(이는 입체적으로 유리하지 않을 것임)를 형성하기보다는 인 종과의 올리고머화를 촉진하는 데 도움이 될 수 있다. 특정 구현예에서, 제1 알킬렌 디올은 1,6-헥산디올일 수 있다.

[0049] 제1 알킬렌 디하이드록시 화합물(디올)은 필요하다면 추가적인 하이드록시기(즉, 분자당 2개 초과)를 가질 수 있거나, 정확히 2개가 존재할 수 있다. 일 구현예에서, 분자당 정확히 2개의 하이드록시기가 존재한다. 2개 초과 하이드록시기가 존재한다면, 임의의 하이드록시기를 분리하는 원자가 4개 미만으로 존재하는 경우 중합 반응을 방해할 수 있을 것과 같은 과도한 환화가 일어나지 않음을 보장하도록 주의를 기울여야 한다. 또한, 생성물에서의 과도한 분지화 또는 가교결합을 피하도록 주의를 기울여야 하는데, 이는 바람직하지 않은 겔 형성을 초래할 수 있다. 그러한 문제는 반응 조건의 신중한 제어, 예를 들어, 시약들의 비 및 이들의 첨가 순서의 제어에 의해; 적절하게 희석된 조건 하에서 반응을 수행함으로써; 그리고 낮은 산 조건 하에서 반응시킴으로써 회피될 수 있다. 이들 조건은 단지 일상적인 실험에 의해 당업자에 의해 결정될 수 있다.

[0050] 제2 알킬렌 디올은 알킬 치환기들 중 하나 이상이 프로필렌 유닛의 하나 이상의 탄소 원자 상에 존재하는 알킬 치환 1,3-프로필렌 디올이며, 알킬 치환 1,3-프로필렌 디올 내의 탄소 원자의 총 수는 5 내지 12 또는 6 내지 12 또는 7 내지 11 또는 8 내지 18, 또는 소정 구현예에서는 9이다. 즉, 알킬 치환 1,3-프로필렌 디올은 다음의 일반적인 화학식으로 표시될 수 있다:



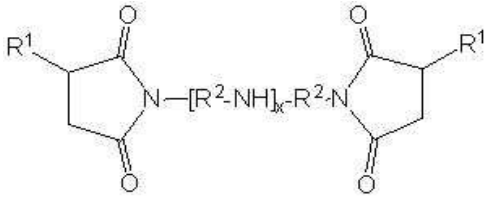
[0051] 상기 식에서, 다양한 R기는 동일하거나 상이할 수 있으며 수소 또는 알킬기일 수 있되, 단, 적어도 하나의 R은 알킬기이고, R기 내의 탄소 원자의 총 수는 2 내지 9 또는 3 내지 9이며, 이에 따라 디올 내의 총 탄소 원자수는 각각 5 내지 12 또는 6 내지 12일 것이며, 다른 범위의 총 탄소수에 대해서도 마찬가지로 적용될 것이다. 위에서 기술된 1,4-, 1,5-, 또는 1,6-디올과 유사하게, 본 명세서에서 1,3-디올로 지칭되는 것은 2개의 하이드록시기가 서로 1,3 관계에 있음을, 즉, 3개의 탄소 원자의 사슬에 의해 분리되어 있음을 의미한다. 따라서, 1,3-디올은 또한 2,4- 또는 3,5-디올로 명명될 수 있다. 1,3-디올이 하나 이상의 2차 하이드록시기를 갖는다면, 그러한 분자는 치환형 디올인 것으로 여겨질 것이다. 일 구현예에서, 알킬 치환기의 수는 2이며, 분자 내의 탄소 원자의 총 수는 9이다. 적합한 치환기는, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 및 부틸(이들의 다양한 가능한 이성질체 형태로 존재함)을 포함할 수 있다.

[0053] 제2 알킬렌 디올의 예는 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸프로판-1,3-디올, 2-에틸헥산-1,3-디올, 2,2-디부틸프로판-1,3-디올, 2,2-디이소부틸프로판-1,3-디올, 2-메틸-2-프로필프로판-1,3-디올, 2-프로필-프로판-1,3-디올, 2-부틸프로판-1,3-디올, 2-펜틸프로판-1,3-디올, 2-메틸-2-프로필프로판-1,3-디올, 2,2-디에틸프로판-1,3-디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 2-메틸펜탄-2,4-디올, 2,4-디메틸-2,4-펜탄디올, 및 2,4-헥산디올을 포함할 수 있다. 상기 명명법 중 일부는 명확함을 위하여 분자의 프로판-1,3-디올 구조를 강조함에 유의해야 한다. 예를 들어, 2-펜틸프로판-1,3-디올은 2-하이드록시메틸헵탄-1-올로도 명명될 수 있지만, 후자의 명명법은 이 디올의 1,3-성질을 그렇게 명확히 보여주지는 않는다.

[0054] 하나 이상의 인 에스테르는 위에 표시된 바와 같이 운할제 조성물에 인의 양을 제공할 것이지만, 운할제 중 인의 총량은 150 내지 1000, 또는 200 내지 800 ppmw와 같은 더 높은 범위일 수 있다. 추가적인 인은 상이한 인 함유 종, 예를 들어, 무기 아인산, 예를 들어, 인산 또는 아인산에 의해 제공될 수 있다. 인산은 15%의 물에 85 중량%의 조성으로 상업적으로 제공될 수 있으며, 이의 적절한 양이 이용될 수 있다. 다른 인 공급원은 인

처리된(인 함유) 분산제, 예를 들어, 아래에 기술된 후처리된 숙신이미드 분산제를 포함할 수 있다.

- [0055] 개시된 기술의 윤활제 조성물은 특정 구현예에서 또한 점도 지수 개질제 또는 점도 지수 향상제로 지칭되는 점도 개질제를 추가로 포함할 수 있다. 점도 개질제(VM) 및 분산제 점도 개질제(DVM)는 잘 알려져있다. VM 및 DVM의 예는 폴리 메타 크릴레이트, 폴리 아크릴레이트, 폴리올레핀, 수소화된 비닐 방향족-디엔 공중합체 (예를 들어, 스티렌-부타디엔, 스티렌-이소프렌), 스티렌-말레산 에스테르 공중합체, 및 단독 중합체, 공중합체 및 그 래프팅 공중합체를 포함하는 유사한 중합체 재료를 포함할 수 있고, 선형, 분지형 또는 별형 구조를 갖는 중합체를 포함한다. DVM은 질소 함유 분산제 단량체를 함유하는 폴리(메트)아크릴레이트와 같은 질소 함유 메타크릴레이트 중합체 또는 질소 함유 올레핀 중합체; 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트 및 디메틸아미노-프로필 아민 으로부터 유도된 질소 함유 메타크릴레이트 중합체를 포함할 수 있다. DVM은 대안적으로 α -올레핀으로부터 유도된 유닛 및 말레산 무수물과 같은 카르복실산 또는 무수물로부터 유도된 유닛을 갖는 공중합체를 포함할 수 있으며, 이는 분지형 1차 알코올로 부분적으로 에스테르화되고 아민 함유 화합물과 부분적으로 반응된다.
- [0056] 상업적으로 입수 가능한 VM, DVM, 및 이들의 화학적 유형의 예는 다음을 포함할 수 있다: 폴리이소부틸렌(예를 들어, BP Amoco의 Indopol™ 또는 ExxonMobil의 Parapol™); 올레핀 공중합체(예를 들어, Lubrizol의 Lubrizol® 7060, 7065 및 7067, 및 Lucant® HC-2000L, HC-1100, 및 HC-600); 수소화 스티렌-디엔 공중합체(예를 들어, Shell의 Shellvis™ 40 및 50, 및 Lubrizol의 LZ® 7308 및 7318); 분산제 공중합체인 스티렌/말레이트 공중합체(예를 들어, Lubrizol의 LZ® 3702 및 3715); 일부 분산제 특성을 갖는 폴리메타크릴레이트(예를 들어, RohMax의 Viscoplex™ 시리즈, Afton의 점도 지수 향상제의 Hitec™ 시리즈, 및 Lubrizol의 LZ® 7702, LZ® 7727, LZ® 7725 및 LZ® 7720C); 올레핀-그라프트-폴리메타크릴레이트 중합체(예를 들어, RohMax의 Viscoplex™ 2-500 및 2-600); 및 수소화 폴리이소프렌 별형 중합체(예를 들어, Shell의 Shellvis™ 200 및 260).
- [0057] VM 또는 DVM은 5,000 내지 25,000, 또는 10,000 내지 20,000, 또는 12,000 내지 18,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 수평균 분자량은 3,000 내지 15,000, 또는 6,000 내지 12,000과 같이 비례적으로 더 낮을 것이다. 문제의 재료는 통상적으로 내연기관용 윤활제와 같은 다른 응용에서 통상적으로 사용될 수 있는 VM 및 DVM 과 비교하여 비교적 저분자량을 갖는다.
- [0058] 일 구현예에서, 점도 지수 개질제는 분산제 작용기를 갖는 선형 중합체 점도 개질제를 포함할 수 있으며, 선형 중합체는 5,000 내지 25,000 또는 10,000 내지 20,000의 중량 평균 분자량을 갖고, 상기 선형 중합체는 약 0.1 내지 약 4 중량%의 양으로 존재한다. 일 구현예에서, 점도 지수 개질제는 본 명세서에 기술된 바와 같은 선형 중합체 및 별형 구조, 예를 들어, 2007년 11월 8일 루브리콜에 의해 WO 2007/127660에 개시된 바와 같은 (메 트)아크릴계 별형 중합체를 갖는 중합체를 포함할 수 있다.
- [0059] 사용될 수 있는 점도 개질제는 미국 특허 5,157,088, 5,256,752 및 5,395,539에 기술되어 있다. VM 및/또는 DVM은 적용에 따라 기능성 유체에 최대 50 중량% 또는 20 중량%의 농도로 사용될 수 있다. 윤활제 조성물 중 0.1 내지 20 중량%, 또는 0.5 내지 20 중량%, 또는 1 내지 20 중량%, 또는 1 내지 12 중량%, 또는 3 내지 10 중량%, 또는 0.1 내지 4 중량%, 또는 1 내지 4 중량%, 또는 대안적으로 20 내지 40 중량%, 또는 20 내지 30 중량%의 농도가 사용될 수 있다. 점도 개질제의 양의 선택은 통상의 기술자의 능력 내에 있으며, 베이스 오일의 점도와 조합하여 100℃에서 4.7 mm²/s 이하, 예를 들어, 2.7 내지 4.7, 또는 2.8 내지 4.7, 또는 3.4 내지 4.0, 또는 3.5 내지 3.9 mm²/s의 동점도를 갖는 윤활제 조성물을 제공할 수 있는 양일 것이다.
- [0060] 개시된 기술의 윤활제 조성물은 또한 하나 이상의 분산제, 예를 들어, 숙신이미드 분산제를 포함할 수 있으며, 이는 일부 경우에 윤활제 조성물에 추가적인 붕소 함량을 제공할 수 있다. 숙신이미드 분산제는 때때로 무회 분산제로 지칭되며, 이는 공급되는 경우 금속을 함유하지 않고, 따라서 (붕산화 세제가 함유하는 붕소 성분이 황산화 재에 기여할 수 있지만) 윤활제에 첨가될 때 황산화 재에 일반적으로 기여하지 않기 때문이다. 그러나, 무회 분산제는 물론 금속 함유 중을 포함하는 윤활제에 첨가되면 주변 금속과 상호 작용할 수 있다. 무회 분산제는 상대적으로 높은 분자량 탄화수소 사슬에 부착된 극성기를 특징으로 한다. 통상적인 무회 분산제는 N-치 환 장쇄 알케닐 숙신이미드를 포함하며, 이는 통상적으로 단순화된 구조를 포함하는 화학적 다양한 구조를 갖는다.



[0061]

[0062]

식 중에서, 각각의 R¹은 독립적으로 알킬기, 빈번하게는 폴리이소부틸렌 전구체를 기반으로 500 내지 5000의 분자량(Mn)을 갖는 폴리이소부틸렌기이고, R²는 알킬렌기, 통상적으로 에틸렌(C₂H₄)기이다. 이러한 분자는 통상적으로 알케닐 아실화제와 폴리아민의 반응으로부터 유도된다. 다양한 아미드 및 4차 암모늄염을 포함하여, 2개의 모이어티 사이의 매우 다양한 결합이 상기에 표시된 간단한 이미드 구조 이외에도 가능하다. 마찬가지로, 폴리아민 성분의 다양한 구조는 다양한 고리 구조를 포함하여 가능한 것으로 알려져 있다. 또한, 위의 구조에서, 아민 부분은 알킬렌 폴리아민으로 표시되지만, 다른 지방족 및 방향족 모노- 및 폴리아민이 또한 사용될 수 있다. 또한, 이미드 구조 상에의 R¹기의 다양한 결합 모드가 가능하며, 이는 다양한 고리 결합을 포함한다. 아실화제의 카르보닐기 대 아민의 질소 원자의 비는 1:0.5 내지 1:3, 다른 경우에는 1:1 내지 1:2.75 또는 1:1.5 내지 1:2.5일 수 있다. 숙신이미드 분산제는 미국 특허 제4,234,435호 및 제3,172,892호, 및 EP 0355895에 더 자세히 기술되어 있다.

[0063]

분산제는 또한 임의의 다양한 제제와의 반응에 의해 후처리될 수 있다. 이들 중에는 우레아, 티오우레아, 디메르캅토티아디아졸, 이황화탄소, 알데하이드, 케톤, 카르복실산, 탄화수소 치환 숙신산 무수물, 니트릴, 에폭사이드, 붕소 화합물, 및 인 화합물이 있다. 이러한 처리에 대해 상세히 설명하는 참고문헌이 미국 특허 제 4,654,403호에 열거되어 있다.

[0064]

특히, 개시된 기술에 사용되는 숙신이미드 분산제는 선택적으로 일 구현예에서 붕산화될 수 있고, 이와 같이 붕소를 함유하고 윤활제 제제에 붕소를 공급할 것이다. 붕산화 분산제는 (메타붕산(HB02), 오르토붕산(H3B03), 및 테트라붕산(H2B407)을 포함하는) 다양한 형태의 붕산, 산화 붕소, 삼산화 붕소, 및 알킬 보레이트 중 임의의 것과 같은 다양한 제제를 사용하여 붕산화함으로써 제조될 수 있다. 일 구현예에서 붕산화제는 단독으로 또는 다른 붕산화제와 조합하여 사용될 수 있는 붕산이다.

[0065]

붕산화 분산제는 붕소 화합물과 숙신이미드 분산제를 블렌딩하고, 원하는 반응이 일어날 때까지 적합한 온도, 통상적으로 80°C 내지 250°C, 90°C 내지 230°C, 또는 100°C 내지 210°C에서 이들을 가열함으로써 제조될 수 있다. 반응을 수행하는 데 불활성 액체가 사용될 수 있다. 액체는 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠, 디메틸포름아미드, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 붕소 함유 숙신이미드 분산제는 0.5 내지 1.0 중량%, 또는 0.6 내지 0.9, 또는 0.54 내지 0.85, 또는 0.56 내지 0.83 중량%의 붕소 함량을 가질 수 있다.

[0066]

붕산화 숙신이미드 분산제는 또한, 예를 들어,

[0067]

(i) 숙신이미드 분산제;

[0068]

(ii) 붕산화제; 및

[0069]

(iii) 선택적으로 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸 또는 하이드로카르빌 치환 2,5-디-메르캅토-1,3,4-티아디아졸("DMTD"), 또는 이의 올리고머;

[0070]

(iv) 선택적으로 1,3 이산 및 1,4 이산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 화합물의 디카르복실산; 및

[0071]

(v) 선택적으로 아인산 화합물을 함께 가열함으로써 제조되는 후처리에 의해 추가적인 작용기를 함유하는 생성물일 수 있으며,

[0072]

상기 가열은 (i), (ii), 및 선택적으로 (iii), (iv) 및/또는 (v)의 생성물을 제공하기에 충분하고, 생성물은 윤활 점도의 오일에 용해성이다. 일 구현예에서, 붕산화 숙신이미드 분산제는 디메르캅토티아디아졸로 추가로 처리된다.

[0073]

분산제 성분은 또한 미처리(비붕산화) 숙신이미드 분산제, 붕산화 숙신이미드 분산제, DMTD 처리 분산제, 및 테레프탈산 처리 분산제를 포함하는 별도의 분산제 종의 혼합물을 포함할 수 있다. 대안적으로, 후처리의 일부 또는 전부는 숙신이미드 분산제 종의 일부 또는 전부에 적용될 수 있다. 일 구현예에서, 예를 들어, 숙신이미드 분산제의 일부 또는 전부는 붕산화되고 디메르캅토티아디아졸로 처리되고 선택적으로 테레프탈산으로 추가로

처리될 수 있다. 일 구현예에서, 봉산화 숙신이미드 분산제와 봉산화 그리고 DMTD 처리 분산제의 혼합물이 있을 수 있다. 특정 구현예에서, 분산제 성분은 디메르캅토티아디아졸로 처리되지 않은 봉산화 숙신이미드 분산제의 1 내지 4 중량% 및 디메르캅토티아디아졸로 처리된 봉산화 숙신이미드 분산제의 0.1 내지 1.5 중량%를 포함할 수 있다.

[0074] 후처리된 숙신이미드 분산제를 제조하기 위한 성분은 임의의 순서로 조합되고 반응될 수 있다. 특히, 봉산화제는 전처리 공정 또는 후처리 공정일 수 있다. 따라서, 예를 들어, 봉산(및 선택적으로 또한 인산)은 일 단계에서 분산제 기질과 반응될 수 있고, 이후, 중간 봉산화 분산제는 메르캅토티아디아졸 및 방향족 화합물의 디카르복실산과 반응될 수 있다. 대안적으로, 분산제 기질, 방향족 화합물의 디카르복실산, 및 메르캅토티아디아졸은 먼저 반응될 수 있고, 이어서 생성물은 봉산화제(및 선택적으로 인산, 아인산)로 처리될 수 있다. 또 다른 변형예에서, 인산화 숙신이미드 분산제는 아인산과 하이드로카르빌 치환 숙신산 무수물과 반응시켜 혼합된 무수물 산 전구체를 제조하고, 이어서 전구체와 폴리아민을 반응시켜 인 함유 분산제를 형성함으로써 제조될 수 있다. 인 함유 분산제는 이후 방향족 화합물 및 메르캅토티아디아졸의 디카르복실산; 및 봉산화제와 반응될 수 있다.

[0075] 성분은 통상적으로 봉산화제 및 선택적으로 다른 체제를 생성된 생성물의 용해성을 보장할 수 있는 충분한 시간과 온도(통상적으로 80~200°C, 또는 90~180°C, 또는 120~170°C, 또는 150~170°C)에서 분산제 기질과 함께 가열함으로써 반응된다. 반응 시간은 통상적으로 적어도 0.5 시간, 예를 들어, 1~24 시간, 2~12 시간, 4~10 시간, 또는 6~8 시간이다.

[0076] 본 기술의 완전히 제형화된 윤활제에서 숙신이미드 분산제 성분(또는 대안적으로, 특히 붕소 함유 숙신이미드 분산제)의 양은 존재하는 경우 윤활제 조성물의 적어도 0.1 중량%, 또는 적어도 0.3 중량% 또는 0.5 중량% 또는 1 중량% 또는 1.5 중량%, 특정 구현예에서, 최대 9 중량% 또는 8 중량% 또는 6 중량% 또는 4 중량% 또는 3 중량% 또는 2 중량%, 예를 들어, 1.1 내지 5.5 또는 1.0 내지 3.5 중량%일 수 있다. 봉산화 숙신이미드 분산제 성분에 의해 윤활제 체제에 제공되는 붕소의 양은 0 내지 270 ppmw, 또는 30, 50, 60, 70 또는 100 ppm 내지 270, 250, 225, 200, 180 또는 140 ppm일 수 있다. 특정 구현예에서, 숙신이미드 분산제 성분은 본 명세서에 존재하는 디메르캅토티아디아졸 모이어티의 존재에 의해 약 10 내지 약 250 ppmw, 또는 20 내지 200, 또는 50 내지 150 ppm의 황을 조성물에 제공할 수 있다.

[0077] 개시된 기술의 윤활제 조성물은 또한 하나 이상의 기포 억제제를 포함할 수 있다. 안정한 발포체의 형성을 감소시키거나 방지하기 위해 사용되는 기포 방지제는 실리콘, 플루오로실리콘, 또는 아크릴레이트 중합체, 플루오로아크릴레이트 중합체, 또는 플루오로메타크릴레이트 중합체와 같은 유기 중합체를 포함한다. 이들 및 추가적인 기포 방지제 조성물의 예는 Henry T. Kerner (Noyes Data Corporation, 1976)의 "기포 조절제", 125~162 페이지에 기술되어 있다. 이들은 통상적으로 20 내지 250 또는 50 내지 200 ppm(회석제 제외)의 양으로 존재할 수 있다. 다양한 기포 방지제의 조합이 사용될 수 있다: 예를 들어, 방향족 오일 또는 나프텐계 탄화수소 용매에 분산 또는 용해된 폴리디메틸 실록산을 포함하는 제1 기포 방지제 조성물로부터 유도되는 제1 기포 방지제(제1 기포 방지제 조성물은 25°C(용매 부재)에서 10,000 내지 50,000 mm²/s 범위의 동점도를 가짐); 방향족 오일 또는 나프텐계 탄화수소 용매에 분산 또는 용해되고 25°C(용매 부재)에서 80,000 내지 120,000 mm²/s 범위의 동점도를 갖는 폴리디메틸 실록산을 포함하는 제2 기포 방지제; 및 지방족 용매 또는 5 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 케톤(예를 들어, 지방족 케톤)을 포함하는 용매에 분산 또는 용해되고 25°C(용매 부재)에서 50 내지 500 mm²/s 범위의 동점도를 갖는 플루오르화 폴리실록산을 포함하는 제3 기포 방지제. 이러한 기포 방지제의 혼합물은 미국 특허 제9,330,480호(Loop et al., 2016년 4월 12일)에 개시되어 있다.

[0078] 마찰 개질제는, 자동 변속기 윤활제의 맥락에서, 윤활된 클러치 플레이트에 높은 안정적인 마찰 계수를 제공하도록 설계된 재료이며, 이는 통상적으로 금속(철)의 정합 플레이트 및 셀룰로오스 표면과 같은 비금속 조성물을 포함한다. 마찰 개질제는 당업자에게 잘 알려져 있다. 사용될 수 있는 마찰 개질제의 목록은 미국 특허 제 4,792,410호, 제5,395,539호, 제5,484,543호, 및 제6,660,695호에 포함된다. 미국 특허 제5,110,488호는 마찰 개질제로서 유용한 지방산의 금속염, 특히 아연염을 개시한다. 사용될 수 있는 마찰 개질제의 목록은 봉산화 알콕시화 지방 아민; 지방산 아미드; 지방산의 금속염; 지방 에폭사이드; 황화 올레핀; 지방 이미다졸린; 지방 아민; 카르복실산 및 폴리알킬렌-폴리아민의 축합 생성물; 글리세롤 에스테르; 알킬 살리실레이트의 금속염; 봉산화 글리세롤 에스테르; 알킬인산의 아민염; 알콕시화 지방 아민; 에톡실화 알코올; 옥사 졸린; 이미다졸린; 하이드록시알킬 아미드; 폴리하이드록시 3차 아민; 및 이들의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0079] 비봉산화 지방 에폭사이드는 또한 상보적인 마찰 개질제로서 유용할 수 있다.

[0080] 사용될 수 있는 봉산화 아민은 미국 특허 제4,622,158호에 개시되어 있다. (봉산화 알콕시화 지방아민을 포함

하는) 붕산화 아민 마찰 개질제는 위에 기술된 바와 같은 붕소 화합물과 단순 지방아민 및 3차 아민을 포함하는 하이드록시를 포함하는 상응하는 아민의 반응에 의해 제조될 수 있다. 붕산화 아민을 제조하는데 유용한 아민은 상표명 "ETHOMEEN"으로 알려져 있고 Akzo Nobel로부터 입수 가능한 상업적인 알콕시화 지방 아민, 예를 들어, 비스[2-하이드록시-에틸]-코코아민, 폴리옥시에틸렌-[10]코코아민, 비스[2-하이드록시-에틸]-소이아민, 비스[2-하이드록시에틸]-탈로우아민, 폴리옥시에틸렌-[5]탈로우-아민, 비스[2-하이드록시에틸]올레아민, 비스[2-하이드록시에틸]-옥타데실아민, 및 폴리옥시에틸-엔[15]-옥타데실아민을 포함할 수 있다. 이러한 아민은 미국 특허 제4,741,848호에 기술되어 있다.

[0081] 알콕실화 지방 아민 및 지방 아민 자체(예를 들어, 올레일아민)가 마찰 개질제로서 유용할 수 있다. 이 아민은 상업적으로 입수 가능하다.

[0082] 글리세롤의 붕산화 및 비붕산화 지방산 에스테르 둘 모두가 마찰 개질제로서 사용될 수 있다. 글리세롤의 붕산화 지방산 에스테르는 글리세롤의 지방산 에스테르를 붕산과 같은 붕소 공급원과 붕산화함으로써 제조될 수 있다. 글리세롤 지방산 에스테르 자체는 당업계에서 잘 알려진 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 에스테르, 예를 들어, 글리세롤 모노올리에이트 및 글리세롤 탈로우올리에이트와 같은 많은 이들 에스테르는 상업적 규모로 제조된다. 상업용 글리세롤 모노올리에이트는 45 중량% 내지 55 중량%의 모노에스테르 및 55 중량% 내지 45 중량%의 디에스테르의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0083] 지방산은 위의 글리세롤 에스테르를 제조하는 데 사용될 수 있다. 이들은 또한 이들의 금속염, 아마이드, 및 이미다졸린을 제조하는 데 사용될 수 있으며, 이들 중 임의의 것은 또한 마찰 개질제로서 사용될 수 있다. 지방산은 6 내지 24개의 탄소 원자, 또는 8 내지 18개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 유용한 산은 올레산일 수 있다.

[0084] 지방산의 아마이드는 암모니아 또는 디에틸아민 및 디에탄올아민과 같은 1차 또는 2차 아민과 축합함으로써 제조될 수 있다. 지방 이미다졸린은 산과 디아민 또는 폴리아민, 예를 들어, 폴리에틸렌폴리아민의 고리형 축합 생성물을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 마찰 개질제는 C8 내지 C24 지방산과 폴리알킬렌 폴리아민의 축합 생성물, 예를 들어, 이소스테아르산과 테트라에틸렌렌타민의 생성물일 수 있다. 카르복실산 및 폴리알킬렌 아민의 축합 생성물은 이미다졸린 또는 아마이드일 수 있다.

[0085] 지방산은 또한 이의 금속염, 예를 들어, 아연염으로서 존재할 수도 있다. 이들 아연염은 산성, 중성, 또는 염기성(과염기성)일 수 있다. 이들 염은 아연 함유 시약과 카르복실산 또는 이의 염의 반응으로부터 제조될 수 있다. 이들 염의 유용한 제조 방법은 산화아연과 카르복실산을 반응시키는 것이다. 유용한 카르복실산은 상기 기술된 것이다. 적합한 카르복실산은 화학식 RCOOH의 것들을 포함하며, 식 중에서, R은 지방족 또는 지환족 탄화수소 라디칼이다. 이들 중에는 R이 지방기, 예를 들어, 스테아틸, 올레일, 리놀레일, 또는 팔미틸인 것들이 있다. 또한, 아연염이 적합하며, 아연은 중성염을 제조하는데 필요한 양 초과로 화학량론적 과량으로 존재한다. 아연이 화학량론적 양의 1.1 내지 1.8배, 예를 들어, 화학량론적 양의 1.3 내지 1.6배인 염이 사용될 수 있다. 이러한 아연 카르복시레이트는 당업계에 알려져 있고, 미국 특허 제3,367,869호에 기술되어 있다. 금속염은 또한 칼슘염을 포함할 수 있다. 예는 과염기성 칼슘염을 포함할 수 있다.

[0086] 황화 올레핀은 또한 마찰 개질제로서 사용되는 잘 알려진 상업용 재료이다. 적합한 황화 올레핀은 미국 특허 제4,957,651호 및 제4,959,168호의 상세한 교시에 따라 제조되는 올레핀이다. 다가 알코올의 적어도 하나의 지방산 에스테르, 적어도 하나의 지방산, 적어도 하나의 올레핀, 및 일가 알코올의 적어도 하나의 지방산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 반응물의 코황화 혼합물이 본 명세서에 기술된다. 올레핀 성분은 지방족 올레핀일 수 있으며, 이는 일반적으로 4 내지 40개의 탄소 원자를 함유할 것이다. 이들 올레핀의 혼합물은 상업적으로 입수 가능하다. 본 발명의 공정에 유용한 황화제는 원소 황, 황화수소, 황화라이드 + 황화나트륨, 및 황화수소 및 황 또는 이산화황의 혼합물을 포함한다.

[0087] 알킬 살리실산염의 금속염은 칼슘 및 장쇄(예를 들어, C12 내지 C16) 알킬 치환 살리실산의 다른 염을 포함한다.

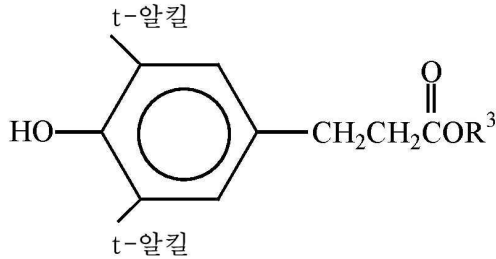
[0088] 알킬인산의 아민염은 올레일 및 인산의 다른 장쇄 에스테르의 염, 예를 들어, 3차 지방족 1차 아민을 포함하며, 이는 상표명 Primene™으로 판매된다.

[0089] 85%의 인산은 마찰 특성을 증가시키기 위해 완전히 제형화된 조성물에 첨가하기에 적합한 재료이며, 조성물의 중량을 기준으로 0.01~0.3 중량%, 예를 들어, 0.03 내지 0.2 또는 0.1%의 수준으로 포함될 수 있다.

[0090] 상보적인 마찰 개질제의 양은 존재하는 경우 윤활 조성물의 0.01 내지 10 또는 5 중량%, 윤활 조성물의 0.1 내

지 2.5 중량%, 예를 들어, 0.1 내지 2.0, 0.2 내지 1.75, 0.3 내지 1.5 또는 0.4 내지 1 중량%일 수 있다. 그러나, 일부 구현예에서, 마찰 개질제의 양은 0.2 중량% 이하 또는 0.1 중량% 미만, 예를 들어, 0.01 내지 0.1 중량%로 존재한다.

[0091] 산화 방지제는 페놀 계 산화 방지제를 포괄하며, 이는 페놀 계 산화 방지제, 페놀 고리상의 하나 또는 둘 모두의 오르토 위치가 t-부틸과 같은 부피가 큰 그룹에 의해 점유되어있을 수 있다. 파라 위치는 또한 하이드로카빌기 또는 2개의 방향족 고리를 연결하는 기에 의해 점유될 수 있다. 특정 구현예에서 파라 위치는 에스테르 함유 기, 예를 들어, 화학식의 항산화제에 의해 점유되며,



[0092]

[0093] 식 중에서, R³은 하이드로카르빌기, 예를 들어, 1 내지 18 또는 2 내지 12 또는 2 내지 8 또는 2 내지 6 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이고; t-알킬은 t-부틸일 수 있다. 이러한 산화 방지제는 미국 특허 6,559,105에 보다 상세하게 기술되어있다.

[0094] 산화 방지제는 또한 방향족 아민을 포함한다. 일 구현 예에서, 방향족 아민 산화 방지제는 알킬화 디페닐 아민, 예를 들어, 노닐화 디페닐 아민 또는 디노닐화 및 모노노닐화 디페닐 아민의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0095] 산화 방지제는 또한 모노 또는 디설파이드 또는 이들의 혼합물과 같은 황화 올레핀을 포함한다. 이들 재료는 일반적으로 1 내지 10 개의 황 원자, 예를 들어, 1 내지 4개, 또는 1개 또는 2개의 황 원자의 황화물 결합을 갖는다. 본 발명의 황화 유기 조성물을 형성하기 위해 황화될 수 있는 재료는 오일, 지방산 및 에스테르, 이의 올레핀 및 폴리올레핀, 테르펜 또는 디스-알더 부가물을 포함한다. 이러한 황화된 재료를 제조하는 방법의 세부 사항은 미국 특허 제3,471,404호 및 제4,191,659호에서 찾을 수 있다.

[0096] 몰리브덴 화합물은 또한 산화 방지제로서 작용할 수 있고, 이들 재료는 또한 마모 방지제 또는 마찰 개질제와 같은 다양한 다른 기능을 수행할 수 있다. 미국 특허 제4,285,822호는 극성 용매, 산성 몰리브덴 화합물 및 유용성 염기성 질소 화합물을 조합하여 몰리브덴 함유 착물을 형성하고 이 착물을 이황화 탄소와 접촉시켜 몰리브덴 및 황 함유 조성물을 형성함으로써 제조된 몰리브덴 및 황 함유 조성물을 함유하는 윤활유 조성물이 개시되어 있다.

[0097] 항산화제의 통상적인 양은 물론 특정 항산화제 및 이의 개별 효과에 의존할 것이나, 예시적인 총 양은 0.01 내지 5 중량% 또는 0.15 내지 4.5 중량% 또는 0.2 내지 4 중량%일 수 있다.

[0098] 세제는 통상적으로 과염기성 재료, 그렇지 않으면 과염기성 또는 초염기성 염으로 지칭되며, 이는 일반적으로 금속 및 세제 음이온의 화학량론에 따라 중화를 위해 존재할 수 있는 것을 초과하는 금속 함량을 갖는 동질적인 뉴토니안 시스템이다. 과염기성 재료의 양은 통상적으로 금속 비, 즉, 금속의 총 당량 대 산성 유기 화합물의 당량의 비로 표현된다. 과염기성 재료는 산성 재료(예를 들어, 이산화탄소)를 산성 유기 화합물, 불활성 반응 매질(예를 들어, 광유), 화학량론적 초과 량의 금속 염기, 및 페놀 또는 알콜과 같은 촉진제와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 산성 유기 재료는 일반적으로 유용성을 제공하기에 충분한 수의 탄소 원자를 가질 것이다.

[0099] 과염기성 세제는 샘플의 그램 당 mg KOH로 표현되는 모든 재료의 염기성을 중화시키는 데 필요한 강산의 양인 총 염기 번호(TBN, ASTM D2896)를 특징으로할 수 있다. 과염기화성 세제는 통상적으로 회석 오일을 함유한 형태로 제공되기 때문에, 본 문서의 목적을 위해, TBN은 오일이 아닌 (제공된 바와 같은) 세제의 비율로 나누어 오일이 없는 상태로 재계산되어야 한다. 일부 유용한 세제는 100 내지 800, 또는 150 내지 750, 또는 400 내지 700의 TBN을 가질 수 있다.

[0100] 염기성 금속염을 제조하는데 유용한 금속 화합물은 일반적으로 임의의 1족 또는 2족 금속 화합물(원소의 주기율표의 CAS 버전)이다. 예는 나트륨, 칼륨, 리튬, 구리, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 아연, 및 카드뮴과 같은 알칼리 금속을 포함한다. 일 구현예에서, 금속은 나트륨, 마그네슘, 또는 칼슘이다. 염의 음이온성 부분은 수산화물,

산화물, 탄산염, 보레이트, 또는 질산염일 수 있다.

- [0101] 일 구현예에서, 윤활제는 과염기성 설포네이트 세제를 함유할 수 있다. 적합한 술폰산은 모노 또는 폴리뉴클리어 방향족 또는 시클로 지방족 화합물을 포함하는 술폰산 및 티오술폰산을 포함한다. 특정 유용성 설포네이트는 R2-T-(SO3-)a 또는 R3-(SO3-)b로 표시될 수 있으며, 식 중에서, a 및 b는 각각 적어도 1이고; T는 벤젠 또는 톨루엔과 같은 고리형 핵이고; R2는 알킬, 알케닐, 알콕시, 또는 알콕시알킬과 같은 지방족 기이고; (R2)-T는 통상적으로 총 15개 이상의 탄소 원자를 함유하고; R3은 통상적으로 15개 이상의 탄소 원자를 함유하는 지방족 하이드로카르빌기이다. T, R2, 및 R3 기는 또한 다른 무기 또는 유기 치환기를 함유할 수 있다. 일 구현예에서, 설포네이트 세제는 미국 특허 출원 제2005065045호의 단락 [0026] 내지 [0037]에 기술된 바와 같이 8 이상의 금속 비를 갖는 주로 선형 알킬벤젠설포네이트 세제일 수 있다.
- [0102] 다른 과염기성 재료는 과염기성 페네이트 세제이다. 페네이트 세제를 제조하는데 유용한 페놀은 (R1)a-Ar-(OH)b로 표시될 수 있으며, 식 중에서, R1은 4 내지 400 또는 6 내지 80 또는 6 내지 30 또는 8 내지 25 또는 8 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지방족 하이드로카르빌기이고; Ar은 벤젠, 톨루엔, 또는 나프탈렌과 같은 방향족 기이고; a 및 b는 각각 1 이상이며, a와 b의 합은 Ar의 방향족 핵 상의 변위할 수 있는 수소의 수, 예를 들어, 1 내지 4 또는 1 내지 2까지이다. 페네이트 세제는 또한 종종 황 가교된 중으로서 제공된다.
- [0103] 일 구현예에서, 과염기성 재료는 과염기성 살리제닌 세제이다. 과염기성 살리제닌 세제는 통상적으로 살리제닌 유도체를 기반으로 하는 과염기성 마그네슘염이다. 살리제닌 세제는 이들의 합성 방법(컬럼 8 및 실시예 1)을 특별히 참조하여 미국 특허 제6,310,009호에 보다 상세하게 개시되어 있다.
- [0104] 살리사레이트 유도체 및 이의 제조 방법은 미국 특허 제6,200,936호 및 PCT 공보 WO 01/56968에 보다 상세하게 기술되어 있다. 살리사레이트 유도체는 주로, 거대고리가 아닌 선형 구조를 갖는 것으로 여겨지지만, 두 구조 모두 용어 "살리사레이트"에 의해 포괄되는 것으로 의도된다. 과염기성 글리옥실 세제 및 이들의 제조 방법은 미국 특허 제6,310,011호 및 이에 인용된 참고문헌에 보다 상세하게 개시되어 있다. 과염기성 세제는 또한 과염기성 살리실레이트, 예를 들어, 치환된 살리실산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염일 수 있다. 과염기성 살리실레이트 세제 및 이의 제조 방법은 미국 특허 제4,719,023호 및 제3,372,116호에 개시되어 있다. 다른 과염기성 세제는 미국 특허 제6,569,818호에 개시된 바와 같이 만나치 염기 구조를 갖는 과염기성 세제를 포함할 수 있다.
- [0105] 특정 구현예에서, 위의 세제(예를 들어, 페네이트, 살리제닌, 살리사레이트, 글리옥실레이트, 또는 살리실레이트)에서 하이드록시 치환 방향족 고리 상의 하이드로카르빌 치환기는 C12 지방족 하이드로카르빌기가 없거나 또는 실질적으로 없다(예를 들어, 치환기의 1 중량% 미만, 0.1 중량%, 또는 0.01 중량%는 C12 지방족 하이드로카르빌기이다). 일부 구현예에서, 이러한 하이드로카르빌 치환기는 14개 이상 또는 18개 이상의 탄소 원자를 함유한다.
- [0106] 본 발명의 세제에서 과염기성 세제의 양은 존재하는 경우 통상적으로 무유성 기준으로 적어도 0.6 중량%, 또는 0.7 내지 5 중량% 또는 1 내지 3 중량% 또는 0.05 내지 0.55 중량%일 수 있다. 단일 세제 또는 다수의 세제가 존재할 수 있다. 대안적으로 발현되는 바와 같이, 과염기성 칼슘 세제의 양은 110 내지 550 ppmw, 또는 175 또는 400 또는 175 내지 300 ppm을 전달하기에 적합한 양일 수 있다.
- [0107] 부식 억제제는 종종 구리(또는 "황색 금속") 부식 억제제를 지칭한다. 이러한 재료는 톨릴트리아졸과 같은 트리아졸 화합물, 톨릴트리아졸의 유도체, 이미다졸린 화합물, 티아디아졸, 카르복실산 및 이들의 염 또는 에스테르, 및 알칸올아민을 포함한다.
- [0108] 마모 방지제는 또한 위에서 상세히 기술된 인 에스테르에 추가되거나 이에 상보적으로 포함될 수 있다. 예는 인 함유 마모 방지제/극압제, 예를 들어, 인산 에스테르 및 이의 염, 인 함유 카르복실산, 에스테르, 에테르, 및 아마이드; 및 포스파이트를 포함한다. 특정 구현예에서, 인 마모 방지제는 0.01 내지 0.2 또는 0.015 내지 0.15 또는 0.02 내지 0.1 또는 0.025 내지 0.08%의 인을 전달하는 양으로 존재할 수 있다. 인 비함유 마모 방지제는 (붕산화 에폭사이드를 포함하는) 보레이트 에스테르, 디티오카바메이트 화합물, 몰리브덴 함유 화합물, 및 황화 올레핀을 포함한다.
- [0109] 극압(EP)제는 본 명세서의 다른 곳에 열거된 일부 재료뿐만 아니라 다른 황 및 클로로황 함유 EP제, 염소화 탄화수소 EP제, 및 인 EP제를 포함한다. 이러한 EP제의 예는 염소화 왁스; 황화 올레핀(예를 들어, 황화 이소부틸렌), 유기 황화물 및 폴리황화물, 예를 들어, 디벤질디황화물, 비스-(클로로벤질)디황화물, 디부틸 테트라황화물, 올레산의 황화 메틸 에스테르, 황화 알킬페놀, 황화 디펜텐, 황화 테르펜, 및 황화 디엘스-알더 부가물;

황화인과 터펜틴 또는 메틸 올레에이트의 반응 생성물과 같은 인산화 탄화수소; 인 에스테르, 예를 들어, 디탄화수소 및 트리탄화수소 포스파이트, 예를 들어, 디부틸 포스파이트, 디헵틸 포스파이트, 디시클로헥실 포스파이트, 펜틸-페닐 포스파이트; 디펜틸페닐 포스파이트, 트리데실 포스파이트, 디스테아릴 포스파이트 및 폴리프로필렌 치환 페놀 포스파이트; 아연 디옥틸디티오카바메이트와 같은 금속 티오카바메이트; (미국 특허 제 3,197,405호에 기술된 바와 같이), 예를 들어, 디알킬디티오인산과 프로필렌 옥사이드의 반응 및 후속적으로 P205와의 추가 반응에 의한 반응 생성물의 아민염을 포함하는 알킬 및 디알킬인산 또는 유도체의 아민염을 포함한다.

[0110] 밀봉 팽윤제는 유용성 에스테르 및 유용성 술폰, 술폰산, 예를 들어, 이소데실 술폰산, 벤질 에스테르, 락톤, 니트릴, 페놀 재료 또는 프탈레이트 에스테르를 포함한다.

[0111] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "축합 생성물"은, 축합 반응이 실제로 생성물을 직접 유도하도록 수행되는지 여부에 관계없이, 산 또는 산의 반응성 등가물(예를 들어, 산 할라이드, 무수물, 또는 에스테르)과 알코올 또는 아민의 축합 반응에 의해 제조될 수 있는 에스테르, 아마이드, 이미드 및 다른 이러한 재료를 포함하는 것으로 의도된다. 따라서, 예를 들어, 특정한 에스테르는 직접 축합 반응에 의한 것이 아니라 에스테르 교환 반응에 의해 제조될 수 있다. 생성된 생성물은 여전히 축합 생성물로 간주된다.

[0112] 기술된 각각의 화학 성분의 양은 달리 표시되지 않는 한 상업적 재료, 즉, 활성 화학 기준에서 통상적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석 오일을 제외하고 제시된다. 그러나, 달리 표시되지 않는 한 본 명세서에서 지칭되는 각각의 화학적 조성물은 이성질체, 부산물, 유도체, 및 상업적 등급에 존재하는 것으로 일반적으로 이해되는 다른 이러한 재료를 함유할 수 있는 상업적 등급 재료인 것으로 해석되어야 한다.

[0113] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "하이드로카르빌 치환기" 또는 "하이드로카르빌기"는 당업자에게 잘 알려진 이의 통상적인 의미로 사용된다. 구체적으로, 이는 분자의 나머지에 직접적으로 부착되어 있는 탄소 원자를 갖고 주로 탄화수소 특징을 갖는 기를 지칭한다. 하이드로카르빌기의 예는 다음을 포함한다:

[0114] 탄화수소 치환기, 즉, 지방족(예를 들어, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예를 들어, 시클로알킬, 시클로알케닐) 치환기, 및 방향족-, 지방족-, 및 지환족-치환 방향족 치환기뿐만 아니라, 고리가 분자의 다른 부분을 통해 완성된 고리형 치환기(예를 들어, 2개의 치환기가 함께 고리를 형성함);

[0115] 치환 탄화수소 치환기, 즉, 본 발명과 관련하여 치환기의 주요 탄화수소 성질을 변경시키지 않는 비탄화수소 기(예를 들어, 할로(특히, 클로로 및 플루오로), 하이드록시, 알콕시, 메르캅토, 알킬메르캅토, 니트로, 니트로소, 및 설폭시)를 함유하는 치환기;

[0116] 헤테로 치환기, 즉, 본 발명의 맥락에서 주로 탄화수소 특징을 가지면서, 달리 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬 내에 탄소 이외의 것을 함유하고, 피리딜, 푸릴, 티에닐, 및 이미다졸릴로서 치환기를 포함하는 치환기. 헤테로원자는 황, 산소, 및 질소를 포함한다. 일반적으로, 2개 이하, 또는 1개 이하의 비탄화수소 치환기가 하이드로카르빌기 내에 10개의 탄소 원자마다 존재할 것이고; 대안적으로, 하이드로카르빌기 내에 비탄화수소 치환기가 존재하지 않을 수 있다.

[0117] 위에서 기술된 재료 중 일부는 최종 제형에서 상호작용할 수 있으며, 이로써 최종 제형의 성분은 초기에 첨가된 것과 상이할 수 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, (예를 들어, 세제의) 금속 이온은 다른 분자의 다른 산성 또는 음이온성 부위로 이동할 수 있다. 이에 의해 형성된 생성물은, 의도된 사용으로 본 발명의 조성물을 이용할 때 형성되는 생성물을 포함하여, 용이한 설명이 불가능할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 모든 변형 및 반응 생성물은 본 발명의 범위 내에 포함되고; 본 발명은 위에서 기술된 성분을 혼합함으로써 제조된 조성물을 포함한다.

[0118] 본 명세서의 본 발명은 본 명세서에 기술된 윤활제(즉, 윤활 점도의 오일 및 일부 경우에는 0.3 내지 1 중량%의 보레이트 에스테르, 또는 다른 경우에는 0.3 내지 1 중량%의 보레이트 에스테르 및 0.01 내지 1.0 중량%의 티아디아졸 화합물을 포함하는 윤활제)로 장치를 윤활함으로써 전기 전도성 장치에서 전기 전도성 증착물을 최소화하는 방법을 제공한다. 일 구현예에서, 전기 전도성 장치는, 예를 들어, 전기 모터일 수 있다.

[0119] 특정 구현예에서, 전기 전도성 장치는 전기 자동차의 드라이브라인에 있는 전기 모터일 수 있다. 이러한 전기 모터의 윤활 방법은 정상 작동 조건 하에서 드라이브라인 장치를 작동시키고 윤활제를 이용하여 전기 모터를 윤활 또는 냉각시킬 수 있다. 윤활제는 전기 모터의 모터 코일 상으로 적하될 수 있다. 구현예에서, 윤활제는 모터 코일 상으로 분사될 수 있다. 코일은 또한 윤활제에 침지될 수 있다.

[0120] 일 구현예에서, 전기 모터는 자동차의 변속기의 일부일 수 있다. 자동 변속기가 윤활제 조성물에 의해 윤활되는 베어링, 예를 들어, 니들 베어링을 포함하는 것이 유용할 수 있다.

[0121] 다른 구현예에서, 모터는 차량의 기어박스(예를 들어, 수동 변속기) 또는 차축 또는 차동, 또는 다른 드라이브 라인 동력 전달 장치에서와 같이 적어도 2개의 기어를 갖는 드라이브라인 장치의 일부일 수 있다. 드라이브라인 장치는 또한 베어링을 포함할 수 있다. 베어링의 롤링 요소는 원통형 또는 볼 디자인일 수 있다. 윤활 기어는, 예를 들어, 구동 차축에 있는 것과 같은 앰보이드(amboid) 또는 스파이럴 베벨(spiral bevel) 또는 보다 통상적으로 하이포이드 기어(hypoid gear)를 포함할 수 있다. 차축은 2:1 내지 8:1의 기어비를 가질 수 있고, 링 기어는 직경이 약 13 내지 64 cm일 수 있다. 차축은 개방형 차동 장치 또는 일부 유형의 견인 가능 장치를 포함할 수 있다. 차축은 탠덤 또는 트리템 설계와 같은 하나 이상의 구동 차축을 갖는 드라이브트레인의 일부일 수 있으며, 차축은 전력 디바이더와 함께 결합될 수 있다. 이러한 차축의 적용은 경량, 중형 및 대형 차량이 필요한 차량(예를 들어, 직업용 또는 장거리 운송 서비스)을 포함하며 고속도로에서 또는 고속도로 외에서 사용될 수 있다. 차축은 전통적인 석유 동력 차량, 전기 구동 차량, 또는 이들의 하이브리드일 수 있다. 전기 구동 차축은 전기 모터, 전력 전자 및 차량의 차축에 직접 동력을 공급하는 유닛에 변속기를 결합할 수 있다.

[0122] 윤활제는 드라이브라인 장치의 다른 구성요소를 윤활할 수 있으므로 드라이브라인 장치의 정상 작동에서 예상되는 다른 측면을 충족시킬 수 있어야 한다.

[0123] 또한, 본 명세서에 제공된 방법은 150°C에서 10 초과의 ASTM D5182에 따른 전기 전도성 장치에서 마모 등급을 유지할 수 있다.

[0124] 개시된 기술의 이점 및 용도는 다음의 실시예를 참조하여 더 잘 이해될 수 있다.

[0125] 실시예

[0126] 2개의 상용 윤활제를 새로운 도전층 증착 테스트에서 평가하였다. 윤활제(1)는 Evogen™ 5191Sa로 상업적으로 입수 가능하며, 윤활제(2)는 ZF Lifeguard 8이다. 윤활제(1)는 윤활제(2)에 비해 상당히 감소된 수준의 황을 함유한다는 점에 유의한다 (표 1 참조).

[0127] 각각의 유체에 대해, 10개의 구리 인쇄회로기판(PCB)은 2개의 분리된 적층 층, 오일 용액에 5개, 증기 공간에 5개로 배열되었다. 테스트된 유체는 150°C로 가열된 폐쇄된 통기 용기 내에 포함되었다. 유체에는 5V 전류가 흘렀다. 전도도(S) 측정치는 용액 및 증기상 둘 모두에서 인쇄회로기판에 대해 시간에 걸쳐 기록되었다. 에너지 자이징된 보드 전도도 대 시간의 결과는 표 1 및 표 2에 나타나 있다. 전도도 값은 마이크로시멘스(μS) 단위로 보고된다.

[0128] [표 1]

시간에 걸친 용액상 전도도

	윤활제(1)	윤활제(2)
S(%)	0.017	0.13
50 시간	0.07	0.171
100 시간	0.07	20.4
200 시간	0.07	286
300 시간	0.07	284
400 시간	0.07	295

[0129]

[0130] [표 2]

시간에 걸친 증기상 전도도

	유효제(1)	유효제(2)
S(%)	0.017	0.13
50 시간	0.00005	00005
100 시간	0.00005	76.0
200 시간	0.00005	58.0
300 시간	0.00005	66.7
400 시간	0.00005	114.0

[0131]

[0132] 유효제(1)는 용액 및 증기상 둘 모두에 대한 전도도 값이 눈에 띄게 변하지 않기 때문에 전도성 층 증착물을 형성하지 않는다. 유효제(2)는 용액 및 증기상 둘 모두에서 동시에 전도성 증착물의 형성을 나타내었다.

[0133] 유효제(1)는 용액 및 증기상 둘 모두에서 테스트의 종료(EOT) 시 보드 상에 형성된 가시적인 증착물을 나타내지 않는다. 증기상 PCB 베이스 재료는 일부 암흑화 존재를 갖는다. 모든 보드 상의 테스트 전도도 측정치의 단부는 측정 가능한 값 미만이다.

[0134] 유효제(2)는 용액 및 증기상 둘 모두에 가시적인 증착물을 갖는다. 테스트 보드의 모든 단부는 새로운 PCB의 것보다 큰 전도도를 갖는다.

[0135] 유효제(3)는 아래의 표 3의 제형화에 따라 제조된 완전히 제형화된 자동 변속기 유체이다. 유효제(3)에 함유된 제제는 전통적인 용액상 시험에서 구리의 낮은 부식을 유지하면서 하중 운반 능력에 대한 FZG 테스트에서 우수한 마모 보호를 제공하도록 최적화되었다. (표 4 성능 결과 참조) 도전층 증착 테스트에서 성능을 결정하기 위해 유효제(3)를 테스트했을 때, 실패 결과가 관찰되었다.

[0136] [표 3]

	유효제(3)	유효제(4)	유효제(5)	유효제(6)
숙신이미드 분산제	1.77	1.77	1.77	1.77
후처리된 숙신이미드 분산제	1.08	1.08	1.08	1.08
P 함유 마모 방지제	0.34	0.34	0.34	0.34
하이드록실기 함유 마찰 개질제	1.1	1.1	1.1	1.1
Ca 술포네이트 세제	0.23	0.23	0.23	0.23
설펜 밀봉 팽윤제	0.5	0.5	0.5	0.5
알킬화 방향족 아민	0.65	0.65	0.65	0.65
폴리메타크릴레이트	0.1	0.1	0.1	0.1
이미다졸린	0.007	0.007	0.007	0.007
트리아졸 함유 부식 억제제	0.024	0.024	0.024	0.024
에스테르	0.68	0.68	0.68	0.68
기포 방지제	210 ppm	330 ppm	330 ppm	330 ppm
알킬화 디메트카프티아디아졸(S-1)	0.09	0.07	0.07	0.08
디메트카프티아디아졸(S-2)로 후처리된 분산제	0.20	0.20	0.15	0.18
보레이트 에스테르	0.1	0.1	0.1	0.3

[0137]

[0138] 2개의 성분은 황의 존재로 인해 이 테스트에 잠재적으로 해로운 것으로 지목되었다. 하나는 통상적으로 부식 억제제로서 기능하고 또한 EP/내마모성 성능(S-1)을 제공할 잠재성을 갖는 알킬화 디메트카프티아디아졸이었다. 두 번째는 디메트카프티아디아졸(S-2)을 또한 함유하는 후처리된 분산제이었다. 이 분산제에 대한 설명은 US

제4,140,643호에서 확인될 수 있다. 도전층 증착 테스트에서 획득되는 결과를 개선하기 위한 노력으로 윤활제(4) 및 윤활제(5)에서 이들 기질 중 하나 또는 둘 모두의 수준을 감소시키는 시도가 있었다. 그러나, 이들은 성공적이지 못했다. 그러나, 놀랍게도, 보레이트 에스테르의 증가된 처리율(윤활제(6))의 첨가는 도전층 증착 테스트를 통과하기 위해 이들 성분을 여전히 함유하는 제제를 가능하게 한다.

[표 4]

	윤활제(3)	윤활제(4)	윤활제(5)	윤활제(6)
S-1 로부터의 황(ppm)	324	252	252	288
S-2 로부터의 황(ppm)	124	124	93	109
S-1 + S-2	448	376	345	397
붕소(ppm)	88	88	88	142
성능 결과				
FZG, 실패 로드 스테이지	12	11	>12	>12
D130, 150°C에서 3 시간	1B	1B	2A	1B
용액 중 Cu(150°C, 168 시간)	34 ppm	54 ppm	37 ppm	38 ppm
CLDT, 통과/실패	불합격	불합격	불합격	합격

위에 언급된 문헌 각각은 위에 구체적으로 열거되어 있는지의 여부에 관계없이, 우선권을 주장하는 임의의 이전 출원을 포함하여 본 명세서에 참고로 포함된다. 임의의 문헌에 대한 언급은 이러한 문헌이 종래 기술로서의 권리가 있다거나 임의의 관할구역에서 당업자의 일반적인 지식을 구성한다는 것을 인정하는 것은 아니다. 실시예에서, 또는 달리 명시적으로 표시되는 경우를 제외하고는, 재료의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 명시하는 본 명세서에서의 모든 수치량은 단어 "약"에 의해 선택적으로 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에 제시된 양, 범위, 및 비의 상한치 및 하한치는 독립적으로 조합될 수 있음이 이해되어야 한다. 유사하게, 본 발명의 각각의 요소에 대한 범위 및 양은 다른 요소 중 임의의 것에 대한 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다.

본 명세서에 사용된 바와 같이, "포함하는", "함유하는", 또는 "을 특징으로 하는"과 동의어인 이행 용어 "포함하는"은 포괄적이거나 제약이 없으며(open-ended), 추가적인 언급되지 않은 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 그러나, 본 명세서에서 "포함하는"의 각각의 언급에서, 이 용어는 또한 대안적인 구현예로서, 어구 "~로 본질적으로 이루어진" 및 "~로 이루어진"을 포함하고자 하며, 여기서 "~로 이루어진"은 명시되지 않은 임의의 요소 또는 단계를 배제하고, "~로 본질적으로 이루어진"은 고려 중인 조성물 또는 방법의 본질적이거나 기본적인 신규한 특성에 실질적으로 영향을 주지 않는 추가적인 언급되지 않은 요소 또는 단계의 포함을 가능하게 한다. 청구항의 구성요소에 적용될 때, "구성되는" 또는 "본질적으로 구성되는"이라는 표현은 청구항의 다른 곳에 "포함하는" 존재에도 불구하고, 해당 구성요소로 표시된 유형의 모든 종을 제한하도록 의도된다.

특정 대표적인 구현예 및 세부사항이 본 발명을 예시할 목적으로 제시되어 있지만, 본 발명의 범의로부터 벗어나지 않고서 거기서 다양한 변경 및 변형이 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 이와 관련하여, 본 발명의 범위는 다음의 청구범위에 의해서만 제한되어야 한다.

도면

도면1

