(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09K 15/26

(45) 공고일자 1999년03월20일
(11) 등록번호 특0173792
(24) 등록일자 1998년11월02일

(21) 출원번호 특1991-015322
(22) 출원일자 1991년09월03일
(65) 공개번호 특1992-006476
(43) 공개일자 1992년04월27일

(30) 우선권주장 2972/90-1 1990년09월13일 스위스(CH)
(73) 특허권자 시바-스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드 월터콜리웨인; 한스-피터 위트린
스위스 4057 바젤 클라이벡스트라세 141
(72) 발명자 사무엘 에반스
스위스 1723 마를리 루트 데스 카르보니에레스 17
(74) 대리인 강재현, 이병문, 이태희

심사관 : 윤경애

(54) 페노티아진을 함유하는 혼합물 및 조성물

요약

본 발명은 80 내지 250℃에서 요오드, 브롬화알루미늄, 염화알루미늄, 염화철(Ⅲ), 염화안티몬, 요오드 화구리 또는 요오드화황으로부터 선정된 축합 촉매 0.25 내지 5몰%의 존재하에

a) 디페닐아민 1 내지 5중량%

b) 4-3차부틸디페닐아민

c) ⅰ) 4-3차옥틸디페닐아민

ⅱ) 4,4'-디-3차부틸디페닐아민

ⅲ) 2,4,4'-트리스-3차부틸디페닐아민

으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 21 내지 31중량%

d) ⅰ) 4-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민

ⅱ) 2,2'-또는 2,4'-디-3차옥틸디페닐아민

ⅲ) 2,4-디-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민

으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 20 내지 31중량%, 및

e) ⅰ) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 화합물, 또는

ⅰ) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 및

ⅱ) 2,4-디-3차옥틸-4'-3차부틸디페닐아민 화합물

15 내지 29중량%를 포함하는 디페닐아민의 혼합물을 원소 황 1 내지 200몰%와 반응시킴으로써 수득할 수 있는 페노티아진을 함유하는 혼합물에 관한 것이다.

페노티아진을 함유하는 혼합물은 산화, 열 또는 화학선으로의 노출에 의해 열화되는 유기 물질, 특히 윤활제 및 작동액에서 산화방지제로서 사용된다.

명세서

[발명의 명칭]

페노티아진을 함유하는 혼합물 및 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 페노티아진을 함유하는 혼합물 및 상기 혼합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 신규한 혼합물의 제조방법 및 산화, 열 또는 화학선으로의 노출에 의해 열화되는 유기 물질용 산화방지제로서의 이들의 용도에 관한 것이다.

당해 기술분야에서는 디페닐아민을 황과 반응시킴으로써 페노티아진을 제조하는 것이 알려져 있다(US-A-2 433 658호 참조). 또한 US-A-2 587 662호에는 4-이소프로폭시디페닐아민을 황과 반응시킴으로써 상응하는 3-이소프로폭시페노티아진을 제조하는 것이 기재되어 있다. 이 생성물은 예컨대 광물성 및 합성 윤활유용 산화방지제로서 기재되어 있다.

영국 특허 출원 1 090 688호에는 합성 윤활제용 산화방지제로서 사용하기에 적합한 디알킬화 디페닐아민

및 이에 대해 상승 작용을 하는 조합체가 기재되어 있다. 또한 승온에서도 합성 윤활제의 효과적인 산화방지제인 모노알킬화페노티아진도 기재되어 있다.

합성 윤활제 및 중합체 수지용 산화방지제로서 다수의 1-3차부틸-3,7-디알킬페노티아진이 영국 특허 출원 1 140 089호에 기재되어 있다.

영국 특허 출원 1 347 141호에는 3- 및 7-위치에서, 또 몇몇 경우에는 1-위치에서 아랄킬기에 의해 치환된 다른 페노티아진이 기재되어 있다. 이들 페노티아진은 디옥틸디페닐아민 또는 디옥틸페노티아진 같은 알킬화 아민과의 혼합물로 윤활제에 사용될 수 있다.

최근 페노티아진을 함유하는 신규한 혼합물 및 상기 혼합물을 포함하는 신규한 조성물이 공지의 생성물보다 탁월한 특성을 갖는다는 것을 발견하였다. 이들 혼합물을 제조하는 방법도 제공된다.

구체적으로는, 본 발명은 80 내지 250℃에서 요오드, 브롬화알루미늄, 염화알루미늄, 염화철(Ⅲ), 염화안티몬, 요오드화구리 또는 요오드화황으로부터 선정된 축합 촉매 0.25 내지 5몰%의 존재하에

a) 디페닐아민 1 내지 5중량%

b) 4-3차부틸디페닐아민 8 내지 18중량%

c) ⅰ) 4-3차옥틸디페닐아민

ⅱ) 4,4'-디-3차부틸디페닐아민

ⅲ) 2,4,4'-트리스-3차부틸디페닐아민

으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 21 내지 31중량%

d) ⅰ) 4-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민

ⅱ) 2,2'-또는 2,4'-디-3차옥틸디페닐아민

ⅲ) 2,4-디-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민

으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 20 내지 31중량% 및

e) ⅰ) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 화합물, 또는

ⅰ) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 및

ⅱ) 2,4-디-3차옥틸-4'-3차부틸디페닐아민 화합물 15 내지 29중량%

를 포함하는 디페닐아민의 혼합물을 원소 황 1 내지 200몰%와 반응시킴으로써 수득할 수 있는 페노티아진을 함유하는 혼합물에 관한 것이다.

본 명세서에서, 몰%는 사용되는 개별적인 디페닐아민 혼합물의 몰량을 의미한다.

디페닐아민 혼합물의 조성은 이후에 설명되는 그 제조방법(디페닐아민과 디이소부틸렌의 반응)에 따라 달라진다. 요소 c), d) 및 e)에서 ⅰ)로 명명된 화합물이 주성분이다.

황의 양에 따라 페노티아진 함량이 낮거나(소량의 황) 또는 높은(다량의 황) 혼합물을 제조할 수 있다.

본 발명은 또한 디페닐아민을 디이소부틸렌과 반응시킴으로써 수득할 수 있는 페노티아진을 함유하는 혼합물에 관한 것이다. 이 방법은 활성 알루미나 촉매의 존재하에서 반응을 행하며, 반응이 지속되는 동안 디이소부틸렌의 농도를 일정하게 유지시키고, 반응온도가 160℃ 이상이고, 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민의 농도가 촉매를 제외한 반응물에 대해 30중량% 미만, 바람직하게는 25중량% 미만이고 디페닐아민의 농도가 10중량% 미만, 바람직하게는 5중량% 미만이 될 때까지 반응을 행하며, 반응하지 않은 디이소부틸렌 및 촉매를 제거하고, 생성된 액체 생성물을 단리한 후, 80 내지 250℃에서 요오드, 브롬화알루미늄, 염화알루미늄, 염화철(Ⅲ), 염화안티몬, 요오드화구리 또는 요오드화황으로부터 선정된 축합 촉매 0.25 내지 5몰%의 존재하에 상기 생성물을 원소 황 1 내지 200몰%와 반응시키는 것을 포함한다.

페노티아진을 함유하는 유용한 혼합물은 원소 황 5 내지 200몰%, 바람직하게는 5 내지 150몰%와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

전술한 페노티아진을 함유하는 혼합물의 더욱 유용한 예는 원소 황 150 내지 200몰%, 바람직하게는 180 내지 200몰%와 반응시킴으로써 수득될 수 있다.

마지막으로 언급한 혼합물은 실질적으로 또는 배타적으로 페노티아진만을 함유하는 반면 디페닐아민은 실질적으로 또는 완전히 반응한다.

페노티아진을 함유하는 바람직한 혼합물은 원소 황 5 내지 100몰%, 전형적으로는 50 내지 100몰%와 반응시킴으로써 수득될 수 있다.

페노티아진을 함유하는 다른 바람직한 혼합물은 원소 황 20몰%와 반응시킴으로써 수득될 수 있다.

페노티아진을 함유하는 바람직한 혼합물에서 페노티아진의 합계는 전체 혼합물 100중량%에 대해 10 내지 20중량%이고, 디페닐아민의 합계는 8 내지 90중량%이다.

페노티아진을 함유하는 신규한 혼합물은 80 내지 250℃에서 요오드, 브롬화알루미늄, 염화알루미늄, 염화철(Ⅲ), 염화안티몬, 요오드화구리 또는 요오드화황으로부터 선정된 축합 촉매 0.25 내지 5몰%의 존재하에

a) 디페닐아민 1 내지 5중량%

b) 4-3차부틸디페닐아민 8 내지 18중량%

c) ⅰ) 4-3차옥틸디페닐아민

ⅱ) 4,4'-3차옥틸디페닐아민

ⅲ) 2,4,4'-트리스-3차부틸디페닐아민

으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 21 내지 31중량%

d) ⅰ) 4-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민

ⅱ) 2,2'-또는 2,4'-디-3차옥틸디페닐아민

ⅲ) 2,4-디-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민

으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 20 내지 31중량% 및

e) ⅰ) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 화합물, 또는

ⅰ) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 및

ⅱ) 2,4-디-3차옥틸-4'-3차부틸디페닐아민 화합물 15 내지 29중량%

를 포함하는 디페닐아민의 혼합물을 원소 황 1 내지 200몰%와 반응시킴으로서 제조될 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시예에서는 원소 황 5 내지 200몰%, 바람직하게는 5 내지 150몰%와 반응시킨다.

본 방법의 바람직한 다른 실시예에서는 원소 황 150 내지 200몰%, 바람직하게는 180 내지 200몰%와 반응시킨다.

바람직한 방법은 원소 황 5 내지 100몰%, 바람직하게는 50 내지 100몰%와 반응시키는 것을 포함한다.

더욱 바람직한 방법은 원소 황 20몰%와 반응시키는 것을 포함한다.

본 방법의 바람직한 실시예는 또한 촉매 0.5 내지 2몰%, 바람직하게는 0.5 내지 1몰%의 존재하에서 반응시키는 것을 포함한다.

반응의 촉매로서 요오드를 편리하게 사용하낟. 요오드 0.5 내지 1몰%, 더욱 특히는 0.67몰%의 존재하에서 반응시키는 것이 바람직하다.

지시된 조건하에서 페노티아진을 함유하는 혼합물을 제조하는 방법은 용매의 존재 또는 부재하에 행해질 수 있다. 용매의 양은 결정적이지 않다. 적합한 용매의 대표적인 예는 톨루엔 또는 크실렌 및/또는 고비점 파라핀 같은 방향족 탄화수소, 및 클롤-또는 니트로벤젠, 알코올, 전형적으로는 에탄올로부터 옥탄올까지의 알코올, 및 디메틸포름아미드이다.

반응온도는 80 내지 250℃이고, 바람직한 범위는 120 내지 170℃이다.

반응동안 황화수소(H_2S)가 생성된다. 이 가스상 생성물은 독성이 있는 것으로 알려져 있어 반응혼합물로부터 통상 제거되며 알칼리금속 수산화물의 수용액을 통해 통과하여 상응하는 알칼리금속 황하물을 형성하며, 이것은 폐기처분하기 위해 제거될 수 있다.

반응시간은 1 내지 15시간, 편리하게는 2 내지 4시간일 수 있다. 약 3시간의 반응시간이 바람직하다.

반응기에 디페닐아민 혼합물(필요한 경우 지시한 용매에 용해시켜), 황 및 촉매를 넣음으로써 반응시킬 수 있다. 교반하면서, 혼합물을 지시된 온도까지 가열한다. 이어 황화수소가 발생한다. 반응 계로부터 편리하게 황화수소를 제거하여 분해시켜야 한다. 언급한 시간이 지난 후, 또는 적합한 분석 방법에 의해 유리 황이 더 이상 관측되지 않을 때 반응을 종결시킬 수 있다. 진공하에 뱃치를 냉각 및 탈기시킨 후, 사용된 경우 용매를 제거한다. 더 이상의 처리는 통상 불필요하다.

원래 사용된 황의 양 및 디페닐아민의 양에 따라, 반응은 상응하는 페노티아진을 함유하는 혼합물, 및 황의 양이 적절하게 낮은 수준으로 유지된 경우에는 반응하지 않은 디페닐아민을 제공한다.

페노티아진 및 전술한 디페닐아민을 함유하는 혼합물이 특히 유용하고, 바람직한 양은 전술한 바와 같다.

출발 디페닐아민의 혼합물은

a) 디페닐아민 1 내지 5중량%

b) 4-3차부틸디페닐아민 8 내지 18중량%

c) ⅰ) 4-3차옥틸디페닐아민

ⅱ) 4,4'-디-3차부틸디페닐아민

ⅲ) 2,4,4'-트리스-3차부틸디페닐아민

으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 21 내지 31중량%

d) ⅰ) 4-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민

ii) 2,2'-또는 2,4'-디-3차옥틸디페닐아민

iii) 2,4-디-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민

으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 20 내지 31중량% 및

e) i) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 화합물, 또는

i) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 및

ii) 2,4-디-3차옥틸-4'-3차부틸디페닐아민 화합물 15 내지 29중량%

를 포함한다.

디페닐아민을 디이소부틸렌과 반응시킴으로써 전술한 디페닐아민의 혼합물을 수득할 수 있다. 이 방법은 활성 알루미나 촉매의 존재하에 반응을 행하고, 반응이 진행되는 동안 디이소부틸렌의 농도를 실질적으로 일정하게 유지시키며, 반응온도가 160℃ 이상이고, 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민의 농도가 촉매를 제외한 반응물에 대해 30중량% 미만, 바람직하게는 25중량% 미만이고 디페닐아민의 농도가 10중량% 미만, 바람직하게는 5중량% 미만이 될 때까지 반응을 행하며, 반응하지 않은 디이소부틸렌 및 촉매를 제거한 후, 생성된 액체 생성물을 단리하는 것을 포함한다.

본 방법은 EP-A-0 149 422호에 기재되어 있다.

본 발명은 산화, 열 및 화학선으로의 노출에 의해 열화되는 유기 물질, 및 페노티아진을 함유하는 신규 혼합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

유기 물질은 전형적으로는 0.01 내지 10중량%, 편리하게는 0.05 내지 5중량%, 바람직하게는 0.05 내지 3중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 2중량%의 신규 혼합물을 함유한다.

산화, 열 및 화학선으로의 노출에 의해 열화되는 유기 물질은 전형적으로는 하기 그룹을 포함한다.

1. 모노올레핀과 디올레핀의 중합체, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리메틸펜트-1-엔, 폴리시소프렌 또는 폴리부타디엔, 및 시클로올레핀(예 : 시클로펜텐 또는 노프보르넨)의 중합체, 폴리에틸렌(가교되지 않거나 또는 가교될 수 있음), 예컨대 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE).

2. 1)항에 언급된 중합체의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌(예 : PP/HDPE, PP/LDPE)의 혼합물, 및 상이한 형태의 폴리에틸렌의 혼합물(예 : LDPE/HDPE)

3. 모노올레핀과 디올레핀 상호간의 공중합체 또는 다른 비닐 단량체와의 공중합체, 예를 들어 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 이의 혼합물, 프로필렌/부트-1-엔 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜텐 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메타아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이들의 염(이오노머) 및 프로필렌 및 디엔(예 : 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴 노르보르넨)과 에틸렌의 삼중합체; 및 이들 공중합체 상호간의 혼합물 및 이들과 상기 1)항에 언급한 중합체와의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌/에틸렌 프로필렌 공중합체, LDPE/EVA, LDPE/EAA, LLDPE/EVA 및 LLDPE/EAA.

3a. 탄화수소 수지(예 : C_5 - C_9) 및 이들의 수소화된 개질체(예 : 점착제).

4. 폴리스티렌, 폴리-(p-메틸스티렌), 폴리-(α-메틸스티렌).

5. 디엔 또는 아크릴산 유도체와 스티렌 또는 α-메틸스티렌의 공중합체, 예를 들어 스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/알킬 메타아크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 아크릴레이트, 스티렌/말레산 무수물, 스티렌/아크릴로니트릴/메틸 아크릴레이트; 스티렌 공중합체와 다른 중합체의 고충격강도 혼합물, 예컨대 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼중합체로부터의 고충격강도 혼합물; 스티렌의 블록 공중합체(예 : 스티렌/부타디엔/시티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌).

6. 스티렌 또는 α-메틸렌의 그라프트 공중합체, 예를 들어 폴리부타디엔상의 스티렌; 폴리부타디엔/스티렌 또는 폴리부타디엔/아크릴로니트릴상의 스티렌; 폴리부타디엔상의 스티렌 및 아크릴로니트릴(또는 메타아크릴로니트릴); 폴리부타디엔상의 스티렌 및 말레산 무수술 또는 말레이미드; 폴리부타디엔상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타아크릴레이트; 폴리부타디엔상의 스티렌 및 알킬 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트; 에틸렌/프로필렌/디엔 삼중합체상의 스티렌 및 아크릴로니트릴; 폴리알킬아크릴레이트 또는 폴리알킬메타아크릴레이트상의 스티렌 및 아크릴로니트릴; 아크릴레이트/부타디엔 공중합체상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 및 5)항에 언급한 공중합체와 이들의 온합물, 예컨대 ABS, MBS, ASA 및 AES 중합체로 공지된 공중합체 혼합물.

7. 할로겐화 중합체, 예를 들어 폴리클로로프렌, 염소화 고무, 염소화 또는 술로염소화 폴리에틸렌, 에틸렌과 염소화 에틸렌의 공중합체, 에피클로로히드린 동종중합체 및 공중합체, 바람직하게는 할로겐화 비닐 화합물의 중합체(예 : 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드), 및 이들의 공중합체(예 : 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 또는 비닐리덴 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체).

8. α, β-불포화 산 및 이들의 유도체로부터 유도된 중합체, 예컨대 폴리아크릴레이트 및 폴리메타아크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴.

9. 8)항에 언급한 단량체 상호간의 공중합체 또는 다른 불포화 단량체와의 공중합체, 예를 들어 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴/알킬아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴/알콕시알킬아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴/비닐 할라이드 공중합체 또는 아크릴로니트릴/알킬메타아크릴레이트/부타디엔 삼중합체.

10. 불포화 알코올과 아민으로부터 유도된 중합체, 또는 이들의 아실 유도체 또는 아세탈, 예컨대 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 스테아레이트, 폴리비닐 벤조에이트, 폴리비닐 말레에이트, 폴리비닐 부티레이트, 폴리알릴프탈레이트 또는 폴리알일 멜라민; 및 1)항에 언급한 올레핀과 이들의 공중합체.

11. 시클릭 에테르의 동종중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 비스글리시딜 에테르와 이들의 공중합체.

12. 폴리아세탈(예 : 폴리옥시메틸렌 및 공단량체로서 에틸렌 옥사이드를 함유하는 폴리옥시메틸렌), 열가소성 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 MBS로 개질시킨 폴리아세탈.

13. 폴리페닐렌 옥사이드 및 술파이드, 및 폴리스티렌 또는 폴리아미드와 이의 혼합물.

14. 한편으로는 말단 히드록시기 및 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 갖는 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리부타디엔으로부터 유도된 폴리우레탄, 및 이들의 선구물질.

15. 디아민과 디카르복시산 및/또는 아미노카르복시산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드, 예를 들어 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/12 및 4/6, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌, 디아민과 아디프산의 축합에 의해 수득한 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌디아민 및 이소프탈산 및/또는 테레프탈산 및 개질제로서의 탄성중합체와 함께 또는 없이 제조된 폴리아미드(예 : 폴리-2,4,4-트리메틸-헥사메틸렌테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌-이소프탈아미드). 또한, 전술한 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합되거나 또는 그라프트된 탄성중합체의 블록 공중합체; 또는 폴레에테르(예 : 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜)와의 공중합체, EPDM 또는 ABS로 개질시킨 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및 가공하는 동한 축합시킨 폴리아미트(RIM 폴리아미드 계).

16. 폴리우레아, 폴리아미드, 폴리아미드-이미드 및 폴리벤조이미다졸.

17. 디가르복시산과 디올 및/또는 히드록시카르복시산 또는 상응하는 락톤으로부터 유도된 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올시클로헥산 테레프탈레이트, 폴리히드록시벤조에이트, 및 히드록시 말단기를 갖는 폴리에테르로부터 유도된 블록 코폴리에테르에스테르; 및 폴리카르보네이트 또는 MBS로 개질시킨 폴리에스테르.

18. 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르카르보네이트.

19. 폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 폴레에테르케톤.

20. 한편으로는 알데이드로부터 또 다른 한편으로는 페놀, 우레아 및 멜라민으로부터 유도된 가교 중합체, 예를 들어 페놀/포름알데히드 수지, 우레아/포름알데히드 수지 및 멜라민/포름알데히드 수지.

21. 건조 및 비건조 알키드 수지.

22. 다가 알코올 및 가교제로서의 비닐 화합물과 포화 및 불포화 디카르복시산의 코폴리에스테르로부터 유도된 불포화 폴리에스테르 수지, 및 인화성이 낮은 이들의 할로겐-함유 개질체.

23. 치환된 아크릴산 에스테르(예 : 에폭시아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트 또는 폴리에스테르아크릴레이트)로부터 유도된 가교성 아크릴 수지,

24. 멜라민 수지, 우레아 수지, 폴리이소시아네이트 또는 에폭시 수지와 가교된 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 또는 아크릴레이트 수지.

25. 폴리에폭사이드(예 : 비스글리시딜 에테르 또는 시클로지방족 디에폭사이드)로부터 유도된 가교 에폭시 수지.

26. 천연 중합체, 예를 들어 셀룰로오스, 고무, 젤라틴 및 화학적으로 개질된 이들의 동종 유도체(예 : 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트 및 셀룰로오스 부티레이트), 또는 셀룰로오스 에테르(예 : 메틸셀룰로오스); 로진 및 이들의 유도체.

27. 상기에서 언급한 중합체의 혼합물(폴리블렌드), 예를 들어 PP/EPDM, 폴리아미드 6/EPDM 또는 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PCV/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PUR, PC/열가소성 PUR, POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPE/HIPS, PPE/PA 6.6 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPE.

28. 순수한 단량체 화합물 또는 이들 화합물의 혼합물인 천연 발생 및 합성 유기물질, 예컨대 광물유, 동물성 및 식물성 지방, 오일 및 왁스, 또는 합성 에스테르(예 : 프탈레이트, 아디페이트, 포스페이트 또는 트리멜리테이트)를 기재로 하는 오일, 지방 및 왁스, 및 광물유와 합성 에스테르의 혼합물(어떠한 중량비라도 무방함, 이들 혼합물은 방사 제제로서 사용됨), 및 이들 물질의 수성 유제.

29. 천연 또는 합성 고무의 수성 유제, 예를 들어 천연 라텍스 또는 카르복시화스티렌/부타디엔 공중합체의 라텍스.

이들 유기 물질중에서 중합체 유기 물질이 중요하고, 이들 중에서는 합성 중합체가 바람직하다. 폴리올레핀 및 탄성중합체가 특히 바람직하다.

중합체 유기 물질은 또한 이들 물질의 특성을 더 개선시키기 위하여 혼입되는 다른 첨가제도 함유할 수 있다.

이들 다른 첨가제의 대표적인 예로는 하기와 같은 것이 있다.

1. 산화방지제

1.1. 알킬화 모노페놀, 예를 들어 2,6-디-3차부틸-4-메틸페놀, 2-3차부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-3차부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-3차부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-3차부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디시클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α-메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리시클로헥실페놀, 2,6-디-3차부틸-4-메톡시메틸페놀, 2,6-디노닐-4-메틸페놀.

1.2. 알킬화 히드로퀴논, 예컨대 2,6-디-3차부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-3차부틸히드로퀴논, 2,5-디-3차아밀히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀.

1.3. 히드록시화 티오디페닐 에테르, 예를 덜어 2,2'-티오비스(6-3차부틸-4-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-3차부틸-2-메틸페놀).

1.4. 알킬리덴비스페놀, 예를 들어 2,2'-메틸렌비스(6-3차부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-3차부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α-메틸시클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-3차부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-3차부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-3차부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α-메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α,α-디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-3차부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-3차부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-3차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-3차부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-3차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-3차부틸-4-히드록시-2-메틸페닐-3-n-도데실메르캅토부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-3차부틸-4'-히드록시페놀)부티레이트], 비스(3-3차부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-디시클로펜타디엔, 비스[2-(3'-3차부틸-2'-히드록시-5'-메틸벤질)-6-3차-부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트.

1.5. 벤진 화합물, 예컨대 1,3,5-트리스(3,5-디-3차부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 비스(3,5-디-3차부틸-4-히드록시벤질) 술파이드, 이소옥틸 3,5-디-3차부틸-4-히드록시벤질메르캅토아세테이트, 비스(4-3차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질) 디티올테레프탈레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-3차부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-3차부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질) 이소시아누레이트, 디옥타데실 3,5-디-3차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 모노에틸 3,5-디-3차부틸-4-히드록시벤질포스포네이트의 칼슘염, 1,3,5-트리스(3,5-디시클로헥실-4-히드록시벤질)이소시아누레이트.

1.6. 아실아미노페놀, 예를 들어 4-히드록시라우르아닐리드, 4-히드록시스테아르아닐리드, 2,4-비스(옥틸메르캅토)-6-(3,5-디-3차부틸-4-히드록시아닐리노)-s-트리아진, 옥틸 N-(3,5-디-3차부틸-4-히드록시페닐)-카르바메이트.

1.7. 1가 또는 다가 알코올과 β-(3,5-디-3차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 에스테르, 예컨대 메탄올, 디에틸렌 글리콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 글리콜, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, 티오디에틸렌 글리콜, N,N'-비스(히드록시에틸)옥살릴디아미드와의 에스테르.

1.8. 1가 또는 다가 알카올과 β-(5-3차부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)프로피온산의 에스테르, 예컨대 메탄올, 디에틸렌 글리콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 글리콜, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, 티오디에틸렌 글리콜, N,N'-비스(히드록시에틸)옥살릴디아미드와의 에스테르.

1.9. 1가 또는 다가 알코올과 β-(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)프로피온산의 에스테르, 예를 들어 메탄올, 디에틸렌 글리콜, 옥타데칸올, 트리에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 글리콜, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, 티오디에틸렌 글리콜, N,N'-비스(히드록시에틸)옥살릴디아미드와의 에스테르.

1.10. β-(3,5-디-3차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 아미드, 예를 들어 N,N'-비스(3,5-디-3차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌 디아민, N,N'-비스(3,5-디-3차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)트리메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-3차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라진.

2. UV 흡수제 및 광안정화제

2.1. 2-(2'히드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들어 5'-메틸, 3',5'-디-3차부틸,5'-3차부틸, 5'-(1,1,3,3,-테트라메틸부틸), 5-클로로-3',5'-디-3차부틸, 5-클로로-3'-3차부틸-5'-메틸, 3'-2차부틸-5'-3차부틸, 4'-옥톡시, 3',5'-디-3차아밀 및 3',5'-비스(α,α-디메틸벤질) 유도체.

2.2. 2-히드록시벤조페놀, 예컨대 4-히드록시, 4-메톡시, 4-옥톡시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리히드록시 및 2'-히드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

2.3. 비치환 또는 치환된 벤조산의 에스테르, 예컨대 4-3차부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3차부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일레조르시놀, 2,4-디-3차부틸페닐 3,5-디-3차부틸-4-히드록시벤조에이트 및 헥사데실 3,5-디-3차부틸-4-히드록시벤조에이트.

2.4. 아크릴레이트, 예를 들어 에틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 이소옥틸 α-시아노-β,β-디페닐아크렐레이트, 메틸 α-카르보메톡시신나메이트, 메틸 α-시아노-β메틸-p-메톡시신나메이트, 부틸 α-시아노-β-메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸 α-카르보메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β-카르보메톡시-β-시아노비닐)-2-메틸인돌린.

2.5. 니켈 화합물, 예를 들어 부가적인 리간드(예 : n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-시클로헥실디에탄올아민)가 있거나 또는 없는, 2,2'-티오비스[4-(1,1,3,3,-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착물(예 : 1:1 또는 1:2 착물), 니켈 디부틸디티오카르바메이트, 4-히드록시-3,5-디-3차부틸벤질포스폰산 모노알킬에스테르(예 : 메틸 또는 에틸 에스테르)의 니켈 염, 케록심(예 : 2-히드록시-4-메틸페닐 운데실 케톤옥심)의 니켈 착물, 부가적인 리간드가 있거나 또는 없는 1-페닐-4-라우로일-5-히드록시피라졸의 니켈 착물.

2.6. 입체 장애 아민, 예컨대 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜) 세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 세바케이트, 비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)n-부틸-3,5-디-3차부틸-4-히드록시벤질말로네이트, 1-(2-히드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시페페리딘과 숙신산의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-페페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-3차옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 1,2,3,4,-부탄테트라카르복실레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸 피페라진온).

2.7. 옥살린 디아미드, 예를 들어 4,4'-디옥틸옥시옥사아닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3차부톡사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3차부톡사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사아닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3차부틱-2'-에틸옥사아닐리드 및 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3차부톡사닐리드와 이의 혼합물 및 o- 및 p-메톡시-디치환 옥사아닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-디치환 옥사아닐리드의 혼합물.

3. 금속 탈활성화제, 예를 들어 N,N'--디페닐옥살릴 디아미드, N-살리실랄-N'-살리실로일히드라진, N,N'-비스(살리실로일)히드라진, N,N'-비스(3,5-디-3차부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)히드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리덴)옥살산 디히드라지드.

4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예컨대 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3차부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3차부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4,-디-3차부틸페닐) 4,4'-비페닐렌디포스포나이트, 3,9-비스(2,4-디-3차부틸페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸.

5. 과산화물 분해 화합물, 예를 들어 β-티오디프로피온산의 에스테르(예 : 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르), 메르캅토벤조이미다졸 도는 2-메르캅토벤조이미다졸의 아연염, 아연 디부틸디티오카르바메이트, 디옥타데실디술파이드, 펜타에리트리톨 테트라키스(β-도데실메르캅토)프로피오네이트.

6. 폴리아미드 안정화제, 예컨대 요오드화물 및/또는 인 화합물과 함께 구리 염 및 2가 망간의 염.

7. 염기성 공안정화제, 예를 들어 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이트, 우레아 유도체, 히드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리금속염 및 알칼리토금속염(예 : 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 스테아르산마그네슘, 리시놀레산나트륨 및 팔미트산칼륨), 안티몬 피로카테콜레이트 또는 아연 피로카테콜레이트.

8. 핵생성제, 예컨대 4-3차부틸-벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산.

9. 충전재 및 보강재, 예컨대 탄산칼슘, 규산염, 유리 섬유, 석면, 활석, 카올린, 운모, 황삼바륨, 금속의 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연.

10. 기타 첨가제, 예컨대 가소화제, 윤활제, 유제, 안료, 형광 증백제, 난연제, 대전방지제 및 발포제.

인용한 유기 물질의 바람직한 그룹은 기능액을 포함한다. 이들은 특히 윤활제 및 작동액을 포함한다.

적합한 윤활제 및 작동액은 숙련된 기술자에게 공지되어 있으며, 디터 클라만 Schmierstoffe und verwandte Produkte(Lubricants and Related Products), Verlag Chemie, Weinheim, '1982, 쉐베-코벡 Das Schmiermittel-Taschenbuch(The Lubricant Handbook), Dr, Alfred H thig-Verlag, Heidelberg, 1974, Ehsms Ullmanns Encyclop die der technischen Chemie(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), Vol. 13, 페이지 85-94(Verlag Chemie, Weinheim, 1977)에 기재되어 있다.

윤활제는 오일 또는 지방, 예컨대 광물유를 기재로 하는 것일 수 있다. 광물유는 바람직하게는 탄화수소 화합물을 기재로 한다.

합성 윤활제는 전형적으로는 지방족 또는 방향족 카르복실레이트, 중합체성 에스테르, 폴리알킬렌 옥사이드, 포스페이트, 폴리-α-올레핀 또는 실리콘, 1가 알코올과 2가 산의 디에스테르(예 : 디옥틸 세바케이트 또는 디노닐 아디페이트), 1가 산 또는 이들 산의 혼합물과 트리메틸올프로판 트리카프릴레이트(예 : 트리메틸올프로판 트리펠라르고네이트, 트리메틸올프로판 트리카프릴레이트 도는 이들의 혼합물), 2가 산 또는 이들 산의 혼합물과 펜타에리트리톨의 테트라에스테르(예 : 펜타에리트리톨 테트라카프릴레이트), 또는 다가 알코올과 1가 및 2가 산의 복합 에스테르(예 : 카프릴산 및 세바스산과 트라메틸올프로판의 복합에스테르 또는 이들의 혼합물의 복합 에스테르)를 기재로 한다. 특히 적합한 것은 광물유 외에 예컨대 폴리-α-올레핀, 에스테르-기재 윤활제, 포스페이트, 글리콜, 폴리글리콜 및 폴리알킬렌 글리콜, 및 이들과 물의 혼합물이다.

특히 바람직한 윤활제는 히드로-처리된 기본 원료유, 소위 히드로정제유이다.

윤활제 및 작동액은 상기 유체의 기본 성질을 더 개선시키기 위하여 첨가되는 다른 첨가제도 함유할 수 있다. 이러한 부가적인 첨가제는 산화방지제, 금속 탈활성화제, 녹 방지제, 점도 지수 향상제, 유동점

억제제, 분산제, 세제 및 다른 내마모성 첨가제를 포함한다.

부가적인 산화방지제의 대표적인 예는 상기 1, 산화방지제, 항목 1.1. 내지 1.10의 목록에세 찾아볼 수 있다.

윤활제 및 작동액용의 다른 첨가제를 언급할 수 있다. 이러한 다른 첨가제의 예는 다음과 같다:

[아민 산화방지제의 예]

N,N'-디이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-2차부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸-펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸-펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸-헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디시클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스-(나프틸-2)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸-부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸-헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-시클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔-술폰아미도)-디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-2차부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴-디페닐아민, 4-이소프로폭시-디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸레이트화 디페닐아민(예 : p,p'-디-3차옥틸디페닐아민), 4-n-부틸아미노페놀, 4-부티릴아미노-페놀, 4-노나노일아미노페놀, 4-도데카노일-아미노페놀, 4-옥타데카노일아미노페놀, 비스-(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-3차부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디아미노-디페닐메탄, 1,2-비스-[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스-(페닐아미노)-프로판, (o-톨릴)-비구아니드, 비스-[4-(1',3'-디메틸-부틸)페닐]아민, 3차옥틸레이트화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬레이트화 3차부틸'3차옥틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디히드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, N-알릴페노티아진.

다른 산화방지제의 예 : 지방족 또는 방향족 포스파이트, 티오디프로피온산 또는 티오디아세트산의 에스테르, 또는 디티오카르밤산 또는 디티오인산의 염.

금속, 예컨대 구리 탈활성화제의 예 : 트리아졸, 벤조트리아졸 및 그의 유도체, 톨루트리아졸 및 그의 유도체, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조트리아졸, 2,5-디메르캅토벤조트리아졸, 2,5-디메르캅토벤조티아디아졸, 5,5'-메틸렌비스벤조트리아졸, 4,5,6,7-테트라히드로벤조트리아졸, 살리실리덴프로필렌디아민, 살리실아미노구아니딘 및 그의 염.

[녹 방지제의 예]

a) 유기 산, 그의 에스테르, 금속 염 및 무수물, 예컨대 N-올레일사르코신, 소르비탄 모노올레에이트, 납 나프테네이트, 알켄일숙신산 무수물(예 : 도데센일숙신산 무수물), 알켄일숙신산 부분 에스테르 및 부분 아미드, 4-노닐페녹시아세트산.

b) 질소-함유 화합물, 예컨대:

Ⅰ. 1차, 2차 또는 3차 지방족 또는 시클로지방족 아민 및 유기산 무기산의 아민염(예 : 지용성 알킬암모늄 카르복실레이트).

Ⅱ. 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 : 치환된 이미다졸린 및 옥사졸린.

c) 인-함유 화합물, 예컨대 : 인산 부분 에스테르 또는 포스폰산 부분 에스테르의 아민 염, 아연 디알킬디티오포스페이트.

d) 황-함유 화합물, 예컨대 : 디노닐나프탈렌술폰산바륨, 석유술폰산칼슘.

점도 지수 향상제의 예 : 폴리아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트, 비닐피롤리돈/메타아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리부텐, 올레핀 공중합체, 스티렌/아클릴레이트 공중합체, 폴리에테르.

유동점 억제제의 예 : 폴리메타아크릴레이트, 알킬화 나프탈렌 유도체.

분산제/계면활성제의 예 : 폴리부텐일숙신아미드 또는 -이미드, 폴리부텐일포스폰산 유도체, 기본적인 마그네슘, 칼슘 및 바륨 술포네이트 및 페놀레이트.

내마모성 첨가제의 예 : 황- 및/또는 인- 및/또는 할로겐-함유 화합물, 예컨대 술폰화 식물유, 디알킬디티오인산아연, 트리톨릴 포스페이트, 염소화 파라핀, 알킬 및 아릴 디- 및 트리술파이드, 트리페닐 포스포로티오네이트, 디에탄올아니노메틸톨릴 트리아졸, 비스(2-에틸헥실)아미노메틸톨릴트리아졸.

본 발명은

a) 산화, 열 및 화학선으로의 노출에 의해 열화되는 유기 물질, 및

b) 본 명세서에서 특허청구된 페노티아진을 함유하는 신규 혼합물

을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

유용한 조성물은

a) 윤활제 및 작동액 또는 중합체성 유기 물질 계열로부터 선정된 기능액, 및

b) 본 명세서에서 특허청구된 페노티아진을 함유하는 신규 혼합물

을 포함하는 것이다.

조성물을 바람직하게는

a) 광물유, 합성유 또는 이들의 혼합물 계열로부터 선정된 윤활제, 및

b) 본 명세서에서 특허청구된 페노티아진을 함유하는 신규 혼합물

을 포함한다.

조성물은 가장 바람직하게는

a) 히드로-처리된 기본 원료유, 및

b) 본 명세서에서 특허청구된 페노티아진을 함유하는 신규 혼합물

을 포함한다.

본 발명은 또한

a) 합성 중합체, 및

b) 본 명세서에서 특허청구된 페노티아진을 함유하는 신규 혼합물

을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

유용한 조성물은 또한

a) 폴리올레핀 또는 탄성중합체, 및

b) 본 명세서에서 특허청구된 페노티아진을 함유하는 신규 혼합물

을 포함하는 것이다.

본 발명은 산화, 열 및 화학선으로의 노출에 의해 열화되는 유기 물질용 산화방지제로서의 페노티아진을 함유하는 신규 혼합물의 용도에 관한 것이다.

하기 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하되, 실시예에서 달리 언급하지 않는 한 백분율 또는 부는 중량 기준이다.

[실시예 1]

[디페닐아민의 혼합물의 제조]

교반기 및 열전기쌍이 설치된 반응기에 디페닐아민 169.2g 및 활성 알루미나(Fulcat® 22b, Laporte Industries 제품) 33.8g을 넣고 165℃까지 가열한다. 혼합물이 충분하게 유동하기 시작하자마자 교반한다. 이어 반응혼합물의 온도가 165℃ 미만으로 떨어지지 않도록 디이소부틸렌 196.4g을 소량씩 첨가한다. 반응이 종결될 때까지 5시간에 걸쳐 첨가한다. 반응이 개시되는 즉시 환류를 시작한다. 기체 액체 크로마토그래피에 의해 분석한 결과 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민의 농도가 25중량% 미만(촉매 없이)으로 될 때까지 때때로 시료를 채취하면서 165℃에서 계속 가열 및 교반한다. 반응물을 60℃ 미만까지 냉각시키고 진공 여과에 의해 촉매를 제거한다. 가열 및 교반하면서 여액을 증류기구로 이동시키고 압력을 2,6㎪까지 감소시킨다. 증류하는 동안 외부 온도를 서서히 165℃까지 올리고 이 온도에서 2시간동안 일정하게 유지하면 증류가 중지된다. 수율 : 인화점이 210℃인 검은 점성 액체(A) 300g.

이 액체의 주성분은 다음과 같다 : 디페닐아민 3.2%, 모노-3차부틸디페닐아민 13.2%, 모노-3차옥틸디페닐아민 및 디-3차부틸디페닐아민 25.3%, 3차부틸-3차옥틸디페닐아민 24.2%, 디-3차옥틸디페닐아민 24.3%, 디-3차옥틸디페닐아민 및 다른 고급 알킬화 디페닐아민 24.3%.

4,4'-디-3차옥틸디페닐아민의 농도는 18.2%이고, 부분적으로 개질된 측쇄 및 중합체가 있는 디페닐아민이 소량 존재한다. 치환된 디페닐아민은 4,4'-디-3차옥틸유도체를 제외하고는 이성질체의 혼합물이다.

[실시예 2]

[혼합물의 제조]

실시예1에 따라 수득할 수 있는 생성물(A) 1125.5g(4몰), 황 32.1g(1몰) 및 요오드 3.4g(0.67몰)을 반응기에 넣고 165℃까지 가열한다. 반응이 즉시 개시되며 이것은 H_2S의 발생으로부터 알 수 있다. H_2S를 반응혼합물로부터 계속 제거하고 NaOH 수용액중으로 통과시킴으로서 이를 분해한다.

165℃에서 약 2 내지 3시간 후에는 박막 크로마토그래피에 의해서 더 이상의 황을 검출할 수 없다. 뱃치를 8℃까지 냉각시키고 고진공하에 0.13㎩에서 1시간동안 탈기시킨다. 더 이상의 처리는 불필요하며 뱃치를 의도하는 용도에 사용할 수 있다.

수율 : 실질적으로 냄새가 없는 투명한 갈색 오일 1134g.

분석 : C : 84.1%, H : 9.7%, N : 4.5%, S : 1.5%.

분자량 : 300 내지 310.

[실시예3 내지 5]

상이한 양의 황을 사용하여 반응시키는 것을 제외하고는 실시예2를 반복한다.

황의 사용량	최종 생성물의 황 함량
[실시예 3]	
72.7g(2.26몰)	3.4%

[실시예 4]

126.3g(3.9몰) 5.9%

[실시예 5]

203.3g(6.3몰) 9.5%

[실시예 6 내지 7]

상이한 표준 시험을 거치게 되는 2개의 상이한 기본 오일에 실시예 2의 생성물 특정량을 첨가한다. 이들 시험 방법은 하기와 같다 :

1) RoBot(ASTM D-2272-85)

Rotary Bomb Oxidation Test(RoBOT)는 급속 선별법이며 엔진 오일 및 산업용 윤활유의 산화에 대한 안정도를 시험하는데 사용된다.

시험 장치는 150℃까지 가열되는 가열조에서 수평에 대해 30° 각도에서 축방향으로 회전하는 강철 원통형 압력 용기로 이루어져 있다. 시험용 윤활유 50g 및 물 5g을 촉매로서의 구리 호일과 함께 강철 봄베의 유리 삽입부에 첨가한 다음 상온에서 620㎪(90psi)의 산소 압력을 걸어준다. 가열조의 온도 150℃는 산소압력이 급속하게 1380㎪(200psi)까지 올라라도록 한다. 연속 기록 압력계가 산화 개시의 결과로서 압력 강하를 기록할 때까지 압력을 일정하게 유지시킨다.

170㎪(25psi)의 압력 강하가 기록될 때 시험을 종결시킨다. 시험 결과는 시험 종결까지의 경과시간이다.

2) TOST

Turbine Oil Stability Test(TOST)는 장기 시험이며 안정화된 스팀 터빈유 및 유압유의 숙성 성능을 결정하는데 사용된다.

강철 및 구리 전선의 존재하에 산소를 도입함으로써, 증류수 60㎖를 첨가한 윤활유 시료 300㎖를 95℃에서 숙성시킨다. 수시로 결정한 중화수에 의해 숙성됨을 알 수 있다. 시험용 오일을 1000시간동안 숙성시킨다. 이어 슬러지 생성량(뱃치당 ㎎ 잔류물) 및 산가 TAN(시험 오일 g당 KOH 소비량(㎎)을 결정한다. TOST 수명가도 결정한다. 이 값은 중화수가 2.0㎎ KOH/g오일인 최종 상태(시간 단위로 측정)이다.

기본 오일은 다음과 같다 :

a) 모노알켄일숙시네이트를 기재로 하는 시판중인 지용성 부식 억제제 0.05% 및 트리아졸 유도체를 기재로 하는 시판중인 지용성 금속 탈활성화제 0.05%를 첨가한 Mobil STOC K 305(황 0.54%를 함유함).

b) 모노알켄일숙시네이트를 기재로 하는 시판중인 지용성 부식 억제제 0.05%를 첨가한 Exxon 1243(황 0.19%를 함유함).

c) 황 0.000%를 함유하는 Oil YI(Gulf Petrol Canada). 40℃에서의 점도 : 34.88Cs. 이 오일은 소위 히드로정제유(히드로-치리된 기본 원료유)이다.

수득한 값을 표 I 및 II에 기록한다.

[표 1]

실시예	기본오일	실시예 2의 첨가제 (%*)	RoBOT (분)	TOST (1000h) TAN (mg KOH)	TOST (1000h) 슬러지 (mg)	TOST (수명) (시간)
6	a)	0.25	486	0.55	39	4750
7	b)	0.25	169	0.38	17	3200
대조용	a)	-	31	>2	>5000	<60
	b)	-	29	>2	>5000	<30

[표 2]

실시예	기본오일	실시예 2의 첨가제 (%*)	TOST (500h) TAN (mg KOH)	TOST (500h) 슬러지 (mg)
8	c)	0.25	- 0	42
대조용	c)	-	> 2	> 1000

* 기본오일을 기준으로 함.

(57) 청구의 범위

청구항 1

80 내지 250℃에서 요오드, 브롬화알루미늄, 염화알루미늄, 염화철(III), 염화안티몬, 요오드화구리 또는 요오드화황으로부터 선정된 축합 촉매 0.25 내지 5몰%의 존재하에 a) 디페닐아민 1 내지 5중량% b) 4-3차부틸디페닐아민 8 내지 18중량% c) ⅰ) 4-3차옥틸디페닐아민 ⅱ) 4,4'-디-3차부틸디페닐아민 ⅲ) 2,4,4'-트리스-3차부틸디페닐아민 으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 21 내지 31중량% d) ⅰ) 4-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민 ⅱ) 2,2'- 또는 2,4'-디-3차옥틸디페닐아민 ⅲ) 2,4-디-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 20 내지 31중량% 및 e) ⅰ) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 화합물, 또는 ⅰ) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 및 ⅱ) 2,4-3차옥틸-4'-3차부틸디페닐아민 화합물 15 내지 29중량%를 포함하는 디페닐아민의 혼합물을 원소 황 1 내지 200몰%와 반응시킴으로써 수득할 수 있는 페노티아진을 함유하는 혼합물.

청구항 2

방법이, 활성 알루미나 촉매의 존재하에 반응을 행하고, 반응이 진행되는 동안 디이소부틸렌의 농도를 실질적으로 일정하게 유지시키며, 반응온도가 160℃ 이상이고, 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민의 농도가 촉매를 제외한 반응물에 대해 30중량% 미만, 바람직하게는 25중량% 미만이고 디페닐아민의 농도가 10중량% 미만, 바람직하게는 5중량% 미만으로 될 때까지 반응을 행하고, 반응하지 않은 디이소부틸렌 및 촉매를 제거하며, 생성된 액체 생성물을 단리한 다음 80 내지 250℃에서 요오드, 브롬화알루미늄, 염화알루미늄, 염화철(III), 염화안티몬, 요오드화구리 또는 요오드화황으로부터 선정된 축합 촉매 0.25 내지 5몰%의 존재하에 상기 생성물을 원소 황 1 내지 200몰%와 반응시키는 것을 포함하는, 디페닐아민을 디이소부틸렌과 반응시킴으로써 수득할 수 있는 페노티아진을 함유하는 혼합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 원소 황 5 내지 200몰%, 바람직하게는 5 내지 150몰%와 반응시킴으로써 수득할 수 있는 페노티아진을 함유하는 혼합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 원소 황 180 내지 200몰%와 반응시킴으로써 수득할 수 있는 페노티아진을 함유하는 혼합물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 원소 황 50 내지 100몰%와 반응시킴으로써 수득할 수 있는 페노티아진을 함유하는 혼합물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 원소 황 20몰%와 반응시킴으로써 수득할 수 있는 페노티아진을 함유하는 혼합물.

청구항 7

a) 산화, 열 또는 화학선으로의 노출에 의해 열화되는 유기 물질, 및 b) 제1항 또는 제2항에 따른 페노티아진을 함유하는 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, a) 광물유, 합성유 또는 이들의 혼합물 계열로부터 선정된 윤활제, 및 b) 제1항 또는 제2항에 따른 페노티아진을 함유하는 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, a) 합성 중합체, 및 b) 제1항 또는 제2항에 다른 페노티아진을 함유하는 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 10

80 내지 250℃에서 요오드, 브롬화알루미늄, 염화알루미늄, 염화철(III), 염화안티몬, 요오드화구리 또는 요오드화황으로부터 선정된 축합 촉매 0.25 내지 5몰%의 존재하에 a) 디페닐아민 1 내지 5중량% b) 4-3차부틸디페닐아민 8 내지 18중량% c) ⅰ) 4-3차옥틸디페닐아민 ⅱ) 4,4'-디-3차부틸디페닐아민 ⅲ) 2,4,4'-트리스-3차부틸디페닐아민으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 21 내지 31중량% d) ⅰ) 4-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민 ⅱ) 2,2- 또는, 2,4'-디-3차옥틸디페닐아민 ⅲ) 2,4-디-3차부틸-4'-3차옥틸디페닐아민으로부터 선정된 한 개 이상의 화합물 20 내지 31중량%, 및 e) ⅰ) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 화합물, 또는 ⅰ) 4,4'-디-3차옥틸디페닐아민 및 ⅱ) 2,4-디-3차옥틸-4'-3차부틸디페닐아민 화합물 15 내지 29중량%를 포함하는 디페닐아민의 혼합물을 원소 황 1 내지 200몰%와 반응시키는 것을 포함하는, 페노티아진을 함유하는 혼합물의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 원소 황 5 내지 200몰%, 바람직하게는 5 내지 150몰%와 반응시키는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 촉매 0.5 내지 2몰5의 존재하에 반응시키는 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 촉매로서 요오드의 존재하에 반응시키는 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 옥매로서 요오드 0.5 내지 1몰%와 반응시키는 방법.

청구항 15

산화, 열 또는 화학선으로의 노출에 의해 열화되는 유기 물질에 제1항 또는 제2항에 따른 페노티아진을 함유하는 혼합물을 혼입시키거나 또는 투여하는 것을 포함하는, 산화, 열 또는 화학선으로의 노출에 의해 열화되는 유기 물질을 안정화시키는 방법.