(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월08일
(11) 등록번호 10-2751819
(24) 등록일자 2025년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 133/44 (2006.01) *C10M 141/08* (2006.01)
C10N 30/12 (2006.01) *C10N 40/04* (2006.01)
C10N 40/14 (2006.01) *C10N 50/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10M 133/44 (2013.01)
C10M 141/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7000689
(22) 출원일자(국제) 2019년06월03일
심사청구일자 2022년03월29일
(85) 번역문제출일자 2021년01월08일
(65) 공개번호 10-2021-0018938
(43) 공개일자 2021년02월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/035114
(87) 국제공개번호 WO 2019/236441
국제공개일자 2019년12월12일
(30) 우선권주장
62/682,217 2018년06월08일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20030035749 A1
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 19 항

(73) 특허권자
더루브리졸코오퍼레이션
미합중국오하이오주44092위클리프레이크랜드불리바드29400
(72) 발명자
맥기네스, 마크 제이.
미국 44092-2298 오하이오 위클리프 레이크랜드 불러바드 29400
에반스, 사이먼 디.
영국 디이56 1큐엔 벨퍼 더비셔 피.오.박스 88
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

심사관 : 조혜진

(54) 발명의 명칭 **증기상 부식 억제**

(57) 요 약

개시된 본 기술은 윤활제 조성물이 가해졌으나, 윤활제 조성물에 침수되지는 않은 전기 전도성 부품에 대한 부식의 억제, 또는 달리 말해, 증기상 부식 억제에 관한 것이다. 본 기술은 더욱 특히 윤활제 조성물 위의 증기 공간 및 종종 윤활제 조성물의 액체상에서 전기 전도성 부품의 부식을 억제할 수 있는 아졸 화합물들의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C10M 2209/084 (2013.01)
C10M 2215/042 (2013.01)
C10M 2215/06 (2013.01)
C10M 2215/223 (2013.01)
C10M 2215/224 (2013.01)
C10M 2215/28 (2013.01)
C10M 2219/022 (2024.08)
C10M 2219/046 (2013.01)
C10M 2219/08 (2013.01)

(72) 발명자
미아트, 피터
영국 디이56 1큐엔 벨퍼 더비셔 피.오.박스 88
가하간, 마이클 피.
영국 디이56 1큐엔 벨퍼 더비셔 피.오.박스 88
헌트, 그레고리
영국 디이56 1큐엔 벨퍼 더비셔 피.오.박스 88
구오, 빈빈
미국 44092-2298 오하이오 위클리프 레이크랜드 불러바드 29400

(56) 선행기술조사문헌
US05439605 A
KR1020100029128 A
KR1020180034676 A
JP2004323851 A
JP2004323851 A
KR1020180026526 A
KR1020180034676 A

명 세 서

청구범위

청구항 1

전기 전도성 부품을 갖는 자동차 장치를 윤활시키는 방법으로서,

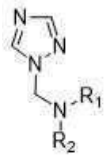
a. 전기 전도성 부품을 포함하는 자동차 장치를 제공하는 단계로서, 상기 부품 중 일부는 건조되어 있는 단계,

b. 상기 자동차 장치에 다음을 포함하는 윤활제 조성물을 전달하는 단계:

i. 윤활 점도의 오일,

ii. 상기 윤활제 조성물 위의 증기 공간에서 상기 전기 전도성 부품의 부식을 억제할 수 있고, 다음을 포함하는 아졸 화합물:

1. N-치환된 1,2,4 트리아졸:



상기 화학식에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C3-C22 탄화수소기이거나, R_1 및 R_2는 환형 구조를 형성하하는 탄화수소 사슬의 두 말단이거나, 또는 R_1 또는 R_2 중 하나는 H이고 R_1 또는 R_2 중 다른 하나는 선형 또는 분지형 C3-C22 탄화수소기임, 또는

2. 아졸 화합물을 아크릴레이트 에스테르, 아크릴산, 아크릴아미드 또는 이들의 조합과 접촉시킴으로써 형성된 아졸-아크릴 부가물; 상기 부가물은 적어도 하나의 아실기를 포함하는 적어도 하나의 질소-알킬기를 가짐,

c. 상기 자동차 장치를 작동시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 부품은 전기 와이어, 전기 센서, 인쇄 회로 기판, 또는 전기 모터를 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 부품은 구리 또는 구리 합금을 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 N-치환된 1,2,4 트리아졸은 *N,N*-비스(2-에틸헥실)-1*H*-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민을 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 윤활제 조성물은 전기 전도성 부품에 대해 부식성인 휘발성 화합물을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전기 전도성 부품에 대해 부식성인 휘발성 화합물은 휘발성 황-함유 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 휘발성 황-함유 화합물의 공급원은 티올, 또는 치환된 티아디아졸과 아인산수소의 반응

생성물을 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 자동차 장치는 변속기를 포함하는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 변속기는 듀얼 클러치 변속기(dual clutch transmission)인, 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 변속기는 전기 모터에 의해 구동되는, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 자동차 장치는 차축(axle)을 포함하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 차축은 전기 모터에 의해 구동되는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 아인산염(phosphite)의 부재 하에 티아디아졸 부식 억제제를 추가로 포함하는, 방법.

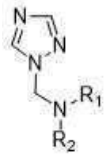
청구항 14

윤활제 조성물로서,

a. 윤활 점도의 오일,

b. 윤활제 조성물로부터 빠져나와서, 윤활제 조성물 위의 공간에서 부식을 억제할 수 있고, 다음을 포함하는 아졸 화합물:

i. N-치환된 1,2,4 트리아졸:



상기 화학식에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C3-C22 탄화수소기이거나, R_1 및 R_2는 환형 구조를 형성하는 탄화수소 사슬의 두 말단이거나, 또는 R_1 또는 R_2 중 하나는 H이고 R_1 또는 R_2 중 다른 하나는 선형 또는 분지형 C3-C22 탄화수소기임, 또는

ii. 아졸 화합물과 아크릴레이트 에스테르, 아크릴산, 아크릴아미드 또는 이들의 조합을 접촉시킴으로써 형성된 아졸-아크릴 부가물; 상기 부가물은 적어도 하나의 아실기를 포함하는 적어도 하나의 질소-알킬기를 가짐, 및

c. 루이스산, 브론스테드산, 또는 루이스 염기 중 적어도 하나를 포함하는, 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 N-치환된 1,2,4 트리아졸은 *N,N*-비스(2-에틸헥실)-1*H*-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민을 포함하는, 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서, 전기 전도성 부품에 대해 부식성인 휘발성 화합물을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 전기 전도성 부품에 대해 부식성인 상기 휘발성 화합물은 휘발성 황-함유 화합물을 포함하는, 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 휘발성 황-함유 화합물의 공급원은 황화 올레핀, 티올, 치환된 티아디아졸 및 아인산수소의 반응 생성물, 또는 이들의 조합을 포함하는, 조성물.

청구항 19

제14항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 아인산염의 부재 하에 티아디아졸 부식 억제제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

배 경 기 술

[0001] 개시된 본 기술은, 자동차 윤활제 조성물에 노출되어있지만 윤활제 조성물에 침수되지는 않은 전기 전도성 부품에 대한 부식 억제, 또는 달리 말해, 증기상 부식 억제에 관한 것이다. 본 기술은 더욱 특히 자동차 윤활제 조성물 위의 증기 공간, 및 종종 윤활제 조성물의 액체상에서 전기 전도성 부품의 부식을 억제할 수 있는 아졸 화합물들의 용도에 관한 것이다.

[0002] 부식은 완전 전기 차량, 하이브리드 차량 또는 심지어 내부 연소 차량이건 간에, 차량 동력전달 장치(vehicle driveline)의 전기화에 기인하여 자동차 산업과의 관련성이 커지고 있다. 변속기 윤활 오일이 그 오일에 침수된 금속(가장 자주는 구리 또는 철) 표면을 부식으로부터 보호하도록 고안되기는 했지만, 일부 윤활제는 여전히 부식성을 가질 수 있다. 추가로, 문제는 오일에 침수되지 않는 부품의 부식에 기인하여 발생하고 있다. 예를 들어, 변속기의 발전으로 윤활제에 침수되지는 않았으나 증기 공간에서 부식성 종(species)에 노출되는 더 많은

센서가 사용되고 있다. 이러한 전자 장치는 통상 윤활제에 침수되지 않으므로, 이 전자 장치들은 보호되지 않는다. 비-침수된 전자 장치에 대한 부식 억제 성능은 최근 차량 윤활제 사양에 포함되지 않으나, 증기상 부식 성능은 심지어 약한 부식조차도 특히 전자 장치의 기능을 방해할 수 있는 민감한 전자 장치에 대하여 점점 더 중요해질 것으로 기대된다. 그러나, 부식은 증기상에서 연구되어 왔으며, 따라서 이제까지 설명된 부식 현상은 주로 (예를 들어, 습기, 산화 및 염에 기초한) 대기 부식에 기인하는 반면, 자동차 윤활제 위의 헤드공간 내에서의 전자 장치에 대한 부식은, 상당히 상이한 셋트의 환경 기여자들(예를 들어, 낮은 습기, 낮은 산소, 휘발성 윤활제 및 윤활제 분해 생성물)을 가질 것이다.

[0003] 보호성 윤활제 조성물에 침수되지 않은 자동차 차량내 전기 전도성 부품에 대한 부식 방지를 제공할 필요성이 존재한다. 즉, 차량내 전기 전도성 부품에 대한 증기상 부식 방지의 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0004] 윤활제 조성물의 액체상을 빠져나오기에 충분히 높은 증기압을 갖는 특정 아졸 화합물들이, 윤활제 조성물 위의 증기상 부식에 대한 보호를 제공할 수 있다는 사실이 밝혀졌다.

[0005] 그래서, 개시된 본 기술은, 윤활제 조성물 위의 증기 공간에서 전기 전도성 부품의 부식을 억제할 수 있는 아졸 화합물을 함유하는 윤활제 조성물, 및 이에 의한 방법을 제공함으로써, 차량 내 전기 전도성 부품의 증기상 부식의 문제를 해결한다.

[0006] 윤활제 조성물은 윤활 점도의 오일, 및 윤활제 조성물에서 빠져나와 윤활제 조성물 위의 증기 공간에서 부식을 억제할 수 있는 아졸 화합물을 포함할 수 있다.

[0007] 일 실시형태에서, 아졸 화합물은 저분자량 트리아졸 또는 저분자량 테트라졸 화합물일 수 있다. 일부 실시형태에서, 아졸 화합물은 자동차 장치의 작동 조건 하에 저분자량 트리아졸 또는 저분자량 테트라졸 화합물로 분해될 N-치환된 아졸 화합물일 수 있다. 추가적인 실시형태에서, 아졸 화합물은 N-치환된 아졸 화합물과 반응하는 화합물의 존재 하에 분해되어, 저분자량 트리아졸 또는 저분자량 테트라졸 화합물을 생성하는 N-치환된 아졸 화합물일 수 있다.

[0008] 윤활제 조성물은 N-치환된 아졸 화합물과 반응하여 저분자량 트리아졸 또는 저분자량 테트라졸 화합물을 생성하는 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0009] 실시형태에서, 조성물은 전기 전도성 부품에 대해 부식성인 휘발성 화합물을 추가로 함유할 수 있다.

[0010] 또한, 전기 전도성 부품을 갖는 자동차 장치를 윤활시키는 방법도 제공된다. 방법은 전기 전도성 부품을 갖는 자동차 장치를 제공하되, 상기 부품의 일부 부분은 건조되어 있는 단계, 그 후 자동차 장치에 상기에서 제시된 윤활제 조성물을 전달하는 단계, 및 상기 자동차 장치를 작동시키는 단계를 포함한다.

[0011] 전기 전도성 부품은 예를 들어, 전기 와이어, 전기 센서, 인쇄 회로 기판, 또는 전기 모터를 포함할 수 있다.

[0012] 전기 전도성 부품은 예를 들어, 구리 또는 구리 합금을 함유할 수 있다.

[0013] 실시형태에서, 방법은 자동차 장치가 변속기, 예컨대, 예를 들어, 듀얼 클러치 변속기(dual clutch transmission), 또는 전기 모터에 의해 구동되는 변속기를 함유할 경우 적용될 수 있다.

[0014] 추가적인 실시형태에서, 방법은 자동차 장치가 차축(axle)을 함유할 경우 적용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 차축은 전기 모터에 의해 구동될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 다양한 바람직한 특징들 및 실시 형태들은, 비-제한적인 예시의 방식으로 기재될 것이다.

[0016] 본 기술의 일 양태는 1) 윤활 점도의 오일, 2) 윤활제 조성물의 액체상과 윤활제 조성물 위의 증기 공간 둘 다에서 전기 전도성 부품의 부식을 억제할 수 있는 아졸 화합물, 및 3) 전기 전도성 부품에 대해 부식성인 휘발성 화합물의 윤활제 조성물을 포함한다.

[0017] 윤활 점도의 오일

[0018] 개시된 본 기술의 일 성분은 윤활 점도의 오일이며, 또한 베이스 오일이라고도 한다. 베이스 오일은 미국 석유협회(API) 베이스 오일 호환 지침(Base Oil Interchangeability Guidelines)(2011)의 그룹 I ~ V의 베이스 오

일 중 어느 것으로부터 선택될 수 있는데, 즉

베이스 오일 카테고리	황(%)	포화물(%)	점도 지수
그룹 I	> 0.03 및/또는	< 90	80 내지 120 미만
그룹 II	≤ 0.03 및	≥ 90	80 내지 120 미만
그룹 III	≤ 0.03 및	≥ 90	> 120
그룹 IV	모든 폴리알파올레핀(PAO)		
그룹 V	그룹 I, II, III 또는 IV 에 포함되지 않은 모든 다른 것들		

[0019]

[0020] 그룹 I, II 및 III은 미네랄 오일 베이스 스톡이다. 다른 일반적으로 인식된 베이스 오일의 카테고리는, 심지어 API에 의해 공식적으로 확인되지 않는 경우에도 사용될 수 있다: 그룹 II+은 110 ~ 119의 점도 지수 및 다른 그룹 II 오일보다 더 낮은 휘발성을 갖는 그룹 II+의 물질을 지칭하고; 및 그룹 III+은, 130 이상의 점도 지수를 갖는 그룹 III의 물질을 지칭한다. 윤활 점도의 오일은 천연 또는 합성 오일 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 미네랄 오일과 합성 오일의 혼합물, 예를 들어, 폴리알파올레핀 오일 및/또는 폴리에스테르 오일이 사용될 수 있다.

[0021] 일 실시형태에서, 윤활 점도의 오일은 100℃에서 ASTM D445에 의할 때, 2 내지 7.5 또는 10, 또는 3 내지 6, 또는 3.25 내지 6, 또는 3.5 내지 5, 또는 2 내지 7, 또는 3 내지 6, 또는 3 내지 5 mm^2/s의 동적 점도를 갖는다. 일 실시형태에서, 윤활 점도의 오일은 100℃에서 ASTM D445에 의할 때, 2 내지 7.5 또는 상기 언급된 다른 임의의 범위들을 포함하는 동적 점도를 갖는 폴리 알파 올레핀을 포함한다.

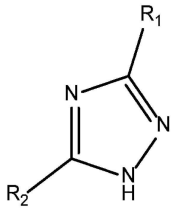
[0022] 아졸 화합물

[0023] 윤활제 조성물은 또한 윤활제 조성물 위의 공간에서 전기 전도성 부품의 부식을 억제할 수 있는 아졸 화합물을 함유할 수도 있다.

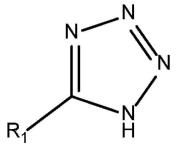
[0024] 문구 "전기 전도성 부품(electrically conductive componentry)"은 전기를 전도할 수 있는 자동차 엔진 또는 동력전달 장치 내의 구성 요소, 예컨대, 전기 와이어, 전기 센서, 인쇄 회로 기판, 전기 모터 등을 지칭하는데 사용된다. 이러한 구성 요소는 일반적으로 "건조된" 채로 유지되며, 이는 그 구성요소들이 윤활제 조성물에 침수되지 않았음을 의미하지만, 이들은 많은 경우 윤활제 조성물과 근접하거나 이에 노출될 것이다. 이러한 전기 전도성 부품은 구리 또는 다른 전기 전도성 물질, 예컨대, 구리 합금(놋쇠, 청동), 은, 알루미늄, 금, 백금, 주석, 및 상기 언급한 것들 중 임의의 것들의 합금, 또는 다른 유사한 전기 전도성 물질로부터 제조될 수 있다.

[0025] 많은 아졸 화합물들은 윤활제 조성물의 액체상에서 부식 억제를 나타낼 것이다. 그러나, 모든 아졸 화합물들이 윤활제 조성물 위의 증기 공간에서 부식 억제를 나타내지는 않을 것이다. 이러한 증기상 부식 억제를 나타내기 위하여, 아졸 화합물은 먼저 기화하기에 충분히 높은 증기압을 가져야 하며, 즉, 윤활제 조성물의 액체상에서 빠져나와 증기상으로 들어가야 한다. 단지 액체상을 빠져나가는 것 이상으로, 아졸 화합물은 또한 전기 전도성 부품을 코팅하여, 그렇지 않았다면 전기 전도성 부품에 대해 부식성인 증기상 내에 존재하는 다른 휘발성 화합물들로부터 상기 부품을 보호할 수 있어야 한다.

[0026] 이론에 구속되지 않고, 전기 전도성 부품의 코팅은 아졸 화합물이 2개 초과의 고리 질소를 포함하고, 아졸 고리 상에 이용가능한 양전자를 가져 전기 전도성 부품의 금속과 상호작용을 할 때 일어날 수 있다. 따라서, 윤활제 조성물 위의 증기 공간에서 전기 전도성 부품의 부식을 억제할 수 있는 아졸 화합물들은, 저분자량 트리아졸 및 저분자량 테트라졸을 포함할 수 있다. 저분자량이란, 약 50 내지 350 달톤, 또는 약 55 내지 250 달톤, 또는 약 60 내지 150 또는 200 달톤의 분자량을 갖는 화합물을 의미한다. 이러한 화합물들은 예를 들어, 화학식 I 또는 II의 것들을 포함한다:



I



II

[0027]

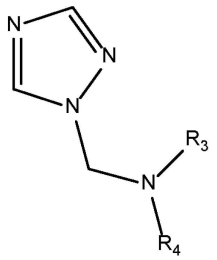
[0028] 상기 화학식에서, R_1 및 R_2는 개별적으로 H 또는 C_1 내지 C_9 알킬기일 수 있다

[0029] 화학식 I의 아졸 화합물들의 예는, 예를 들어, 1,2,4-트리아졸, 3-메틸-1,2,4-트리아졸 등을 포함할 수 있다. 화학식 II의 예는 예를 들어, 1H-테트라졸, 5-메틸테트라졸 등을 포함할 수 있다.

[0030] 전기 전도성 부품의 부식을 억제할 수 있는 아졸 화합물은, 또한 N-치환된 아졸 화합물들을 포함할 수도 있다. N-치환된 아졸 화합물들은 스스로 증기상 부식 방지를 제공하거나, 또는 자동차 장치의 작동 조건 하에서 저분자량 트리아졸 또는 저분자량 테트라졸 화합물로 분해되거나; 또는 N-치환된 아졸 화합물과 반응하는 화합물("반응성 화합물")의 존재 하에 저분자량 트리아졸 또는 저분자량 테트라졸 화합물로 분해되어 저분자량 트리아졸 또는 저분자량 테트라졸 화합물을 방출 또는 형성할 수 있다.

[0031] 화학식 I 및 II은 알킬 (메트)아크릴레이트와 반응하여, 고리 질소 상에 알킬 (메트)아크릴레이트 치환기를 갖는 화합물을 얻을 수 있다. 상기 화학식들은 또한 예를 들어, 포름알데히드와 원하는 아민을 반응시킴으로써, 고리 질소 상에 아민 치환기를 갖는 화학식을 얻도록 반응될 수도 있다.

[0032] 아민 치환기를 갖는 예시적인 N-치환된 아졸 화합물은, 화학식 III의 1,2,4 트리아졸을 포함할 수 있는데:

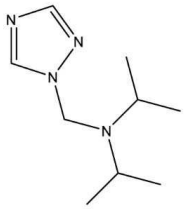
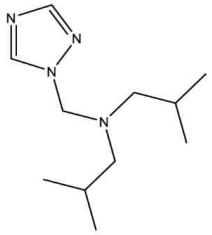
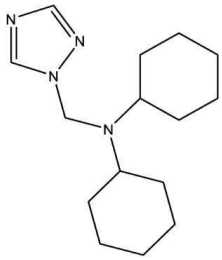
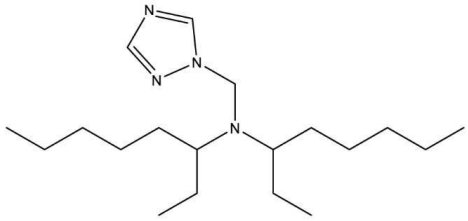
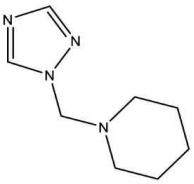


III

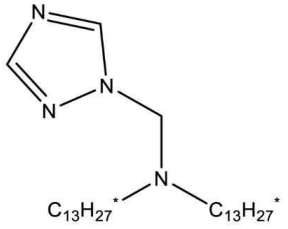
[0033]

[0034] 상기 화학식에서, R_3 및 R_4는 독립적으로 C_1-C_{22}, 또는 C_2-C_{20}, 또는 C_3-C_{18}, 또는 C_3-C_{16} 또는 C_{12}, 선형 또는 분지형 탄화수소기 중 어느 하나, 페닐기, 또는 환형 구조를 형성하는 탄화수소 사슬의 두 말단일 수 있거나, 또는 상기 화학식에서, R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 H일 수 있다.

[0035] 일부 실시형태에서, N-치환된 아졸 화합물은 N-분지형 치환된 1,2,4 트리아졸, 예컨대 화학식 III의 것들일 수 있는데, 상기 화학식에서, R_3 및 R_4는 독립적으로 C_1-C_{22}, 또는 C_2-C_{20}, 또는 C_3-C_{18}, 또는 C_3-C_{16} 또는 C_{12} 분지형 탄화수소기, 또는 환형 구조를 형성하는 탄화수소 사슬의 두 말단일 수 있다. 화학식 III의 예시적인 구조는 이하의 것을 포함할 수 있다:

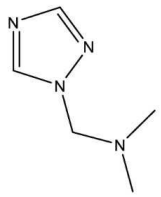
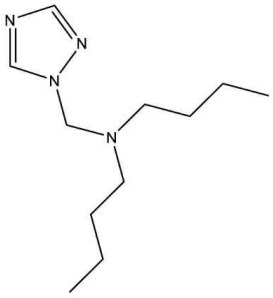
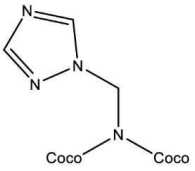
N,*N*-비스(1-메틸에틸)-1*H*-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민	
N,*N*-디이소부틸-1*H*-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민	
N,*N*-디시클로헥실-1H-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민	
N,*N*-비스(2-에틸헥실)-1*H*-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민	
1-((1H-1,2,4-트리아졸-1-일)메틸)피페리딘	

[0036]

N,*N*-비스(트리데실)-1*H*-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민 *혼합된 분지형 이성질체들	

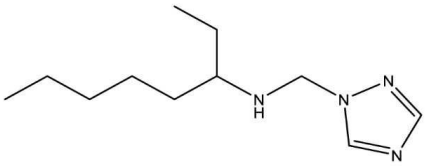
[0037]

[0038] 일부 실시형태에서, N-치환된 아졸 화합물은 N-선형 치환된 1,2,4 트리아졸, 예컨대 화학식 III의 것들일 수 있는데, 상기 화학식에서, R_3 및 R_4는 독립적으로 선형 C_1-C_{22}, 또는 C_2-C_{20}, 또는 C_3-C_{18}, 또는 C_3-C_{16} 또는 C_{12} 탄화수소기(카보닐기 또는 아크릴아미드기 포함)일 수 있다. 화학식 III의 예시적인 구조는 이하의 것을 포함할 수 있다:

N,N-디메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)메탄아민	
N,N-디부틸-1*H*-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민	
N,N-디코코-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)메탄아민	

[0039]

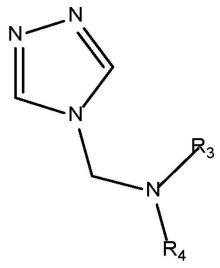
[0040] 다른 실시형태에서, N-치환된 아졸 화합물들은 예를 들어, N-단일 치환된 1,2,4 트리아졸, 예컨대 화학식 III의 것들일 수 있는데, 상기 화학식에서, R_3 및 R_4는 독립적으로 C_1-C_{22}, 또는 C_2-C_{20}, 또는 C_3-C_{18}, 또는 C_3-C_{16} 또는 C_{12}, 선형 또는 분지형 탄화수소기 중 어느 하나, 또는 환형 구조를 형성하는 탄화수소 사슬의 두 말단일 수 있고, 상기 화학식에서, R_3 및 R_4 중 적어도 하나가 H이 다. 화학식 III의 예시적인 구조는 이하의 것을 포함할 수 있다:

N-((1H-1,2,4-트리아졸-1-일)메틸)옥탄-3-아민	

[0041]

[0042] 아졸 화합물은 또한 N-치환된 1,2,4 트리아졸을 포함할 수 있는데, 여기에서 N-치환기는 화학식 IV에서와 같이 4 위치에 있는데:

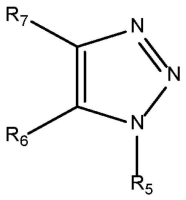
IV



[0043]

[0044] 상기 화학식에서, R_3 및 R_4는 상기 정의한 바와 같다. 화학식 IV의 화합물들은, 일부 실시형태에서, 자연발생적인 불순물, 또는 화학식 III의 화합물들의 제조 동안 발생한 소수의 이성질체들일 수 있다.

[0045] 다른 N-치환된 아졸 화합물들은 화학식 V의 1,2,3 트리아졸을 포함할 수 있는데:

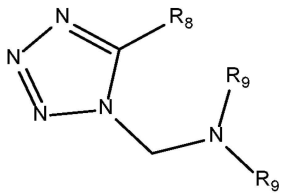


V

[0046]

[0047] 상기 화학식에서, R_5는 독립적으로 C_1-C_{22}, 또는 C_2-C_{20}, 또는 C_3-C_{18}, 또는 C_3-C_{16} 또는 C_{12}, 선형 또는 분지형 탄화수소기 중 어느 하나, 페닐기, 또는 환형 구조를 형성하는 탄화수소 사슬의 두 말단일 수 있고, R_6 및 R_7는 C_1-C_4, 또는 C_1-C_3, 또는 C_1-C_2일 수 있거나, 또는 상기 화학식에서 R_5, R_6 및 R_7 중 적어도 하나는 H일 수 있고, 또는 상기 화학식에서 R_6 및 R_7 모두가 H일 수 있고, 또는 R_5, R_6 및 R_7 중 적어도 하나는 카보닐 또는 아크릴아미드기, 예컨대 메틸 프로피오네이트 또는 에틸헥실 프로피오네이트 등을 포함할 수 있는데, 이는 아졸 화합물을 아크릴레이트, 아크릴산, 아크릴아미드 또는 이들의 조합과 접촉시킴으로써 형성될 수 있다. 일부 실시형태에서, 아졸 화합물은 아졸 화합물과 아크릴레이트 에스테르, 아크릴산, 아크릴아미드 또는 이들의 조합을 접촉시킴으로써 형성된 아졸-아크릴 부가물을 포함할 수 있고, 상기 부가물은 적어도 하나의 아실기를 포함하는 적어도 하나의 질소-알킬기를 가질 수 있다.

[0048] 추가로 N-치환된 아졸 화합물들은 화학식 VI의 테트라졸을 포함하는데:



VI

[0049]

[0050] 상기 화학식에서, R_8 및 R_9은 독립적으로 C_1-C_{22}, 또는 C_2-C_{20}, 또는 C_3-C_{18}, 또는 C_3-C_{16} 또는 C_{12}, 선형 또는 분지형 탄화수소기 중 어느 하나, 페닐기, 또는 환형 구조를 형성하는 탄화수소 사슬의 두 말단일 수 있거나, 또는 상기 화학식에서 R_8 및 R_9 중 적어도 하나가 H일 수 있다.

[0051] 아졸 화합물들은 사용시 증기상에서 적합한 부식 보호를 제공하기에 충분한 수준으로 윤활제 조성물로 제제화된다. 일반적으로, 약 30 ppm 내지 5 wt% 수준의 아졸 화합물이 대부분의 적용시 적합하다. 일부 실시형태에서, 아졸 화합물은 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 50 ppm 내지 4 wt%, 또는 약 250 ppm 내지 3 wt%, 또는 심지어 500 ppm 내지 2 wt% 또는 1000 ppm 내지 1 wt%의 수준으로 포함될 수 있다. 일부 실시형태에서, 아졸 화합물은 약 100 ppm 내지 5000 ppm, 또는 250 ppm 내지 2500 ppm, 또는 500 내지 2000 ppm의 수준으로 포함될 수 있다.

[0052] 아졸 분해

[0053] 상기 아졸 화합물들은 분해되어, 저분자량 아졸 화합물을 제공할 수 있다. 분해는 예를 들어, 자동차 장치를 작동하는 동안 만나게 되는 온도에 기인하여 발생할 수 있다.

[0054] 분해는 또한 N-치환된 아졸 화합물과 반응하는 화합물("반응성 화합물")의 존재에 기인하여 발생하여, 저분자량 트리아졸 또는 저분자량 테트라졸 화합물을 방출 또는 형성할 수도 있다. 따라서, 윤활제 조성물은 N-치환된 아졸 화합물과 반응하여, 저분자량 트리아졸 또는 저분자량 테트라졸 화합물로 분해되는 화합물을 포함할 있다.

[0055] 일부 실시형태에서, 반응성 화합물은 친전자성, 친핵성 또는 이들의 조합일 수 있다. 따라서, 윤활제 조성물은 또한 아졸 화합물에 대해 친전자성이고/이거나 아졸 화합물 상의 치환기에 친핵성이거나, 또는 이들의 조합인 화합물을 포함할 수도 있다.

[0056] 친전자성 화합물들은 예를 들어, 루이스산 및 브론스테드산을 포함할 수 있다. 친전자성 화합물들의 예는, 예를 들어, 수소(그 자체로서, 또는 "오늄(onium)" 화합물, 예컨대 $NH4^+$ 또는 H_3O^+로서건 간에); 금속 양이온, 예컨대 Li^+, Cu(I/II), Ti(IV), Fe(II/III) 등; 삼각 평면 종, 예컨대 BF_3 등; α,β-불포화 카보닐; 이산화탄소와 같

은 극성 분자 등을 포함할 수 있다. 이러한 화합물들은 윤활제에서 윤활제 내의 다른 첨가제들로부터, 예컨대, 계면활성제 기질 및 마모방지 첨가제 및 이들의 분해 생성물들로부터 발생할 수 있다.

[0057] 친핵성 화합물들은 루이스 염기를 포함할 수 있다. 친핵성의 예는 요오드, 알콜, 예컨대, 메탄올, 에탄올 또는 고급 알콜, 아민, 예컨대 암모니아, 또는 분산제나 계면활성제의 헤드 기로부터의 아민을 포함할 수 있다. 여기에서 다시, 이러한 화합물들은 윤활제 중에서, 윤활제 내의 다른 첨가제로부터, 예컨대, 마찰 개질제 및 이들의 분해 생성물로부터 발생할 수 있다.

[0058] 액체상 부식 억제제

[0059] 윤활제 조성물은 또한 액체 중에서 작용하여 액체상에서 부식을 방지하는 부식 억제제를 포함할 수도 있다. 이러한 액체상 부식 억제제의 예는, 예를 들어 치환된 티아디아졸, 예컨대 디머캅토티아디아졸(DMTD) 유도체를 포함할 수 있다. DMTD 유도체는 구리의 부식을 지연시키는데 사용될 수 있다. 디머캅토티아디아졸 유도체는 통상 DMTD의 용해성 형태 또는 유도체이다. 디머캅토티아디아졸 핵을 함유하는 오일-용해성 유도체의 제조를 위한 개시 물질일 수 있는 물질은, 2,5-디머캅토-[1,3,4]-티아디아졸, 3,5-디머캅토-[1,2,4]-티아디아졸, 3,4-디머캅토-[1,2,5]-티아디아졸, 및 4,-5-디머캅토-[1,2,3]-티아디아졸을 포함할 수 있다. 이들 중에서, 2,5-디머캅토-[1,3,4]-티아디아졸이 가장 용이하게 이용가능하다. 다양한 2,5-비스-(탄화수소 디티오)-1,3,4-티아디아졸 및 2-하이드로카빌디티오-5-머캅토-[1,3,4]-티아디아졸이 사용될 수 있다. 탄화수소기는 환형, 지방족 환형, 아랄킬, 아릴 및 알카릴을 포함하는 지방족 또는 방향족일 수 있다. 유사하게, DMTD의 카복실산 에스테르는 공지되어 있는데, 알파-할로겐화 지방족 모노카복실산과 DMTD의 축합 생성물, 또는 DMTD와 알데히드 및 디아릴 아민을 약 1:1:1 내지 약 1:4:4의 몰 비율로 반응시킴으로써 얻어진 생성물로서 사용될 수 있다. DMTD 물질은 염, 예컨대 아민 염으로 존재할 수도 있다. 다른 실시형태에서, DMTD 화합물은 알킬 페놀과 알데히드, 예컨대 포름알데히드 및 디머캅토티아디아졸의 반응 생성물일 수 있다. 다른 유용한 DMTD 유도체는 DMTD와 오일-용해성 분산제, 예컨대 숙신이미드 분산제 또는 숙신산 에스테르 분산제를 반응시킴으로써 얻어진다. 일부 실시형태에서, 윤활제 조성물은 아인산염(phosphite)의 부재 하에 티아디아졸 부식 억제제를 추가로 포함할 수 있다.

[0060] DMTD 화합물의 양은, 존재하는 경우, 부분적으로는 특정 화합물의 실체에 따라, 조성물의 0.01 내지 5 중량 퍼센트, 예를 들어, 0.01 내지 1 중량 퍼센트, 또는 0.02 내지 0.4, 또는 0.03 내지 0.1 중량 퍼센트일 수 있다. 대안적으로, DMTD가 질소-함유 분산제와 반응하는 경우, 합쳐진 생성물의 총 중량은 동일한 활성 DMTD 화학 물질을 부여하기 위하여 유의하게 더 높을 수 있다; 예를 들어, 0.1 내지 5 중량 퍼센트, 또는 0.2 내지 2, 또는 0.3 내지 1, 또는 0.4 내지 0.6 중량 퍼센트.

[0061] 일부 실시형태에서, 치환된 티아디아졸은 치환된 티아디아졸과 반응할 수 있는 반응물을 실질적으로 포함하지 않거나 포함하지 않는 제제 중에 존재하여, 휘발성 부식성 티올, 예컨대, 아인산수소를 형성할 수 있다.

[0062] 휘발성 부식성 화합물

[0063] 윤활제 조성물은 또한 연구 문제 진술(problem statement)에 의해 전기 전도성 부품에 대해 부식성인 휘발성 화합물, 또는 간단히 "휘발성 부식성 화합물"도 포함할 것이다. 휘발성 부식성 화합물과 관련하여, 휘발성은 아졸 화합물에서와 동일한 의미를 갖는데, 즉 휘발성 부식성 화합물은 증발하기에 충분히 높은 증기압을 가져야 하며, 즉, 자동차의 작동 조건 하에 윤활제 조성물의 액체상을 빠져나와서, 증기상으로 들어간다.

[0064] 휘발성 부식성 화합물은 윤활제 조성물에 첨가된 화합물일 수 있으며, 다른 벌크 유체 목적으로, 예컨대, 예를 들어, 벌크상 녹 억제, 마찰 개질, 또는 마모 및 산화 방지를 위해 의도될 수 있다. 휘발성 부식성 화합물은 또한 예를 들어, 윤활제 조성물의 성분들의 자연 분해 생성물로서, 또는 윤활제 조성물 중의 둘 이상의 성분들의 반응으로부터 *제자리에* 생성될 수도 있다.

[0065] 일 실시형태에서, 휘발성 부식성 화합물은 휘발성 황-함유 화합물, 예컨대 티올일 수 있다. 부식을 유발할 수 있는 다른 황-함유 화합물들은, 예를 들어, 황화 올레핀, 디설파이드, 황화 에스테르, 머캅탄, 티오에테르, 디알킬디티오포스포르산 및 이들의 염, 및 디티오카바메이트를 포함한다.

[0066] 휘발성 부식성 화합물은 또한 임의의 황-함유 화합물들의 분해 또는 가수분해로부터 발생하는 황화수소를 포함할 수도 있다. 마찬가지로, 휘발성 부식성 화합물은 황화 올레핀의 분해로부터 발생하는 저분자량 머캅탄, 또는 설포네이트나 설폰의 열 분해로부터 발생하는 이산화황 화합물일 수 있다. 일 실시형태에서, 휘발성 부식성 화합물은 치환된 티아디아졸과 아인산수소의 반응 생성물일 수 있다.

[0067] 증기상 부식 억제 방법

[0068] 본 기술의 추가 양태는 전기 전도성 부품을 갖는 자동차 장치를 윤활시키는 방법을 포함한다. 상기 방법은 전기 전도성 부품을 포함하는 자동차 장치를 제공하되, 상기 전기 전도성 부품의 일부 부분은 건조되어 있는 단계를 포함한다(즉, 윤활제 조성물에 침수되지 않는다). 상기에 개시된 윤활제 조성물은, 자동차 장치로 전달될 수 있고, 자동차 장치가 작동된다.

[0069] 자동차 장치는, 일 실시형태에서, 동력전달 장치(driveline device)이다. 동력전달 장치는 예를 들어, 기어, 차축, 구동축(drive shaft), 자동 또는 수동 변속기, 또는 오프-하이웨이(off-highway) 차량(예컨대, 농장 트랙터)의 동력전달 장치일 수 있다. 이러한 동력전달 장치는 기어 오일, 차축 오일, 구동축 오일, 견인 오일, 수동 변속기 오일, 자동 변속기 오일, 또는 오프-하이웨이 오일 (예컨대, 농장 트랙터 오일)에 의해 윤활된다.

[0070] 일 실시형태에서, 동조기(synchronizer)를 함유할 수 있거나 또는 그렇지 않은 수동 변속기를 윤활시키는 방법이 제공된다. 일 실시형태에서, 자동 변속기를 윤활시키는 방법이 제공된다. 일 실시형태에서, 본 발명은 차축을 윤활시키는 방법을 제공한다.

[0071] 개시된 방법에 의해 포함될 수 있는 자동 변속기는, 예를 들어, 연속 가변 변속기(CVT: continuously variable transmission), 무한 가변 변속기(IVT: infinitely variable transmission), 환상면 변속기(toroidal transmission), 연속 슬립 토크 변환기 클러치(CSTCC: continuously slipping torque converter clutch), 계단식 자동 변속기(stepped automatic transmission) 또는 듀얼 클러치 변속기(DCT)를 포함한다.

[0072] 자동 변속기는 연속 슬립 토크 변환기 클러치(CSTCC: continuously slipping torque converter clutch), 웨트 스타트 및 쉬프팅 클러치(wet start and shifting clutch), 및 일부 경우, 금속 또는 복합 동조기를 포함할 수도 있다. 듀얼 클러치 변속기 또는 자동 변속기는 또한 전기 모터 유닛을 포함할 수도 있다.

[0073] 차축 및 기어에 관하여, 방법은 평면 허브 감소 차축에서의 기어 오일 또는 차축 오일, 소형 트럭에서의 기계적 조향 및 전달(mechanical steering and transfer) 기어 박스, 싱크로메쉬(synchromesh) 기어 박스, 동력 인출(power take-off) 기어, 제한 슬립 차축, 및 평면 허브 감소 기어 박스를 이용하는 단계를 포함할 수 있다. 차축은 또한 전기 모터 유닛을 포함할 수도 있다. 모터는 예를 들어, "바퀴-내(in-wheel)" 또는 앞 또는 뒤 차축 상에 위치할 수 있다. 전기 모터는 또한 구동축에 포함될 수도 있다.

[0074] 기재된 각각의 화학적 성분의 양은, 달리 기재된 바 없는 경우, 상업적 물질에 관행적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석 오일을 배제하고, 즉, 활성 화학물질 기준으로 제시된다. 그러나, 달리 기재된 바 없는 경우, 본원에서 언급된 각각의 화학물질 또는 조성물은 상업적 등급 물질인 것으로 해석되어야 하며, 이는 이성질체, 부-생성물, 유도체, 및 상업적 등급에 존재하는 것으로 통상 이해되는 다른 이러한 물질들을 포함할 수 있다.

[0075] 상기 기재된 물질들 중 일부는 최종 제제와 상호작용할 수 있어서, 최종 제제의 성분들은 초기에 첨가되는 것들과는 다를 수 있다고 알려져 있다. 예를 들어, (예를 들어, 계면활성제)의 금속 이온들은 다른 분자들의 산성 또는 음이온성 부위로 이동할 수 있다. 이에 의해 형성된 생성물은, 본 발명의 조성물을 이의 의도된 용도로 이용할 때 형성된 생성물을 포함하는데, 쉽게 설명할 수 있는 것이 아닐 수 있다. 그럼에도 불구하고, 모든 이러한 변형 및 반응 생성물은 본 발명의 범주 내에 포함되고; 본 발명은 상기 기재된 성분들을 혼합함으로써 제조되는 조성물을 포함한다.

[0076] 본원에서 사용된 용어 "약(about)"은, 소정 양의 값이 표시값의 ±20% 이내라는 것을 의미한다. 다른 실시형태에서, 값은 표시값의 ±15% 이내이다. 다른 실시형태에서, 값은 표시값의 ±10% 이내이다. 다른 실시형태에서, 값은 표시값의 ±5% 이내이다. 다른 실시형태에서, 값은 표시값의 ±2.5% 이내이다. 다른 실시형태에서, 값은 표시값의 ±1% 이내이다.

[0077] 본원의 발명은 윤활된 동력전달 장치에서 비-침수된 전기 전도성 부품의 부식을 억제하는데 유용하며, 이는 이하의 실시예와 관련하여 더욱 잘 이해될 수 있다.

[0078] 실시예

[0079] **샘플 제조** - 파라포름알데히드에 의해 아졸을 알킬아민에 커플링하기 위한 일반적인 공정: 1.0 몰의 아졸을 1.0 몰의 알킬- 또는 디알킬아민과 합치고, 혼합물을 교반 하에 60℃ ~ 80℃로 가열한다. 이후, 0.94 내지 1.0 등량의 파라포름알데히드를 첨가한다. 저분자량 아민에 대해서는, 파라포름알데히드 충전분을 2개의 동일한 부분으로 나누고, 제1 충전분으로부터의 반응 발열이 진정될 때까지 제2 부분을 충전하지 않는다. 파라포름알데히드의 등가 중량을 이하와 같이 계산한다:

[0080] 등가 wt = 30.0264/(파라포름알데히드 중 wt% CH_2=O)

[0081] 일단 파라포름알데히드 첨가로부터 발생한 발열이 진정되면, 모든 고체가 용해될 때까지 가열을 계속한다. 이후, 반응 혼합물에 진공을 가하여, 반응에 의해 생성된 부-생성물인 물을 제거한다. 상기 생성물의 추가 정제는 필요 없다. 이 방법에 의해 제조된 샘플은 이하에 제공된다.

[0082] **샘플 1:** 1,2,4-트리아졸의 상업적인 샘플은 Tokyo Chemical Industry Company. Ltd.로부터 얻었다.

[0083] **샘플 2:** 1,2,4-트리아졸(0.81 몰)은 일반적인 공정에 의할 때 피페리딘(0.81 몰) 및 91% 파라포름알데히드(0.761 등량)와 반응하여, 냉각시 동결되는 131.66 g(98% 수율)의 맑은 담황색 액체를 얻었다. 생성물인 1-((1H-1,2,4-트리아졸-1-일)메틸)피페리딘은, 61℃ ~ 63℃의 용융점을 갖는다. 생성물의 ^{1}H 및 ^{13}C NMR은, 이것이 특히 순수하다고 나타내었다.

[0084] **샘플 3:** 1,2,4-트리아졸(0.746 몰)은 일반적인 공정에 의할 때 디이소프로필아민(0.738 몰) 및 91% 파라포름알데히드(0.701 등량)와 반응하여, 105.13 g(77% 수율)의 맑고 매우 옅은 황색의 액체를 얻었다. 생성물의 ^{1}H 및 ^{13}C NMR는 이것이 순수하지 않다고 나타내었다. 주요 불순물은 미반응된 1,2,4-트리아졸, 및 포름알데히드와 커플링하는 2몰의 트리아졸의 생성물인 디(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)메탄이었다.

[0085] **샘플 4:** 1,2,4-트리아졸(0.653 몰)은 일반적인 공정에 의할 때 디부틸아민(0.654 몰) 및 91% 파라포름알데히드(0.614 등량)와 반응하여, 131.64 g(96% 수율)의 맑은 무색 액체를 얻었다. 생성물인 *N,N*-디부틸-1*H*-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민은, ^{1}H 및 ^{13}C NMR에 의할 때 실질적으로 순수하였다.

[0086] **샘플 5:** 1,2,4-트리아졸(0.654 몰)은 일반적인 공정에 의할 때 디이소부틸아민(0.654 몰) 및 91% 파라포름알데히드(0.615 등량)와 반응하여, 131.68 g(96% 수율)의 무색의 저-용융 결정형 고체인 *N,N*-디이소부틸-1*H*-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민을 얻었고, 이는 45℃ 미만의 용융점을 갖는다. 생성물은 ^{1}H 및 ^{13}C NMR에 의할 때 실질적으로 순수하였고, 유일한 불순물은 미량의 트리아졸-대-트리아졸 커플링된 화합물이었다.

[0087] **샘플 6:** 1,2,4-트리아졸(0.653 몰)은 일반적인 공정에 의할 때 2-에틸헥실아민(0.654 몰) 및 91% 파라포름알데히드(0.615 등량)와 반응하여, 131.48 g(96% 수율)의 맑고 거의 무색인 액체를 얻었다. 그러나, ^{1}H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은, 원하는 생성물인 N-((1H-1,2,4-트리아졸-1-일)메틸)-2-에틸헥산-1-아민이 고 순도로 얻어지지 않았다고 나타낸다. NMR 스펙트럼은, 생성물이 원하는 화합물 외에 적어도 3개의 화합물들의 혼합물을 함유하여 얻어졌다는 것을 나타낸다.

[0088] **샘플 7:** 1,2,4-트리아졸 (0.534 몰)은 일반적인 공정에 의할 때 디시클로헥실아민(0.533 몰) 및 91% 파라포름알데히드(0.501 등량)와 반응하여, 139.07 g(99.5% 수율)의 거의 무색의 결정형 고체인 N,N-디시클로헥실-1H-1,2,4-트리아졸-1-메탄아민을 얻었고, 이는 65℃ 초과의 용융점을 갖는다. 생성물은 ^{1}H 및 ^{13}C NMR에 의해 양호한 순도를 나타내었고, 유일한 불순물은 미량의 트리아졸-대-트리아졸 커플링된 화합물 및 미반응된 트리아졸이다.

[0089] **샘플 8a:** BASF Corporation의 상업적인 부식 억제제 Irgamet® 30, CAS 번호 91273-04-0은, 1,2,4-트리아졸과 비스(2-에틸헥실)아민의 포름알데히드-커플링된 생성물이다. 이 샘플의 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은, 이것이 매우 순수하다는 것을 나타낸다.

[0090] **샘플 8b:** 일반적인 공정을 사용하여 Irgamet 30와 유사한 생성물을 제조하였다. 1,2,4-트리아졸(0.439 몰)은 비스(2-에틸헥실)아민(0.440 몰) 및 91% 파라포름알데히드(0.411 등량)와 반응하여, 142.71 g(100%)의 맑은 무색 액체 생성물을 제공하였다. 이 물질의 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은, 순도가 샘플 8a의 상업적 생성물과 견줄만하다는 것을 나타내었다.

[0091] **샘플 9:** 1,2,4-트리아졸(0.404 몰)은 일반적인 공정에 의할 때 올레일아민(0.404 몰) 및 91% 파라포름알데히드(0.403 등량)와 반응하여, 141.79 g(99.8% 수율)의 왁스형 생성물을 얻었다. ^{1}H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은, 생성물이 몇몇 화합물들의 혼합물이라는 것을 나타내었다.

[0092] **샘플 10:** 1,2,4-트리아졸(0.313 몰)은 일반적인 공정에 의할 때 디트리데실아민(0.312 몰) 및 95% 파라포름알데히드(0.313 등량)와 반응하여, 144.26 g(100% 수율)의 맑고 거의 무색인 액체 생성물을 얻었다. 이 샘플에 사

용된 디트리데실아민은 BASF로부터 얻었고; 이는 이성질체들의 복합 혼합물이다. ^{1}H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은, 생성물이 복합 혼합물임을 확인한다.

[0093] **샘플 11:** 1,2,4-트리아졸(0.315 몰)은 일반적인 공정에 의할 때 디코코아민(0.316 몰) 및 95% 파라포름알데히드(0.314 등량)와 반응하여, 142.15 g(98.9% 수율)의 맑고 옅은 호박색의 액체 생성물을 얻었다. 디코코아민 상의 알킬기는 주로 포화된 C_{12}-C_{14} 선형 탄화수소 사슬들의 혼합물이다. ^{1}H 및 ^{13}C NMR은 생성물이 매우 순수하다는 것을 나타내었다.

[0094] **샘플 12:** 5-메틸테트라졸의 상업적인 샘플은 Tokyo Chemical Industry Company. Ltd로부터 얻었다.

[0095] **샘플 13:** 일반적인 공정을 사용하면, 5-메틸테트라졸(0.490 몰) 및 비스(2-에틸헥실)아민(0.494 몰)은 91% 파라포름알데히드(0.458 몰)에 커플링되어, 165.75 g(99.4%)의 맑고 거의 무색인 액체 생성물을 제공하였다. ^{1}H NMR 스펙트럼은 생성물이 매우 순수하다는 것을 나타내었다. 그러나, 아졸 고리에 바로 부착된 수소 원자의 결핍 때문에, 포름알데히드-커플링된 치환기가 고리의 N1 또는 N2에 부착되었는지를 결론적으로 말할 수 없었다. NMR가 단일 고리 메틸기를 나타내기는 하지만, 이는 2개의 가능한 치환 이성질체들 중 단 하나만이 형성된다는 것을 나타낸다.

[0096] **샘플 14:** 5-페닐테트라졸(0.358 몰) 및 비스(2-에틸헥실)아민(0.359 몰)은 일반적인 공정을 사용하여 91% 파라포름알데히드(0.336 몰)와 커플링되어, 142.81 g(99.2%)의 맑고 거의 무색인 액체 생성물을 제공하였다. ^{1}H NMR 스펙트럼은 생성물이 매우 순수하다는 것을 나타내었다. 고리 상의 포름알데히드-커플링된 치환기의 위치는 절대적이지 않지만, 단일 위치이성질체가 스펙트럼에서 관찰된다.

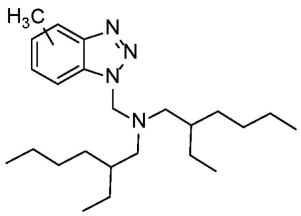
[0097] **샘플 15:** 1,2-디메틸이미다졸의 상업적인 샘플은 Alfa Aesar로부터 얻었다.

[0098] **샘플 16:** 2,4-디메틸이미다졸의 상업적인 샘플은 Alfa Aesar로부터 얻었다.

[0099] **샘플 17:** 1-부틸이미다졸의 상업적인 샘플은 Alfa Aesar로부터 얻었다.

[0100] **샘플 18:** 1-메틸-1,2,4-트리아졸의 상업적인 샘플은 Alfa Aesar로부터 얻었다.

[0101] **샘플 19:** 상업적인 오일-용해성 부식 억제제인 Skosanor KSP-93은, Lubrizol Corporation로부터 얻었다. 이 생성물은 이하에 나타낸, 톨릴트리아졸, 비스(2-에틸헥실)아민과 파라포름알데히드의 반응 생성물이다.



[0102]

[0103] **증기상 부식을 시험하기 위한 제제 A:** 이하에 나타낸 제제는, 통상의 자동 변속기 유체를 대표하는데, 2개의 공지된 구리 부식 억제제 (별표 "*"로 나타냄)를 가짐에도 불구하고 65℃에서 며칠 이내에 구리의 심한 증기-공간 부식을 유발한다. 이하에 기재된 일부 시험에서, 톨릴트리아졸을 포함하지 않는 제제 A가 사용된다.

제제 A	
성분 일반명	**wt%**
3 cSt 그룹 III 오일	60.61
4 cSt 100N 그룹 III 오일	21.90
점도 개질제	10.96
분산제	3.00
마찰 개질제	1.40
산화제	0.60
치환 티아디아졸*	0.50
고무팽윤제	0.35
마모방지제(아인산염계)	0.22
계면활성제	0.12
유동점강하제	0.09
에톡시화 아민	0.10
미네랄 산	0.10
톨릴트리아졸*	0.03
지포제	0.02

[0104]

[0105] **반(Semi)-침수 시험:** 제제 A를 기록된 처리 속도로 상기 제시된 샘플 증기상 부식 억제제에 의해 상부-처리하였다. 새로 사포로 닦아낸(sanded) 구리 스트립을 4-oz 자(jar) 내에서 상부-처리된 유체에 절반만 담가두고, 뚜껑을 닫아서 조절된 온도의 오븐에 두었다. 각 쿠폰의 액체-침수된 부분 및 증기-공간 부분 둘 다의 부식을, 특정 기간 후에 ASTM D130 등급 척도를 따라서 평가하였다. 블랭크(상부 처리하지 않은 제제 A)가 각 시험에서 기준으로 사용된다.

[0106] **실시예 1:** 몇몇 샘플 부식 억제제는 톨릴트리아졸을 포함하지 않은 제제 A(표 1에서 "기준(baseline)"으로 제시됨)에 500 ppm의 수준으로 포함되었다. 반-침수 시험은 이들 유체 각각에 대해 65℃에서 7일 동안 실시되었다. 각 쿠폰의 액체 및 증기 공간 둘 다에 대한 ASTM D130 등급은, 이하의 표 1에 나타나 있다.

표 1

	뒷면		앞면	
샘플	증기	액체	증기	액체
기준	4C	1A	4C	1A
1	1A	1A	1A	1A
2	1A	1A	1A	1A
4	1A	1A	1A	1A
5	1A	1A	1A	1A
7	1A	1A	1A	1A
10	1A	1A	1A	1A
11	1A	1A	1A	1A
13	2A	1A	2A	1A
14	4C	1A	4C	1A

[0107]

[0108] **실시예 2:** 반-침수 시험에서의 3개의 샘플 부식 억제제의 성능은, 톨릴트리아졸을 포함하지 않는 제제 A에서의 처리 수준의 함수로 표 2에 나타나 있다. 반-침수 시험은 80℃에서 7일 동안 수행되었다. 액체 및 증기 공간(앞면만) 둘 모두에 대한 ASTM D130 등급이 제시되었다.

표 2

	샘플 8		샘플 5		샘플 19	
상부 처리	증기	액체	증기	액체	증기	액체
0 ppm	4C	1A	4C	1A	4C	1A
500 ppm	1A	1A	1A	1A	4C	1A
250 ppm	1A	1A	1A	1A	4C	1A
125 ppm	1A	1A	1A	1A	4C	1A
62.5 ppm	1A	1A	1A	1A	4C	1A

[0109]

[0110] **실시예 3:** 샘플 부식 억제제의 성능은, 저점도 및 고점도 유체 둘 다에서 입증되었다. 모든 3개의 제제는 제제 A와 동일한 성능 첨가제를 함유하나, 베이스 오일 및 점도 개질제는 제외한다. 실시예 3a의 베이스 오일은 2cSt 폴리알파 올레핀이었고, 실시예 3b의 베이스 오일은 저점도 석유 알킬레이트였고, 실시예 3c의 베이스 오일은 8cSt 폴리알파 올레핀이었다. 이들 제제 중 어느 것도 중합체 점도 개질제를 함유하지 않았다.

표 3

[0111]

실시예 3a: 2.1 cSt 유체				
	뒷면		앞면	
	증기	액체	증기	액체
무첨가	4C	1B	4C	1B
500 ppm	1A	1A	1A	1A
100 ppm	1A	1B	1A	1B
50 ppm	1A	1B	1A	1B
실시예 3b: 1.9 cSt 유체				
무첨가	4C	1B	4C	1B
500ppm	1A	1A	1A	1A
실시예 3c: 9.1cSt 유체				
	뒷면		앞면	
무첨가	4C	1B	4C	1B
500ppm	1A	1A	1A	1A

[0112] **실시예 4:** 샘플 부식 억제제의 성능은 또한 대안적인 유체에서도 입증되었다. 제제 B는 이하에 나열된 첨가제를 함유하는 기어 오일 제제이다.

[0113]

제제 B	
윤활제 오일	96.42
극압제	2.9
유동점강하제	0.3
녹 억제제	0.2
부식 억제제	0.1
마찰 개질제	0.05
소포제	0.03

[0114] 제제 B는 어느 경우에는 500 ppm의 샘플 8a로, 다른 경우에는 500 ppm의 샘플 19로 상부 처리하였다. 상부에 처리된 이러한 기어 오일 제제들에 대해, 80℃에서 7일 동안 반-침수 시험을 실시하였다. 결과는 표 4에 제시되어 있다.

표 4

[0115]

	기어 오일 제제 B			
	뒷면		앞면	
샘플	증기	액체	증기	액체
무첨가(블랭크)	3B	3B	3B	3B
샘플 8	1A	1A	1A	1A
샘플 19	3A	3A	2E	2E

[0116] **실시예 5:** 이 반-침수 시험은 톨릴트리아졸을 포함하지 않은 제제 A 중의 몇몇 저분자량 아졸들의 단기-지속시간을 비교한 것이다. 시험은 80℃에서 24시간 동안 실시되었다. 각 샘플은 제제 A에 1000 ppm으로 상부 처리로서 첨가되었다.

표 5

샘플	증기	액체
1	1A	1A
12	1A	1A
15	4A	1B
16	4A	4A
17*	4A	1A
18	4A	1B

*톨릴트리아졸과 함께 사용된 제제 A

[0117]

[0118] **실시예 6:** 제제 A가 든 뚜껑 열린 4-oz 자(jar)를, ½-갤론 너비-입구의 자 내부에 두었다. 새로 광을 낸 구리 쿠폰을, 액체와 접촉하지 않도록 작은 자의 상부에 가로 놓았다. 외부의 큰 자의 뚜껑을 닫고, 전체 조립체를 80℃ 오븐에 2일 동안 두었다. 쿠폰은 검게 변했다(4C 등급). 이 시험은 제제 A로부터의 부식성 종이, 부식성 종이 액체상으로부터 쿠폰의 표면으로 올라가는 메커니즘에 의하기보다는 오히려 부식성 종의 증기 공간으로의 휘발을 통하여 작용한다는 것을 증명한다.

[0119] **실시예 7:** 1000 ppm의 샘플 8로 상부-처리된 제제 A가 든 뚜껑 열린 2개의 4-oz 자를, ½-갤론 너비-입구의 자 내부에 두었다. 새로 광을 낸 구리 쿠폰을, 액체와 접촉하지 않도록 작은 자들의 상부에 가로 놓았다. 외부의 큰 자의 뚜껑을 닫고, 전체 조립체를 80℃ 오븐에 2일 동안 두었다. 쿠폰은 원래의 상태로 유지되었다(1A 등급). 이 시험은, 실시예 6과 함께, 상부-처리된 제제 A로부터의 증기-공간 억제 종이, 억제 종이 액체상으로부터 쿠폰의 표면으로 올라가는 메커니즘에 의하기 보다는, 오히려 증기 공간으로의 휘발을 통해 작용한다는 것을 증명한다. 이 시험은 또한 부식 억제 종이 기화할 수 있기 전에 액체상의 부식성 종과 반응하거나 또는 이를 중화시키는 메커니즘은 배제한다.

[0120] **실시예 8:** 제제 A가 든 하나의 4-oz 뚜껑 열린 자, 및 1000 ppm의 샘플 8로 상부-처리된 4 cSt 그룹 III 오일이 든 두번째 4-oz의 뚜껑 열린 자를, ½-갤론 너비-입구의 자의 내부에 두었다. 또한, 무수 황산칼슘 펠렛을 ½-갤론 자의 바닥에 뿌려서, 자 내에 무수 환경을 유지하였다. 새로 광을 낸 구리 쿠폰을, 액체와 접촉하지 않도록 작은 자들의 상부에 가로 놓았다. 외부의 큰 자를 질소로 정화한 후, 뚜껑을 덮고 전체 조립체를 80℃ 오븐에 6일 동안 두었다. 쿠폰은 천천히 검게 변하였다(4 등급). 이 시험은, 실시예 6 및 7과 함께, 샘플 8이 본질적으로 증기-공간 부식 억제를 제공할 수는 없다는 것을 증명하였다.

[0121] 실시예 9: 샘플 부식 억제제의 성능은 또한 대안적인 유체에서도 입증되었다. 제제 C는 기준 수동 변속기 유체를 나타낸다.

[0122]

제제 C	
성분 일반명	**Wt %**
베이스 오일	100 으로 맞춤
점도 개질제(PMA 타입)	7.58
항산화제(아미닉)	0.3
계면활성제(580 TBN 칼슘 설포네이트)	0.58
분산제(PIB 숙신이미드 타입)	1.7
극압제(황화 올레핀)	0.3
마모방지제(인 함유(phos containing), 비-아인산염 타입)	0.91
지포제	300 ppm

[0123] 유체 E 내지 K는 티아디아졸 부식 억제제 및/또는 본 발명의 샘플 8b를 제제 C에 첨가함으로써 생성되었다. 각각의 유체는 121℃ 및 150℃에서 3시간 동안 ASTM D130에 따라 시험 및 등급화되었고, 뿐만 아니라 80℃에서 168시간 동안 반-침수 시험이 실시되었다. 결과는 이하에 제시되어 있다:

[0124]

유체/시험	기준	E	F	G	H	I	J	K
티아디아졸 부식 억제제(wt%)	0	0.3	0	0	0	0.3	0.3	0.3
본 발명의 억제제 8b (ppm)	0	0	250	500	1000	250	500	1000
121C에서의 ASTM D130	3B	1A	2D	2D	1B	1A	1A	1A
150C에서의 ASTM D130	4A	1B	3B	3B	3B	1A	1A	1A
반침수 시험								
액체	3B	1B	3B	3B	1A	1A	1A	1A
증기	4C	4A	3B	2C	2C	1A	1A	1A

[0125] 상기에 구체적으로 제시되었는지와는 무관하게, 임의의 선행 출원을 포함하는 상기 언급된 문헌들은 각각 본원에 인용되어 포함되며, 이로부터 우선권을 주장한다. 임의의 문헌에 대한 언급은 이러한 문헌이 선행 기술로서 자격이 있거나, 또는 어떠한 관할에서도 숙련자의 일반 상식을 구성한다고 인정하는 것은 아니다. 실시예, 또는 달리 명백히 지정된 경우를 제외하고는, 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 개수 등을 지정하는 본 명세서의 모든 수치적 양은, 단어 "약(about)"에 의해 변형될 수 있는 것으로서 이해될 것이다. 본원에 제시된 더 높고 더 낮은 양, 범위 및 비율 한계는 독립적으로 조합될 수 있다고 이해될 것이다. 유사하게, 본 발명의 각 요소들에 대한 범위 및 양은 임의의 다른 요소들에 대한 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다.

[0126] 본원에 사용된 전환 용어 "포함하는(comprising)"은, "포함하는(including)", "함유하는(containing)" 또는 "~를 특징으로 하는(characterized by)"과 동의어인데, 포함하거나(inclusive) 또는 제약을 두지 않으며(open-ended)이고, 추가적인 비-나열된 요소들 또는 방법 단계들을 배제하지 않는다. 그러나, 본원에서 "포함하는"을 각각 나열할 때, 상기 용어는 또한 대안적인 실시형태로서, 어구 "~을 본질적으로 포함하는(consisting essentially of)" 및 "~으로 이루어지는(consisting of)"도 포함하는 것으로 의도되며, 여기에서 "~로 이루어지는"은 불특정된 어떠한 요소 또는 단계도 배제하며, "~을 본질적으로 포함하는"은 조성물 또는 방법의 본질적이거나 또는 기본적이고 신규한 특징들에 실질적으로 영향을 주지 않는 추가적인 비-나열된 요소들 또는 단계들의 포함을 고려 하에 허용한다.

[0127] 특정 대표 실시형태 및 세부 사항은 본 발명을 예시할 목적으로 나타나있지만, 당업계의 숙련자들에게는 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않고도 다양한 변화 및 변형이 본원에서 만들어질 수 있다는 것은 명백할 것이다. 이에 관하여 본 발명의 범주는 단지 이하의 청구항에 의해서만 제한될 것이다.