



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월11일
(11) 등록번호 10-1083151
(24) 등록일자 2011년11월07일

(51) Int. Cl.
C10M 135/26 (2006.01) C10L 1/24 (2006.01)
C10M 177/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7014383
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년02월04일
심사청구일자 2008년12월16일
(85) 번역문제출일자 2005년08월04일
(65) 공개번호 10-2005-0096180
(43) 공개일자 2005년10월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/001093
(87) 국제공개번호 WO 2004/069966
국제공개일자 2004년08월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00028641 2003년02월05일 일본(JP)
JP-P-2003-00028642 2003년02월05일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001288490 A*
US04943303 A1*
JP60036456 A
W01988003552 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이데미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고
(72) 발명자
시미즈 노부아키
일본 2990293 지바켄 소테가우라시 가미이즈미
1280번지
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

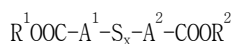
심사관 : 임필구

(54) 윤활유 및 연료유용 첨가제, 윤활유 조성물 및 연료유조성물

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I 또는 화학식 IV로 표시되는 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 윤활유용 첨가제 및 천연유용 첨가제에 관한 것이다:

화학식 I

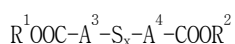


상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고, A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 CR^3R^4 로 표시되는 기이고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이며,

x는 2을 나타낸다.

화학식 IV



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 상기와 같고,

A^3 및 A^4 는 각각 독립적으로 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고,

R^5 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이며,
 x 는 2을 나타낸다.

극압첨가제나 내마모제로서 우수한 성능을 갖고, 비철금속에 대한 내식성이 저하되어, 윤활유 및 천연유용으로서 바람직하게 사용될 수 있는 황계 극압첨가제이다.

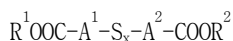
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 다이설파이드 화합물을 포함하고,

하기 화학식 I에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이, 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 윤활유용 첨가제:

화학식 I



화학식 I에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이며,

x는 2를 나타낸다.

청구항 2

하기 화학식 II로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터 및 하기 화학식 III로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터 중 어느 하나 또는 이들 둘 모두를 산화 커플링하는 것에 의해 수득되는 다이설파이드 화합물을 포함하고,

제 1 항에 기재된 화학식 I에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이, 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 윤활유용 첨가제:

화학식 II



화학식 II에서,

R^1 은 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^1 은 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.

화학식 III



화학식 III에서,

R^2 는 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^2 는 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,

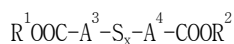
R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.

청구항 3

하기 화학식 IV로 표시되는 다이설파이드 화합물을 포함하고,

하기 화학식 IV에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이, 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 윤활유용 첨가제:

화학식 IV



화학식 IV에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^3 및 A^4 는 각각 독립적으로 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고,

R^5 내지 R^8 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이며,

x는 2를 나타낸다.

청구항 4

하기 화학식 V로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터 및 하기 화학식 VI으로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터 중 어느 하나 또는 이들 둘 모두를 산화커플링하는 것에 의해 수득되는 다이설파이드 화합물을 포함하고,

제 3 항에 기재된 화학식 IV에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이, 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 윤활유용 첨가제:

화학식 V



화학식 V에서,

R^1 은 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^3 은 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고,

R^5 내지 R^8 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.

화학식 VI



화학식 VI에서,

R^2 는 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^4 는 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고,

R^5 내지 R^8 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.

청구항 5

삭제

청구항 6

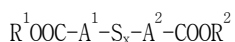
삭제

청구항 7

하기 화학식 I로 표시되는 다이설파이드 화합물을 포함하고,

하기 화학식 I에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 연료유용 첨가제:

화학식 I



화학식 I에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이며,

x는 2를 나타낸다.

청구항 8

하기 화학식 II로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터 및 하기 화학식 III으로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터 중 어느 하나 또는 이들 둘 모두를 산화 커플링하는 것에 의해 수득되는 다이설파이드 화합물을 포함하고,

제 7 항에 기재된 화학식 I에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 연료유용 첨가제:

화학식 II



화학식 II에서,

R^1 은 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^1 은 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.

화학식 III



화학식 III에서,

R^2 는 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^2 는 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,

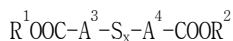
R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.

청구항 9

하기 화학식 IV로 표시되는 다이설파이드 화합물을 포함하고,

하기 화학식 IV에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 연료유용 첨가제:

화학식 IV



화학식 IV에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^3 및 A^4 는 각각 독립적으로 $CR^{5,6}-CR^{7,8}$ 로 표시되는 기이고,

R^5 내지 R^8 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이며,

x는 2를 나타낸다.

청구항 10

하기 화학식 V로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터 및 하기 화학식 VI으로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터 중 어느 하나 또는 이들 둘 모두를 산화커플링하는 것에 의해 수득되는 다이설파이드 화합물을 포함하고,

제 9 항에 기재된 화학식 IV에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 연료유용 첨가제:

화학식 V



화학식 V에서,

R^1 은 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^3 은 $CR^{5,6}-CR^{7,8}$ 로 표시되는 기이고,

R^5 내지 R^8 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.

화학식 VI



화학식 VI에서,

R^2 는 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,

A^4 는 $CR^{5,6}-CR^{7,8}$ 로 표시되는 기이고,

R^5 내지 R^8 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

(A) 윤활유 기유 및 (B) 제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 기재된 윤활유용 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 윤활유 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

(B) 성분의 함유량이 0.01 내지 50질량%인 윤활유 조성물.

청구항 15

(X) 연료유 및 (Y) 제 7 항 내지 제 10 항중 어느 한 항에 기재된 연료유용 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료유 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

(Y) 성분의 함유량이 0.01 내지 1000질량ppm인 연료유 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 윤활유 및 연료유용 첨가제, 및 윤활유 조성물 및 연료유 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은, 마찰조정제, 특히 극압첨가제 또는 내마모제로서 우수한 기능을 갖는 특정 구조의 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 윤활유 및 연료유용 첨가제, 및 상기 첨가제를 각각 포함하는 윤활유 조성물 및 연료유 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 내연기관이나, 자동변속기, 완충기, 동력조향장치(power steering) 등의 구동계 기기 등에는 그 작동을 원활하게 하기 위해서 윤활유가 사용되지만, 고출력, 고하중에서는 윤활성능이 부족하여, 윤활면이 마찰·마모 되고, 결국은 눌러 붙음을 야기함이 잘 알려져 있다. 따라서, 극압첨가제나 내마모제 등을 배합한 윤활유가 사용된다. 그러나 종래의 극압첨가제는 다른 첨가제와의 상호작용에 의해, 충분한 늘어붙음 방지 효과가 발휘되지 않거나, 금속이 부식되거나, 내마모성이 뒤떨어지는 등, 반드시 충분히 만족할 수 있는 것이 아니었다.

[0003] 또한, 절삭가공, 감삭가공 또는 가성가공 등의 금속 가공에 사용되는 금속 가공유로서는, 광유나 합성계 탄화수소유에 알콜류, 지방산 에스테르류, 지방산 등의 유성제나 극압 첨가제를 배합함으로써 조제되어 가공성을 향상시키는 것이 시도되고 있다.

[0004] 그러나, 이러한 금속 가공유에는 생산성의 향상이나 에너지 절약의 관점에서, 가공성을 더욱 향상시킬 수 있는 새로운 가공유가 요망되고 있다. 동시에, 종래부터 극압첨가제로서 폭넓게 사용되어 온 염소계 극압첨가제는 인체에 발진을 일으키거나, 대상 금속에 녹을 발생시키는 등 작업환경을 악화시키는 원인이 될 수 있기 때문에, 그 사용을 삼가하는 경향이 있다.

[0005] 상기와 같은 요망에 따라 금속 가공유로서 기유에 활성 황을 함유하는 황화올레핀과 과염기성 설포네이트를 첨가한 유제가 시판되고 있다.

[0006] 상기 시판된 금속 가공유는 내용착성이 양호하고, 공구의 이상 마모(예컨대 파열 등)나 가공면의 인열을 방지할 수 있는 성능을 갖고 있다. 그러나, 비교적 낮은 부하의 마찰이 반복되는 가공에서는 활성 황에 의한 공구의 부식 마모가 진행되어, 공구의 교환 또는 재연마까지의 기간이 짧아지기 때문에, 생산능률을 저해하는 경우가 많았다. 반대로, 시작부터 이상 마모가 문제가 되지 않는 금속 가공에서는 오히려 생산능률의 저하를 초래할 수 있다.

[0007] 다음으로, 작동유는 예컨대 유압 기기나 장치 등의 유압 시스템에 있어서 동력전달, 힘의 제어, 완충 등의 작동에 사용되는 동력 전달 유체이며, 미끄럼 운동 부분의 윤활 기능도 해내고 있다.

[0008] 이러한 작동유에 있어서는, 특히 하중 늘어붙음 방지성 및 내마모성이 우수한 것이 불가결한 기본적 성능이며, 따라서, 광유나 합성유 등의 기유에, 극압첨가제나 마모방지제 등을 배합함으로써, 상기 성능이 부여된다. 그러나 종래의 극압첨가제는, 하중 늘어붙음 방지 효과가 충분하더라도, 내마모성이 불충분하거나, 부식마모를 받

생시키거나 하는 등, 반드시 충분히 만족할 수 있는 것은 아니었다.

- [0009] 또한, 기어유, 특히 자동차용 기어유는 최근 적재량의 증가 또는 고속 도로망의 발달에 의한 장거리 수송 등의 운전 조건의 가혹화나, 오일을 바꾸는 간격의 연장 등에 따라, 내마모성 및 산화 안정성의 향상이 급선무로 되어왔다.
- [0010] 지금까지, 윤활유 기유에 대하여, 황화 유지, 황화 올레핀, 인산계나 싸이오인산계 화합물, 다이싸이오인산아연 등의 극압첨가제 또는 내마모첨가제를 주로 배합하는 것이 실시되고 있지만, 한층 더 내마모성, 산화안정성, 마모계수비(저속/고속)의 저감이 요구되고 있다.
- [0011] 한편, 연료유에 관해서는 고도로 수소화됨에 따라 그 윤활 성능이 부족한 것이 공지되었고, 그리고 정제도가 높은 연료를 사용한 연료펌프는 마모를 초래하는 것이 지적되었다. 그러나, 최근의 고성능 터빈 연료에는 높은 윤활 성능이 요구되고, 연료 계통 기기의 금속 표면에 흡착되어 극압막을 형성하여, 윤활성을 향상시킴과 동시에 마모를 저감시키는 고성능의 연료유용 첨가제가 요구되고 있다.
- [0012] 종래, 윤활유의 극압첨가제로서 황계 극압첨가제가 잘 사용되고 있다. 이 황계 극압첨가제는 분자내에 황원자를 갖고 기유에 용해 또는 균일하게 분산되어 극압효과를 발휘하는 것이어서, 예를 들면 황화 유지, 황화 지방산, 황화 에스터, 폴리설파이드, 황화 올레핀, 싸이오카바메이트류, 황화 테르펜류, 다이알킬싸이오다이프로피오네이트류 등이 알려져 있다. 그러나 이들 황계 극압첨가제는 금속을 부식시키거나, 다른 첨가제와의 상호작용에 의해 늘어붙음 방지 효과가 충분히 발휘되지 않거나 또는 내마모성이 불충분한 등의 문제를 포함하여 반드시 만족할 수 있는 것은 아니었다.
- [0013] 최근, 황계 극압첨가제로서, 하기 화학식 VII로 표시되는 화합물이 개시되었다(예컨대, 일본 특허 공개 2001-288490 호 공보):

화학식 VII

- [0014]
$$R^9 OOC - A^5 - S_x - A^6 - COOR^{10}$$

- [0015] 상기 식에서,
- [0016] R^9 및 R^{10} 은 각각 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,
- [0017] A^5 및 A^6 은 각각 탄소수 0 내지 20의 탄화수소기이고,
- [0018] x 는 1 내지 6의 정수이다.

- [0019] 그러나, 일본 특허 공개 제 2001-288490호 공보에 의하면, 화학식 VII의 화합물은, 모노클로로아세트산 에스터 등의 염소화 에스터와 다중황화나트륨을 반응시켜 제조되는 것이기 때문에, 모노설파이드, 다이설파이드 및 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드로 이루어지는 혼합물이 되는 것을 피할 수 없다. 또한, A^5 및 A^6 로 표시되는 2가의 탄화수소에 있어서는 탄소수가 기재되어 있을 뿐으로 그 구조에 관해서는 하등 설명하고 있지 않으며, 어떠한 구조의 것이 바람직한지 전혀 불명확하다.

- [0020] 발명의 개시

- [0021] 본 발명은, 이러한 상황하에서 종래의 황계 첨가제에 비해 우수한 내하중능과 내마모성을 갖고, 비철금속에 대한 부식성이 낮고, 윤활유용 및 연료유용으로 사용되는 황계 극압첨가제, 및 상기 첨가제를 포함하는 윤활유 조성물 및 연료유 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0022] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 구조를 갖는 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 윤활유 및 연료유용 첨가제에 의해, 그 목적을 달성할 수 있는 것을 발견했다. 본 발명은 이러한 발견에 따라서 완성된 것이다.
- [0023] 즉, 본 발명은
- [0024] 1. 하기 화학식 I로 표시되는 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 윤활유용 첨가제:

화학식 I

- [0025] $R^1OOC-A^1-S_x-A^2-COOR^2$
- [0026] 상기 식에서,
- [0027] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0028] A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,
- [0029] R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이며,
- [0030] x는 2을 나타낸다.

[0031] 2. 하기 화학식 II 및/또는 화학식 III으로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터를 산화 커플링하는 것에 의해 수득되는 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 윤활유용 첨가제:

화학식 II

- [0032] R^1OOC-A^1-SH
- [0033] 상기 식에서,
- [0034] R^1 은 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0035] A^1 은 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,
- [0036] R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.

화학식 III

- [0037] R^2OOC-A^2-SH
- [0038] 상기 식에서,
- [0039] R^2 는 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0040] A^2 는 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,
- [0041] R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.
- [0042] 3. 하기 화학식 IV로 표시되는 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 윤활유용 첨가제:

화학식 IV

- [0043] $R^1OOC-A^3-S_x-A^4-COOR^2$
- [0044] 상기 식에서,
- [0045] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0046] A^3 및 A^4 는 각각 독립적으로 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고,
- [0047] R^5 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이며,
- [0048] x는 2을 나타낸다.
- [0049] 4. 하기 화학식 V 및/또는 화학식 VI으로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터를 산화커플링하는 것에 의해 수득되는 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 윤활유용 첨가제:

화학식 V

- [0050] R^1OOC-A^3-SH
- [0051] 상기 식에서,
- [0052] R^1 은 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0053] A^3 은 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고,
- [0054] R^5 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.

화학식 VI

- [0055] R^2OOC-A^4-SH
- [0056] 상기 식에서,
- [0057] R^2 은 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0058] A^4 은 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고,
- [0059] R^5 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.
- [0060] 5. 상기 화학식 I에 있어서 x가 3이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이, 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 1에 기재된 윤활유용 첨가제;
- [0061] 6. 상기 화학식 IV에 있어서 x가 3이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이, 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 3에 기재된 윤활유용 첨가제;
- [0062] 7. 하기 화학식 I로 표시되는 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 연료유용 첨가제:
- [0063] 화학식 I
- [0064] $R^1OOC-A^1-S_x-A^2-COOR^2$
- [0065] 상기 식에서,
- [0066] R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0067] A^1 및 A^2 은 각각 독립적으로 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,
- [0068] R^3 및 R^4 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이며,
- [0069] x는 2을 나타낸다.
- [0070] 8. 하기 화학식 II 및/또는 하기 화학식 III으로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터를 산화 커플링하는 것에 의해 수득되는 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 연료유용 첨가제:
- [0071] 화학식 II
- [0072] R^1OOC-A^1-SH
- [0073] 상기 식에서,
- [0074] R^1 은 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0075] A^1 은 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,

- [0076] R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.
- [0077] 화학식 III
- [0078] R^2OOC-A^2-SH
- [0079] 상기 식에서,
- [0080] R^2 는 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0081] A^2 는 CR^3R^4 로 표시되는 기이고,
- [0082] R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.
- [0083] 9. 하기 화학식 IV로 표시되는 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 연료유용 첨가제:
- [0084] 화학식 IV
- [0085] $R^1OOC-A^3-S_x-A^4-COOR^2$
- [0086] 상기 식에서,
- [0087] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0088] A^3 및 A^4 는 각각 독립적으로 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고,
- [0089] R^5 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이며,
- [0090] x는 2을 나타낸다.
- [0091] 10. 하기 화학식 V 및/또는 하기 화학식 VI으로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터를 산화커플링하는 것에 의해 수득되는 다이설파이드 화합물을 주성분으로 하는 연료유용 첨가제:
- [0092] 화학식 V
- [0093] R^1OOC-A^3-SH
- [0094] 상기 식에서,
- [0095] R^1 은 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0096] A^3 은 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고,
- [0097] R^5 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.
- [0098] 화학식 VI
- [0099] R^2OOC-A^4-SH
- [0100] 상기 식에서,
- [0101] R^2 는 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이고,
- [0102] A^4 는 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고,
- [0103] R^5 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.
- [0104] 11. 상기 화학식 I에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 7에 기재된 연료유용 첨가제;

- [0105] 12. 상기 화학식 IV에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이 상기 다이설파이드 화합물과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 9에 기재된 연료유용 첨가제;
- [0106] 13. (A) 윤활유 기유 및 (B) 상기 1 내지 6중 어느 한 항에 기재된 윤활유용 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 윤활유 조성물;
- [0107] 14. (B) 성분의 함유량이 0.01 내지 50질량%인 상기 13에 기재된 윤활유 조성물;
- [0108] 15. (X) 연료유 및 (Y) 상기 7 내지 12중 어느 한 항에 기재된 연료유용 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료유 조성물;
- [0109] 16. (Y) 성분의 함유량이 0.01 내지 1000질량ppm인 상기 15에 기재된 연료유 조성물
- [0110] 을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0111] 본 발명의 윤활유 및 연료유용 첨가제에 사용되는 화학식 I로 표시되는 화합물은, 하기의 화학식 I의 구조를 갖는 다이설파이드 화합물이다:
- [0112] 화학식 I
- [0113]
$$R^1OOC-A^1-S_x-A^2-COOR^2$$
- [0114] 상기 화학식 I에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 하이드로카빌기이며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 18, 특히 탄소수 3 내지 18의 하이드로카빌기가 바람직하다. 상기 하이드로카빌기는 직쇄형, 분지쇄형, 환상중 어느 것이라도 좋으며, 또한, 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 포함할 수도 있다. 이 R^1 및 R^2 는 서로 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있지만, 제조상의 이유로 동일한 것이 바람직하다.
- [0115] 다음으로, A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 CR^3R^4 로 표시되는 기이고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 1가 하이드로카빌기이다. 하이드로카빌기로서는 탄소수가 1 내지 12인 것, 추가로 탄소수 1 내지 8인 것이 바람직하다. A^1 및 A^2 는 구체적으로는 메틸렌기, 에틸리렌기, 프로필리렌기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 메틸렌기가 특히 바람직하다. 또한, A^1 및 A^2 는 서로 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있지만, 제조상의 이유로 동일한 것이 바람직하다. 또한 x는 2이다.
- [0116] 본 발명의 윤활유 및 연료유용 첨가제에 있어서는, 상기 화학식 I에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드의 함유량은, 화학식 I로 표시되는 화합물(x가 2이다)과의 합계량에 근거하여, 30질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 함유량이 30질량% 이하이면 비철금속에 대한 부식성을 충분히 억제할 수 있다. x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량은 더욱 바람직하게는 10질량% 이하, 특히 바람직하게는 5질량% 이하이다.
- [0117] 따라서, 상기 화학식 I로 표시되는 다이설파이드 화합물의 제조에 있어서는, x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 부생량이 상기 범위가 되도록하는 방법을 채용하는 것이 필요하다. 본 발명에 있어서는, 예컨대 이하에 나타내는 방법에 따라 제조하는 것이 바람직하다.

- [0118] 즉, 원료로서, 화학식 II 및/또는 화학식 III으로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터를 이용하여, 산화 커플링한다.

- [0119] 화학식 II

- [0120]
$$R^1OOC-A^1-SH$$

- [0121] 화학식 III

- [0122]
$$R^2OOC-A^2-SH$$

- [0123] 상기 식에서, R^1 및 R^2 , A^1 및 A^2 는 상기와 같다.
- [0124] 이러한 제조방법에 의하면, 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드 화합물의 부생은 실질상 일어나지 않는다.
- [0125] 구체적으로, $R^1OOC-A^1-S_2-A^2-COOR^2$, $R^1OOC-A^1-S_2-A^1-COOR^1$, $R^2OOC-A^2-S_2-A^2-COOR^2$ 가 제조된다.
- [0126] 산화제로서는 산소, 과산화수소, 할로젠(요오드, 브롬), 차아할로젠산(염), 설펡사이드(다이메틸설펡사이드, 다이아이소프로필설펡사이드), 산화망간(Ⅲ) 등을 들 수 있다. 이들 산화제중에서 산소, 과산화 수소, 다이메틸설펡사이드가 저렴하고, 다이설파이드의 제조가 용이하다는 점에서 바람직하다.
- [0127] 상기 화학식 I로 표시되는 다이설파이드 화합물의 구체적인 예로서는 비스(메톡시카보닐메틸)다이설파이드, 비스(에톡시카보닐메틸)다이설파이드, 비스(n-프로폭시카보닐메틸)다이설파이드, 비스(아이소프로폭시카보닐메틸)다이설파이드, 비스(사이클로프로폭시카보닐메틸)다이설파이드, 1,1-비스(1-메톡시카보닐메틸)다이설파이드, 1,1-비스(1-메톡시카보닐-n-프로필)다이설파이드, 1,1-비스(1-메톡시카보닐-n-뷰틸)다이설파이드, 1,1-비스(1-메톡시카보닐-n-헥실)다이설파이드, 1,1-비스(1-메톡시카보닐-n-옥틸)다이설파이드, 2,2-비스(2-메톡시카보닐-n-프로필)다이설파이드, α, α-비스(α-메톡시카보닐벤질)다이설파이드 등을 들 수 있다.
- [0128] 또한, 본 발명의 윤활유 및 연료유용 첨가제에 사용되는 화학식 IV로 표시되는 화합물은 하기의 화학식 IV를 갖는 다이설파이드 화합물이다.
- [0129] 화학식 IV
- [0130] $R^1OOC-A^3-S_x-A^4-COOR^2$
- [0131] 상기 화학식 IV에 있어서, R^1 및 R^2 는 상기 화학식 I에 있어서의 R^1 및 R^2 와 마찬가지로. 이 R^1 및 R^2 는 서로 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있지만, 제조상의 이유로 동일한 것이 바람직하다.
- [0132] 다음으로, A^3 및 A^4 는 각각 독립적으로 $CR^5R^6-CR^7R^8$ 로 표시되는 기이고, R^5 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 1가 하이드로카빌기이다. 하이드로카빌기로서는 탄소수가 1 내지 12인 것, 또는 탄소수 1 내지 8인 것이 바람직하다. 또한, A^3 및 A^4 는 서로 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있지만, 제조상의 이유로 동일한 것이 바람직하다. 또한, x는 2이다.
- [0133] 본 발명의 윤활유 및 연료유용 첨가제에 있어서는 상기 화학식 IV에 있어서 x가 3 이상인 폴리설파이드의 함유량이 화학식 IV로 표시되는 화합물(x가 2이다)과의 합계량에 기초하여 30질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 함유량이 30질량% 이하이면 비철금속에 대한 부식성을 충분히 억제할 수 있다. x가 3이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량은 더욱 바람직하게는 10질량% 이하, 특히 바람직하게는 5질량% 이하이다.
- [0134] 따라서, 상기 화학식 IV로 표시되는 다이설파이드 화합물의 제조에 있어서는 x가 3 이상인 폴리설파이드 화합물의 부생량이 상기 범위가 되도록 하는 방법을 채용하는 것이 필요하다. 본 발명에 있어서는 예컨대 이하에 나타내는 방법에 따라 제조하는 것이 바람직하다.
- [0135] 즉, 원료로서, 하기 화학식 V 및/또는 화학식 VI으로 표시되는 머캅토알케인카복실산 에스터를 이용하여, 산화 커플링한다.
- [0136] 화학식 V
- [0137] R^1OOC-A^3-SH
- [0138] 화학식 VI
- [0139] R^2OOC-A^4-SH
- [0140] 상기 식에서,
- [0141] R^1 및 R^2 , A^3 및 A^4 는 상기와 같다.
- [0142] 이러한 제조방법에 의하면, 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드 화합물의 부생은 실질적으로 일어나지 않는다.

- [0143] 구체적으로는, $R^1OOC-A^3-S_2-A^4-COOR^2$, $R^1OOC-A^3-S_2-A^3-COOR^1$, $R^2OOC-A^4-S_2-A^4-COOR^2$ 가 제조된다.
- [0144] α -머캅토카복실산 에스터를 산화하여 대응하는 다이설파이드를 제조할 때에 사용하는 산화제로서는, 머캅탄으로부터 다이설파이드를 제조하는 데 사용되는 산화제가 사용될 수 있다. 산화제로서는 산소, 과산화 수소, 할로젠(요오드, 브롬), 차아할로젠산(염), 설펡사이드(다이메틸설펡사이드, 다이아이소프로필설펡사이드), 산화망간(IV) 등을 들 수 있다. 이들 산화제중에서 산소, 과산화수소, 다이메틸설펡사이드가 저렴하고, 다이설파이드의 제조가 용이하기 때문에 바람직하다.
- [0145] 상기 화학식 IV로 표시되는 다이설파이드화합물의 구체적인 예로서는 1,1-비스(2-메톡시카보닐에틸)다이설파이드, 1,1-비스(2-에톡시카보닐에틸)다이설파이드, 1,1-비스(2-n-프로폭시카보닐에틸)다이설파이드, 1,1-비스(2-아이소프로폭시카보닐에틸)다이설파이드, 1,1-비스(2-사이클로프로폭시카보닐에틸)다이설파이드, 1,1-비스(2-메톡시카보닐-n-프로필)다이설파이드, 1,1-비스(2-메톡시카보닐-n-뷰틸)다이설파이드, 1,1-비스(2-메톡시카보닐-n-헥실)다이설파이드, 1,1-비스(2-메톡시카보닐-n-프로필)다이설파이드, 2,2-비스(3-메톡시카보닐-n-펜틸)다이설파이드, 1,1-비스(2-메톡시카보닐-1-페닐에틸)다이설파이드 등을 들 수 있다.
- [0146] 이들 다이설파이드 화합물은, 황계 극압첨가제로서 내하중능 및 내마모성이 우수하여, 윤활유 및 연료유용 첨가제로서 사용된다.
- [0147] 본 발명의 윤활유 및 연료유용 첨가제에 있어서는, 상기 화학식 I로 표시되는 다이설파이드 화합물 및/또는 상기 화학식 IV로 표시되는 다이설파이드 화합물을 1종 포함할 수도 있고, 2종 이상 포함할 수도 있다.
- [0148] 다음으로, 본 윤활유 조성물은 (A) 윤활유 기유 및 (B) 전술한 다이설파이드 화합물을 포함하는 윤활유용 첨가제를 함유하는 것이다. 한편, 본 발명에서 말하는 윤활유 조성물에는 내연기관이나, 자동변속기, 완충기, 동력조향장치 등의 구동계 기기, 기어 등에 사용되는 자동차용 윤활유, 절삭가공, 감작가공, 소성가공 등의 금속 가공에 사용되는 금속 가공유, 유압 기기나 장치 등의 유압 시스템에 있어서의 동력전달, 힘의 제어, 완충 등의 작동에 이용되는 동력전달유체인 작동유 등으로 사용되는 것 등을 포함한다.
- [0149] 본 발명의 윤활유 조성물에 있어서, (A) 성분으로서 사용되는 윤활유 기유로서는 특별한 제한은 없고, 상기 조성물의 사용 목적이나 사용 조건 등에 따라 광유나 합성유중에서 적절히 선택된다. 여기서 광유로서는, 예컨대 파라핀기계 원유, 중간기계 원유 또는 나프텐기계 원유를 상압증류하거나 상압증류의 잔류 등유를 감압증류하여 얻어진 압출유 또는 이들을 통상적 방법에 따라 정제함으로써 취득되는 정제유, 구체적으로는 용제 정제유, 수첨가 정제유, 탈왁스처리, 백토처리유 등을 들 수 있다.
- [0150] 또한, 합성유로서는 예컨대 저분자량 폴리부텐, 저분자량 폴리프로필렌, 탄소수 8 내지 14의 α -올레핀올리고머 및 이들의 수소화물, 추가로 폴리올에스터(트라이메틸올프로페인의 지방산 에스터, 펜타에리트리톨의 지방산 에스터 등)나 2염기산 에스터, 방향족 폴리카복실산 에스터, 인산 에스터 등의 에스터계 화합물, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌 등의 알킬 방향족 화합물, 폴리알킬렌 글라이콜 등의 폴리글라이콜유, 실리콘유 등을 들 수 있다.
- [0151] 이들 기유는 1종을 이용할 수도 있고, 2종 이상을 적절히 조합할 수도 있다.
- [0152] 본 발명의 윤활유 조성물에 있어서의 (B) 성분의 윤활유용 첨가제의 함유량은, 상기 조성물의 사용목적이나 사용조건 등에 따라 적절히 선정되지만, 일반적으로 0.01 내지 50질량%의 범위이다. 그리고, 자동차용 윤활유나 작동유의 경우, 보통 0.01 내지 30질량%, 바람직하게는 0.01 내지 10질량%의 범위이며, 금속 가공유의 경우 첨가제 단독으로 사용할 수 있지만, 보통 0.1 내지 60질량%, 바람직하게는 0.1 내지 50질량%의 범위로 선정된다.
- [0153] 본 발명의 윤활유 조성물에 있어서는, 사용목적에 따라, 각종 첨가제, 예컨대 다른 마찰 조정제(유성제, 기타 극압첨가제)나 내마모제, 무회계 분산제, 금속계 청정제, 점도지수 향상제, 유동점 강하제, 방청제, 금속부식 방지제, 소포제, 계면활성제, 산화방지제 등을 적절히 함유시킬 수 있다.
- [0154] 다른 마찰조정제나 내마모제로서는 예컨대 황화 올레핀, 다이알킬폴리설파이드, 다이아릴알킬폴리설파이드, 다이아릴폴리설파이드 등의 황계 화합물, 인산 에스터, 싸이오인산 에스터, 아인산 에스터, 알킬하이드로겐포스파이트, 인산 에스터아민염, 아인산 에스터아민 염 등의 인계 화합물, 염소화 유지, 염소화 파라핀, 염소화 지방산 에스터, 염소화 지방산 등의 염소계 화합물, 알킬 또는 알켄일말레산 에스터, 알킬 또는 알켄일석신산 에스터 등의 에스터계 화합물, 알킬 또는 알켄일말레산, 알킬 또는 알켄일 석신산 등의 유기산계 화합물, 나프텐산 염, 다이싸이오인산아연(ZnDTP), 다이싸이오카바산아연(ZnDTC), 몰리브덴 다이싸이오포스페이트(MoDTP), 몰리브

덴 다이싸이오카바메이트(MoDTC) 등의 유기금속계 화합물 등을 들 수 있다.

- [0155] 무회계 분산제로서는, 예컨대 석신산 이미드류, 붕소함유석신산 이미드류, 벤질아민류, 붕소함유벤질아민류, 석신산 에스터류, 지방산 또는 석신산으로 대표되는 1가 또는 2가의 카복실산의 아마이드류 등을 들 수 있고, 금속계 청정제로서는, 예컨대 중성 금속 설포네이트, 중성 금속 페네이트, 중성 금속 살리실레이트, 중성 금속 포스포네이트, 염기성 설포네이트, 염기성 페네이트, 염기성 살리실레이트, 염기성 포스포네이트, 과염기성 설포네이트, 과염기성 페네이트, 과염기성 살리실레이트, 과염기성 포스포네이트 등을 들 수 있다.
- [0156] 점도지수 향상제로서는, 예를 들어 폴리메타크릴레이트, 분산형 폴리메타크릴레이트, 올레핀계 공중합체(예컨대, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등), 분산형 올레핀계 공중합체, 스타이렌계 공중합체(예컨대, 스타이렌-다이엔수소화 공중합체 등)등이 선택될 수 있고, 유동점 강하제로서 예컨대, 폴리메타크릴레이트 등이 선택될 수 있다.
- [0157] 방청제로서는, 예컨대, 알켄일석신산이나 그의 부분 에스터 등이 사용되고, 금속 부식 방지제로서는 예컨대 벤조트라이아졸계, 벤즈이미다졸계, 벤조싸이아졸계, 싸이아다리아졸계 등이 사용되고, 소포제로서는, 예컨대, 다이메틸폴리실록산, 폴리아크릴레이트 등이 사용되고, 계면활성제로서는, 예컨대, 폴리옥시에틸렌알킬페닐 에테르 등이 사용된다.
- [0158] 산화방지제로서는, 예컨대, 알킬화다이페닐아민, 페닐- α -나프틸아민, 알킬화-나프틸아민 등의 아민계 산화방지제, 2,6-다이-*t*-부틸-*p*-크레졸, 4,4'-메틸렌비스(2,6-다이-*t*-부틸페놀) 등의 페놀계 산화방지제 등을 들 수 있다.
- [0159] 본 발명의 윤활유 조성물은, 예컨대 내연기관이나, 자동변속기, 완충기, 동력조향장치 등의 구동계 기기, 기어 등에 사용되는 자동차용 윤활유, 절삭가공, 감삭가공, 소성가공 등의 금속 가공에 사용되는 금속 가공유, 유압 기기나 장치 등의 유압 시스템에 있어서의 동력전달, 힘의 제어, 완충 등의 작동에 이용하는 동력 전달 유체인 작동유 등으로 사용된다.
- [0160] 한편, 본 발명의 연료유 조성물은, (X) 연료유 및 (Y) 전술한 다이설파이드 화합물을 포함하는 연료유용 첨가제를 함유하는 것이다.
- [0161] 본 발명의 연료유 조성물에 있어서, (X) 성분인 연료유로서는 고도로 수소화 정제된 연료유, 예컨대 고성능 터빈 연료유 등이 바람직하게 사용된다.
- [0162] 본 발명의 연료유 조성물에 있어서의 (Y) 성분의 연료유용 첨가제의 함유량은 보통 0.01 내지 1000 질량 ppm, 바람직하게는 0.01 내지 100 질량 ppm의 범위이다.
- [0163] 본 발명의 연료유 조성물에 있어서, 필요에 따라, 각종 첨가제를 적절히 배합할 수 있다. 이러한 첨가제로서는, 예컨대, 페닐렌다이아민계, 다이페닐아민계, 알킬페놀계, 아미노페놀계 등의 산화방지제, 폴리에터아마이드, 폴리알킬아민 등의 청정제, 쉬프(Schiff)형 화합물이나 싸이오아마이드형 화합물 등의 금속 불활성제, 유기인계 화합물 등의 표면착화 방지제, 다가 알코올이나 에터 등의 빙결 방지제, 유기산의 알칼리 금속염이나 알칼리 토금속염, 고급 알콜의 황산 에스터 등의 조연제, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제 등의 대전방지제, 알켄일 석신산의 에스터 등의 방청제, 키니자린, 쿠마린 등의 식별제, 천연 정유, 합성 향료 등의 착취제, 아조 염료 등의 착색제 등의 공지된 연료유 첨가제를 들 수 있다.
- [0164] 실시예
- [0165] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 예로서 하등 한정되는 것이 아니다.
- [0166] 한편, 윤활유 조성물의 마찰 계수, 마모 마크 직경 및 부식성은 이하에 나타내는 방법에 따라서 구했다.
- [0167] (1) 마찰 계수 및 마모 마크 직경
- [0168] 하기의 조건으로 소다형(Soda type) 사구 시험을 했다.
- [0169] 회전수 500 rpm, 오일 온도 80℃에서, 각 유압 하중[0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3, 1.5 kgf/cm²($\times 0.09807$ MPa)]으로 180초간 유지하면서, 하중을 단계적으로 올리면서, 1,080초간 시험하고, 각 하중에 있어서의 마찰 계수를 구함과 동시에, 시험 종료후에 마찰 마크 폭을 측정했다.

- [0170] (2) 부식성
- [0171] JIS K-2513 「석유제품 구리관 부식 시험방법」에 따라, 시험온도 100℃, 시험 시간 3시간, 및 시험관법에 의해 부식성을 시험하여, 「구리관 부식 표준」에 따라 구리관의 변색상태를 관찰하여 세분기호 1a 내지 4c로 부식성을 평가했다. 한편, 세분기호의 숫자가 작을수록 부식성이 작고, 알파벳 순서대로 부식성이 순차적으로 커진다.
- [0172] 제조예 1. 비스(에톡시카보닐메틸)다이설파이드의 제조
- [0173] 머캅토아세트산에틸을, 이하에 나타내는 방법에 따라 다이메틸설파옥사이드로 산화하고, 비스(에톡시카보닐메틸)다이설파이드를 제조했다. 이 화합물중에는 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드의 존재는 인정되지 않았다.
- [0174] 100ml 회수 플라스크에 머캅토아세트산메틸 20.9g과 다이메틸설파옥사이드 30.8 g를 넣고, 120℃의 유욕에서 8시간 가열했다. 냉각후 톨루엔 100ml에 용해하여, 10 회 물로 세척하고, 미반응의 다이메틸설파옥사이드를 제거했다. 감압하에서 톨루엔을 여거하고, 비스(에톡시카보닐메틸)다이설파이드 16.0 g를 수득했다.
- [0175] 제조예 2. 비스(n-뷰톡시카보닐메틸)다이설파이드의 제조
- [0176] 머캅토아세트산 n-뷰틸을 이용한 것 이외에는 제조예 1과 같이 하여 산화되어, 비스(n-뷰톡시카보닐메틸)다이설파이드를 제조했다. 이 화합물중에는 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드의 존재는 인정을 받을 수 없었다.
- [0177] 제조예 3. 비스(n-옥톡시카보닐메틸)다이설파이드의 제조
- [0178] 머캅토아세트산 n-옥틸을 이용한 것 이외에는 제조예 1과 같이 하여 산화되어, 비스(n-옥톡시카보닐메틸)다이설파이드를 제조했다. 이 화합물중에는, 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드의 존재는 인정을 받을 수 없었다.
- [0179] 제조예 4. 비스(2-에틸헥소시카보닐메틸)다이설파이드의 제조
- [0180] 머캅토아세트산 2-에틸헥실을 이용한 것 이외에는 제조예 1과 같이 하여 산화되어, 비스(2-에틸헥소시카보닐메틸)다이설파이드를 제조했다. 이 화합물중에는, 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드의 존재는 인정을 받을 수 없었다.
- [0181] 제조예 5. 비스(아이소옥톡시카보닐메틸)다이설파이드의 제조
- [0182] 머캅토아세트산아이소옥틸을 이용한 것 이외에는 제조예 1과 같이 하여 산화되어, 비스(아이소옥톡시카보닐메틸)다이설파이드를 제조했다. 이 화합물중에는 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드의 존재는 인정을 받을 수 없었다.
- [0183] 제조예 6. 비스(n-스테아록시카보닐메틸)다이설파이드의 제조
- [0184] 머캅토아세트산스테아릴을, 제조예 1과 같은 방법으로 산화하여, 비스(스테아록시카보닐메틸)다이설파이드를 제조했다. 이 화합물중에는 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드의 존재는 인정을 받을 수 없었다.
- [0185] 제조예 7. 1,1-비스(1-에톡시카보닐메틸)다이설파이드의 제조
- [0186] α-머캅토프로피온산에틸을 이용한 것 이외에는 제조예 1과 같이 하여 산화하여, 1,1-비스(1-에톡시카보닐메틸)다이설파이드를 제조했다. 이 화합물중에는 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드의 존재는 인정을 받을 수 없었다.
- [0187] 비교제조예 1. 비스(n-뷰톡시카보닐메틸)폴리설파이드의 제조
- [0188] 황화나트륨과 황으로부터 나트륨 폴리설파이드를 제조하고, 이어서 클로로아세트산 n-뷰틸과 반응시키는 것으로 비스(n-뷰톡시카보닐메틸)폴리설파이드를 제조했다. 이 때, 본 발명의 다이설파이드와 비교할 목적으로 나트륨 폴리설파이드(Na_2S_x)의 황의 평균치(x)가 2가 되도록 황화나트륨과 황의 물비를 조정했다. 또한, 클로로아세트산 n-뷰틸이 잔존하지 않도록, 나트륨 폴리설파이드를 5%초과로 이용했다. 구체적으로는 이하에 나타내는 방법에 따라서 반응시키고, 비스(n-뷰톡시카보닐메틸)폴리설파이드를 제조하였다. 즉, 교반기, 가열환류기를 붙인 500 ml 유리체 4구 플라스크에 황화나트륨9수화물 26.4 g, 황 3.52 g, 95% 에탄올 150 ml을 가하여, 80℃의 유욕에서 5시간 가열·교반했다. 실온까지 냉각한 후, 클로로아세트산 n-뷰틸 30.12 g을 소량씩 첨가하여, 실온에서 2시간 교반했다. 반응액을 분액 깔때기로 옮겨, 톨루엔 500 ml에 용해한 후, 10회 물로 세척하였다. 감

압하에서 톨루엔을 여거하고, 비스(n-뷰톡시카보닐메틸)폴리설파이드 2.6.5 g를 수득했다.

[0189] 이 화합물을 고속 액체크로마토그래피[컬럼: ODS, 용매: 아세토나이트릴, 검출기: 굴절률(RI)검출기]로 분석한 결과, 모노설파이드체: 21%, 다이설파이드체: 40%, 트라이설파이드체: 20%, 테트라설파이드체: 12%, 펜타설파이드체: 4%였다. 각 값은 질량%를 나타내었다.

[0190] 비교제조예 2. 비스(2-에틸헥실옥시카보닐메틸)설파이드의 제조

[0191] 딘 스타크(Dean Stark) 탈수기를 부착한 500 ml 유리제 가지형 플라스크에 2,2'-싸이오다이글리콜산 45.1g, 2-에틸헥산을 101.6g, p-톨루엔설폰산1수화물 2.0g을 첨가하여 5시간 동안 가열한 후 환류했다. 냉각한 후, 반응액을 분액깔때기로 옮기고, 탄산수소나트륨수용액으로 2회 세정후, 5회 물로 세척하였다. 감압하에서 톨루엔을 여거하고, 비스(2-에틸헥실옥시카보닐메틸)설파이드 120.0 g를 수득하였다.

[0192] 실시예 1

[0193] 제조예 1에서 수득된 비스(에톡시카보닐메틸)다이설파이드를, 500 중성 유분의 광유 P 500 N(100℃ 동점도 10.9 mm²/s, %CA 0.1 이하)에, 조성물 전량에 근거하여 1질량%가 되도록 첨가하여, 윤활유 조성물을 조제하고, 성능을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0194] 실시예 2 내지 7

[0195] 표 1에 나타난 바와 같이 제조예 2 내지 7로 수득된 첨가제를 500 중성 유분의 광유 P 500 N에, 조성물 전량에 근거하여 1질량%가 되도록 첨가하여, 윤활유 조성물을 조제하고, 성능을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0196] 비교예 1

[0197] 실시예 1에 있어서 비교제조예 1에서 수득된 비스(2-에틸헥실옥시카보닐메틸)설파이드를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0198] 비교예 2

[0199] 실시예 1에서 비교제조예 2로 수득된 비스(n-뷰톡시카보닐메틸렌)폴리설파이드를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0200] 비교예 3

[0201] 500 중성 유분의 광유 P 500 N에 첨가제를 첨가하지 않고서 실시예 1와 같이 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1-1

		실시예	1	2	3	4	5	6	7
첨가제의 제조방법		제조예	1	2	3	4	5	6	7
마찰계수	하중 (kgf/cm ²)	0.5	0.044	0.032	0.040	0.061	0.041	0.034	0.044
		0.7	0.051	0.041	0.050	0.066	0.052	0.045	0.052
		0.9	0.056	0.048	0.055	0.066	0.057	0.053	0.058
		1.1	0.059	0.052	0.058	0.066	0.058	0.057	0.059
		1.3	0.060	0.055	0.058	0.066	0.059	0.056	0.061
		1.5	0.061	0.054	0.056	0.066	0.058	0.057	0.062
마모 마크 직경(mm)		0.35	0.40	0.34	0.30	0.36	0.42	0.33	
구리판 부식성		1B	1B	1B	1B	1B	1B	1B	

[0202]

표 1-2

		비교예	1	2	3
첨가제의 제조방법		비교제조예	1	2	—
마찰 계수	하중 (kgf/cm ²)	0.5	0.047	0.048	0.044
		0.7	0.054	0.061	0.055
		0.9	0.056	0.072	0.064
		1.1	0.057	0.080	0.070
		1.3	0.059	0.082	0.072
		1.5	0.06	0.085	0.076
마모 마크 직경(mm)			0.46	0.47	0.52
구리판 부식성			4 B	1 B	1 B

[0203]

[0204]

제조예 8 1,1-비스(2-에톡시카보닐에틸)다이설파이드의 제조

[0205]

α -머캅토프로피온산에틸을 이하에 나타내는 방법에 따라서 다이메틸설파사이드로 산화하여, 1,1-비스(2-에톡시카보닐에틸)다이설파이드를 제조했다. 이 화합물중에는 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드의 존재는 인정을 받을 수 없었다.

[0206]

100ml 회수 플라스크에 α -머캅토프로피온산에틸 20.9 g과 다이메틸설파사이드 30.8 g를 넣고, 120℃의 유욕에서 8시간 가열했다. 냉각후 톨루엔 100 ml에 용해하여, 10회 물로 세척하여, 미반응의 다이메틸설파사이드를 제거했다. 감압하에서 톨루엔을 여거하여, 1,1-비스(2-에톡시카보닐에틸)다이설파이드 16.0 g를 얻었다.

[0207]

제조예 9. 1,1-비스(2,2-에틸헥속시카보닐에틸)다이설파이드의 제조

[0208]

머캅토아세트산 2-에틸헥실을, 제조예 1와 같은 방법으로 산화하고, 1,1-비스(2-2-에틸헥속시카보닐에틸)다이설파이드를 제조했다. 이 화합물중에서 트라이설파이드 이상의 폴리설파이드의 존재는 인정되지 않았다.

[0209]

실시예 8

[0210]

제조예 8로 수득된 1,1-비스(2-에톡시카보닐에틸)다이설파이드를, 500 중성 유분의 광유 P 500 N(100℃ 동점도 10.9 mm²/s, % CA 0.1이하)로, 조성물 전량에 근거하여 1질량% 되도록 첨가하여 윤활유 조성물을 조제하여 성능을 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0211]

실시예 9

[0212]

실시예 8에 있어서, 제조예 9에서 수득된 1,1-비스(2-2-에틸헥속시카보닐에틸)다이설파이드를 이용한 것 이외에는, 실시예 8와 같이 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

		실시예	8	9
첨가제의 제조방법		제조예	8	9
마찰계수	하중 (kgf/cm ²)	0.5	0.056	0.037
		0.7	0.062	0.047
		0.9	0.066	0.054
		1.1	0.066	0.059
		1.3	0.067	0.061
		1.5	0.068	0.066
마모 마크 직경(mm)			0.37	0.36
구리판 부식성			1B	1B

[0213]

[0214]

상기 실시예 및 비교예로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 첨가제를 이용한 윤활유 조성물은 마모 마크 직경이 작고, 내하중 성능 및 내마모 성능이 매우 높은 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 1와의 비교에 있어서, 상기 화

학식 I 및 상기 화학식 IV에 있어서 x 가 3이상인 폴리설파이드 화합물의 함유량이 높은 윤활유용 첨가제를 사용하면, 비철금속에 대한 부식성을 나타내는 데 있어서, 본 발명의 윤활유 조성물은 비철금속에 대한 부식성이 낮아, 매우 양호한 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

[0215]

본 발명에 의하면, 종래의 황계 극압첨가제에 비해, 뛰어난 내하중성능과 내마모성을 갖고, 비철금속에 대한 부식성이 낮아, 윤활유 및 연료유용으로 사용되는 황계 극압 첨가제, 및 상기 첨가제를 포함하는 윤활유 조성물 및 연료유 조성물을 제공할 수 있다.