



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월07일  
(11) 등록번호 10-0844302  
(24) 등록일자 2008년07월01일

(51) Int. Cl.

*C10M 125/26* (2006.01) *C10M 125/06* (2006.01)

*C10M 125/24* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0110587

(22) 출원일자 2006년11월09일

심사청구일자 2006년11월09일

(65) 공개번호 10-2007-0049996

(43) 공개일자 2007년05월14일

(30) 우선권주장

11/372,176 2006년03월09일 미국(US)

60/734,757 2005년11월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US05571445 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에프톤 케미칼 코퍼레이션

미국 버지니아 23219 리치몬드 500 스프링 스트리트

(72) 발명자

데고니아 데이비드 제이

미국 23114 버지니아주 미들로디언 클리어워터 드라이브 12708

히웨트 칩

미국 23238 버지니아주 리치몬드 룰페 웨이 1813

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 32 항

심사관 : 하승규

(54) 윤활제 조성물

(57) 요약

붕소-함유 화합물, 및 하나 이상의 황-함유, 인-함유 화합물 및 이의 염을 포함하는 조성물을 개시하였다. 상기 조성물의 제조 및 사용 방법 또한 개시하였다.

(72) 발명자

**시트 로저 엠**

미국 23060 버지니아주 글렌 앨런 트레이 웨이  
10905

**필립스 로날드 엘**

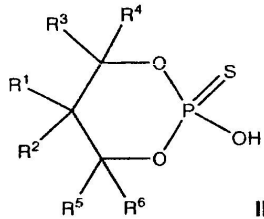
미국 23235 버지니아주 리치몬드 던부룩 로드  
11305

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

붕소-함유 화합물, 및 하나 이상의 황-함유, 인-함유 화합물 및 이의 염을 함유하고, 상기 황-함유, 인-함유 화합물이 하기 화학식 (II)의 화합물인 윤활제 조성물:



[식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 는 독립적으로 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택됨].

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 추가로 기유를 함유하는 조성물.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 붕소-함유 화합물이 조성물 내에 약 5 ppm 내지 약 500 ppm의 붕소를 제공하는 양으로 존재하는 조성물.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 붕소-함유 화합물이 조성물 내에 약 11 ppm 내지 약 100 ppm의 붕소를 제공하는 양으로 존재하는 조성물.

### 청구항 5

제 2 항에 있어서, 기유가 광유 및 합성유 중 하나 이상인 조성물.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 기유가 폴리알파올레핀인 조성물.

### 청구항 7

제 5 항에 있어서, 기유가 광유 및 합성유의 혼합물인 조성물.

### 청구항 8

제 5 항에 있어서, 기유가 천연가스액화 (gas-to-liquid) 오일인 조성물.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 붕소-함유 화합물이 붕산염화 질소-함유 화합물인 조성물.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 붕산염화 질소-함유 화합물이 숙신이미드 분산제인 조성물.

### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 분산제가 폴리이소부틸렌으로부터 유도되는 조성물.

### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 폴리이소부틸렌의 분자량이 약 1300 인 조성물.

### 청구항 13

제 1 항에 있어서, 붕소-함유 화합물이 붕산염화 인-함유 화합물인 조성물.

### 청구항 14

제 13 항에 있어서, 붕산염화 인-함유 화합물이 분산제인 조성물.

### 청구항 15

제 14 항에 있어서, 인-함유 화합물이 아인산인 조성물.

### 청구항 16

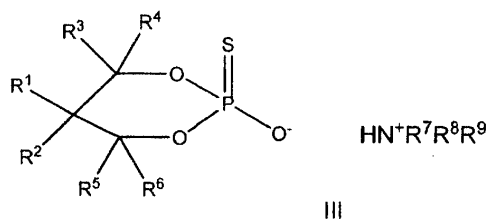
삭제

### 청구항 17

제 1 항에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$  가 메틸이고,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  이 수소인 조성물.

### 청구항 18

제 1 항에 있어서, 황-함유, 인-함유 화합물의 염이 하기 화학식 (III) 의 화합물인 조성물:



[식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$  는 독립적으로 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택됨].

### 청구항 19

제 18 항에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$  가 메틸이고,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  및  $R^8$  이 수소이고,  $R^9$  가 3 차  $C_{12-14}$  알킬기인 조성물.

### 청구항 20

제 1 항의 윤활제 조성물을 윤활제로서 사용하는 것을 포함하는, 자동차 기어의 윤활 방법.

### 청구항 21

제 1 항에 따른 윤활제 조성물을 자동차 기어에 넣는 것을 포함하는, 자동차 기어에서의 내마모 보호의 개선 방법.

### 청구항 22

제 1 항에 따른 윤활제 조성물을 자동차 기어에 넣는 것을 포함하는, 자동차 기어에서의 열 안정성의 개선 방법.

### 청구항 23

제 1 항의 윤활제 조성물을 윤활제로서 사용하는 것을 포함하는 차축의 윤활 방법.

#### 청구항 24

제 1 항에 따른 윤활제 조성물을 차축에 넣는 것을 포함하는, 차축에서의 내마모 보호의 개선 방법.

#### 청구항 25

제 1 항에 따른 윤활제 조성물을 차축에 넣는 것을 포함하는, 차축에서의 열 안정성의 개선 방법.

#### 청구항 26

제 1 항에 따른 윤활제 조성물을 윤활제로서 사용하는 것을 포함하는, 고정 기어박스 (stationary gearbox) 의 윤활 방법.

#### 청구항 27

제 1 항에 따른 윤활제 조성물을 고정 기어박스에 넣는 것을 포함하는, 고정 기어박스에서의 내마모 보호의 개선 방법.

#### 청구항 28

제 1 항에 따른 윤활제 조성물을 고정 기어박스에 넣는 것을 포함하는, 고정 기어박스에서의 열 안정성의 개선 방법.

#### 청구항 29

제 1 항에 따른 윤활제 조성물로 기어를 윤활하는 것을 포함하는, ASTM D5704 을 통과하는 방법.

#### 청구항 30

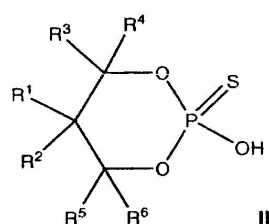
제 1 항에 따른 윤활제 조성물로 기어를 윤활하는 것을 포함하는, 약 300 시간 이상 동안 ASTM D5704 을 통과하는 방법.

#### 청구항 31

제 1 항에 따른 윤활제 조성물로 기어를 윤활하는 것을 포함하는, GL-5 및/또는 SAE J2360 성능을 유지하는 방법.

#### 청구항 32

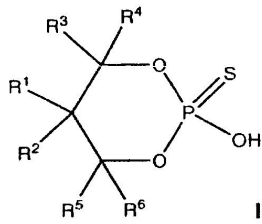
황-함유 화합물, 인-함유 화합물 및 질소-함유 화합물의 반응 생성물, 및 붕소-함유 화합물을 함유하고, 상기 황-함유, 인-함유 화합물이 하기 화학식 (II) 의 화합물인 윤활제 조성물:



[식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  는 독립적으로 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택됨].

#### 청구항 33

붕소-함유 화합물 및 하나 이상의 황-함유, 인-함유 화합물 및 이의 염을 블렌딩하는 것을 포함하고, 상기 황-함유, 인-함유 화합물이 하기 화학식 (II) 의 화합물인 윤활제 조성물의 제조 방법:



[식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  는 독립적으로 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택됨].

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 관련 출원
- <2> 본 출원은 2005 년 11 월 9 일자로 출원된 미국 가출원 제 60/734,757 호의 우선권의 이익을 주장한다.
- <3> 기술분야
- <4> 본 개시내용은 붕소-함유 화합물, 및 하나 이상의 황-함유, 인-함유 화합물 및 이의 염을 함유하는 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물의 사용 및 제조 방법도 개시된다.
- <5> 배경기술
- <6> 다양한 특성을 갖는 상당수의 기어 오일이 제조되어 왔지만, 개선된 내마모성, 개선된 열 안정성, 개선된 산화 안정성, 개선된 연료 효율, 개선된 온도 감소, 감소된 소음, 감소된 마모, 및 감소된 공식 (pitting) 중 하나 이상을 제공하는 첨가제 또는 첨가제 조합물이 요구된다. 특히, 기어가 일정 기간 동안 또는 일정 거리로 시운전되지 않은 경우, 차축과 같은 기어에 상기 특성들 중 하나 이상을 제공할 수 있는 첨가제가 요구된다. 하중을 견인하기 전에 기어에 상기 특성들 중 하나 이상을 제공할 수 있는 첨가제가 또한 요구된다.
- <7> 결국, 상술한 특성들 중 하나 이상을 충족시킬 수 있으며, GL-5, SAE J2360, High Temperature Variation of ASTM D-6121(L-37), 및 D-5704 L60-1 과 같은 산업 표준 또한 충족시킬 수 있는 첨가제가 요구된다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 본 개시내용에 따르면, 붕소-함유 화합물, 및 하나 이상의 황-함유, 인-함유 화합물 및 이의 염을 함유하는 윤활제 조성물이 개시된다.
- <9> 일 측면에서, 황-함유 화합물, 인-함유 화합물 및 질소-함유 화합물의 반응 생성물 및 붕소-함유 화합물을 함유하는 윤활제 조성물이 개시된다.
- <10> 또다른 측면에서, 붕소-함유 화합물, 및 하나 이상의 황-함유, 인-함유 화합물 및 이의 염을 블렌딩하는 것을 포함하는, 윤활제 조성물의 제조 방법이 개시된다.
- <11> 본 개시의 추가적인 목적 및 이점은 후술되고/되거나 본 개시의 실시예에 의해 습득될 수 있는 상세한 설명 부분에 기술된다. 본 개시의 목적 및 이점은 특히 첨부된 특허청구범위에서 지적된 요소 및 조합에 의해 실현 및 달성될 것이다.
- <12> 전술한 보편적인 설명 및 하기의 상세한 설명 모두 단지 예시적이고 설명적인 것이며, 청구된 바와 같이 본 개시내용을 제한하는 것은 아닌 것으로 해석되어야 한다.

#### 발명의 구성 및 작용

- <13> 구현예의 설명

- <14> 본원에 사용되는 바와 같은, "히드로카르빌 치환기" 또는 "히드로카르빌기" 라는 용어는, 당업자에게 익히 공지되어 있는 그의 일반적인 의미로 사용된다. 구체적으로, 이는 분자의 나머지 부분에 직접 부착되는 탄소 원자를 갖고, 유력한 탄화수소 특징을 갖는 기를 가리킨다. 히드로카르빌기의 예에는 하기가 포함된다:
- <15> (1) 탄화수소 치환기, 즉, 지방족 (예를 들면, 알킬 또는 알케닐), 지환족 (예를 들면, 시클로알킬, 시클로알케닐) 치환기, 및 방향족-, 지방족-, 및 지환족-치환 방향족 치환기, 뿐만 아니라 고리가 분자의 또 다른 부분을 통해 완성되는 환식 치환기 (예를 들면, 2 개의 치환기가 함께 지환족 라디칼을 형성한다);
- <16> (2) 치환 탄화수소 치환기, 즉, 본 발명의 정황에 있어서, 유력한 탄화수소 치환기가 변화되지 않은, 비-탄화수소기를 함유한 치환기 (예를 들면, 할로 (특히 클로로 및 플루오로), 히드록시, 알콕시, 메르캅토, 알킬메르캅토, 니트로, 니트로소 및 술폭시);
- <17> (3) 이종 치환기, 즉, 본 발명의 정황에 있어서, 유력한 탄화수소 특징을 가지면서, 하나의 고리 내에 또는 그렇지 않으면 탄소 원자로 구성된 사슬 내에 탄소 이외의 것을 함유한 치환기. 이종원자는 황, 산소, 질소를 포함하고, 페리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴로서 치환기도 포함한다. 일반적으로는, 2 개 이하, 예를 들면 1 개 이하의 비-탄화수소 치환기가 히드로카르빌기 내 매 10 개의 탄소 원자에 대해 존재할 것이고; 전형적으로는, 히드로카르빌기 내에 비-탄화수소 치환기가 존재하지 않을 것이다.
- <18> 본원에 사용되는 바와 같은, "중량%" 라는 용어는, 명백하게 달리 언급되지 않는 한, 열거된 성분이 전체 조성물의 중량에 대해 나타내는 % 를 의미한다.
- <19> 본원에 개시된 조성물은 개선된 내마모 보호, 개선된 열 및 산화 안정성으로부터 선택된 하나 이상의 특성을 제공할 수 있다. 상기 조성물은 기어, 예컨대 경량용 차축 (light-duty axle) 및 고정 기어박스 (stationary gearbox) 에 사용되는 윤활제 조성물일 수 있다. 개시된 조성물은, 기어가 저온 및 고온 및/또는 가변적인 하중 조건에 놓일 경우, 상술한 특성들 중 하나 이상을 제공할 수 있는 것으로 생각된다. 일 측면에서, 개시된 조성물은 예를 들어, 견인 전에 일정 기간 또는 일정 거리로 시운전되지 않은 차축에 적용될 수 있다. 일 측면에서, 경량용 차축은 하이포이드 (hypoid) 기어 차축일 수 있다. 또다른 측면에서, 개시된 조성물은 적어도 기어 마모 보호를 개선하기 위한 색다른 경험에서 제한된 슬립 (slip) 메카니즘을 갖거나 갖지 않는 경차, 트럭 및 스포츠 범용차에 적용될 수 있다. 상기 윤활제 조성물은 적절하게는 종이, 강철 또는 탄소 섬유와 같은 임의의 마찰재와 함께 사용될 수 있다.
- <20> 본원에 개시된 조성물은 붕소-함유 화합물; 및 하나 이상의 황-함유, 인-함유 화합물 및 이의 염을 함유할 수 있다.
- <21> 붕소-함유 화합물은 무기 또는 유기 화합물일 수 있다. 무기 화합물에는, 붕소산, 무수물, 산화물 및 할로겐화물이 포함된다. 유기 붕소 화합물에는 붕소 아마이드 및 에스테르가 포함된다. 또한 (A) 의 붕산염화 아실화 아민 및 기타 붕산염화 아실화 아민 및 붕산염화 분산제, 붕산염화 에폭시드 및 글리세롤의 붕산염화 지방산 에스테르도 포함된다.
- <22> 유용한 붕소 화합물에는, 붕소 산화물, 붕소 수화물, 붕소 삼산화물, 붕소 삼불화물, 붕소 삼브롬화물, 붕소 삼염화물, 붕소산 (boron acid), 예컨대 보론산 (boronic acid) (즉, 알킬-B(OH)<sub>2</sub> 또는 아릴-B(OH)<sub>2</sub>), 붕산 (즉, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 테트라붕산 (즉, H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), 메타붕산 (즉, HBO<sub>2</sub>), 붕소 무수물, 붕소 아마이드 및 이러한 붕소산의 각종 에스테르가 포함된다. 에테르, 유기산, 무기산 또는 탄화수소와 보론 삼할로겐화물의 착물을 사용할 수 있다. 이러한 착물의 예에는, 붕소-삼불화물-트리에틸 에스테르, 붕소 삼불화물-인산, 붕소 삼염화물-클로로아세트산, 붕소 삼브롬화물-디옥산 및 붕소 삼불화물메틸 에틸 에테르가 포함된다.
- <23> 보론산의 구체적인 예에는, 메틸 보론산, 페닐 보론산, 시클로헥실 보론산, p-헵틸페닐 보론산 및 도데실 보론산이 포함된다.
- <24> 붕소산 에스테르에는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 시클로헥산올, 시클로펜탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 도데칸올, 베헤닐 알코올, 올레일 알코올, 스테아릴 알코올, 벤질 알코올, 2-부틸 시클로헥산올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 2,4-헥산디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-옥탄디올, 글리세롤, 펜타에리트리톨 디에틸렌 글리콜, 카르비톨, 셀로솔브 (Cellosolve), 트리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 페놀, 나프톨, p-부틸페놀, o,p-디헵틸페놀, n-시클로헥실페놀, 2,2-비스-(p-히드록시페닐)-프로판, 폴리이소부텐 (분자량; 1500)-치환 페놀, 에틸렌 클로로히드린, o-클로로페놀, m-니트로페놀, 6-브로모옥탄올 및 7-케토-데칸올과 같은 알코올 또는 페놀과 붕산의 모노-, 디- 및 트리-유기 에스테르가 포함

된다. 저급 알코올, 1,2-글리콜 및 1-3-글리콜, 즉, 탄소수 약 8 미만의 것이 봉산 에스테르의 제조에 유용할 수 있다.

<25> 봉산의 에스테르의 제조 방법은 당업계에 공지 및 개시되어 있다. 따라서, 한 방법은 봉산 삼염화물을 3 몰의 알코올 또는 페놀과 반응시켜 트리-유기 봉산염을 생성하는 것을 포함한다. 또다른 방법은 산화봉산을 알코올 또는 페놀과 반응시키는 것을 포함한다. 또다른 방법은 테트라봉산을 3 몰의 알코올 또는 페놀로 직접 에스테르화하는 것을 포함한다. 추가적인 또다른 방법은 봉산을 글리콜로 직접 에스테르화하여, 예컨대 환식 알킬렌 봉산염을 형성하는 것을 포함한다.

<26> 일 측면에서, 봉산-함유 화합물은, 이에 제한되지는 않지만 후술되는 질소-함유 화합물을 포함하는 봉산염화 질소-함유 화합물일 수 있다. 예를 들어, 질소-함유 화합물은 숙신이미드 분산제의 제조에 사용될 수 있다. 질소-함유 화합물의 비제한적인 예에는, 트리에틸렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 펜타에틸렌 헥사민 및 이들의 혼합물이 포함된다. 일 측면에서, 봉산염화 질소-함유 화합물은 분산제일 수 있다. 적합한 분산제에는, 알케닐 숙신이미드, 알케닐 숙신산 에스테르, 알케닐 숙신산 에스테르-아미드, Mannich 염기, 히드로카르빌 폴리아민 또는 중합체계 폴리아민이 포함된다.

<27> 숙신성 기가 탄소수 30 이상의 히드로카르빌 치환기를 포함하는 알케닐 숙신이미드는 예를 들어, 미국 특허 제 3,172,892 호; 제 3,202,678 호; 제 3,216,936 호; 제 3,219,666 호; 제 3,254,025 호; 제 3,272,746 호; 및 제 4,234,435 호에 기재되어 있다. 알케닐 숙신이미드는 알케닐 숙신산 무수물, 알케닐 숙신산, 알케닐 숙신산 에스테르, 알케닐 숙신산 할로겐화물, 또는 하나 이상의 1차 아미노기를 함유하는 폴리아민과 알케닐 숙신산의 저급 알킬 에스테르를 가열하는 것과 같은 종래의 방법에 의해 형성될 수 있다. 알케닐 숙신산 무수물은 올레핀 및 말레산 무수물의 혼합물을 예를 들어, 약 180-220°C 에서 가열함으로써 용이하게 제조될 수 있다. 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부틸렌 등과 같은 저급 모노올레핀의 중합체 또는 공중합체 및 이들의 혼합물일 수 있다. 알케닐기의 예시적인 공급원은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 수평균 분자량이 10,000 이상까지, 예를 들어 약 500 내지 약 2,500 의 범위, 추가적인 예로서 약 800 내지 약 1,500 의 범위인 폴리이소부틸렌으로부터 유래된 것이다. 일 측면에서, 폴리이소부틸렌은 분자량이 약 700 내지 약 5000 의 범위일 수 있다. 아민에 대한 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물의 비율은 약 1.4 내지 약 3, 추가적인 예로서 약 1.8 내지 약 2.2 의 범위일 수 있다.

<28> 일 측면에서, 캡핑제 (capping agent) 를 첨가할 수 있다. 예를 들어, 추가량의 말레산 무수물을 첨가하여 염기성 질소에 대한 캡핑제로서 기능하게 하여, 염기성 질소를 비염기성 종으로 환원시킬 수 있다.

<29> 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "숙신이미드" 는 하나 이상의 폴리아민 반응물 및 탄화수소-치환 숙신산 또는 그의 무수물 (또는 숙신계 아크릴화제 등) 간의 반응으로부터의 완전한 반응 생성물을 포함하는 것을 의미하고, 생성물이 1차 아미노기 및 무수물 부분의 반응으로부터 생성되는 유형의 이미드 결합 외에 아미드, 아미딘 및/또는 염 결합을 가질 수 있는 화합물을 포함하는 것으로 의도된다. 일 측면에서, 봉산-함유 화합물은 봉산염화 숙신이미드 분산제이다.

<30> 또다른 측면에서, 봉산-함유 화합물은 봉산염화 인-함유 화합물일 수 있다. 예를 들어, 봉산염화 인-함유 화합물은 분산제일 수 있다. 인-함유 화합물은 아인산일 수 있다. 사용되는 아인산 화합물의 양은, 그 절반까지 보조 질소 화합물로 구성될 수 있는 반응 혼합물 중의 염기성 질소 및 유리 히드록실의 몰 당 약 0.001 몰 내지 0.999 몰의 범위이다.

<31> 인-함유 분산제는 분자 내에 염기성 질소 및/또는 하나 이상의 히드록실기를 갖는 하나 이상의 유용성 (oil-soluble) 무회 (ashless) 분산제를 함유할 수 있다. 상기 분산제는 예를 들어, 미국 특허 제 3,184,411 호; 제 3,342,735 호; 제 3,403,102 호; 제 3,502,607 호; 제 3,511,780 호; 제 3,513,093 호; 제 3,513,093 호; 제 4,615,826 호; 제 4,648,980 호; 제 4,857,214 호 및 제 5,198,133 호에 기재된 절차에 의해 인산화될 수 있다.

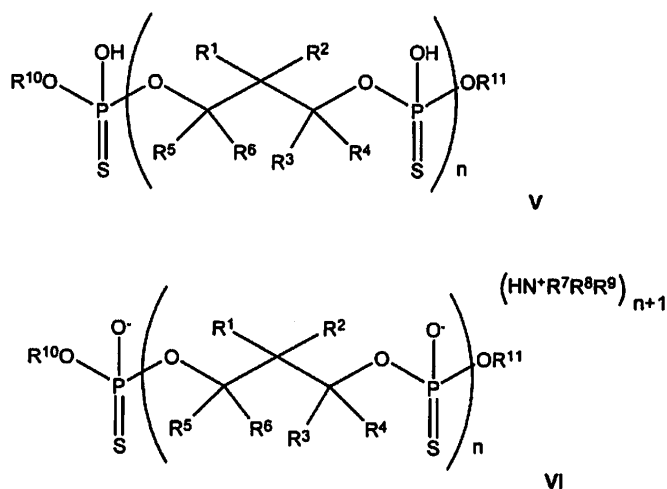
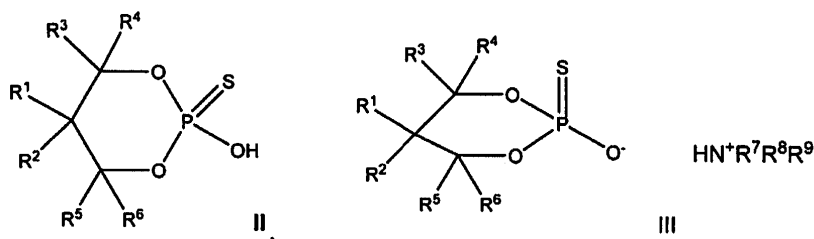
<32> 상술한 각종 유형의 무회 분산제의 봉산염화 (보론산염화) 방법은 미국 특허 제 3,087,936 호; 제 3,254,025 호; 제 3,281,428 호; 제 3,282,955 호; 제 2,284,409 호; 제 2,284,410 호; 제 3,338,832 호; 제 3,344,069 호; 제 3,533,945 호; 제 3,658,836 호; 제 3,703,536 호; 제 3,718,663 호; 제 4,455,243 호; 및 제 4,652,387 호에 기재되어 있다.

<33> 상기 언급한 바와 같은 무회 분산제의 인산화 및 봉산염화 절차는 미국 특허 제 4,857,214 호 및 제 5,198,133 호에 나타나 있다.



<34> 붕소-함유 화합물은 윤활제 조성물 중에 임의의 원하는 양 또는 유효량으로 존재할 수 있다. 일 측면에서, 붕소-함유 화합물은 윤활제 조성물 중에, 조성물의 총 중량에 대해 약 5 내지 약 500 ppm, 및 예를 들어 약 10 ppm 내지 약 500 ppm 의 범위의 양으로 존재할 수 있다.

<35> 본원에 개시된 조성물은 하나 이상의 황-함유, 인-함유 화합물 및/또는 이의 염, 예컨대 하기에 나타낸 화학식 (II), (III), (V) 및 (VI) 화합물 중 하나 이상을 함유할 수 있다. 본원에 개시된 윤활제 조성물은 또한 기유를 함유할 있다.



[식 중, n 은 1 내지 5 의 정수이고;

<37> 삭제

<38>  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$  및  $R^{11}$  은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30, 예를 들어 탄소수 약 1 내지 약 20, 및 추가예로서 탄소수 약 1 내지 약 10 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다].

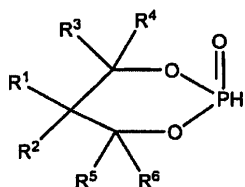
<39> 당업자는 임의의 개시된 화합물의 제조 방법을 이해할 것이다. 예를 들어, 화학식 (III) 및 (VI) 의 화합물 중 하나 이상의 제조 방법은 황-함유 화합물, 질소-함유 화합물 및 인-함유 화합물을 제공하는 것을 포함할 수 있다. 일 측면에서, 질소-함유 화합물은 아미드이며, 상기 방법에 의해, 아민과 같은 추가의 질소-함유 화합물과 반응, 혼합 및/또는 조합되어 화학식 (III) 및 (VI) 의 화합물중 하나 이상을 수득할 수 있는 화학식 (II) 및 (V) 의 화합물 중 하나 이상을 수득할 수 있다. 또다른 측면에서, 질소-함유 화합물은 아민일 수 있으며, 이의 반응, 혼합 및/또는 조합은 화학식 (III) 및 (VI) 의 화합물과 같은 염으로의 완전한 전환을 야기할 수 있다.

<40> 인-함유 화합물, 예컨대 포스파이트 또는 포스페이트를 본원에 개시된 방법에 사용할 수 있다. 포스파이트 및 포스페이트의 제조 방법은 둘 다 공지되어 있다. 예를 들면, 포스파이트는 아인산 또는 상이한 포스파이트를 다양한 알코올과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또 다른 합성 방법에는 삼염화 인을 과량의 알코올과 반응시키는 것이 포함된다. 또한, 환식 포스파이트는 단량체성 및 중합체성 생성물의 혼합물을 발생시킬 수 있는, 포스파이트와 글리콜의 트랜스에스테르화로 제조할 수 있다. 그 개시내용이 본원에 참조인용되는, 문헌 [Oswald, Alexis A., "Synthesis of Cyclic Phosphorous Acid Esters by Transesterification," *Can. J. Chem.*, 37:1498-1504 (1959)]; 및 [Said, Musa A., et al., "Reactivity of Cyclic Arsenites and Phosphites: X-ray structures of bis(5,5-di메틸-1,3,2-diosarsenan-2-yl)ether and bis(2,4,8,10-테트라-

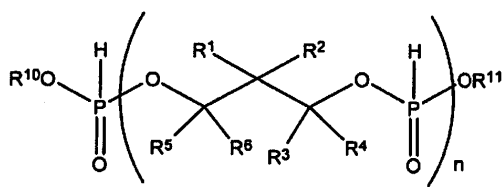
*tert*-부틸-12H-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxarsenocin-6-yl)ether," *J. Chem. Soc.*, 22:2945-51 (1995)] 을 참조한다. 환식 클로로포스파이트를 피리딘 존재 하에 황화 수소와 반응시키는 것과 같은, 환식 히드로젠 티오포스파이트의 제조 방법 또한 공지되어 있다. 그 개시내용이 본원에 참조인용되는, 문헌 [Zwierzak, A., "Cyclic organophosphorus compounds. I. Synthesis and infrared spectral studies of cyclic hydrogen phosphites and thiophosphites, *Can. J. Chem.*, 45:2501-12 (1967)] 을 참조한다.

<41> 일 측면에서, 포스파이트는 디- 또는 트리-히드로카르빌 포스파이트일 수 있다. 각 히드로카르빌기의 탄소수는 약 1 내지 약 24, 또는 1 내지 약 18, 또는 약 2 내지 약 8 일 수 있다. 각 히드로카르빌기는 독립적으로 알킬, 알케닐, 아릴, 및 이의 혼합물일 수 있다. 히드로카르빌기가 아릴기인 경우, 이의 탄소수는 약 6 이상; 또는 약 6 내지 약 18 일 수 있다. 알킬 또는 알케닐기의 비제한적 예에는 프로필, 부틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 올레일, 리놀레일, 스테아릴 등이 포함된다. 아릴기의 비제한적 예에는 페닐, 나프틸, 헵틸페닐 등이 포함된다. 일 측면에서, 각 히드로카르빌기는 독립적으로 메틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 올레일 또는 페닐, 예를 들면 메틸, 부틸, 올레일 또는 페닐, 추가 예로서 메틸, 부틸, 올레일 또는 페닐일 수 있다.

<42> 유용한 포스파이트의 비제한적 예에는 디부틸 히드로젠 포스포네이트, 디이소부틸 히드로젠 포스포네이트, 디올레일 히드로젠 포스포네이트, 디(C<sub>14-18</sub>) 히드로젠 포스포네이트, 트리페닐 포스파이트, 디히드로카르빌 포스파이트, 예컨대 화학식 (I) 의 화합물, 및 중합체성 포스파이트, 예컨대 화학식 (IV) 의 화합물이 포함되고, 상기 화학식은 둘 다 하기에 나타낸다.



I 및



IV

<44> [식 중, n 은 약 1 내지 약 5 의 정수이고;

<45> R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup> 은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30, 예를 들면 약 1 내지 약 20, 추가 예로서 약 1 내지 약 10 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 일 측면에서, n 이 약 5 초과인 정수인 경우, 임의의 특정 이론에 제한됨 없이, 반복 단위는 완전히 황화되지는 않을 것으로 여겨진다.

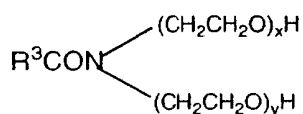
<46> 일 측면에서, 화학식 (I) 의 화합물에서, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, 및 R<sup>6</sup> 는 수소일 수 있고; R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 메틸일 수 있다. 이 화합물은 통상 네오펜틸 글리콜 포스파이트 (NPGP) 로 지칭되고, Chemical Abstracts Select 에 명칭 CAS # 4090-60-2 (5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-온) 으로 기록되어 있다. 일 측면에서, 화학식 (IV) 에서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 메틸일 수 있고; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, 및 R<sup>6</sup> 는 수소일 수 있고; R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup> 은 탄소수 약 1 내지 약 6 의 알킬기일 수 있다. 이 화합물은 네오펜틸 글리콜 포스파이트 제조 공정의 중합체성 부산물이다.

<47> 인-함유 화합물은 또한 인산 에스테르 또는 이의 염, 아인산 또는 무수물 및 불포화 화합물의 반응 생성물, 및 이들 둘 이상의 혼합물 중 하나 이상일 수 있다.

<48> 금속 디티오포스페이트는 금속 기재를, 모노- 또는 디티오아인산일 수 있는 하나 이상의 티오아인산과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

<49> 아인산 또는 무수물은 아마이드, 에스테르, 산, 무수물, 및 에테르를 포함하지만 이에 제한되는 것은 아닌 불포화 화합물과 반응할 수 있다.

- <50> 일 측면에서, 인-함유 화합물, 예컨대 포스파이트는 화합물의 입체 장애를 증가시키는 다양한 관능기를 포함할 수 있기 때문에, 그의 열분해에 대한 저항성이 증가될 수 있다. 일 측면에서, 인-함유 화합물은 히드로카르빌 사슬 내 산소 원자에 대한 베타 위치에서 분지될 수 있다. 이 베타 탄소에서의 분지는 윤활제 조성물 내 인-함유 화합물의 열 안정성을 변화, 예를 들면, 개선할 수 있는 것으로 여겨진다.
- <51> 또한, 인-함유 화합물은 생성된 화합물의 입체 장애를 증가시키는 성분을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 예를 들어 포스파이트를 제조하는 데 사용되는 알코올은 베타-분지형 알코올일 수 있다. 베타-분지형 알코올의 비제한적 예에는 이소부탄올, 2-에틸헥산올, 네오펜틸 글리콜, 네오펜틸 알코올, 프리스타놀, 및 메틸 이소부틸 카르비놀 (MIBC) 이 포함된다.
- <52> 개시된 인-함유 화합물은 황-함유, 인-함유 화합물을 수득하기 위한 출발 물질로 사용될 수 있다. 일 측면에서, 황-함유, 인-함유 화합물의 제조 방법에는, 전술한 바와 같은 것인 인-함유 화합물, 황-함유 화합물, 및 질소-함유 화합물을 제공하여 황-함유, 인-함유 화합물을 수득하는 것이 포함될 수 있다. 황-함유, 인-함유 화합물은 비(非)-황-함유, 인-함유 화합물에 비해 개선된 내마모성을 가질 수 있다. 또다른 측면에서, 네오펜틸 글리콜 포스파이트와 같은 인-함유 화합물; 황-함유 화합물; 및 질소-함유 화합물의 반응 생성물 및 붕소-함유 화합물을 함유하는 조성물이 개시되어 있다.
- <53> 황-함유 화합물은 유리 황 및/또는 황성 황을 함유하는 임의의 화합물일 수 있다. 황-함유 화합물의 비제한적 예에는 황화된 동물성 또는 식물성 지방 또는 오일, 황화된 동물성 또는 식물성 지방산 에스테르, 인의 3 가 또는 5 가 산의 완전 또는 부분 에스테르화 에스테르, 황화 올레핀, 디히드로카르빌 폴리설파이드, 황화 디엘스-엘더 (Diels-Alder) 부가물, 황화 디시클로펜타디엔, 지방산 에스테르 및 단일불포화 올레핀의 황화 또는 공-황화 혼합물, 지방산, 지방산 에스테르 및  $\alpha$ -올레핀의 공-황화 블렌드, 관능기-치환 디히드로카르빌 폴리설파이드, 티오-알데히드, 티오-케톤 및 이의 유도체 (예를 들면, 산, 에스테르, 이민, 또는 락톤), 에피티오 화합물, 황-함유 아세탈 유도체, 테르펜 및 비환식 올레핀의 공-황화 블렌드, 폴리설파이드 올레핀 생성물, 및 원소 황이 포함된다.
- <54> 일 측면에서, 황-함유 화합물은 이소부텐과 같은 올레핀을 황과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 생성물, 예를 들면, 황화 이소부틸렌 또는 황화 폴리이소부틸렌은 전형적으로 10 내지 55 중량%, 예를 들면 30 내지 50 중량% 의 황 함량을 가진다. 광범위한 기타 올레핀 또는 불포화 탄화수소, 예를 들면, 이소부텐 이량체 또는 삼량체를 이러한 황-함유 화합물을 형성하는 데 사용할 수 있다.
- <55> 또 다른 측면에서, 폴리설파이드는 화학식  $R^{20}-S_x-R^{21}$  [식 중,  $R^{20}$  및  $R^{21}$  은 각각의 탄소수가 약 3 내지 약 18 일 수 있는 히드로카르빌기일 수 있고, x 는 약 2 내지 약 8 의 범위, 예를 들면 약 2 내지 약 5 의 범위일 수 있고, 추가 예로서 3 일 수 있음] 으로 나타내는 하나 이상의 화합물로 구성된다. 상기 히드로카르빌기는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴, 또는 아르알킬과 같은 광범위한 유형의 것일 수 있다. 3 차 알킬 폴리설파이드, 예컨대 디-tert-부틸 트리설파이드, 및 디-tert-부틸 트리설파이드를 포함하는 혼합물 (예를 들면, 대체로 또는 전체적으로 트리-, 테트라-, 및 펜타설파이드로 구성된 혼합물) 을 사용할 수 있다. 기타 유용한 디히드로카르빌 폴리설파이드의 예에는 디아밀 폴리설파이드, 디노닐 폴리설파이드, 디도데실 폴리설파이드 및 디벤질 폴리설파이드가 포함된다.
- <56> 황-함유 화합물은 인-함유 화합물의 당량 당 등물 이상의 양으로 사용할 수 있다. 일 측면에서는, 약 1 내지 약 1.5 몰 당량의 황-함유 화합물을 사용할 수 있다.
- <57> 질소-함유 화합물은 임의의 질소-함유 화합물, 예컨대 구조식  $R^3CONR^4R^5$  [식 중,  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^5$  는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 약 1 내지 약 30 의 히드로카르빌기일 수 있음] 의 아미드 또는 하기 구조식의 에폭시아미드일 수 있다:



<58>

- <59> [식 중, x 와 y 의 합은 약 1 내지 약 50, 예를 들면 약 1 내지 약 20, 추가 예로서 약 1 내지 약 10 일 수 있다]. 일 측면에서,  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^5$  가 히드로카르빌기인 경우, 이들의 탄소수는 약 1 내지 약 18, 예를 들면 약 1 내지 약 6 이다.

<60>  $R^3$  는 수소이고,  $R^4$  및  $R^5$  는 히드로카르빌기인 경우, 질소-함유 화합물은 디히드로카르빌 포름아미드이다. 본원에서 유용성을 갖는 히드로카르빌포름아미드의 비제한적 예에는 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디프로필포름아미드, 메틸에틸포름아미드, 디부틸포름아미드, 메틸부틸포름아미드, 에틸부틸포름아미드, 디올레일포름아미드, 디스테아릴포름아미드, 디데실포름아미드, 디트리데실포름아미드, 데실트리데실포름아미드, 데실올레일포름아미드, 및 트리데실올레일포름아미드 등이 포함된다.

<61>  $R^3$  는 히드로카르빌기이고,  $R^4$  및  $R^5$  는 둘 다 수소인 경우, 질소-함유 화합물은 1 차 히드로카르빌 아미드이다. 1 차 히드로카르빌 아미드의 비제한적 예에는 아세트아미드, 프로피온아미드, 부티르아미드, 발레르아미드, 라우르아미드, 미리스트아미드 및 팔미트아미드가 포함된다. 일부 상업적인 단순한 지방산 아미드는 Armak Company 로부터 입수가능하다: 코코 지방성 아미드, 옥타데칸아미드, 수소화 우지 아미드, 올레아미드 및 13-도코센아미드.

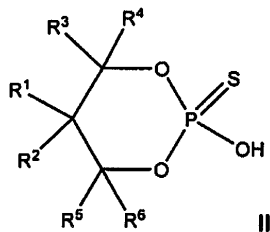
<62>  $R^3$  및  $R^4$  가 둘 다 히드로카르빌기이고,  $R^5$  가 수소인 경우, 질소-함유 화합물은 N-치환 아미드이다. N-치환 아미드의 비제한적 예에는 N-메틸아세트아미드, N-에틸아세트아미드, N-메틸발레르아미드, N-프로필라우르아미드, N-메틸올레아미드 및 N-부틸스테아르아미드가 포함된다.

<63>  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^5$  가 모두 히드로카르빌기인 경우, 질소-함유 화합물은 N,N-이치환 아미드이다. N,N-이치환 아미드의 비제한적 예에는 N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-N-에틸아세트아미드, N,N-디에틸프로피온아미드, N,N-디부틸발레르아미드, N,N-디에틸스테아르아미드, 및 N,N-디메틸올레아미드가 포함된다.

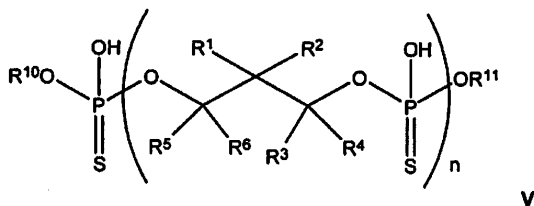
<64> 질소-함유 화합물의 추가적인 비제한적 예에는 N,N-비스(2-히드록시에틸)도데칸아미드, N,N-비스(2-히드록시에틸)코코 지방산 아미드, N,N-비스(2-히드록시에틸)올레아미드, N-2-히드록시에틸코크아미드, 및 N-2-히드록시에틸스테아르아미드가 포함된다.

<65> 질소-함유 화합물은 인-함유 화합물의 황화를 유도하는 임의의 양으로 존재할 수 있다. 일 측면에서, 질소-함유 화합물은 약 0.05 내지 약 2, 예를 들면 약 1 내지 약 1.5 몰 당량 범위의 양으로 존재할 수 있다.

<66> 일 측면에서, 황-함유, 인-함유 화합물은 화학식 (II) 및 (V) 의 화합물 중 하나 이상일 수 있다:



<67>



<68> [식 중, n 은 1 내지 5 의 정수이고;

<69>  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^{10}$  및  $R^{11}$  은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30, 예를 들면 약 1 내지 약 20, 추가 예로서 약 1 내지 약 10 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다].

<70> 일 측면에서는, 화학식 (II) 에서,  $R^1$  및  $R^2$  는 메틸일 수 있고;  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , 및  $R^6$  는 수소일 수 있다. 또 다른 측면에서는, 화학식 (V) 에서,  $R^1$  및  $R^2$  는 메틸일 수 있고;  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , 및  $R^6$  는 수소일 수 있고;  $R^{10}$  및  $R^{11}$  은 탄소수 약 1 내지 약 6 의 알킬기일 수 있다.

<71> 염의 제조 방법 또한 개시된다. 구체적으로는, 황-함유, 인-함유 화합물에 추가의 질소-함유 화합물을 제공하여 염을 수득할 수 있다. 추가의 질소-함유 화합물은 황-함유, 인-함유 화합물의 제조와 관련하여 앞서

논의된 질소-함유 화합물과는 상이할 수 있다. 이와 달리, 황-함유, 인-함유 화합물의 염의 제조 방법은, 질소-함유 화합물, 예컨대 아민, 황-함유 화합물, 및 인-함유 화합물을 제공하는 것을 포함할 수 있으며, 이 방법에서는 염의 전환이 완료된다. 황-함유, 인-함유 화합물의 염, 예컨대 네오펜틸 글리콜 포스파이트의 염은 황-함유, 인-함유 화합물 및 비(非)-황-함유, 인-함유 화합물에 비해 개선된 내마모성을 가질 수 있다.

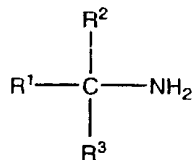
<72> 개시된 방법에는 용매의 사용이 포함될 수 있다. 용매는 반응물 중 하나 이상이 용해되거나 생성물이 용해되는 임의의 비활성 유체 물질일 수 있다. 비제한적 예에는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, n-헥산, 시클로헥산, 나프타, 디에틸 에테르, 카르비톨, 디부틸 에테르, 디옥산, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 사염화탄소, 클로로포름, 기유, 예컨대 폴리알파올레핀 및 천연가스 액화 (gas-to-liquid) 오일, 및 가공유가 포함된다.

<73> 질소-함유 화합물은 임의의 산의 중화를 도울 수 있다. 기유를 함유할 수 있는 완전히 제형화된 윤활제 조성물에 용해되는 것인 한, 임의의 질소-함유 화합물을 사용할 수 있다. 추가 질소-함유 화합물의 비제한적 예에는 아미드, 아민, 및 염기성 질소를 포함하는 복소환식 화합물, 예컨대 피리딘이 포함된다. 일 측면에서, 추가의 질소-함유 화합물은 1 차, 2 차, 또는 3 차일 수 있는 아민이다.

<74> 일 측면에서, 히드로카르빌 아민은, 히드로카르빌기 내 탄소수가 약 4 내지 약 30, 예를 들면 히드로카르빌기 내 탄소수가 약 8 내지 약 20 인 1 차 히드로카르빌 아민일 수 있다. 히드로카르빌기는 포화 또는 불포화될 수 있다. 1 차 포화 아민의 대표적인 예는 지방족 1 차 지방성 아민으로 공지된 것이다. 전형적인 지방성 아민에는 알킬 아민, 예컨대 n-헥실아민, n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민 (스테아릴 아민) 등이 포함된다. 이들 1 차 아민은 증류 등급 및 공업 등급 둘 다로 입수가능하다. 증류 등급이 더 순수한 반응 생성물을 제공할 수 있지만, 아미드 및 이미드는 공업 등급 아민과의 반응에서 형성될 수 있다. 또한 혼합 지방성 아민도 적절하다.

<75> 일 측면에서, 개시된 화합물의 아민 염은 알킬기 내 탄소수가 약 4 이상인 3 차-지방족 1 차 아민으로부터 유도된 것일 수 있다. 대부분, 이들은 알킬기 내 총 탄소수가 약 30 미만인 알킬 아민으로부터 유도될 수 있다.

<76> 통상적으로, 3 차 지방족 1 차 아민은 하기 화학식으로 나타내는 모노아민이다:



<77> [식 중,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  는 동일하거나 상이할 수 있고, 탄소수 약 1 내지 약 30 의 히드로카르빌기일 수 있다].

이러한 아민은 3 차-부틸 아민, 3 차-헥실 1 차 아민, 1-메틸-1-아미노-시클로헥산, 3 차-옥틸 1 차 아민, 3 차-데실 1 차 아민, 3 차-도데실 1 차 아민, 3 차-테트라데실 1 차 아민, 3 차-헥사데실 1 차 아민, 3 차-옥타데실 1 차 아민, 3 차-테트라코사닐 1 차 아민, 3 차-옥타코사닐 1 차 아민으로 예시된다.

<79> 아민의 혼합물 또한 본 개시의 목적에 유용하다. 상기 유형의 아민 혼합물의 실례는  $C_8$ - $C_{16}$  3 차 알킬 1 차 아민의 혼합물 및  $C_{14}$ - $C_{24}$  3 차 알킬 1 차 아민의 유사 혼합물일 수 있다. 3 차 알킬 1 차 아민 및 이의 제조 방법은 당업자에게 익히 공지되어 있으므로, 추가 논의는 불필요하다. 본 개시의 목적에 유용한 3 차 알킬 1 차 아민 및 이의 제조 방법은 미국 특허 제 2,945,749 호에 기재되어 있고, 이는 이와 관련한 교시에 대해서 본원에 참조인용된다.

<80> 탄화수소 사슬이 올레핀계 불포화를 포함하는 1 차 아민 또한 상당히 유용할 수 있다. 이에 따라, R 기는 사슬의 길이에 따라 하나 이상의 올레핀계 불포화를 함유할 수 있고, 통상적으로는 10 개의 탄소 원자 당 1 개 이하의 이중 결합을 함유할 수 있다. 대표적인 아민은 도데세닐아민, 미리스톨레일아민, 팔미톨레일아민, 올레일아민 및 리놀레일아민이다.

<81> 2 차 아민에는 지방성 2 차 아민을 포함하는 상기 알킬기 중 2 개를 갖는 디알킬아민, 및 또한 R' 은 지방성 아민일 수 있고, R'' 은 저급 알킬기 (탄소수 1 내지 9), 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 부틸 등일 수 있거나, R'' 이 다른 비-반응성 또는 극성 치환기 (CN, 알킬, 카르브알콕시, 아미드, 에테르, 티오에테르, 할로,



술포시드, 술포)를 보유한 알킬기일 수 있는 혼합 디알킬아민이 포함된다. 지방성 폴리아민 디아민에는 모노- 또는 디알킬, 대칭 또는 비대칭 에틸렌 디아민, 프로판 디아민 (1,2 또는 1,3), 및 상기의 폴리아민 유사체가 포함될 수 있다. 적절한 지방성 폴리아민에는 N-코코-1,3-디아미노프로판, N-소야알킬 트리메틸렌디아민, N-탈로우-1,3-디아미노프로판 및 N-올레일-1,3-디아미노프로판이 포함된다.

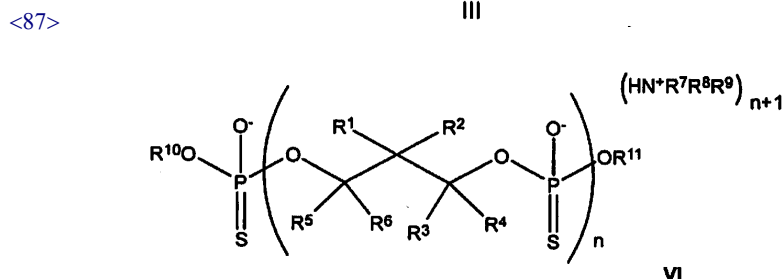
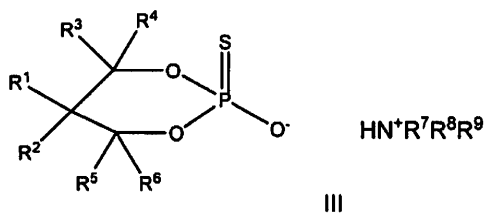
<82> 질소-함유 화합물은, 개시된 방법을 완성시키는 데 필수적인 임의의 양으로 제공될 수 있는데, 즉, 충분한 질소-함유 화합물이 존재하지 않으면, 인-함유 화합물이 완전히 황화되지 않는다. 일 측면에서, 질소-함유 화합물은 인-함유 화합물의 당량 당 약 0.05 내지 약 2, 예를 들면 약 1 내지 약 1.5 몰 당량 범위의 양으로 제공될 수 있다.

<83> 개시된 방법은 약 실온 (23 °C) 또는 그 이상, 예를 들면 약 50 °C 이상, 추가 예로서 약 50 °C 내지 약 90 °C 범위에서 수행할 수 있다. 통상, 실온에서 약 1 분 내지 약 8 시간 범위의 기간 동안 혼합하면 충분할 수 있다.

<84> 이러한 염의 제조 방법은 익히 공지되어 있고 문헌에 보고되어 있다. 예를 들면, 그 개시내용이 본원에 참조인용되는, 미국 특허 제 2,063,629 호; 제 2,224,695 호; 제 2,447,288 호; 제 2,616,905 호; 제 3,984,448 호; 제 4,431,552 호; 제 5,354,484 호; 문헌 [Pesin et al, Zhurnal Obshchei Khimii, 31(8):2508-2515(1961)]; 및 PCT 국제 출원 공개공보 WO 87/07638 을 참조한다.

<85> 황-함유, 인-함유 화합물의 염을 별도로 형성시킨 다음, 유효성 또는 기능성 유체 조성물에 첨가할 수 있다. 대안적으로, 상기 염은 인-함유 화합물, 예컨대 개시된 포스파이트를 다른 성분과 블렌딩하여 유효성 또는 기능성 유체 조성물을 형성시킬 때 형성될 수 있다. 그러나, 염이 동일계 내에서 형성되는 경우에는, 조성물에 존재하는 방청 성분과 같은 산을 제한하는 것이 중요한데, 이는 상기 산이 질소-함유 화합물과 반응하여 황화 및 염 형성을 중단시킬 수 있기 때문이다.

<86> 황-함유, 인-함유 화합물의 염은 유용성 (oil-soluble) 일 수 있는데, 즉, 염의 히드로카르빌 사슬은 생성된 화합물이 제형화된 조성물에 용해되도록, 충분한 길이, 예컨대 탄소수 6 이상의 것일 수 있다. 소수성 기의 혼입은 비-극성 매질에서의 용해도 증가를 야기할 수 있다. 황-함유, 인 함유 화합물의 염의 비제한적 예에는 디이소부틸 티오인산 C<sub>8-16</sub> 3 차 알킬 1 차 아민 염, 디-2-에틸헥실-티오인산 C<sub>8-16</sub> 3 차 알킬 1 차 아민 염, 및 네오펜틸 글리콜 티오인산 C<sub>8-16</sub> 3 차 알킬 1 차 아민 염이 포함된다. 일 측면에서는, 디티오인산의 염이 고려된다. 또 다른 측면에서, 황-함유, 인 함유 화합물의 염은 하기에 나타낸 화학식 (III) 및 (VI) 의 화합물 중 하나 이상일 수 있다:



<88> [식 중, n 은 1 내지 5 의 정수이고;

<89> R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup> 은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30, 예를 들면 약 1 내지 약 20, 추가 예로서 약 1 내지 약 10 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 일 측면에서, 화학식 (VI) 에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 메틸일 수 있고; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup> 은 수소일 수 있고; R<sup>9</sup> 는 3 차 C<sub>12-14</sub> 알킬기일 수 있고; R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup> 은 탄소수 약 1 내지 약 6 의 알킬기일 수 있다. 일

측면에서, 화학식 (III) 에서,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  및  $R^8$  은 수소일 수 있고;  $R^1$  및  $R^2$  는 메틸일 수 있고;  $R^9$  는 3 차  $C_{12-14}$  알킬기일 수 있다.

- <90> 개시된 조성물의 제형화에 사용하기에 적합한 기유는 임의의 합성유 또는 광유 또는 이의 조합물로부터 선택될 수 있다. 광유에는, 동물유 및 식물유 (예를 들어, 피마자유, 라드유 (lard oil)) 및 기타 광물성 윤활유, 예컨대 액화 석유 오일, 및 파라핀계, 나프텐계 또는 혼합 파라핀-나프텐계 유형의 용매 처리 또는 산-처리 광물성 윤활유가 포함된다. 석탄 또는 셰일로부터 유도된 오일도 적합하다. 또한, 천연가스 액화 방법으로부터 유도된 오일도 적합하다.
- <91> 기유는 대량으로 존재할 수 있으며, 여기서 "대량" 이란 윤활제 조성물의 50 중량% 이상, 예를 들어 약 80 내지 약 98 중량% 를 의미하는 것으로 이해된다.
- <92> 기유의 점도는 전형적으로 100℃ 에서 예를 들어 약 2 내지 약 15 cSt 이고, 추가예로서 약 2 내지 약 10 cSt 이다. 따라서, 기유의 점도는 일반적으로 약 SAE 50 내지 약 SAE 250, 더욱 통상적으로는 약 SAE 70W 내지 약 SAE 140 의 범위일 수 있다. 적합한 자동차 오일에는 또한 75W-140, 80W-90, 85W-140, 85W-90 등과 같은 크로스-등급 (cross-grade) 도 포함된다.
- <93> 합성 오일의 비제한적인 예에는, 탄화수소유, 예컨대 중합 또는 공중합 (interpolymerized) 올레핀 (예를 들어, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌 이소부틸렌 공중합체 등); 폴리알파올레핀, 예컨대 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 폴리(1-데센) 등 및 이의 혼합물; 알킬벤젠 (예를 들어, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디-노닐벤젠, 디-(2-에틸헥실)벤젠 등); 폴리페닐 (예를 들어, 비페닐, 테르페닐, 알킬화 폴리페닐 등); 알킬화 디페닐 에테르 및 알킬화 디페닐 술폰드 및 이의 유도체, 유사체 및 동족체 등이 포함된다.
- <94> 말단 히드록실기가 에스테르화, 에테르화 등에 의해 개질된 알킬렌 옥시드 중합체 및 공중합체 및 이의 유도체는 사용될 수 있는 또다른 부류의 공지의 합성 오일을 구성한다. 이러한 오일은 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드, 이러한 폴리옥시알킬렌 중합체의 알킬 및 아릴 에테르 (예를 들어, 평균 분자량이 약 1000 인 메틸 폴리이소프로필렌 글리콜 에테르, 분자량이 약 500-1000 인 폴리에틸렌 글리콜의 디페닐 에테르, 분자량이 약 1000-1500 인 폴리프로필렌 글리콜의 디에틸 에테르 등) 또는 이의 1- 및 다카르복실성 에스테르, 예를 들어, 아세트산 에스테르, 혼합  $C_{3-8}$  지방산 에스테르, 또는 테트라에틸렌 글리콜의  $C_{13}$  옥소 산 디에스테르의 중합을 통해 제조된 오일로 예시된다.
- <95> 사용될 수 있는 또다른 부류의 합성 오일에는, 각종 알코올 (예를 들어, 부틸 알코올, 헥실 알코올, 도데실 알코올, 2-에틸헥실 알코올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노에테르, 프로필렌 글리콜 등) 과 다카르복실산 (예를 들어, 프탈산, 숙신산, 알킬 숙신산, 알케닐 숙신산, 말레산, 아젤라산, 수베르산, 푸마르산, 아디프산, 리놀레산 이량체, 말론산, 알킬 말론산, 알케닐 말론산 등) 의 에스테르가 포함된다. 이러한 에스테르의 구체적인 예에는, 디부틸 아디페이트, 디(2-에틸헥실)세바케이트, 디-n-헥실 푸마레이트, 디옥틸 세바케이트, 디이소옥틸 아젤레이트, 디이소데실 아젤레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디데실 프탈레이트, 디에이코실 세바케이트, 리놀레산 이량체의 2-에틸헥실 디에스테르, 2 몰의 테트라에틸렌 글리콜 및 2 몰의 2-에틸헥산산과 1 몰의 세박산을 반응시켜 형성된 복합 에스테르 등이 포함된다.
- <96> 합성 오일로서 유용한 에스테르에는 또한,  $C_{5-12}$  모노카르복실산 및 폴리올 및 폴리올 에테르, 예컨대 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨 등이 포함된다.
- <97> 따라서, 본원에 기재된 바와 같은 조성물의 제조에 사용될 수 있는 기유는 미국 석유 기구 (API) 기유 호환성 지침서 (American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines) 에 명세된 바와 같은 그룹 I-V 중의 임의의 기유로부터 선택될 수 있다.
- <98> 그룹 I 은 90% 미만의 포화지방산 및/또는 0.03% 초과 황을 함유하고, 점도 지수가 80 이상 120 미만이고; 그룹 II 는 90% 이상의 포화지방산 및 0.03% 이하의 황을 함유하고, 점도 지수가 80 이상 120 미만이고; 그룹 III 은 90% 이상의 포화지방산 및 0.03% 이하의 황을 함유하고, 점도 지수가 120 이상이고; 그룹 IV 는 폴리알파올레핀 (PAO) 이고; 그룹 V 에는 그룹 I, II, III 또는 IV 에 포함되지 않는 모든 기타 베이스스톡 (basestock) 이 포함된다.
- <99> 상기 그룹의 정의에 사용되는 시험 방법은, 포화지방산에 대해서는 ASTM D2007 이고; 점도 지수에 대해서는 ASTM D2270 이고; 황에 대해서는 ASTM D2622, 4294, 4927 및 3120 중 하나이다.

- <100> 그룹 IV 베이스스톡, 즉, 폴리알파올레핀 (PAO) 에는, 알파-올레핀의 수소화 올리고머가 포함되며, 가장 중요한 올리고머화 방법은 유리 라디칼 방법, 지글러 (Ziegler) 촉매작용, 및 양이온성 프리델-크래프트스 (Friedel-Crafts) 촉매작용이다.
- <101> 폴리알파올레핀의 점도는 전형적으로 100℃ 에서 2 내지 100 cSt 의 범위, 예를 들어, 100℃ 에서 4 내지 8 cSt 의 범위이다. 이는 예를 들어, 탄소수 약 2 내지 약 30 의 분지쇄 또는 직쇄 알파-올레핀의 올리고머일 수 있으며, 비제한적인 예에는, 폴리프로펜, 폴리이소부텐, 폴리-1-부텐, 폴리-1-헥센, 폴리-1-옥텐 및 폴리-1-데센이 포함된다. 단독중합체, 공중합체 및 혼합물이 포함된다.
- <102> 상기 언급한 베이스스톡의 균형과 관련하여, "그룹 I 베이스스톡" 에는 하나 이상의 기타 그룹으로부터의 베이스스톡(들) 과 혼합될 수 있는 그룹 I 베이스스톡이 포함되는데, 단, 생성된 혼합물은 그룹 I 베이스스톡에 대해 상기 명시된 것들 내에 포함되는 특징을 가진다.
- <103> 예시적인 베이스스톡에는 그룹 I 베이스스톡, 및 그룹 I 브라이트스톡 (bright stock) 과 그룹 II 베이스스톡의 혼합물이 포함된다.
- <104> 본원에서 사용하기에 적합한 베이스스톡은, 증류, 용매 정련, 수소 가공, 올리고머화, 에스테르화 및 재정련 (re-refining) 을 포함하지만 이에 제한되지는 않는 각종 상이한 방법을 사용하여 제조될 수 있다.
- <105> 기유는 피셔-트롭쉬 (Fischer-Tropsch) 합성 탄화수소로부터 유도된 오일일 수 있다. 피셔-트롭쉬 합성 탄화수소는 H<sub>2</sub> 및 CO 를 함유하는 합성 기체로부터 피셔-트롭쉬 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 이러한 탄화수소는 기유로서 유용해지도록 추가의 가공을 필요로 한다. 예를 들어, 상기 탄화수소는 미국 특허 제 6,103,099 호 또는 제 6,180,575 호에 개시된 방법을 이용하여 수소이성질체화 (hydroisomerize) 될 수 있거나; 미국 특허 제 4,943,672 호 또는 제 6,096,940 호에 개시된 방법을 이용하여 열분해 및 수소이성질체화 될 수 있거나; 미국 특허 제 5,882,505 호에 개시된 방법을 이용하여 탈랍 (dewax) 될 수 있거나; 미국 특허 제 6,013,171 호; 제 6,080,301 호; 또는 제 6,165,949 호에 개시된 방법을 이용하여 수소이성질체화 및 탈랍될 수 있다.
- <106> 본원에 상기 개시한 유형의 광물성 또는 합성 비정련, 정련 및 재정련 오일 (뿐만 아니라 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물) 을 기유에 사용할 수 있다. 비정련 오일은 광물성 또는 합성 공급원으로부터 추가의 정제 처리 없이 직접 수득한 것들이다. 예를 들어, 고열처리 작업으로부터 직접 수득한 셰일 오일, 1차 증류로부터 직접 수득한 석유 오일 또는 에스테르화 공정으로부터 직접 수득되며 추가의 처리 없이 사용되는 에스테르 오일이 비정련 오일이다. 정련 오일은, 하나 이상의 특성을 개선하기 위해서 그들을 하나 이상의 정제 단계로 추가로 처리한 것을 제외하고는 비정련 오일과 유사하다. 용매 추출, 2차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 삼출 등과 같은 다수의 이러한 정제 기술은 당업자에게 공지되어 있다. 재정련 오일은 이미 운용되고 있는 정련 오일에 적용되는 정련 오일을 수득하는데 사용되는 것들과 유사한 공정으로 수득된다. 그러한 재정련 오일은 또한 재생 또는 재가공 오일로 알려져 있고, 종종 소모된 첨가제, 오염물, 및 오일 분해 생성물을 제거하는데 관련된 기술로 추가로 처리된다.
- <107> 임의로, 기타 성분이 윤활제 조성물에 존재할 수 있다. 기타 성분의 비제한적 예에는 내마모제, 분산제, 희석제, 소포제, 유화방해제, 거품 방지제, 부식 억제제, 극압제, 항산화제, 유동점 강하제, 방청제 및 마찰 조절제가 포함된다.
- <108> 또한, 자동차 기어, 고정 기어박스 (산업용 기어 포함), 및/또는 차축과 같은 기계를 개시된 윤활 조성물로 윤활시키는 방법이 개시되어 있다. 추가의 측면에서, 자동차 기어, 고정 기어박스 (산업용 기어 포함) 및/또는 차축과 같은 기계 내에 개시된 윤활 조성물을 넣는 것을 포함하는, 자동차 기어, 고정 기어박스 (산업용 기어 포함) 및/또는 차축과 같은 기계에서의 내마모 보호성 및 열 안정성 중 하나 이상을 개선하는 방법이 개시되어 있다. 또한 ASTM D6121 및/또는 ASTM D5704 를 통과하는 방법 및/또는 기어 및/또는 차축을 개시된 윤활 조성물로 윤활시키는 것을 포함하는 GL-5 및/또는 SAE J2360 성능을 유지하는 방법이 개시되어 있다.
- <109> **실시예**
- <110> 실시예 1 - 윤활제 조성물
- <111> 공지의 기술 및 방법을 사용하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 이러한 윤활제 조성물의 제조에 사용된 양은 표 1 에 제공된다:



표 1

<112>

성분	중량%
화학식 III	0.20-1
비불산염화 숙신이미드 분산제	0.5-2
불산염화 숙신이미드 분산제	0.5-2
기유	40-90
올레핀 공중합체 VII(들)	0-20
밀폐 팽윤제(들)	0-10
EP/AW 제(들)	4-6
유동점 강하제(들)	2.5-5
아민 방청제(들)	1-2
거품 방지제(들)	0.1-2
항유화제(들)	0-0.5
부식 억제제(들)	0.1-1

<113>

실시예 2 - L60-1 시험

<114>

몇가지 윤활제 조성물을 제형화하고, L60-1 시험 (산화 성능 시험: L60-1 (ASTM D5704)) 을 거쳤다. L60-1 시험은 기어 오일의 열 안정성 및 산화 안정성을 시험하기 위해 설계되었다. L60-1 시험의 통과 요건은 하기 표 2 에 나타냈다.

표 2

<115>

관찰	통과 등급
카본 바니시 (carbon varnish)	7.5분
슬러지	9.4분
100℃에서의 동적 점도 증가%	최대 100
불용성 펜탄%	최대 3%
불용성 톨루엔%	최대 2%

<116>

실시예 1 의 제형물을 기초로 하여 네가지 제형물을 제조하였다. 이 제형물들을 ASTM D5704 를 거치게 하였다. 시험 결과는 표 3 에 나타낸다.

표 3

<117>

기어 오일 상세사항	L60-1 시험 결과	시험 지속시간 (시간)
화학식 III/불산염화 숙신이미드 분산제	통과	50
화학식 III/불산염화 숙신이미드 분산제	통과	300
화학식 III (유)/불산염화 숙신이미드 분산제 (무)	실패	50
화학식 III (무)/불산염화 숙신이미드 분산제 (유)	실패	50
화학식 III (무)/불산염화 숙신이미드 분산제 (무)	실패	50

<118>

상기 나타낸 바와 같이, 황-함유, 인-함유 화합물 및 붕소-함유 화합물의 염을 함유하는 기어 오일은 ASTM D5704 에 있어서 통과 성능을 나타냈음을 알 수 있다. ASTM D5704 는 단지 50 시간에서의 통과 결과만을 요구한다는 것은 주목할만하다. 그러나, 상기 시험은 300 시간으로 변경될 수 있다. 본 개시의 조성물은 이러한 변경된 수준에서도 상기 시험을 통과하였다.

<119>

본 명세서 및 첨부된 청구항의 목적을 위해서, 달리 지시하지 않는 한, 명세서 및 청구항에 사용되는 양, 백분율 또는 비율을 표현하는 모든 수치, 및 기타 다른 수치는, 모든 사례에서 "약" 이라는 용어에 의해 변경되는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 반대로 지시하지 않는 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구항에 설명된 수치적 변수는 본 개시에서 수득하고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 얼마간이라도, 특허

청구범위에 대한 등가물의 교시의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 각 수치적 변수는 적어도 기록된 유효 숫자의 수에 비추어서 통상적인 어림수 기법을 적용하여 해석되어야 한다.

<120> 본 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용되는 바와 같은 단수형은, 명백하고 명확하게 하나의 지시 대상으로 제한하지 않는 한, 복수의 지시대상을 포함함에 주의한다. 따라서, 예를 들면, "항산화제"에 대한 언급에는 둘 이상의 상이한 항산화제가 포함된다. 본원에 사용되는 바와 같은, "포함하다"라는 용어 및 이의 문법적 활용형은, 목록에서의 항목 열거가, 열거된 항목을 대체하거나 이에 추가될 수 있는 다른 유사 항목을 배제하지 않도록, 비-제한적인 것으로 의도된다.

<121> 특정한 구현예를 기재하였지만, 현재 예상되지 않거나 예상될 수 없는 대안, 변경, 변형, 개선, 및 실질적 등가물이 출원인 또는 다른 당업자에게 제기될 수 있다. 따라서, 출원할 때 및 보정할 수 있을 때, 첨부된 청구항에 이러한 모든 대안, 변경, 변형, 개선 및 실질적 등가물을 포함시키고자 한다.

### 발명의 효과

<122> 본 발명에 의하면, 개선된 내마모성, 개선된 열 안정성, 개선된 산화 안정성, 개선된 연료 효율, 개선된 온도 감소, 감소된 소음, 감소된 마모, 및 감소된 공식 중 하나 이상을 갖는 윤활제 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 붕소-함유 화합물, 및 하나 이상의 황-함유, 인-함유 화합물 및 이의 염을 함유하며, ASTM D5704 통과 기준에 부합한다.