



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월09일

(11) 등록번호 10-1496484

(24) 등록일자 2015년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 129/72 (2006.01) *C10M 129/76* (2006.01)

C10M 141/12 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7027028

(22) 출원일자(국제) 2008년05월15일

심사청구일자 2013년04월25일

(85) 번역문제출일자 2009년12월24일

(65) 공개번호 10-2010-0019539

(43) 공개일자 2010년02월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/063671

(87) 국제공개번호 WO 2008/147704

국제공개일자 2008년12월04일

(30) 우선권주장

60/939,949 2007년05월24일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2006044411 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

더루우브리졸코오포레이션

미합중국오하이오주44092-2298위클리프레이크랜드
드부라바아드29400

(72) 발명자

모저, 패트릭 이.

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드
부울러바드 29400

콕시스, 조디

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드
부울러바드 29400

데이비스, 마크

영국 벨퍼 더비셔 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88

(74) 대리인

차윤근

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 강원길

(54) 발명의 명칭 **하이드록시폴리카르복시산 유도체 및 물리브덴 화합물을 기반으로 하는 무회분 내마모제를 함유하는 윤활 조성물**

(57) 요약

본 발명은 윤활성 점도의 오일, 오일 용해성 물리브덴 화합물 및 무회분 내마모제를 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 새로운 산화방지제를 제공한다. 윤활 조성물은 내연기관의 윤활처리에 적합하다.

특허청구의 범위

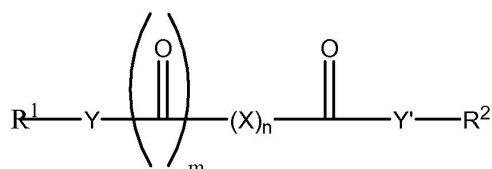
청구항 1

API(미국석유회) 기유 호환성 지침에 따른 그룹 I 내지 그룹 IV의 윤활성 오일,

내마모제로서 오일 용해성 몰리브덴 화합물 및

하기 화학식 1로 표시되는 무회분 내마모제:

[화학식 1]



[이 식에서,

Y 및 Y'는 독립적으로 -O-, >NH, >NR³ 또는 Y와 Y' 기를 함께 취하고 2개의 >C=O 기 사이에 R¹-N< 기를 형성시켜 만들어진 이미드 기이고;

X는 독립적으로 >CH₂, >C(OH)(CO₂R²), 또는 >CHOR⁶ 이며;

n은 0 내지 10 이고, 단 n=1일 때, X는 >CH₂가 아니며, n=2일 때, 두 X는 동시에 >CH₂ 가 아니고;

m은 1이며;

R¹은 탄소원자 1 내지 150개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고,

R²는 탄소원자 1 내지 150개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며;

R³은 독립적으로 하이드로카르빌 기 또는 하이드록시 함유 하이드로카르빌 기 또는 카르복시 함유 하이드로카르빌 기이고;

R⁶은 수소 또는 탄소원자 1 내지 150개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다]

를 포함하고,

상기 무회분 내마모제는 타르타르산 또는 구연산에서 유래된 것이며, 윤활 조성물의 0.1 내지 5wt%로 존재하고,

상기 오일 용해성 몰리브덴 화합물은 0.5 ppm 내지 2000 ppm의 몰리브덴을 제공하는 양으로 존재하는,

윤활 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 인 함유 내마모제를 추가로 포함하는 윤활 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 무회분 내마모제가 하이드록시-폴리카르복시산 디-에스테르, 하이드록시-폴리카르복시산 디-아미드, 하이드록시-폴리카르복시산 이미드, 및 하이드록시-폴리카르복시산 에스테르-아미드를 포함하는 윤활 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 무회분 내마모제가 이미드, 디-에스테르 또는 디-아미드인 윤활 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 화학식 1의 Y 및 Y'가 둘 다 -O-인 윤활 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 독립적으로 탄소원자 4 내지 30개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고, R⁶은 수소 또는 탄소원자 4 내지 30개를 함유하는 하이드로카르빌 기인 윤활 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 과염기화된 청정제를 추가로 포함하는 윤활 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 오일 용해성 몰리브덴 화합물이 몰리브덴 디티오카르바메이트, 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트, 몰리브덴 화합물의 아민 염, 몰리브덴 잔테이트, 몰리브덴 설파이드, 몰리브덴 카르복실레이트 및 몰리브덴 알콕사이드로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 윤활 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 오일 용해성 몰리브덴 화합물이 몰리브덴 디티오카르바메이트, 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트 및 몰리브덴 화합물의 아민 염으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 윤활 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 오일 용해성 몰리브덴 화합물이 몰리브덴 디티오카르바메이트인 윤활 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 오일 용해성 몰리브덴 화합물이 1 ppm 내지 700 ppm의 몰리브덴을 제공하는 양으로 존재하는 윤활 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, (i) 0.8wt% 이하의 황 함량, (ii) 0.2wt% 이하의 인 함량 및 (iii) 2wt% 이하의 황산화 회분 함량을 보유하는 것을 특징으로 하는 윤활 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 마찰 조정제(오일 용해성 몰리브덴 화합물 또는 화학식 1의 화합물 외에), 점도 조정제, 산화방지제(오일 용해성 몰리브덴 화합물 외에), 과염기화된 청정제, 석신이미드 분산제 또는 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 윤활 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 과염기화된 청정제가 비황 함유 페네이트, 황 함유 페네이트, 설포네이트, 살릴사레이트, 살릴레이트 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 윤활 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 윤활 조성물을 내연기관에 공급하는 단계를 포함하는, 내연기관의 윤활처리 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 오일 용해성 몰리브덴 화합물이 20 ppm 내지 250 ppm의 몰리브덴을 제공하는 양으로 존재하는 윤활 조성물.

청구항 17

제12항에 있어서, (i) 0.5wt% 이하의 황 함량, (ii) 0.1wt% 이하의 인 함량 및 (iii) 1.5wt% 이하의 황산화 회분 함량을 보유하는 것을 특징으로 하는 윤활 조성물.

청구항 18

제13항에 있어서, 마찰 조정제는 장쇄 지방산 아미드, 장쇄 지방산 에스테르, 장쇄 지방산 에폭사이드 유도체, 장쇄 지방산 이미다졸린, 및 알칼리인의 아민 염으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 윤활 조성물.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 윤활성 점도의 오일, 오일 용해성 폴리브덴 화합물 및 무회분(ashless) 내마모제를 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 새로운 산화방지제를 제공한다. 상기 윤활 조성물은 내연기관의 윤활 처리에 적합하다.

배경기술

[0002] 엔진 제조업자는 연비 및 연료 효율(일반적으로, 미연방 연료소비규제협회(CAFE) 기준을 기준으로 한다)의 향상을 위해 엔진 디자인을 개선시키는데 초점을 맞추고 있다. 엔진 디자인과 작동의 개선이 기여하기는 하지만, 엔진 오일 윤활제의 포물레이션 개선도 연비 및 연료 효율을 향상시킬 수 있다. 윤활제는 엔진이 작동할 때 축적되는 엔진 침전물을 줄이고 분산시키는 작용을 한다. 또한, 접촉 상태에 있는 활주 이동성 부품(일반적으로 금속성 또는 세라믹 부품) 간의 마찰을 감소시키는 작용도 한다.

[0003] 윤활유는 내연기관과 같은 기계 장치를 마모, 산화, 매연 침전물 및 산도 증강으로부터 보호하는데 사용되는 다수의 첨가제(예컨대, 내마모제, 산화방지제, 분산제, 청정제 등)를 함유하는 것으로 잘 알려져 있다. 엔진 윤활유용으로 일반적인 내마모 첨가제는 징크 디알킬디티오포스페이트(ZDDP)이다. ZDDP 내마모 첨가제는 금속 표면에 보호막을 형성시켜 엔진을 보호하는 것으로 생각된다. ZDDP는 또한 연비와 연료 효율에 유해한 영향을 미치는 것으로 생각되고 있다. 결론적으로, 연비와 연료 효율에 미치는 ZDDP의 유해 영향을 방지하기 위해 마찰조정제를 추가로 함유한다. ZDDP와 마찰조정제는 둘다 활주 표면에 흡착되어 기능을 하며, 각각 서로의 각 기능을 방해할 수 있다.

[0004] 또한, 인 화합물과 황을 함유하는 엔진 윤활제는 미립자 배출물, 및 기타 오염물의 배출물에 부분적으로 기여하는 것으로 밝혀져 있다. 또한, 황과 인은 촉매 변환장치에 사용되는 촉매를 피독시키는 경향이 있어 그 촉매의 성능을 감소시킨다.

[0005] 배출물의 규제가 증가함에 따라 (종종 NO_x 형성, SO_x 형성, 황산화 회분 형성에 기여하고 후처리 촉매 변환장치의 효율을 감소시키는 것과 관련하여), 엔진 오일에 황, 인 및 황산화 회분의 함량 감소가 절실한 상황이다. 하지만, ZDDP와 같은 내마모 첨가제의 수준 감소는 마모를 증가시켜 엔진의 다른 유해 성능을 초래할 수 있다.

[0006] 또한, 기술이 발달함에 따라, 엔진의 구성요소는 더욱 엄한 작동 조건에 노출된다. 작동 조건은 고전력 밀도 엔

진, 터보차저(turbo charger)의 사용, 대체 연료의 사용 및 이의 유사 조건을 포함할 수 있다. 많은 엄한 작동 조건 하에, 윤활제 및 구성요소의 산화는 더욱 쉽게 일어난다. 따라서, 산화 감소가 필요로 되고, 결과적으로 또한 장치 수명 또는 신뢰도를 증가시킬 수 있다.

[0007] 국제공개번호 WO 2005/087904는 적어도 하나의 하이드록시카르복시산 에스테르 또는 하이드록시 폴리카르복시산을 함유하는 윤활제 조성물을 개시한다. 이 윤활제 조성물은 추가로 징크 디하이드로카르빌디티오포스페이트 또는 기타 인-함유 첨가제, 예컨대 트리라우릴 포스페이트 또는 트리페닐포스포티오네이트를 포함할 수 있다. 이 윤활제 조성물은 내마모성 또는 피로방지성을 나타낸다.

[0008] 국제공개번호 WO 2006/044411은 타르트레이트 에스테르, 또는 아마이드 기의 에스테르당 탄소원자 1 내지 150개를 보유하는 아마이드를 함유하는, 내연기관의 윤활 처리에 적합한 저황, 저인, 저회분 윤활제 조성물을 개시한다.

[0009] 미국 특허 5,338,470은 구연산과 알킬 알콜 또는 아민의 반응 산물로서 수득되는 알킬화된 구연산 유도체를 개시한다. 이러한 알킬화된 구연산 유도체는 내마모제 및 마찰조정제로서 효과적이다.

[0010] 미국 특허 4,237,022는 연비개선뿐만 아니라 끼임소리 및 마찰의 효과적인 감소를 위한 연료 및 윤활제 중의 첨가제로서 유용한 타르트리미드(tartrimide)를 개시한다.

[0011] 미국 특허 4,952,328은 내연기관용 윤활유 조성물로서, (A) 윤활성 점도의 오일, (B) 특정 아민과 석신계 아실 화제를 반응시켜 생산한 카르복시계 유도체 및 (C) 설폰산 또는 카르복시산의 염기성 알칼리 금속염을 포함하는 조성물을 개시한다.

[0012] 미국 특허 4,326,972는 내연기관의 연비 개선을 위한 윤활제 조성물을 개시한다. 이 조성물은 특이적인 황화된 조성물(카르복시산의 에스테르를 기반으로 한다) 및 염기성 알칼리 금속 설포네이트를 포함한다.

[0013] 미국 특허 출원 60/867534는 내마모제로서 적합한 말로네이트 에스테르를 개시한다.

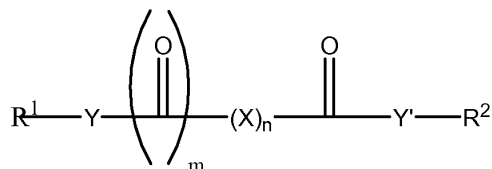
[0014] 캐나다 특허 CA 1 183 125는 알킬 기의 총 탄소원자가 적어도 8개인 알킬-에스테르 타르트레이트를 함유하는 가솔린 엔진용 윤활제를 개시한다.

[0015] 결론적으로, 윤활 조성물은 (i) 인 배출물의 감소 또는 방지, (ii) 황 배출물의 감소 또는 방지, (ii) 윤활유의 ZDDP 완전 교체 또는 부분 교체, (iii) 연비개선, (iv) 연비유지/효율, 및 (v) 산화 제어 중 적어도 하나를 제공할 수 있는 윤활 조성물의 제공이 필요한 상황이다. 본 발명은 상기 (i), (ii), (iii), (iv) 및 (v) 중 적어도 하나를 달성할 수 있는 내마모제를 제공한다. 또한, 내마모제는 기계 장치의 다른 구성요소에 유해 영향을 미치지 않는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 당해 내마모제는 산화방지제 성능을 보유하는 것이 바람직할 수 있다.

[0016] 발명의 개요

[0017] 한 양태로, 본 발명은 윤활성 점도의 오일, 오일 용해성 폴리브텐 화합물 및 하기 화학식 1로 표시되는 무회분 내마모제를 포함하는 윤활 조성물을 제공한다:

화학식 1



[0018]

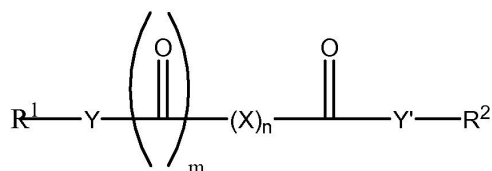
[0019] 이 식에서,

[0020] Y 및 Y'는 독립적으로 -O-, >NH, >NR³ 또는 Y와 Y' 기를 함께 취하고 2개의 >C=O 기 사이에 R¹-N< 기를 형성시켜 만들어진 이미드 기이고;

[0021] X는 독립적으로 -Z-O-Z'-, >CH₂, >CHR⁴, >CR⁴R⁵, >C(OH)(CO₂R²), >C(CO₂R²)₂, >CCH₂CO₂R² 또는 >CHOR⁶ 이며;

[0022] Z 및 Z'는 독립적으로 >CH₂, >CHR⁴, >CR⁴R⁵, >C(OH)(CO₂R²) 또는 >CHOR⁶ 이고;

- [0023] n 은 0 내지 10 또는 1 내지 8, 또는 1 내지 6, 또는 2 내지 6, 또는 2 내지 4이고, 단 $n=1$ 일 때, X 는 $>CH_2$ 가 아니며, $n=2$ 일 때, 두 X' 는 동시에 $>CH_2$ 가 아니고;
- [0024] m 은 0 또는 1이고;
- [0025] R^1 은 독립적으로 수소 또는 일반적으로 탄소원자 1 내지 150개, 4 내지 30개, 6 내지 20개, 10 내지 20개, 11개 내지 18개 또는 8 내지 10개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고, 단 R^1 이 수소일 때 m 은 0, n 은 1 이상이며;
- [0026] R^2 는 일반적으로 탄소원자 1 내지 150개, 4 내지 30개, 6 내지 20개, 10 내지 20개, 11 내지 18개 또는 8 내지 10개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고;
- [0027] R^3 , R^4 및 R^5 는 독립적으로 하이드로카르빌 기 또는 하이드록시 함유 하이드로카르빌 기 또는 카르복시 함유 하이드로카르빌 기이고;
- [0028] R^6 은 수소 또는 일반적으로 탄소원자 1 내지 150개 또는 4 내지 30개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다.
- [0029] 한 양태에서, 윤활 조성물은 (i) 0.8wt% 이하의 황 함량, (ii) 0.2wt% 이하의 인 함량 또는 (iii) 2wt% 이하의 황산화 회분 함량 중 적어도 하나를 특징으로 한다.
- [0030] 한 양태에서, 본 발명의 윤활 조성물은 (i) 0.5wt% 이하의 황 함량, (ii) 0.1wt% 이하의 인 함량 및 (iii) 1.5wt% 이하의 황산화 회분 함량을 특징으로 한다.
- [0031] 한 양태에서, 본 발명은 여기에 개시된 윤활 조성물을 내연기관에 공급하는 단계를 포함하는, 내연기관의 윤활 처리 방법을 제공한다.
- [0032] 한 양태에서, 본 발명은 (i) 인 배출물의 감소 또는 방지, (ii) 황 배출물의 감소 또는 방지, (ii) 윤활유의 ZDDP 완전 교체 또는 부분 교체, (iii) 연비개선, (iv) 연비유지/효율 중 적어도 하나를 제공하는데 사용되는, 본 명세서에 개시된 윤활 조성물의 용도를 제공한다.
- [0033] 한 양태에서, 본 발명은 윤활제에 산화방지제로 사용되는 하기 화학식 1로 표시될 수 있는 화합물의 용도를 제공한다:
- [0034] [화학식 1]



- [0035]
- [0036] 이 식에서,
- [0037] Y 및 Y' 는 독립적으로 $-O-$, $>NH$, $>NR^3$ 또는 Y 와 Y' 기를 함께 취하고 2개의 $>C=O$ 기 사이에 $R^1-N<$ 기를 형성시켜 만들어진 이미드 기이고;
- [0038] X 는 독립적으로 $-Z-O-Z'-$, $>CH_2$, $>CHR^4$, $>CR^4R^5$, $>C(OH)(CO_2R^2)$, $>C(CO_2R^2)_2$ 또는 $>CHOR^6$ 이며;
- [0039] Z 및 Z' 는 독립적으로 $>CH_2$, $>CHR^4$, $>CR^4R^5$, $>C(OH)(CO_2R^2)$ 또는 $>CHOR^6$ 이고;
- [0040] n 은 0 내지 10 또는 1 내지 8, 또는 1 내지 6, 또는 2 내지 6, 또는 2 내지 4이고, 단 $n=1$ 일 때, X 는 $>CH_2$ 가 아니며, $n=2$ 일 때, 두 X' 는 동시에 $>CH_2$ 가 아니고;
- [0041] m 은 0 또는 1이고;
- [0042] R^1 은 독립적으로 수소 또는 일반적으로 탄소원자 1 내지 150개, 4 내지 30개, 6 내지 20개, 10 내지 20개, 11

개 내지 18개 또는 8 내지 10개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고, 단 R^1 이 수소일 때 m은 0, n은 1 이상이며;

[0043] R^2 는 일반적으로 탄소원자 1 내지 150개, 4 내지 30개, 6 내지 20개, 10 내지 20개, 11 내지 18개 또는 8 내지 10개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고;

[0044] R^3 , R^4 및 R^5 는 독립적으로 하이드로카르빌 기이고;

[0045] R^6 은 수소 또는 일반적으로 탄소원자 1 내지 150개 또는 4 내지 30개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다.

[0046] 한 양태에서, 본 발명은 화학식 1의 화합물이 에스테르(예컨대, 모노에스테르, 디에스테르 또는 트리에스테르)인, 윤활제에 산화방지제로 사용되는 화학식 1의 화합물의 용도를 제공한다.

[0047] 한 양태에서, 본 발명은 화학식 1의 화합물이 구연산염(citrate)이 아닌, 윤활제에 산화방지제로 사용되는 화학식 1의 화합물의 용도를 제공한다.

[0048] 한 양태에서, 본 발명은 윤활제에 산화방지제로 사용되는 타르타르산 유도체(통상적으로 타르트레이트 에스테르)의 용도를 제공한다.

[0049] 한 양태에서, 본 발명은 내연기관 윤활제에 산화방지제로 사용되는 화학식 1의 화합물(통상적으로 타르타르산 유도체)의 용도를 제공한다.

발명의 상세한 설명

[0050] 본 발명은 전술한 바와 같은 윤활 조성물 및 엔진의 윤활처리 방법을 제공한다.

[0051] 오일 용해성 폴리브덴 화합물

[0052] 오일 용해성 폴리브덴 화합물은 내마모제, 산화방지제, 마찰조정제의 기능적 성능 또는 이의 혼합 성능을 보유했을 수 있다. 통상적으로, 오일 용해성 폴리브덴 화합물은 폴리브덴 디티오카르바메이트, 폴리브덴 디알킬디티오포스페이트, 폴리브덴 화합물의 아민 염, 폴리브덴 잔테이트, 폴리브덴 설파이드, 폴리브덴 카르복실레이트, 폴리브덴 알콕사이드 또는 이의 혼합물을 포함한다. 폴리브덴 설파이드는 폴리브덴 디설파이드를 포함한다. 폴리브덴 디설파이드는 안정한 분산액 형태일 수 있다. 한 양태에서, 오일 용해성 폴리브덴 화합물은 폴리브덴 디티오카르바메이트, 폴리브덴 디알킬디티오포스페이트, 폴리브덴 화합물의 아민 염 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 한 양태에서, 오일 용해성 폴리브덴 화합물은 폴리브덴 디티오카르바메이트이다.

[0053] 산화방지제로 사용될 수 있는 폴리브덴 디티오카르바메이트의 적당한 예는 알.티.반데르빌트 코퍼레이션, 리미티드(R.T.Vanderbilt Co., Ltd.)에서 상표명 Molyvan 822™ 및 Molyvan™ A 및 아사히 덴카 고교 가부시기가사에서 상표명 Adeka Sakura-Lube™ S-100, S-165, S-515 및 S-600으로 판매하는 시판품 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0054] 오일 용해성 폴리브덴 화합물은 0.5 ppm 내지 2000 ppm, 1 ppm 내지 700 ppm, 1 ppm 내지 550 ppm, 5 ppm 내지 300 ppm 또는 20 ppm 내지 250 ppm의 폴리브덴을 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다.

[0055] 무회분 내마모제

[0056] 한 양태에서, 화학식 1의 화합물은 무회분 내마모제이고, 산화방지제로도 작용할 수 있다.

[0057] 한 양태에서, 화학식 1의 화합물은 이미드 기를 함유한다. 이미드 기는 일반적으로 Y와 Y' 기를 함께 취하고 2개의 >C=O 기 사이에 $R^1-N<$ 기를 형성시킴으로써 제조된다.

[0058] 한 양태에서, 화학식 1의 화합물은 m, n, X 및 R^1 , R^2 및 R^6 이 다음과 같이 정의되는 것이다: m은 0 또는 1, n은 1 내지 2, X는 >CHOR⁶, R^1 , R^2 및 R^6 은 독립적으로 탄소원자 4 내지 30개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다.

[0059] 한 양태에서, Y 및 Y'는 둘 다 -O- 이다.

[0060] 한 양태에서, 화학식 1의 화합물은 m, n, X, Y, Y' 및 R^1 , R^2 및 R^6 이 다음과 같이 정의되는 것이다: m은 0 또는 1, n은 1 내지 2, X는 >CHOR⁶, Y 및 Y'는 둘 다 -O-, 및 R^1 , R^2 및 R^6 은 독립적으로 수소 또는 탄소원자 4 내지

30개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다.

- [0061] 한 양태에서, 무회분 내마모제는 이미드, 디에스테르, 디-아미드, 디-이미드, 에스테르-아미드, 에스테르-이미드 또는 이미드-아미드를 포함한다. 한 양태에서, 내마모제는 이미드, 디-에스테르, 디-아미드 또는 에스테르-아미드를 포함한다.
- [0062] 화학식 1의 디에스테르, 디-아미드, 에스테르-아미드, 에스테르-이미드 화합물은 디카르복시산(예, 타르타르산)을 아민 또는 알콜과, 경우에 따라 공지된 에스테르화 촉매의 존재 하에 반응시켜 제조할 수 있다. 에스테르-이미드 화합물의 경우, 카르복시산 기(예, 구연산)는 3개 이상이어야 한다. 디-이미드인 경우, 카르복시산 기는 4개 이상이어야 한다. 아민 또는 알콜은 일반적으로 화학식 1의 정의에 기술된 바와 같은 R^1 및/또는 R^2 의 조건을 충족시키기에 충분한 탄소원자를 보유한다.
- [0063] 한 양태에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 선형 또는 분지형 하이드로카르빌 기이다. 한 양태에서, 하이드로카르빌 기는 분지형이다. 한 양태에서, 하이드로카르빌 기는 선형이다. R^1 및 R^2 는 아민 또는 알콜에 의해 화학식 1 내로 혼입될 수 있다. 알콜은 1가 알콜 및 다가 알콜을 모두 포함한다. 알콜의 탄소원자는 선형 사슬, 분지형 사슬 또는 이의 혼합형일 수 있다.
- [0064] 적당한 분지형 알콜의 예로는 2-에틸헥산올, 이소트리데칸올, 게르베(Guerbet) 알콜 또는 이의 혼합물이 포함된다.
- [0065] 1가 알콜의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올, 헥사데칸올, 헵타데칸올, 옥타데칸올, 노나데칸올, 에이코산올 또는 이의 혼합물이 포함된다. 한 양태에서 1가 알콜은 5 내지 20개의 탄소원자를 함유한다.
- [0066] 알콜은 1가 알콜 또는 다가 알콜을 포함한다. 적당한 다가 알콜의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-부틸렌 글리콜, 2,3-부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄 디올, 1,6-헥산 디올, 글리세롤, 소르비톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 전분, 글루코스, 슈크로스, 메틸글루코사이드 또는 이의 혼합물이 포함된다. 한 양태에서, 다가 알콜은 1가 알콜과 함께 혼합물로 사용된다. 일반적으로, 이렇나 혼합물에서 1가 알콜은 혼합물의 적어도 60몰%, 또는 적어도 90몰%를 차지한다.
- [0067] 한 양태에서, 무회분 내마모제는 타르타르산에서 유래된다. 본 발명의 타르트레이트를 제조하는데 사용되는 타르타르산은 시중에서 입수할 수 있고, 이것은 종종 공급원(자연) 또는 합성 방법(말레산 유래)에 따라 d-타르타르산, l-타르타르산 또는 메소타르타르산과 같이 하나 이상의 이성질체 형태로 존재할 가능성이 있다. 예를 들어, d-타르타르산과 l-타르타르산의 라세미 혼합물은 과산화수소와 말레산의 접촉 산화(팅스텐산 촉매의 존재 하에)로부터 수득된다. 이러한 유도체들은 또한 당업자에게 자명한 디산(diacid)에 대한 기능성 등가물, 예컨대 에스테르, 산 클로라이드 또는 무수물 등으로부터 제조될 수도 있다.
- [0068] 화학식 1의 화합물이 타르타르산으로부터 유도될 때, 수득되는 타르트레이트는 타르트레이트의 제조에 사용되는 특정 알콜에 따라 고체, 반고체 또는 오일일 수 있다. 윤활 조성물에 첨가제로 사용되는 타르트레이트는 그러한 유성 조성물에 용해성 및/또는 안정한 분산성인 것이 유리하다. 예를 들어, 오일에 사용하기 위해 고안된 조성물은 이것이 사용되는 오일에 오일 용해성 및/또는 안정한 분산성인 것이 일반적이다. 본 명세서 및 후속 청구의 범위에 사용되는 "오일 용해성"이란 용어는 반드시 당해의 전체 조성물이 전체 오일에 전체 비율로 혼화성 또는 용해성이라는 것을 의미하는 것은 아니다. 오히려, 용액이 하나 이상의 필요한 성질을 나타낼 수 있을 정도로 조성물이 작용하도록 의도된 오일(무기 오일, 합성 오일 등) 용해성인 것을 의미하는 것으로 생각되어야 한다. 이와 유사하게, 상기 "용액"은 반드시 엄격한 물리적 또는 화학적 의미에서의 진정한 용액일 필요는 없다. 대신, 본 발명의 목적을 위해 본 발명의 상황에서 실질적인 목적을 위해 용액과 교환할 수 있을 정도로 진정한 용액과 충분히 유사한 성질을 나타내는 마이크로에멀전 또는 콜로이드성 분산액이어도 좋다.
- [0069] 한 양태에 따르면, 무회분 내마모제는 하이드록시카르복시산에서 유래된 화합물을 포함한다. 한 양태에서, 무회분 내마모제는 하이드록시-폴리카르복시산 디-에스테르, 하이드록시-폴리카르복시산 디-아미드, 하이드록시-폴리카르복시산 디-이미드, 하이드록시-폴리카르복시산 에스테르-아미드, 하이드록시-폴리카르복시산 에스테르-이미드 및 하이드록시-폴리카르복시산 이미드-아미드 중 적어도 하나에서 유래된다. 한 양태에서, 무회분 내마모제는 하이드록시-폴리카르복시산 디-에스테르, 하이드록시-폴리카르복시산 디-아미드 및 하이드록시-폴리카르복시산 에스테르-아미드로 이루어진 그룹 중 적어도 하나에서 유래된다.
- [0070] 적당한 하이드록시카르복시산의 예로는 구연산, 타르타르산, 락트산, 글리콜산, 하이드록시-프로피온산, 하이드

록시글루타르산 또는 이의 혼합물이 포함된다. 한 양태에서, 무회분 내마모제는 타르타르산, 구연산, 하이드록시-석신산, 디하이드록시 모노산, 모노-하이드록시 디산 또는 이의 혼합물에서 유래된다. 한 양태에서, 무회분 내마모제는 타르타르산 또는 구연산에서 유래된 화합물을 포함한다. 한 양태에서, 무회분 내마모제는 타르타르산에서 유래된 화합물을 포함한다. 한 양태에서, 화학식 1의 화합물은 구연산염이 아니다.

- [0071] 미국 특허출원 2005/198894는 적당한 하이드록시카르복시산 화합물 및 이의 제조방법을 개시한다.
- [0072] 캐나다 특허 1183125; 미국 특허 공개번호 2006/0183647 및 US-2006-0079413; 미국 특허 출원번호 60/867402; 및 영국 특허 2 105 743 A는 모두 적당한 타르타르산 유도체의 예를 개시한다.
- [0073] 한 양태에서, 디-에스테르, 디-아미드, 디-이미드, 에스테르-아미드, 에스테르-이미드, 이미드-아미드 화합물은 화학식 1의 화합물에서 유래된다. 한 양태에서, 디-에스테르, 디-아미드, 에스테르-아미드 화합물은 화학식 1의 화합물에서 유래된다.
- [0074] 적당한 타르트리미드의 제조방법에 관한 상세한 설명(1차 아민과 타르타르산의 반응에 의해)은 미국 특허 4,237,022에 개시되어 있다.
- [0075] 한 양태에서, 무회분 내마모제는 타르타르산의 이미드, 디-에스테르, 디-아미드, 에스테르-아미드 유도체를 포함한다.
- [0076] 적당한 구연산 유도체의 예로는 트리알킬 구연산염 또는 봉산염화된 트리알킬 구연산염이 포함된다. 적당한 예로는 트리에틸 구연산염, 에틸 디헥실 구연산염 함유 트리헥실 구연산염, 봉산염화된 트리에틸 구연산염, 트리부틸 구연산염, 1,2-프로판디올로 에스테르교환된 트리에틸 구연산염, 트리에틸 0-아세틸 구연산염, 트리에틸 구연산염 옥타데실 석신산염 또는 이의 혼합물이 포함된다. 적당한 구연산염의 더욱 상세한 설명은 WO 2005/087904 및 미국 특허 5,338,470에 개시되어 있다. 다른 적당한 구연산염은 2-에틸헥실 구연산염, 도데실 구연산염 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0077] 본 발명의 무회분 내마모제, 일반적으로 타르트레이트는 또한 녹 및 부식 방지제, 마찰조정제, 내마모제 및 탈유화제(demulsifier)로 작용할 수 있다.
- [0078] 한 양태에서, 무회분 내마모제는 봉산염화된 것이 아니다.
- [0079] 본 발명의 무회분 내마모제는 윤활 조성물의 0.01 wt% 내지 20 wt% 또는 0.05 내지 10wt% 또는 0.1 내지 5 wt%로 존재할 수 있다.
- [0080] 윤활성 점도의 오일
- [0081] 윤활 조성물은 윤활성 점도의 오일을 포함한다. 이러한 오일로는 천연 및 합성 오일, 수소화분해, 수소화 및 수소화피닝 유래의 오일, 미정제, 정제 및 재정제 오일 및 이의 혼합물이 포함된다.
- [0082] 미정제 오일은 일반적으로 추가 정제 처리 없이(또는 거의 없이) 천연 또는 합성 공급원에서 직접 수득된 것이다.
- [0083] 정제 오일은 하나 이상의 성질을 개선시키기 위해 하나 이상의 정제 단계로 추가 처리된 것을 제외하고는 미정제 오일과 유사하다. 정제 기술은 당업계에 공지되어 있고 용매 추출, 2차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 삼투(percolation) 등을 포함한다.
- [0084] 재정제 오일은 또한 재생 오일 또는 재가공 오일로 알려져 있는 것으로, 정제 오일을 수득하는데 사용된 방법과 유사한 방법으로 수득하고 추가로 소비된 첨가제 및 오일 붕괴 산물의 제거를 위한 기술로 가공처리된다.
- [0085] 본 발명의 윤활제를 제조하는데 유용한 천연 오일은 동물 오일, 식물성 오일(예, 피마자유), 무기 윤활유, 예컨대 액체 석유 오일 및 파라핀계, 나프텐계 또는 혼합 파라핀-나프텐계의 용매 처리된 또는 산 처리된 무기 윤활유, 및 석탄 또는 셰일 유래의 오일 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0086] 합성 윤활유는 유용하며, 다음과 같은 탄화수소 오일을 포함한다: 중합, 소중합 또는 상호중합된 올레핀(예, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌이소부틸렌 공중합체); 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 1-데센의 트라이머 또는 올리고머, 예 폴리(1-데센)(이러한 물질들은 종종 폴리 α -올레핀이라 불린다) 및 이의 혼합물; 알킬-벤젠(예, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디-(2-에틸헥실)-벤젠); 폴리페닐(예, 비페닐, 테르페닐, 알킬화된 폴리페닐); 디페닐 알칸, 알킬화된 디페닐 알칸, 알킬화된 디페닐 에테르 및 알킬화된 디페닐 설파이드 및 이의 유도체, 유사체 및 동족체, 또는 이의 혼합물.

- [0087] 다른 합성 윤활유로는 폴리올 에스테르(예, Prolube®3970), 디에스테르, 인-함유 산의 액체 에스테르(예, 트리크레실 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트 및 데칸 포스폰산의 디에틸 에스테르) 또는 중합체성 테트라하이드로푸란이 포함된다. 합성 오일은 피셔-트롭쉬 반응으로 생산할 수 있고, 일반적으로 수소화이성체화된 피셔-트롭쉬 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 한 양태에서, 오일은 피셔-트롭쉬 기액 합성 절차로 제조된 오일 및 기타 기액 오일일 수 있다.
- [0088] 윤활성 점도의 오일은 또한 미국석유회(API) 기유 호환성 지침에 명시된 바와 같이 정의될 수도 있다. 5가지 기유 그룹은 다음과 같다: 그룹 I(황 함량 > 0.03 wt%, 및/또는 <90wt% 포화물, 점도 지수 80-120); 그룹 II(황 함량 ≤0.03wt% 및 ≥90wt% 포화물, 점도 지수 80-120); 그룹 III(황 함량 ≤0.03wt%, 및 포화물 ≥90wt%, 점도 지수 ≥120); 그룹 IV(모든 폴리알파올레핀(PAO)); 및 그룹 V(그룹 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않는 기타 전체). 윤활성 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 그룹 V의 오일 또는 이의 혼합물을 포함한다. 종종 윤활성 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV 오일 또는 이의 혼합물이다. 대안적으로, 윤활성 점도의 오일은 종종 API 그룹 II, 그룹 III 또는 그룹 IV 오일 또는 이의 혼합물이다.
- [0089] 존재하는 윤활성 점도 오일의 함량은 일반적으로 100wt%에서 무회분 내마모제, 오일 용해성 몰리브덴 화합물 및 기타 성능 첨가제의 총합량을 뺀 후 남은 잔여량이다.
- [0090] 윤활 조성물은 농축물 및/또는 완전 포물리화된 윤활제 형태일 수 있다. 본 발명의 윤활 조성물((i) 무회분 내마모제 및 (ii) 오일 용해성 몰리브덴 화합물을 포함하는)이 농축물 형태(전체적으로 또는 부분적으로 최종 윤활제를 만들기 위해 추가 오일이 배합될 수 있는 형태)이면, 본 발명의 성분 대 윤활성 점도의 오일의 비 및/또는 본 발명의 성분 대 희석제 오일의 비는 1:99 내지 99:1 (중량 기준) 범위, 또는 80:20 내지 10:90 (중량 기준) 범위를 포함한다.
- [0091] 기타 성능 첨가제
- [0092] 당해 조성물은 경우에 따라 기타 성능 첨가제를 포함한다. 기타 성능 첨가제는 금속 실활제, 점도 조정제, 청정제, 마찰 조정제(오일 용해성 몰리브덴 화합물 또는 화학식 1의 화합물 외에), 내마모제(본 발명의 무회분 내마모제 외에), 부식 방지제, 분산제, 분산제 점도 조정제, 극압제, 산화방지제(본 발명의 오일 용해성 몰리브덴 화합물 외에), 포말 억제제, 탈유화제, 유동점 강하제 및 시일 팽윤제, 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다. 일반적으로 완전 포물리화된 윤활유는 이러한 성능 첨가제 중 하나 이상을 포함할 것이다.
- [0093] 한 양태에서, 윤활 조성물은 무회분 내마모제를 포함하고, 추가로 점도 조정제, 산화방지제, 과염기화된 청정제, 석신이미드 분산제 또는 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0094] 한 양태에서, 무회분 내마모제를 함유하는 윤활 조성물은 추가로 인 함유 내마모제를 포함한다.
- [0095] 청정제
- [0096] 윤활 조성물은 경우에 따라 추가로 다른 공지된 중성 또는 과염기화된 청정제를 포함한다. 적당한 청정제 기질로는 페네이트, 황 함유 페네이트, 설폰에이트, 살릭사레이트, 살리실레이트, 카르복시산, 인산, 모노 및/또는 디-티오인산, 알킬 페놀, 황 커플링된 알킬 페놀 화합물 또는 살리제닌이 포함된다. 다양한 과염기화된 청정제 및 이의 제조방법은 수많은 특허공개문헌, 예컨대 W02004/096957 및 여기에 인용된 참고문헌에 더욱 상세하게 설명되어 있다. 청정제 기질은 일반적으로 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨 또는 이의 혼합물과 같은 금속에 의해 염이 된다. 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 과염기화된 청정제를 포함한다. 일반적으로 과염기화된 청정제는 페네이트, 황 함유 페네이트, 설폰에이트, 살릭사레이트, 살리실레이트 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0097] 청정제는 0wt% 내지 10wt%, 또는 0.1wt% 내지 8wt% 또는 1wt% 내지 4wt% 또는 4 초과 내지 8wt%로 존재할 수 있다.
- [0098] 분산제
- [0099] 분산제는 종종 무회분형 분산제로 알려져 있는데, 그 이유는 윤활유 조성물에 혼합되기 전에 회분 형성 금속을 함유하지 않고 윤활제 및 중합체성 분산제에 첨가되었을 때 일반적으로 임의의 회분 형성 금속에 기여하지 않기 때문이다. 무회분형 분산제는 비교적 고분자량의 탄화수소 사슬에 부착된 극성기를 특징으로 한다. 전형적인 무회분 분산제는 N-치환된 장쇄 알켄일 석신이미드를 포함한다. N-치환된 장쇄 알켄일 석신이미드의 예로는 폴리이소부틸렌 치환체의 수평균분자량이 350 내지 5000, 또는 500 내지 3000 범위인 폴리이소부틸렌 석신이미드를 포함한다. 석신이미드 분산제 및 이의 제법은 미국 특허 3,172,892 또는 미국 특허 4,234,435 또는 EP 0355895

등에 개시되어 있다. 석신이미드 분산제는 일반적으로 폴리아민으로부터 형성된 이미드, 전형적으로 폴리(에틸렌아민)이다.

[0100] 한 양태에서, 본 발명은 추가로 수평균분자량이 350 내지 5000, 또는 500 내지 3000 범위인 폴리이소부틸렌에서 유래된, 적어도 하나의 폴리이소부틸렌 석신이미드 분산제를 포함한다. 폴리이소부틸렌 석신이미드는 단독으로 사용되거나 다른 분산제와 함께 사용될 수 있다.

[0101] 한 양태에서, 본 발명은 추가로 아연과 폴리이소부틸렌 석신이미드 착물을 형성하기 위해 폴리이소부틸렌 석신산 무수물, 아민 및 산화아연에서 유도되는 적어도 하나의 분산제를 포함한다. 폴리이소부틸렌 석신이미드 아연 착물은 단독으로 사용되거나 혼합물로 사용될 수 있다.

[0102] 무회분 분산제의 다른 클래스는 마니히(Mannich) 염기이다. 마니히 분산제는 알데하이드(특히 포름알데하이드) 및 아민(특히 폴리알킬렌 폴리아민)과 알킬 페놀의 반응 산물이다. 알킬 기는 일반적으로 적어도 30개의 탄소원자를 함유한다.

[0103] 분산제는 또한 다양한 임의의 제제와의 반응을 통해 통상의 방법에 따라 후처리될 수 있다. 이 중에는 붕소, 우레아, 티오우레아, 디머캡토티아디아졸, 이황화탄소, 알데하이드, 케톤, 카르복시산, 탄화수소-치환된 석신산 무수물, 말레산 무수물, 니트릴, 에폭사이드 및 인 화합물이 있다.

[0104] 분산제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 20wt%, 또는 0.1wt% 내지 15wt%, 또는 0.1wt% 내지 10wt%, 또는 1wt% 내지 6wt%, 또는 7wt% 내지 12wt%로 존재할 수 있다.

[0105] 산화방지제

[0106] 산화방지제 화합물은 공지되어 있고, 그 예로는 황화된 올레핀(일반적으로 황화된 4-카르보부톡시 사이클로헥센 또는 이의 트리페닐포스파이트 등가물 또는 올레핀 설파이드), 알킬화된 디페닐아민(예, 노닐 디페닐아민, 전형적으로 디-노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디-옥틸 디페닐아민), 힌더드 페놀, 또는 이의 혼합물이 포함된다. 산화방지제 화합물은 단독으로 사용되거나 혼합물로 사용될 수 있다. 산화방지제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 20wt%, 0.1wt% 내지 10wt% 또는 1wt% 내지 5wt%의 범위로 존재할 수 있다.

[0107] 힌더드 페놀 산화방지제는 종종 입체 방해기로 2차 부틸 및/또는 3차 부틸 기를 함유한다. 페놀 기는 종종 하이드로카르빌 기 및/또는 2차 방향족 기에 결합한 가교기로 추가 치환된다. 적당한 힌더드 페놀 산화방지제의 예로는 2,6-디-tert-부틸페놀, 4-메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-에틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-프로필-2,6-디-tert-부틸페놀 또는 4-부틸-2,6-디-tert-부틸페놀 또는 4-도데실-2,6-디-tert-부틸페놀이 포함된다. 한 양태에서, 힌더드 페놀 산화방지제는 에스테르이며, 예컨대 시바 제품인 Irganox™ L-135 또는 2,6-디-tert-부틸페놀과 알킬 아크릴레이트(여기서, 알킬 기는 1 내지 18, 2 내지 12, 2 내지 8, 2 내지 6 또는 4개의 탄소원자를 함유할 수 있다) 유래의 첨가생성물을 포함할 수 있다. 적당한 에스테르-함유 힌더드 페놀 산화방지제 화학의 더욱 상세한 설명은 미국 특허 6,559,105에 제시되어 있다.

[0108] 한 양태에서, 윤활제는 화학식 1의 화합물이 이용될 때 페놀계 산화방지제를 함유하지 않는다(또는 감소된 양을 함유한다). 이러한 양태는 화학식 1의 화합물이 페놀계 산화방지제의 부분 또는 전체 대용물로 사용될 수 있기 때문에 유용할 수 있다. 3차 부틸 페놀의 제조 동안 미량의 불순물 트리스-tert-부틸 페놀이 형성되어 최종 산물에 유지되는 것으로 생각된다. 트리스-tert-부틸 페놀은 생체내 축적되는 것으로 알려져 있고 침전물에 고농도로 증강한다. 따라서, 산화방지제로서 화학식 1 화합의 이용은 생체내 축적물을 감소시킬 수 있다.

[0109] 점도 조정제

[0110] 점도 조정제는 스티렌-부타디엔의 수소화된 공중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리이소부텐, 수소화된 스티렌-이소프렌 중합체, 수소화된 이소프렌 중합체, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알킬 스티렌, 수소화된 알켄일 아릴 공액 디엔 공중합체, 폴리올레핀, 말레산 무수물-스티렌 공중합체의 에스테르 또는 (알파-올레핀 말레산 무수물) 공중합체의 에스테르 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0111] 분산 점도 조정제(종종 DVM이라 불림)는 작용기화된 폴리올레핀, 예컨대 아실화제(예, 말레산 무수물)와 아민의 반응 산물에 의해 작용기화된 에틸렌-프로필렌 공중합체; 아민으로 작용기화된 폴리메타크릴레이트, 또는 아민과 반응된 에스테르화된 말레산 무수물-스티렌 공중합체를 포함한다.

[0112] 점도 조정제 및/또는 분산 점도 조정제의 총 함량은 윤활 조성물의 0wt% 내지 20wt%, 0.1wt% 내지 15wt% 또는 0.1wt% 내지 10wt%일 수 있다.

- [0113] 내마모제
- [0114] 윤활 조성물은 경우에 따라 본 발명의 무회분 내마모제 외에 다른 적어도 하나의 다른 내마모제를 포함한다. 적당한 내마모제의 예로는 포스페이트 에스테르, 황화된 올레핀, 황 함유 내마모 첨가제, 예컨대 금속 디하이드로 카르빌디티오포스페이트(예, 징크 디알킬디티오포스페이트), 티오프로판메이트 함유 화합물, 예컨대 티오프로판메이트 에스테르, 알킬렌-커플링된 티오프로판메이트, 및 비스(S-알킬디티오프로판메이트) 디설파이드가 포함된다.
- [0115] 디티오프로판메이트 함유 화합물은 디티오프로판메이트 산 또는 염을 불포화 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다. 또한, 디티오프로판메이트 함유 화합물은 아민, 이황화탄소 및 불포화 화합물을 동시에 반응시켜 제조할 수 있다. 일반적으로, 반응은 25 내지 125℃의 온도에서 실시한다. 미국 특허 4,758,362 및 4,997,969는 디티오프로판메이트 화합물 및 이의 제조방법을 기술한다.
- [0116] 황화된 올레핀을 형성하기 위해 황화될 수 있는 적당한 올레핀의 예로는 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 펜텐, 헥산, 헵텐, 옥탄, 노넨, 데센, 운데센, 도데센, 운데실, 트리데센, 테트라데센, 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 옥타데세넨, 노나데센, 에이코센 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에서, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 옥타데세넨, 노나데센, 에이코센 또는 이의 혼합물 ac1 이들의 이량체, 삼량체 및 사량체가 특히 유용한 올레핀이다.
- [0117] 황화된 올레핀의 다른 클래스에는 지방산 및 이의 에스테르가 포함된다. 지방산은 종종 식물성 오일 또는 동물 오일에서 수득되고 일반적으로 4 내지 22개의 탄소원자를 함유한다. 적당한 지방산 및 이의 에스테르의 예로는 트리글리세라이드, 올레산, 리놀레산, 팔미트올레산 또는 이의 혼합물이 포함된다. 종종, 지방산은 라드유, 우지, 땅콩유, 대두유, 면실유, 해바라기씨유 또는 이의 혼합물에서 수득된다. 한 양태에서, 지방산 및/또는 에스테르는 올레핀, 예컨대 α-올레핀과 혼합된다.
- [0118] 대안적 양태에서, 무회분 내마모제(마찰 조정제라 기술되기도 한다)는 폴리올과 지방족 카르복시산, 종종 12 내지 24개의 탄소원자를 함유하는 산의 모노에스테르일 수 있다. 종종 폴리올과 지방족 카르복시산의 모노에스테르는, 혼합물의 5 내지 95중량%, 다른 양태에 따르면 10 내지 90중량% 또는 20 내지 85중량% 또는 20 내지 80중량%로 무회분 내마모제에 존재할 수 있는 해바라기씨유 등과 혼합물 형태이다. 에스테르를 형성하는 지방족 카르복시산(특히 모노카르복시산)은 일반적으로 12 내지 24개 또는 14 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 산이다. 카르복시산의 예로는 도데칸산, 스테아르산, 라우르산, 베헨산 및 올레산을 포함한다.
- [0119] 폴리올은 디올, 트리올 및 다수의 알콜성 OH 기를 보유하는 알콜을 포함한다. 다가 알콜은 에틸렌 글리콜, 예컨대 디-, 트리- 및 테트라-에틸렌 글리콜; 프로필렌 글리콜, 예컨대 디-, 트리- 및 테트라-프로필렌 글리콜; 글리세롤; 부탄디올; 헥산디올; 소르비톨; 아라비톨; 만니톨; 슈크로스; 프럭토스; 글루코스; 사이클로헥산 디올; 에리트리톨; 및 펜타에리트리톨, 예컨대 디- 및 트리-펜타에리트리톨을 포함한다. 종종, 폴리올은 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 글리세롤, 소르비톨, 펜타에리트리톨 또는 디펜타에리트리톨이다. 글리세롤 모노올레이트로 알려진 시판물은 화학종 "글리세롤 모노올레이트" 약 60±5중량%, 글리세롤 디올레이트 35±5중량% 및 트리올레이트 및 올레산 약 5중량% 미만을 포함하는 것으로 생각된다. 이하에 기술되는 모노에스테르의 함량은 시판 등급 물질의 함량이다.
- [0120] 내마모제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 15wt% 또는 0wt% 내지 10wt%, 0.05wt% 내지 5wt% 또는 0.1wt% 내지 3wt%를 포함하는 범위로 존재할 수 있다.
- [0121] 한 양태에서, 윤활 조성물은 징크 디하이드로카르빌 디티오포스페이트를 포함하지 않는다. 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 징크 디하이드로카르빌 디티오포스페이트를 포함한다.
- [0122] 극압제
- [0123] 오일에 용해성인 극압(EP)제는 황- 및 클로로황-함유 EP제, 염소화된 탄화수소 EP제 및 인 EP제를 포함한다. 이러한 EP제의 예로는 염소화된 왁스; 유기 황화물 및 다황화물, 예컨대 디벤질디설파이드, 비스-(클로로벤질) 디설파이드, 디부틸 테트라설파이드, 올레산의 황화된 메틸 에스테르, 황화된 알킬페놀, 황화된 디펜텐, 황화된 테르펜 및 황화된 디엘스-엘더 첨가생성물; 포스포황화된 탄화수소, 예컨대 인 설파이드와 터프텐 또는 메틸 올레이트의 반응 산물; 인 에스테르, 예컨대 디하이드로카본 및 트리하이드로카본 포스파이트, 예컨대 디부틸 포스파이트, 디헵틸 포스파이트, 디사이클로헥실 포스파이트, 펜틸페닐 포스파이트; 디펜틸페닐 포스파이트, 트리데실 포스파이트, 디스테아릴 포스파이트 및 폴리프로필렌 치환된 페닐 포스파이트; 금속 티오프로판메이트, 예컨대 징크 디옥틸디티오프로판메이트 및 바륨 헵틸페놀 디산; 알킬 및디알킬인산의 아민 염, 예컨대 프로필렌

옥사이드와 디알킬디티오인산의 반응 산물의 아민 염; 및 이의 혼합물이 포함된다.

[0124] 마찰조정제

[0125] 한 양태에서, 추가로 마찰 조정제 또는 이의 혼합물을 포함한다. 일반적으로, 마찰조정제는 0wt% 내지 10wt%, 0.05wt% 내지 8wt% 또는 0.1wt% 내지 4wt%를 포함하는 범위로 존재할 수 있다.

[0126] 적당한 마찰조정제의 예로는 아민, 에스테르 또는 에폭사이드의 장쇄 지방산 유도체; 지방산 이미다졸린(즉, 장쇄 지방산 아미드, 장쇄 지방산 에스테르, 장쇄 지방산 에폭사이드 유도체, 및 장쇄 지방산 이미다졸린); 및 알칼인산의 아민 염이 포함된다.

[0127] 마찰조정제는 또한 황화된 지방산 화합물 및 올레핀, 트리글리세라이트(예, 해바라기씨유) 또는 폴리에틸렌의 모노에스테르 및 지방족 카르복시산(이러한 마찰조정제는 모두 산화방지제 또는 내마모제로 기술된 바 있다)과 같은 물질을 포함할 수 있다.

[0128] 한 양태에서, 마찰조정제는 장쇄 지방산 아미드, 장쇄 지방산 에스테르, 장쇄 지방산 에폭사이드 유도체 또는 장쇄 지방산 이미다졸린이다.

[0129] 한 양태에서, 마찰조정제는 장쇄 지방산 에스테르(앞에서 무회분 내마모제로 설명된 바 있다)이다. 다른 양태에서, 장쇄 지방산 에스테르는 모노에스테르이고 다른 양태에서 장쇄 지방산 에스테르는 (트리)글리세라이드이다.

[0130] 기타 첨가제

[0131] 부식 방지제와 같은 기타 성능 첨가제는 미국 특허출원 US05/038319(2004년10월 25일 출원, 발명자 맥아티 및 보이어)의 5 내지 8 단락에 기술된 것, 옥틸아민 옥타노에이트 및 도데세닐 석신산 또는 무수물 및 올레산과 같은 지방산과 폴리아민의 축합 산물을 포함한다. 한 양태에서, 부식 방지제는 Synalox® 부식 방지제를 포함한다. Synalox® 부식 방지제는 일반적으로 프로필렌 옥사이드의 단독중합체 또는 공중합체이다. Synalox® 부식 방지제는 더 다우 케미컬 컴퍼니에서 발행한 Form No. 118-01453-0702 AMS가 담긴 제품 브로셔에 더 상세하게 설명되어 있다. 이 제품 브로셔의 제목은 "SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications"이다.

[0132] 금속 실활제는 벤조트리아졸(전형적으로 톨릴트리아졸)의 유도체, 디머캅토디아디아졸 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤즈이미다졸, 또는 2-알킬디티오벤조디아디아졸을 포함하고; 포말 억제제는 에틸아크릴레이트 및 2-에틸헥실아크릴레이트 및 선택적으로 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하며; 탈유화제는 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 (에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 중합체를 포함하고; 유동점 강하제는 말레산 무수물-스티렌의 에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드를 포함한다.

[0133] 산업상 이용가능성

[0134] 윤활 조성물은 알루미늄-합금 표면을 포함하는 기계 장치에서 일반적으로 발견되는 다양한 표면에 이용될 수 있다. 기계 장치로는 내연기관, 기어박스, 자동트랜스미션, 유압기기 또는 터빈을 포함한다. 일반적으로 윤활 조성물은 엔진오일, 기어오일, 자동트랜스미션 오일, 유압액, 터빈오일, 금속가공 유체 또는 순환 오일일 수 있다. 한 양태에 따르면, 기계 장치는 내연기관이다.

[0135] 한 양태에서, 내연기관은 디젤 연료 엔진, 가솔린 연료 엔진, 천연가스 연료 엔진 또는 혼합 가솔린/알콜 연료 엔진일 수 있다. 한 양태에서, 내연기관은 디젤 연료 엔진일 수 있고, 다른 양태에서는 가솔린 연료 엔진일 수 있다.

[0136] 내연기관은 2행정 또는 4행정 엔진일 수 있다. 적당한 내연기관은 선박 디젤 엔진, 항공기 피스톤 엔진, 저부하 디젤 엔진 및 자동차 및 트럭 엔진을 포함한다.

[0137] 한 양태에서, 내연기관은 알루미늄-합금의 구성요소를 함유한다. 알루미늄-합금은 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 옥사이드 또는 다른 세라믹 물질을 포함한다. 다른 양태에서, 알루미늄-합금은 알루미늄-실리케이트 표면이다. 본 명세서에 사용된, "알루미늄 합금"이란 용어는 "알루미늄 복합재"와 동의어인 것으로, 그 세부 구조에 관계 없이, 미시적 또는 거의 미시적 수준에서 상호혼합되거나 반응하는 알루미늄과 다른 구성요소를 포함하는 구성요소 또는 표면을 나타내려는 것이다. 이것은 알루미늄 외에 금속을 보유하는 통상의 모든 합금 및 세라믹 유사 물질과 같은 비금속성 원소 또는 화합물을 보유하는 복합재 또는 합금 유사 구조물을 포함할 수 있다.

- [0138] 내연기관용 윤활제 조성물은 황, 인 또는 황산화된 회분(ASTM D874) 함량에 관계없이 모든 엔진 윤활제에 적합할 수 있다. 엔진 오일 윤활제의 황 함량은 1wt% 이하, 0.8wt% 이하, 0.5wt% 이하 또는 0.3wt% 이하일 수 있다. 한 양태에서, 황 함량은 0.001wt% 내지 0.5wt% 또는 0.01wt% 내지 0.3wt% 범위일 수 있다. 인 함량은 0.2wt% 이하, 0.1wt% 이하, 0.085wt% 이하, 0.06wt% 이하, 0.055wt% 이하 또는 0.05wt% 이하일 수 있다. 한 양태에서, 인 함량은 100 ppm 내지 1000 ppm 또는 325 ppm 내지 700 ppm일 수 있다. 황산화된 회분의 총함량은 2wt% 이하, 1.5wt% 이하, 1.1wt% 이하, 1wt% 이하, 0.8wt% 이하 또는 0.5wt% 이하일 수 있다. 한 양태에서, 황산화된 회분 함량은 0.05wt% 내지 0.9wt% 또는 0.1wt% 또는 0.2wt% 내지 0.45wt% 범위일 수 있다. 다른 양태에서, 황 함량은 0.4wt% 이하이고, 인 함량은 0.08wt% 이하이며, 황산화된 회분 함량은 1wt% 이하이다. 또 다른 양태에서, 황 함량은 0.3wt% 이하이고, 인 함량은 0.05wt% 이하이며, 황산화된 회분 함량은 0.8wt% 이하이다.
- [0139] 한 양태에서, 윤활 조성물은 (i) 황 함량이 0.5wt% 이하이고, (ii) 인 함량이 0.1wt% 이하이며, (iii) 황산화된 회분 함량이 1.5wt% 이하인 것을 특징으로 하는 엔진 오일이다.
- [0140] 한 양태에서, 윤활 조성물은 2행정 또는 4행정 선박 디젤 내연기관에 적합하다. 한 양태에서, 선박 디젤 내연기관은 2행정 엔진이다. 본 발명의 무회분 내마모제는 선박 디젤 윤활 조성물에 0.01 내지 20wt%, 0.05 내지 10wt% 또는 0.1 내지 5wt%로 첨가될 수 있다.
- [0141] 이하 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것이다. 이러한 실시예는 비배타적이며 본 발명의 범주를 제한하려는 것이 아니다.

실시예

- [0142] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 이하에 제시된 분산제, 청정제 및 점도 조정제 함량의 총합은 통상적인 회석제 오일의 함량을 포함한다. 통상적으로, 회석제 오일은 각 성분의 20wt% 내지 90wt%를 차지한다. 내마모제, 부식 방지제, 산화방지제의 경우, 제시된 함량은 활성물 기준이며, 즉 그 성분들이 보통 회석제 오일에 담기지 않기 때문에 회석제 오일은 제외한다.
- [0143] 실시예 1(EX1): 디-2-에틸헥실 타르트레이트 1wt%, 기타 내마모제 0.6wt%, 분산제 7.9wt%, 청정제 1.5wt%, 유효량의 몰리브덴 디티오카르바메이트를 함유하는 산화방지제 3.6wt%, 점도 조정제 6.1wt%, 부식 방지제 0.1wt% 및 마찰 조정제 0.1wt%를 함유하는 윤활 조성물을 제조한다. 이 윤활 조성물은 황산화된 회분 함량이 0.6wt%, 인 함량이 약 570ppm, 황 함량이 0.17wt%이다.
- [0144] 실시예 2(EX2): C₁₂₋₁₄-알킬 타르트레이트 1wt%, 분산제 4.1wt%, 청정제 1.4wt%, 몰리브덴 디티오카르바메이트 0.7wt%를 함유하는 산화방지제(아사히 덴카에서 제조한 Sakuralube™ 515라는 시판품) 2.5wt%, 내마모제 0.56wt%, 부식 방지제 0.1wt% 및 마찰 조정제 0.1wt%를 함유하는 윤활 조성물을 제조한다. 이 윤활 조성물의 인 함량은 약 560ppm이다.
- [0145] 비교예 1(CE1): 0.7wt% 몰리브덴 디티오카르바메이트 또는 1wt% C₁₂₋₁₄-알킬 타르트레이트를 함유하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와 유사하다.
- [0146] 비교예 2(CE2): 0.7wt% 몰리브덴 디티오카르바메이트를 함유하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와 유사하다.
- [0147] 비교예 3(CE3): 1wt% C₁₂₋₁₄-알킬 타르트레이트를 함유하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와 유사하다.
- [0148] 상기 실시예의 샘플 10g을 각각 1부피%의 쿠멘 하이드로퍼옥사이드로 처리한다. 이 샘플(2ml 분량)을 그 다음 PCS 인스트루먼트에서 입수용이한 등온 고속 왕복운동 적합성 시험(HFRR)으로 마모 성능을 평가한다. 평가를 위한 HFRR 조건은 500g 하중, 75분 기간, 1000 마이크로미터 스트로크, 20 헤르츠 주파수 및 105℃ 이다. 그 다음, 마모 홈(마이크로미터) 및 막 형성(막 두께 %)은 낮은 마모 홈 값과 높은 막 형성 값으로 측정되어 마모 성능의 개선을 나타낸다. 수득된 결과는 다음과 같다:

타르트레이트 실시예	마모 홈(μm)	막 두께(%)
EX2	169	95
CE1	358	1
CE2	188	88
CE3	189	57

- [0150] 종합적으로, 결과는 본 발명의 윤활 조성물이 (i) 인 배출물의 감소 또는 방지, (ii) 황 배출물의 감소 또는 방

지, (ii) 윤활유의 ZDDP 완전 교체 또는 부분 교체, (iii) 연비개선 및 (iv) 연비유지/효율 중 적어도 하나를 제공할 수 있음을 시사한다.

[0151] 실시예 3(EX3): Euro 4 및 Euro 5 배출 기준에 부합하고 C₈₋₁₀ 알킬 타르트레이트 1wt%를 함유하도록 윤활 조성물을 디자인한다. 이 윤활 조성물은 인 함량 900ppm 이하, 황 0.3wt% 이하 및 황산화된 회분 0.9wt% 이하를 보유한다.

[0152] 실시예 4(EX4): Euro 4 및 Euro 5 배출 기준에 부합하고 C₈₋₁₀ 알킬 타르트레이트 1wt%를 함유하도록 윤활 조성물을 디자인한다. 이 윤활 조성물은 인 함량 500ppm 이하, 황 0.2wt% 이하 및 황산화된 회분 0.5wt% 이하를 보유한다.

[0153] 비교예 4(CE4) 및 5(CE5): C₈₋₁₀ 알킬 타르트레이트가 포함되지 않는 것을 제외하고는 EX3 및 EX4와 각각 유사한 윤활 조성물이다.

[0154] 철-촉매화된 벌크 산화 시험은 EX3, EX4, CE4 및 CE5를 가지고 실시했다. 이 시험은 170℃, 10 리터/hr의 공기 유속 및 철 촉매 360ppm의 존재 하에 실시한다. 산화는 FT-IR로부터 CO 스트레치의 피크 면적 증가를 모니터링하여 측정한다. EX4 및 CE5에서 수득된 결과는 상대적 피크 면적이 EX4에서 383 단위만큼 증가한 것을 보여준다. 이에 반해, CE5에서는 상대적 피크 면적이 428 단위만큼 증가한다. 따라서, 본 발명의 화학식 1의 정의에 속하는 화합물의 이용은 윤활제(특히 내연기관)의 산화를 감소시킨다.

[0155] 전술한 물질들의 일부는 최종 포물레이션에서 상호작용하여 최종 포물레이션의 성분이 초기 첨가된 성분과 달라질 수 있다는 것은 알려져 있다. 이와 같이 형성된 산물, 예컨대 본 발명의 윤활제 조성물을 의도된 용도에 사용 시에 형성되는 산물은 쉽게 설명할 여지가 없다. 그럼에도 불구하고, 이러한 모든 변화와 반응 산물은 본 발명의 범위에 포함되며, 본 발명은 전술한 성분들을 혼합 시 제조되는 윤활제 조성물을 포함한다.

[0156] 앞에서 언급한 각 문헌들은 본 발명에 참고 인용된 것이다. 실시예 외에 또는 다른 분명한 표시가 있는 경우 외에, 본 명세서에서 물질의 함량, 반응 조건, 분자량, 탄소원자 수 등을 명시한 모든 수치적 양은 "약"이란 단어가 수식하고 있는 것으로 이해되어야 한다. 다른 표시가 없는 한, 본 명세서에 언급된 각 화합물 또는 조성물은 이성질체, 부산물, 용도제 및 시판 등급에 존재하는 것으로 일반적으로 이해되고 있는 기타 물질을 함유할 수 있는 시판급 물질로 해석되어야 한다. 하지만, 각 화학 성분의 양은 별다른 표시가 없는 한, 시판 물질에 통상적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석제 오일을 제외한 값이다. 본 명세서에 제시된 상위 및 하위의 함량, 범위 및 비율 한계값은 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 유사하게, 본 발명의 각 요소들의 범위 및 함량은 임의의 다른 요소의 범위 또는 함량과 함께 사용될 수 있다.

[0157] 본 명세서에 사용된, "하이드로카르빌 치환체" 또는 "하이드로카르빌 기"란 용어는 당업자에게 공지된 통상의 의미로 사용된다. 구체적으로, 탄소 원자가 나머지 분자에 직접 부착되어 있고 주로 탄화수소 특성을 나타내는 기를 의미한다. 하이드로카르빌 기의 예로는 다음과 같은 것이 있다:

[0158] (i) 탄화수소 치환체, 즉 지방족(예, 알킬 또는 알켄일), 지방족고리(예, 사이클로알킬, 사이클로알켄일) 치환체, 및 방향족-, 지방족- 및 지방족고리-치환된 방향족 치환체, 및 고리가 분자의 다른 부를 통해 완성되는(예컨대, 2개의 치환체가 함께 하나의 고리를 형성한다) 고리 치환체;

[0159] (ii) 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 주로 치환체의 탄화수소 본질을 변경시키지 않는 비탄화수소 기를 함유하는 치환체(예컨대, 할로(특히 클로로 및 플루오로), 하이드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소 및 설폭시);

[0160] (iii) 헤테로 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 주로 탄화수소 특성을 나타내지만, 탄소원자로 구성된 고리 또는 사슬에 탄소 외에 다른 것을 함유하는 치환체.

[0161] 헤테로원자는 황, 산소, 질소를 포함하고, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환체를 포함한다. 일반적으로, 하이드로카르빌 기에는 10개의 탄소원자마다 2개 이하, 바람직하게는 1개 이하의 비탄화수소 치환체가 존재할 것이고; 보통, 하이드로카르빌 기에는 비탄화수소 치환체가 존재하지 않는 것이 일반적이다.

[0162] 본 발명은 이의 바람직한 양태와 관련하여 설명했지만, 당업자라면 이의 다양한 변형을 본 명세서를 통해 분명하게 알 수 있을 것이다. 따라서, 여기에 개시된 본 발명은 후속되는 청구의 범위의 범주에 속하는 한 그러한 변형을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0163] 본 명세서에 기술된 내마모제는 제1 카르복시 기 및 제1 카르복시 기의 탄소로부터 2 또는 3개 원자의 사슬에

의해 분리된 적어도 하나의 추가 -OH, ONHR (여기서, R은 수소 또는 알킬, 예컨대 C1-6 알킬이다) 또는 =O 모이
어티를 함유하는 분자의 오일 용해성 유도체일 수 있다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제1항

【변경진】

X'

【변경후】

X