



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0108570  
(43) 공개일자 2013년10월04일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C10M 137/04</i> (2006.01) <i>C10M 137/08</i> (2006.01)<br/> <i>C10M 137/10</i> (2006.01) <i>C10M 159/12</i> (2006.01)<br/> (21) 출원번호 10-2013-7008037<br/> (22) 출원일자(국제) 2011년08월24일<br/> 심사청구일자 없음<br/> (85) 번역문제출일자 2013년03월29일<br/> (86) 국제출원번호 PCT/US2011/048886<br/> (87) 국제공개번호 WO 2012/030590<br/> 국제공개일자 2012년03월08일<br/> (30) 우선권주장<br/> 61/378,428 2010년08월31일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/> 더루우브리졸코오폰레이션<br/> 미합중국오하이오주44092-2298위클리프시레이크랜<br/> 드부라바아드29400<br/> (72) 발명자<br/> 바튼, 윌리엄 알.에스.<br/> 영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88<br/> 기셀만, 매튜 디.<br/> 미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드<br/> 부울러바드 29400<br/> (74) 대리인<br/> 차윤근</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 내마모제를 함유하는 윤활 조성물

(57) 요약

본 발명은 내마모제와 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 내연기관 또는 동력전달 장치와 같은 기계 장치에 사용되는 윤활 조성물의 용도에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(i) 하이드록시-함유 카르복시 화합물, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 등가물, 및 경우에 따라 알코올을 반응시키고, 경우에 따라 (ii) 아민 또는 이의 혼합물과 (i)의 산물을 반응시켜 수득한(수득할 수 있는) 산물 및 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물.

### 청구항 2

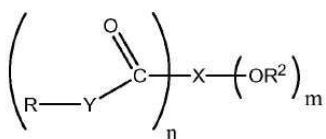
제1항에 있어서, 산물이 윤활 조성물의 0.01 내지 5wt%, 0.05wt% 내지 2wt%, 0.1wt% 내지 1wt% 또는 0.2wt% 내지 0.5wt%로 존재하는 윤활 조성물.

### 청구항 3

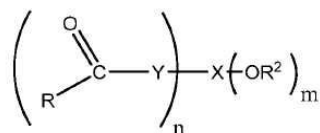
제1항 또는 제2항에 있어서, 산물이 윤활 조성물의 0.2wt% 내지 0.5wt%로 존재하는 윤활 조성물.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물이 하기 화학식으로 표시되는 것인 윤활 조성물:



또는



(여기서,

$n$ 과  $m$ 은 독립적으로 1 내지 5의 정수이고;

$X$ 는 지방족 또는 지환족 기, 또는 탄소 사슬에 산소 원자를 함유하는 지방족 또는 지환족 기, 또는 전술한 종류의 치환된 기이고, 이 기는 탄소 원자가 6개 이하이고  $n+m$ 의 이용가능한 부착 지점을 보유하며;

각  $Y$ 는 독립적으로  $-O-$ ,  $>NH$  또는  $>NR^1$ 일 수 있거나, 또는 2개의  $Y$ 가 함께 2개의 카르보닐 기 사이에 형성된 이미드 구조  $R-N<$ 의 질소를 나타내며;

각  $R$ 과  $R^1$ 은 독립적으로 수소 또는 하이드로카르빌 기이고, 단  $R$  또는  $R^1$  기 중 적어도 하나는 하이드로카르빌 기이어야 하며; 각  $R^2$ 는 독립적으로 수소, 하이드로카르빌 기 또는 아실 기이고, 또한 단 적어도 하나의  $-OR^2$  기는  $-C(O)-Y-R$  기 중 적어도 하나에 대해  $\alpha$  또는  $\beta$ 인  $X$  내의 탄소 원자에 위치해야 하고, 단 적어도 하나의  $R^2$  기는 수소여야 한다).

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물이 글리콜산( $n$ 과  $m$ 이 모두 1인 것), 말산( $n=2$ ,  $m=1$ ), 타르타르산( $n$ 과  $m$ 이 모두 2인 것), 구연산( $n=3$ ,  $m=1$ ) 또는 이의 혼합물에서 유래되는 윤활 조성물.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물이 타르타르산 또는 글리콜산(일반적으로, 타르타르산)에서 유래되는 윤활 조성물.

#### 청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물이 부분 에스테르화된 글리콜(예, 글리세롤) 또는 이의 혼합물인 윤활 조성물.

#### 청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물이 글리세롤 모노올레이트 또는 글리세롤 디올레이트인 윤활 조성물.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물이  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , 폴리인산,  $\text{P}_2\text{S}_5$  또는  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  또는 이의 혼합물인 윤활 조성물.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물이  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  또는 폴리인산인 윤활 조성물.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 산물이 (i) 하이드록시-함유 카르복시 화합물, 무황 인산염화제, 경우에 따라 알코올을 반응시키고, 경우에 따라 (ii) 아민 또는 이의 혼합물과 (i)의 산물을 반응시켜 수득하거나/수득할 수 있는 윤활 조성물.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 아민이 분지형 2차 또는 3차 모노아민 또는 이의 혼합물인 윤활 조성물.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 알코올이 1가 알코올 또는 다가 알코올, 일반적으로 1가 알코올인 윤활 조성물.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 알코올이 선형, 분지형 또는 이의 혼합물인 윤활 조성물.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 1가 알코올이 탄소 원자 6 내지 30개, 8 내지 20개 또는 8 내지 15개(일반적으로, 탄소 원자 8 내지 15개)를 함유하는 윤활 조성물.

#### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 알코올이 탄소 원자 6 내지 40개, 6 내지 30개 또는 8 내지 20개(일반적으로, 탄소 원자 8 내지 20개)를 함유하는 분지형 알코올인 윤활 조성물.

#### 청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물 대 알코올의 상대적 양이 1:0 내지 0.2:0.8 또는 0.9:0.1 내지 0.4:0.6일 수 있는 윤활 조성물.

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물이 하이드록시-함유 카르복시 화합물(및 경우에 따라 알코올)과 (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물 유래의 인 1몰당 하이드록시기 1 내지 2.5몰(또는 1.25 내지 2몰)의 비로 반응하는 윤활 조성물.

#### 청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 윤활 조성물을 내연기관에 공급하는 것을 포함하여, 내연기관을 윤활처리하는 방법.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 내연기관이 강철, 알루미늄 합금 또는 알루미늄 복합재의 표면인 방법.

#### 청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, 내연기관이 알루미늄 합금, 알루미늄 복합재 또는 강철(즉, 철 함유) 표면을 가진 실린더 보어(cylinder bore), 실린더 블록(cylinder block) 또는 피스톤 링(piston ring)을 보유하는 방법.

#### 청구항 22

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 윤활 조성물을 동력전달 장치에 공급하는 것을 포함하여 동력전달 장치를 윤활처리하는 방법.

#### 청구항 23

제22항에 있어서, 동력전달 장치가 싱크로나이저 시스템을 함유하거나 함유하지 않을 수 있는 수동 변속기, 또는 자동 변속기 또는 차축을 포함하는 방법.

#### 청구항 24

(i) 하이드록시-함유 카르복시 화합물, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물, 및 경우에 따라 알코올(일반적으로 1가 알코올)을 반응시키고, 경우에 따라 (ii) 아민 또는 이의 혼합물과 (i)의 산물을 반응시켜 수득한/수득할 수 있는 산물 및 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물의 용도로서, 수득된 산물이 내마모제인 용도.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 내마모제와 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 내연기관 또는 동력전달 장치와 같은 기계 장치에 사용되는 윤활 조성물의 용도에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 윤활유는 부식, 마모, 검댕 침전물 및 산 축적으로부터 내연기관을 보호하는데 사용된 다수의 표면 활성 첨가제(예컨대, 내마모제, 분산제 또는 청정제)를 함유하는 것으로 잘 알려져 있다. 종종, 이러한 표면 활성 첨가제는 기관 성분 마모(철 및 알루미늄 기반 성분 모두), 베어링 부식 또는 연비에 유해한 영향을 미칠 수 있다. 기관 윤활유에 일반적인 내마모 첨가제는 아연 디알킬디티오포스페이트(ZDDP)이다. ZDDP 내마모 첨가제는 금속 표면에 보호막을 형성하여 기관을 보호하는 것으로 여겨진다. 또한, ZDDP는 연비와 효율 및 구리 침착에 유해한 영향을 미칠 수도 있다. 결과적으로, 기관 윤활제는 추가로 연비에 대한 ZDDP의 유해 영향을 피하기 위한 마찰조정제와 구리 부식에 대한 ZDDP의 유해 영향을 피하기 위한 부식 억제제를 함유할 수 있다. 또한, 다른 첨가제들은 납 부식을 증가시킬 수도 있다.

[0003] 또한, 인 화합물과 황을 함유하는 기관 윤활제는 부분적으로 미립자 방출과 다른 오염물질의 방출에 기여하는 것으로 밝혀져 있다. 또한, 황 및 인은 촉매 변환기에 사용되는 촉매를 피독시키는 경향이 있어, 상기 촉매의 성능을 저하시킨다.

[0004] 황산화 회분의 형성 및 배출물의 방출 모두에 대한 조절 증가(일반적으로, NO<sub>x</sub> 형성, SO<sub>x</sub> 형성을 감소시키기 위해)를 이용하여 기관 오일의 황, 인 및 황산화 회분의 양을 저하시킬 필요가 있다. 결과적으로, ZDDP와 같은 인-함유 내마모제, 칼슘 또는 마그네슘 설퍼네이트 및 페네이트와 같은 과염기화된 청정제의 양이 감소되었다. 결

과적으로, 다가 알코올 또는 하이드록시 함유 산의 에스테르와 같은 무회분 첨가제, 예컨대 글리세롤 모노올레이트 및 알콕시화된 아민이 마찰 성능을 제공하기 위해 검토되었다. 하지만, 무회분 마찰 조정제는 일부 경우에 금속, 즉 구리 또는 납의 부식을 증가시킬 수 있는 것으로 관찰되었다. 구리 및 납 부식은 구리 또는 납을 사용하는 합금으로 만들어진 베어링 및 다른 금속 기관 부품으로부터 유래될 수 있다. 결과적으로, 무회분 첨가제에 의해 유발되는 부식의 양을 감소시킬 필요가 있다.

[0005] 캐나다 특허 CA 1 183 125는 알킬 기의 탄소 원자의 합이 적어도 8인 알킬-에스테르 타르트레이트를 함유하는 가솔린 기관용 윤활제를 개시한다. 타르트레이트는 내마모제로서 개시되어 있다. 타르트레이트 및/또는 타르트리미드를 개시하는 다른 참고문헌으로는 감소된 양의 황, 황산화 회분 및 인을 필요로 하는 내연기관에 대한 국제 공개 WO 2006/044411 및 미국 특허출원 2010/0190669, 2010/0197536 및 2010/0093573을 포함한다. 이 윤활제 조성물은 내마모 또는 피로방지 성질이 있다. 이 윤활 조성물은 로드 차량에 적합하다.

[0006] 미국 특허 4,237,022는 연비 향상뿐 아니라 스킵과 마찰의 효과적인 감소를 위한 윤활제 및 연료의 첨가제로서 유용한 타르트리미드를 개시한다.

[0007] 미국 특허 5,338,470 및 국제공개 WO 2005/087904는 적어도 하나의 하이드록시카르복시산 에스테르 또는 하이드록시 폴리카르복시산(특히 시트레이트 또는 에틸 글리콜레이트)을 함유하는 윤활제를 개시한다. 이 윤활제 조성물은 내마모성 또는 피로방지성이 있다.

[0008] 국제출원 WO 2008/070307은 말로네이트 에스테르를 기반으로 하는 내마모제를 함유하는 기관 윤활제를 개시한다.

[0009] 시트레이트는 미국 특허출원 20050198894에 개시되어 있다.

[0010] 미국 특허 4,436,640은 (i) 탄소 원자가 1 내지 6개인 알코올과 글리콜산을 반응시키는 단계 및 (ii) (i)의 산물을 오산화인과 반응시키는 단계를 포함하는 2 단계 반응에 의해 제조된 윤활유 내마모제를 개시한다. 이 내마모제는 캠 팔로워 세트에 유용한 것으로 보고되어 있다.

[0011] 티오글리콜산 유도체 유래의 윤활유 첨가제는 첨가제로서 검토된 바 있다. 티오글리콜산 유도체 유래의 첨가제는 다양한 미국 특허, 일본 특허출원 및 동독 특허에 요약되어 있다. 미국 특허는 4,157,970, 4,863,622, 5,132,034, 5,215,549 및 6,127,327을 포함한다. 일본 특허출원은 2005139238A, 일본특허출원 1018316A, 10130679A 및 05117680A를 포함한다. 동독 특허는 DD 299533 A5이다.

[0012] 기어 또는 변속기와 같은 동력전달 장치의 경우, 특히 차축 유체 및 수동 변속기 유체(MTF)에는 매우 도전적인 기술적 문제와 내구성과 청정성을 제공하면서 종종 갈등을 일으키는 다수의 윤활 조건을 만족시키기 위한 해결안이 있다. 내구성에 영향을 미치는 중요한 파라미터 중 하나는 다양한 하중(load)과 속도 조건 하에 적당한 보호성을 갖춘 장치를 제공하는데 있어서 인 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제의 유효성이다. 하지만, 인 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제의 다수는 황을 함유한다. 환경 문제의 관심 증가로 인해, 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제 중에 황의 존재는 바람직하지 못한 것이 되고 있다. 또한, 다수의 함황 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제는 다수의 휘발성 황 종의 존재로 인해 황을 발생시키고, 결과적으로 악취가 나고 건강과 환경에 해로울 수도 있는 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제를 함유하는 윤활 조성물을 초래한다.

[0013] 인 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제의 정확한 균형을 이루는 윤활 조성물은 조절된 침전물 형성 및 산화안정성으로 연장된 수명과 효율이 있는 동력전달 장치를 제공한다. 하지만, 사용된 다수의 내마모 첨가제 또는 극압 첨가제는 산화안정성이 제한적이고, 침전물을 형성하거나 부식을 증가시킨다. 또한, 다수의 인 내마모 또는 극압 첨가제는 일반적으로 황을 함유하여, 악취가 날 수 있는 인 내마모 또는 극압 첨가제를 함유하는 윤활 조성물을 초래한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 내마모 성능, 마찰 조정(특히 연비 향상을 위해), 악취 감소, 산화안정성 개선 또는 납이나 구리(일반적으로 납) 부식 억제 중 적어도 하나를 제공하는 것을 포함한다.

### 과제의 해결 수단

[0015] 본원에 사용된 바와 같이, 본원에 개시된 윤활 조성물에 존재하는 첨가제의 양에 대한 언급은 무 오일 기준, 즉

활성제의 양으로 언급되어 있다.

- [0016] 본원에 사용된, "(티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물"이란 표현은 인산화제, 티오인산화제 또는 이의 혼합물을 포함하는 것을 의미한다. 한 양태에서, 인산화제는 황을 함유하지 않는다. 본원에 사용된, "(티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물"이란 표현은 "(티오)인산염화제"란 표현과 호환해서 사용할 수 있다.
- [0017] 한 양태에서, 본 발명은 윤활 점도의 오일 및 (i) 하이드록시-함유 카르복시 화합물, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물(산 할라이드, 에스테르, 아마이드, 무수물, 염, 부분 염 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다) 및 경우에 따라 알코올(일반적으로 1가 알코올)을 반응시키고, 경우에 따라 (ii) (i)의 산물을 아민 또는 이의 혼합물과 반응시켜 수득한(수득할 수 있는) 산물을 함유하는 윤활 조성물을 제공한다.
- [0018] 한 양태에서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물은 하이드록시-카르복시산 또는 이의 유도체 또는 부분 에스테르화된 폴리올, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 하이드록시-카르복시산의 유도체는 에스테르, 아마이드 또는 아마이드 또는 에스테르의 부분 염을 포함할 수 있다(일반적으로, 유도체는 부분 에스테르이다).
- [0019] 하이드록시-함유 카르복시 화합물은 하이드록시-함유 카르복시산, 또는 이의 유도체(유도체는 에스테르, 아마이드 또는 아마이드 또는 에스테르의 부분 염(일반적으로 부분 에스테르)를 포함할 수 있고, 또는 부분 에스테르화된 폴리올(예컨대, 글리세롤)에서 유도될 수 있다), 또는 이의 혼합물일 수 있다. 한 양태에서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물은 하이드록시-함유 카르복시산 또는 이의 유도체 또는 이의 혼합물일 수 있다. 한 양태에서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물은 부분 에스테르화된 폴리올(예컨대, 글리세롤) 또는 이의 혼합물에서 유도될 수 있다.
- [0020] (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물은 하이드록시-함유 카르복시 화합물 및 선택적인 알코올과 임의의 순서로 혼합 및 반응할 수 있다.
- [0021] 또한, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물 자체는 한번에 반응 혼합물에 도입될 수 있고, 또는 여러 분할로 도입될 수도 있다. 따라서, 한 양태에 따르면, 반응 산물(또는 중간체)은 (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물의 일부를 하이드록시-함유 카르복시 화합물 및 선택적인 알코올과 반응시킨 후, 인산염화제의 2차 충전량을 첨가하여 제조한다.
- [0022] 한 양태에 따르면, 산물은 (i)의 산물을 아민 또는 이의 혼합물과 반응시켜 수득할 수 있다. 산물은 하이드록시-함유 카르복시 화합물(일반적으로 에스테르 유도체)의 인산염 에스테르의 암모늄 염일 수 있다. 예를 들어, 산물은 알킬 하이드록시-카르복실레이트 인산염 디알킬 암모늄 염 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [0023] 한 양태에 따르면, 본 발명은 (i) 하이드록시-함유 카르복시 화합물, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물을 알코올의 부재 하에 반응시키고, 경우에 따라 (ii) (i)의 산물을 아민 또는 이의 혼합물과 반응시켜 수득한(수득할 수 있는) 산물 및 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물을 제공한다.
- [0024] 한 양태에 따르면, 본 발명은 (i) 하이드록시-함유 카르복시 화합물, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물과 알코올(일반적으로 1가 알코올)을 반응시키고, 경우에 따라 (ii) (i)의 산물을 아민 또는 이의 혼합물과 반응시켜 수득한(수득할 수 있는) 산물 및 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 한 양태에서, 본 발명은 (i)의 산물을 아민 또는 이의 혼합물과 추가로 반응시킨 윤활 조성물을 제공한다.
- [0025] 한 양태에 따르면, 본 발명은 (i) 하이드록시-함유 카르복시 화합물, 무황 인산염화제, 경우에 따라 알코올을 반응시키고, 경우에 따라 (ii) (i)의 산물을 아민 또는 이의 혼합물과 반응시켜 수득한(수득할 수 있는) 산물 및 윤활 점도의 오일을 함유하는 윤활 조성물을 제공한다.
- [0026] 한 양태에서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물은 하이드록시-카르복시산, 또는 이의 유도체, 부분 에스테르화된 폴리올, 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [0027] 본원에 기술된 방법에 의해 수득한(수득할 수 있는) 산물은 윤활 조성물의 0.01 내지 5wt%, 0.05wt% 내지 2wt%, 0.1wt% 내지 1wt% 또는 0.2wt% 내지 0.5wt%로 존재할 수 있다. 한 양태에서, 화합물은 윤활 조성물의 0.2wt% 내지 0.5wt%로 존재할 수 있다.
- [0028] 한 양태에서, 본 발명은 본원에 개시된 바와 같은 윤활 조성물을 내연기관에 공급하는 것을 포함하여, 내연기관을 윤활처리하는 방법을 제공한다.
- [0029] 한 양태에서, 본 발명은 표면이 강철, 알루미늄 합금 또는 알루미늄 복합체인 본원에 개시된 바와 같은 내연기관을 윤활처리하는 방법을 제공한다. 이 내연기관은 강철 표면을 보유할 수 있다.

[0030] 한 양태에 따르면, 본 발명은 알루미늄 합금, 알루미늄 복합재 또는 강철(즉, 철 함유) 표면을 가진 실린더 보어, 실린더 블록, 피스톤 또는 피스톤 링을 보유하는, 본원에 개시된 바와 같은 내연기관을 윤활처리하는 방법을 제공한다.

[0031] 한 양태에 따르면, 본 발명은 본원에 개시된 바와 같은 윤활 조성물을 동력전달 장치에 공급하는 것을 포함하여, 동력전달 장치를 윤활처리하는 방법을 제공한다.

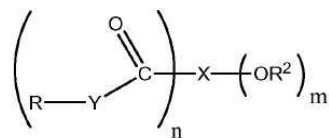
[0032] 한 양태에 따르면, 본 발명은 윤활 점도의 오일 및 (i) 하이드록시-함유 카르복시 화합물, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물과 경우에 따라 알코올(일반적으로 1가 알코올)을 반응시키고, 경우에 따라 (ii) (i)의 산물을 아민 또는 이의 혼합물과 반응시켜 수득한(수득할 수 있는) 산물을 함유하고, 여기서 수득된 산물이 내마모제인 윤활 조성물의 용도를 제공한다. 일반적으로, 본원에 개시된 산물은 내연기관 또는 동력전달 장치에 사용하기 위한 윤활 조성물의 내마모제일 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명은 앞서 개시한 바와 같은 윤활 조성물 및 내연기관 또는 동력전달 장치를 윤활처리하는 방법을 제공한다.

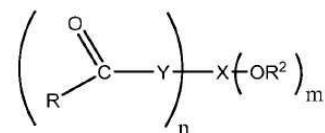
[0034] 사용될 수 있는 (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물은 일반적으로 오산화인, 오황화인 또는 이의 반응성 증가물이다. 오산화인은 일반적으로 실험식  $P_2O_5$ 로 지칭되고, 오황화인은 통상 실험식  $P_2S_5$ 로 지칭되지만, 두 분자 모두 적어도 부분적으로는  $P_4O_{10}$  또는  $P_4S_{10}$ 과 같이 더 복잡한 분자로 이루어져 있는 것이라 생각된다. 이러한 두 물질은 산화 상태가 +5인 인을 보유한다. (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물은  $POCl_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $P_4O_{10}$ , 폴리인산,  $P_2S_5$  또는  $P_4S_{10}$  또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 양태에 따르면, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물은 무황 인산염화제, 일반적으로  $POCl_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $P_4O_{10}$  또는 폴리인산일 수 있다.

[0035] 하이드록시-함유 카르복시 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 하이드록시-함유 카르복시 화합물 유래의 화합물을 포함할 수 있다:



[0036]

[0037] 또는



[0038]

[0039] 여기서,

[0040] n과 m은 독립적으로 1 내지 5의 정수일 수 있고;

[0041] X는 지방족 또는 지환족 기, 또는 탄소 사슬에 산소 원자를 함유하는 지방족 또는 지환족 기, 또는 전술한 종류의 치환된 기일 수 있고, 이 기는 탄소 원자가 6개 이하이고 n+m의 이용가능한 부착 지점을 보유하며;

[0042] 각 Y는 독립적으로 -O-, >NH 또는 >NR<sup>1</sup>일 수 있거나, 또는 2개의 Y가 함께 2개의 카르보닐 기 사이에 형성된 이미드 구조 R-N<의 질소를 나타내며;

[0043] 각 R과 R<sup>1</sup>은 독립적으로 수소 또는 하이드로카르빌 기일 수 있고, 단 R 또는 R<sup>1</sup> 기 중 적어도 하나는 하이드로카르빌 기이어야 하며; 각 R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소, 하이드로카르빌 기 또는 아실 기일 수 있고, 또한 단 적어도 하나의 -OR<sup>2</sup> 기는 -C(O)-Y-R 기 중 적어도 하나에 대해 α 또는 β인 X 내의 탄소 원자에 위치해야 하고, 단 적어



도 하나의 R<sup>2</sup> 기는 수소일 수 있다.

- [0044] 하이드록시-카르복시산 유래의 화합물은 글리콜산(n과 m이 모두 1인 것), 말산(n=2, m=1), 타르타르산(n과 m이 모두 2인 것), 구연산(n=3, m=1) 또는 이의 혼합물에서 유래될 수 있다. 한 양태에 따르면, 하이드록시-카르복시산 유래의 화합물은 타르타르산 또는 글리콜산(일반적으로, 타르타르산)에서 유래될 수 있다.
- [0045] 하이드록시-함유 카르복시 화합물 유래의 화합물은 부분 에스테르화된 폴리올(예, 글리세롤) 또는 이의 혼합물에서 유래될 수 있다. 부분 에스테르화된 폴리올은 글리세롤 모노올레이트 또는 글리세롤 디올레이트일 수 있다. 한 양태에 따르면, 에스테르화된 폴리올은 글리세롤 모노올레이트와 글리세롤 디올레이트의 혼합물일 수 있다.
- [0046] 알코올은 1가 알코올 및 2가 알코올을 모두 포함한다. 알코올의 탄소 원자는 선형, 분지형 또는 이의 혼합물일 수 있다. 분지형인 경우, 알코올은 게르베 알코올 또는 이의 혼합물일 수 있다. 분지형 알코올은 탄소 원자 6 내지 40개, 6 내지 30개 또는 8 내지 20개를 함유할 수 있다(일반적으로, 탄소 원자 8 내지 20개).
- [0047] 게르베 알코올은 다음을 포함하는 알킬 기를 보유할 수 있다:
- [0048] 1) C<sub>15-16</sub> 폴리메틸렌 기를 함유하는 알킬 기, 예컨대 2-C<sub>1-15</sub> 알킬-헥사데실 기(예, 2-옥틸헥사데실) 및 2-알킬-옥타데실 기(예, 2-에틸옥타데실, 2-테트라데실-옥타데실 및 2-헥사데실옥타데실);
- [0049] 2) C<sub>13-14</sub> 폴리메틸렌 기를 함유하는 알킬 기, 예컨대 1-C<sub>1-15</sub> 알킬-테트라데실 기(예, 2-헥실테트라데실, 2-데실테트라데실 및 2-운데실트리데실) 및 2-C<sub>1-15</sub> 알킬-헥사데실 기(예, 2-에틸-헥사데실 및 2-도데실헥사데실);
- [0050] 3) C<sub>10-12</sub> 폴리메틸렌 기를 함유하는 알킬 기, 예컨대 2-C<sub>1-15</sub> 알킬-도데실 기(예, 2-옥틸도데실) 및 2-C<sub>1-15</sub> 알킬-도데실 기(예, 2-헥실도데실 및 2-옥틸도데실), 2-C<sub>1-15</sub> 알킬-테트라데실 기(예, 2-헥실테트라데실 및 2-데실테트라데실);
- [0051] 4) C<sub>6-9</sub> 폴리메틸렌 기를 함유하는 알킬 기, 예컨대 2-C<sub>1-15</sub> 알킬-데실 기(예, 2-옥틸데실) 및 2,4-디-C<sub>1-15</sub> 알킬-데실 기(예, 2-에틸-4-부틸-데실 기);
- [0052] 5) C<sub>1-5</sub> 폴리메틸렌 기를 함유하는 알킬 기, 예컨대 2-(3-메틸헥실)-7-메틸-데실 및 2-(1,4,4-트리메틸부틸)-5,7,7-트리메틸-옥틸 기; 및
- [0053] 6) 2종 이상의 분지형 알킬 기의 혼합물, 예컨대 프로필렌 올리고머(헥사머 내지 운데카머), 에틸렌/프로필렌(몰 비 16:1 내지 1:11) 올리고머, 이소-부텐 올리고머(펜타머 내지 옥타머), C<sub>5-17</sub> α-올레핀 올리고머(다이머 내지 헥사머)에 대응하는 옥소알코올의 알킬 잔기.
- [0054] 적당한 분지형 1가 알코올의 예로는 2-에틸헥산올, 2-부틸옥탄올, 2-헥실데칸올, 2-옥틸도데칸올, 2-데실테트라데칸올, 이소-트리데칸올, 이소-옥탄올, 올레일 알코올, 게르베 알코올 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0055] 1가 선형 알코올의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올, 헥사데칸올, 헵타데칸올, 옥타데칸올, 노나데칸올, 에이코산을 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에 따르면, 1가 알코올은 탄소 원자 6 내지 30개, 8 내지 20개 또는 8 내지 15개를 함유한다(일반적으로, 탄소 원자 8 내지 15개).
- [0056] 이 알코올은 시중에서 입수할 수 있는 물질, 예컨대 Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900 및 Oxo Alcohol® 1100(Monsanto); Alphanol® 79(ICI); Nafol® 1620, Alfol® 610 및 Alfol® 810(Condea, 현 Sasol); Epal® 610 및 Epal® 810 (Ethyl Corporation); Linevol® 79, Linevol® 911 및 Dobanol® 25L (Shell AG); Lial® 125(Condea Augusta, Milan); Dehydrol® 및 Lorol® (Henkel KGaA(현 Cognis)뿐만 아니라 Linopol® 7-11 및 Acropol® 91(Ugine Kuhlmann)을 포함한다.
- [0057] 아민은 선형 또는 분지형 1차, 2차 또는 3차 아민 또는 이의 혼합물일 수 있다. 아민은 모노아민 또는 폴리아민, 일반적으로 선형 또는 분지형 2차 또는 3차 모노아민일 수 있다. 한 양태에서, 아민은 분지형 2차 또는 3차 모노아민 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [0058] 아민은 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디아밀아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 비스-2-에틸헥실아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 메틸에틸아민, 에틸부틸아민, N-메틸-1-아미노-사이클로헥산,



Armeen® 2C 및 에틸아밀아민을 포함할 수 있다. 2차 아민은 환형 아민, 예컨대 피페리딘, 피페라진 및 모르폴린일 수 있다.

[0059] 3차 아민의 예로는 트리-n-부틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리데실아민, 트리-라우릴아민, 트리-헥사데실아민, 트리-(2-에틸헥실)아민 및 디메틸올레일아민(Armeen® DMOD)을 포함한다.

[0060] 한 양태에 따르면, 아민은 혼합물 형태일 수 있다. 적당한 아민 혼합물의 예로는 (i) 3차 알킬 기에 탄소 원자 약 11 내지 약 14개를 가진 1차 아민, (ii) 3차 알킬 기에 탄소 원자 약 14 내지 약 18개를 가진 1차 아민, 또는 (iii) 3차 알킬 기에 탄소 원자 약 18개 내지 약 22개를 가진 1차 아민을 포함한다. 3차 알킬 1차 아민의 다른 예로는 tert-부틸아민, tert-헥실아민, tert-옥틸아민(예, 1,1-디메틸헥실아민), tert-데실아민(예, 1,1-디메틸옥틸아민), tert-도데실아민, tert-테트라데실아민, tert-헥사데실아민, tert-옥타데실아민, tert-테트라코사닐아민 및 tert-옥타코사닐아민을 포함한다.

[0061] 한 양태에 따르면, 유용한 아민 혼합물은 "Primene® 81R" 또는 "Primene® JMT"이다. Primene® 81R 및 Primene® JMT(둘 다 롬 앤드 하아스의 제품)는 각각 C11 내지 C14 3차 알킬 1차 아민의 혼합물과 C18 내지 C22 3차 알킬 1차 아민의 혼합물이다.

[0062] 한 양태에서, 하이드록시-함유 카르복시 화합물, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물 및 알코올은 30℃ 내지 100℃ 또는 40℃ 내지 70℃ 범위의 온도에서 반응할 수 있다. 반응은 모노포스페이트 에스테르 또는 디포스페이트 에스테르를 형성할 수 있다.

[0063] 단계 (ii)에서 아민의 반응은 30℃ 내지 120℃ 또는 40℃ 내지 90℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0064] 하이드록시 함유 카르복시 화합물 대 알코올의 상대적 몰량은 1:0 내지 0.2:0.8 또는 0.9:0.1 내지 0.4:0.6일 수 있다. 하이드록시 기가 2개 이상인 하이드록시-함유 카르복시 화합물 대 알코올(일반적으로 1가 알코올)의 1:1 몰비에서, 하이드록시 기 대 인 원자의 몰 비는 >1:1일 것이다.

[0065] 하이드록시-함유 카르복시 화합물(및 경우에 따라 알코올)은 최종 형성된 산물 혼합물이 (티오)인의 산 작용기를 함유할 정도의 총합 양인 (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물과 반응한다. 즉, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물은 에스테르 형태로 완전히 변환되지 않고, 적어도 일부의 P-OH 또는 P-SH 산성 작용기를 보유하는데, 이는 증가량의 하이드록시-함유 카르복시 화합물(경우에 따라 알코올)에 비하여 충분한 양의 (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물을 사용 시 달성된다. 일반적으로, 이것은 형성된 산물 혼합물이 유의적인 양의 (티오)인의 산 트리에스테르를 함유하지 않는다는 것을 의미한다. 특히, 특정 양태에 따르면, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물(오산화인을 함유할 수 있음)은 하이드록시 함유 카르복시 화합물(및 경우에 따라 알코올)과, (티오)인산화제 또는 이의 반응성 증가물 유래의 인 1몰당 하이드록시 기 1 내지 2.5몰(또는 당량)(또는 1.25 내지 2몰 또는 1.5몰)의 비로 반응할 수 있다.

[0066] 예시적인 목적으로 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용한 다소 과도하게 간략화된 개략적 표현으로서, 알코올(들)과 인산염화제의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:

[0067]  $3 ROH + P_2O_5 \rightarrow (RO)_2P(=O)OH + RO-P(=O)(OH)_2$

[0068] (여기서, ROH는 (i) 하이드록시-함유 카르복시 화합물 또는 (ii) 알코올(일반적으로 1가 알코올)과 하이드록시-함유 카르복시 화합물의 혼합물 중 어느 하나의 하이드록시 기를 나타낸다). 이하에 제시되는 바와 같이, 잔류 인산성 작용기는 적어도 부분적으로 아민과 반응할 수 있다.

[0069] 산물은 용매의 존재 또는 부재 하에 형성될 수 있다.

[0070] 방향족 탄화수소 용매의 예로는 Shellsolv AB®(Shell Chemical Company에서 입수용이함); 및 톨루엔 추출물, 자일렌 Aromatic 200, Aromatic 150, Aromatic 100, Solvesso 200, Solvesso 150, Solvesso 100, HAN 857®(모두 엑손 케미컬 컴패니에서 입수용이함) 또는 이의 혼합물을 포함하는 방향족 탄화수소 용매를 포함한다. 다른 방향족 탄화수소 용매로는 자일렌, 톨루엔 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0071] 윤활 점도의 오일

[0072] 윤활 조성물은 윤활 점도의 오일을 포함한다. 이러한 오일로는 천연 오일 및 합성 오일, 수소화분해, 수소화 및 수소화피니싱 유래의 오일, 미정제 오일, 정제 오일, 재정제 오일 또는 이의 혼합물을 포함한다. 미정제 오일, 정제 오일 및 재정제 오일에 대한 더 상세한 설명은 국제공개 WO 2008/147704, 문단 [0054] 내지 [0056]에 제공

되어 있다. 천연 및 합성 윤활 오일에 대한 더 상세한 설명은 WO 2008/147704의 문단 [0058] 내지 [0059]에 각각 더 상세하게 설명되어 있다. 합성 오일은 또한 피서-트롭쉬 반응에 의해 생산될 수도 있고, 일반적으로 수소화이성질체화된 피서-트롭쉬 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 한 양태에서, 오일은 피서-트롭쉬 기액 합성 절차에 의해 제조될 수 있을 뿐만 아니라 다른 기액 오일일 수 있다.

[0073] 윤활 점도의 오일은 지침서[April 2008 version of "Appendix E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils", section 1.3 Sub-heading 1.3. "Base Stock Categories"]에 명시된 바와 같이 정의될 수도 있다. 한 양태에서, 윤활 점도의 오일은 API 그룹 II 또는 그룹 III 오일일 수 있다.

[0074] 윤활 점도의 오일의 존재량은 일반적으로 100wt%에서 본 발명의 화합물과 다른 성능 첨가제의 총합량을 뺀 후 남는 잔여량이다.

[0075] 윤활 조성물은 농축물 및/또는 완제품형 윤활제의 형태일 수 있다. 본 발명의 윤활 조성물(본원에 개시된 첨가제를 포함함)이 추가 오일과 혼합되어 전부 또는 부분적으로 최종 윤활제를 형성하는 농축물 형태라면, 상기 첨가제 대 윤활 점도의 오일 및/또는 희석 오일의 비는 1:99 내지 99:1(중량 기준) 또는 80:20 내지 10:90(중량 기준) 범위를 포함한다.

[0076] 다른 성능 첨가제

[0077] 윤활 조성물은 윤활 점도의 오일에, 경우에 따라 다른 성능 첨가제(이하에 기술되는 바와 같음)의 존재 하에, 본원에 기술된 방법의 산물을 첨가하여 제조할 수 있다.

[0078] 본 발명의 윤활 조성물은 경우에 따라 다른 성능 첨가제를 함유한다. 다른 성능 첨가제로는 금속 불활성화제, 점도 조정제, 청정제, 마찰조정제, 내마모제, 부식 억제제, 분산제, 분산제 점도 조정제, 극압제, 산화방지제, 소포제, 항유화제, 유동점 강하제, 쉘 팽창제 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다. 일반적으로, 완제품형 윤활유는 이러한 성능 첨가제 중 하나 이상을 함유할 것이다.

[0079] 산화방지제는 가황 올레핀, 디아릴아민 또는 알킬화된 디아릴아민, 힌더드 페놀, 몰리브덴 화합물(예컨대, 몰리브덴 디티오카바메이트), 하이드록시 티오에테르 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에 따르면, 윤활 조성물은 산화방지제 또는 이의 혼합물을 포함한다. 산화방지제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 15wt%, 0.1wt% 내지 10wt%, 0.5wt% 내지 5wt%, 0.5wt% 내지 3wt% 또는 0.3wt% 내지 1.5wt%로 존재할 수 있다.

[0080] 디아릴아민 또는 알킬화된 디아릴아민은 페닐- $\alpha$ -나프틸아민(PANA), 알킬화된 디페닐아민 또는 알킬화된 페닐나프틸아민 또는 이의 혼합물일 수 있다. 알킬화된 디페닐아민은 디-노닐화된 디페닐아민, 노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디-옥틸화된 디페닐아민, 디-데실화된 디페닐아민, 데실 디페닐아민 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 양태에 따르면, 디페닐아민은 노닐 디페닐아민, 디노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디옥틸 디페닐아민 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 양태에 따르면, 디페닐아민은 노닐 디페닐아민 또는 디노닐 디페닐아민을 포함할 수 있다. 알킬화된 디아릴아민은 옥틸, 디-옥틸, 노닐, 디-노닐, 데실 또는 디-데실 페닐나프틸아민을 포함할 수 있다.

[0081] 힌더드 페놀 산화방지제는 종종 2차 부틸 및/또는 3차 부틸 기를 입체방해기로서 함유한다. 페놀 기는 추가로 하이드로카르빌 기(일반적으로, 선형 또는 분지형 알킬) 및/또는 2차 방향족 기에 결합한 가교 기에 의해 치환될 수 있다. 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-부틸페놀을 포함한다. 한 양태에 따르면, 힌더드 페놀 산화방지제는 에스테르일 수 있고, 예컨대 Irganox™ L-135(Ciba 제품)를 포함할 수 있다. 적당한 에스테르 함유 힌더드 페놀 산화방지제 화학에 대한 더 상세한 설명은 미국 특허 6,559,105에서 찾아볼 수 있다.

[0082] 산화방지제로서 사용할 수 있는 몰리브덴 디티오카바메이트의 예로는 Vanlube 822™ 및 Molyvan™ A(R.T. Vanderbilt Co., Ltd.) 및 Adeka Sakura-Lube™ S-100, S-165, S-600 및 525와 같은 상표명으로 판매되는 시판 물질 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0083] 한 양태에 따르면, 윤활 조성물은 추가로 점도조정제를 포함한다. 점도조정제는 당업계에 공지되어 있고, 수소화된 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 수소화된 스티렌-이소프렌 중합체, 수소화된 디엔 중합체, 폴리알킬 스티렌, 폴리올레핀, 말레산 무수물-올레핀 공중합체의 에스테르(예, 국제출원 WO 2010/014655에 기술된 것), 말레산 무수물-스티렌 공중합체의 에스테르 또는 이의 혼

합물을 포함할 수 있다.

- [0084] 분산제 점도 조정제는 작용기화된 폴리올레핀, 예컨대 말레산 무수물과 같은 아실화제와 아민에 의해 작용기화된 에틸렌-프로필렌 공중합체; 아민에 의해 작용기화된 폴리메타크릴레이트, 또는 아민과 반응한 스티렌-말레산 무수물 공중합체를 포함할 수 있다. 분산제 점도 조정제의 더 상세한 설명은 국제 공개 WO 2006/015130 또는 미국 특허 4,863,623; 6,107,257; 6,107,258; 및 6,117,825에 개시되어 있다. 한 양태에 따르면, 분산제 점도 조정제는 미국 특허 4,863,623(컬럼 2, 15줄 내지 컬럼 3, 52줄) 또는 국제공개 WO2006/015130(2쪽, 문단 [0008] 참조, 제조예는 문단 [0065] 내지 [0073]에 기술되어 있다)에 기술된 것을 포함할 수 있다.
- [0085] 한 양태에 따르면, 본 발명의 윤활 조성물은 추가로 분산제 점도 조정제를 포함한다. 분산제 점도 조정제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 15wt%, 0wt% 내지 10wt%, 0.05wt% 내지 5wt%, 또는 0.2wt% 내지 2wt%로 존재할 수 있다.
- [0086] 윤활 조성물은 추가로 분산제 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 분산제는 석신이미드 분산제, 마니히 분산제, 석신이미드 분산제, 폴리올레핀 석신산 에스테르, 아마이드, 에스테르-아미드 또는 이의 혼합물일 수 있다. 한 양태에 따르면, 분산제는 단일 분산제로서 존재할 수 있다. 한 양태에 따르면, 분산제는 2종 또는 3종의 다른 분산제의 혼합물로 존재할 수 있고, 이때 적어도 하나는 석신이미드 분산제일 수 있다.
- [0087] 석신이미드 분산제는 지방족 폴리아민 또는 이의 혼합물에서 유래될 수 있다. 지방족 폴리아민은 지방족 폴리아민, 예컨대 에틸렌폴리아민, 프로필렌폴리아민, 부틸렌폴리아민 또는 이의 혼합물일 수 있다. 한 양태로, 지방족 폴리아민은 에틸렌폴리아민일 수 있다. 한 양태로, 지방족 폴리아민은 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리아민 증류잔류물(still bottom) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다.
- [0088] 한 양태에 따르면, 분산제는 폴리올레핀 석신산 에스테르, 아마이드 또는 에스테르-아미드일 수 있다. 예를 들어, 폴리올레핀 석신산 에스테르는 펜타에리스리톨의 폴리이소부틸렌 석신산 에스테르 또는 이의 혼합물일 수 있다. 폴리올레핀 석신산 에스테르-아미드는 알코올(예, 펜타에리스리톨) 및 아민(예, 디아민(일반적으로 디에틸렌아민) 또는 폴리아민(일반적으로 테트라에틸렌 펜타민))과 반응한 폴리이소부틸렌 석신산일 수 있다.
- [0089] 분산제는 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드일 수 있다. N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드의 한 예는 폴리이소부틸렌 석신이미드이다. 일반적으로, 폴리이소부틸렌 석신산 무수물이 유래되는 폴리이소부틸렌은 수평균분자량이 350 내지 5000, 550 내지 3000 또는 750 내지 2500이다. 석신이미드 분산제와 이의 제법은 예컨대 미국 특허 3,172,892, 3,219,666, 3,316,177, 3,340,281, 3,351,552, 3,381,022, 3,433,744, 3,444,170, 3,467,668, 3,501,405, 3,542,680, 3,576,743, 3,632,511, 4,234,435, Re 26,433 및 6,165,235, 7,238,650 및 EP 특허출원 0 355 895A에 개시되어 있다.
- [0090] 또한, 분산제는 임의의 다양한 제제와의 반응에 의해 통상적인 방법으로 후처리될 수 있다. 이 중에는 붕소 화합물(예, 붕산), 우레아, 티오우레아, 디머캅토티아디아졸, 이황화탄소, 알데하이드, 케톤, 카르복시산, 예컨대 테레프탈산, 탄화수소-치환된 석신산 무수물, 말레산 무수물, 니트릴, 에폭사이드 및 인 화합물이 있다. 한 양태에 따르면, 후처리된 분산제는 붕산염화된다. 한 양태에 따르면, 후처리된 분산제는 디머캅토티아디아졸과 반응한다. 한 양태에 따르면, 후처리된 분산제는 인산 또는 아인산과 반응한다.
- [0091] 분산제는 윤활 조성물의 0.01wt% 내지 20wt% 또는 0.1wt% 내지 15wt% 또는 0.1wt% 내지 10wt% 또는 1wt% 내지 6wt% 또는 1 내지 3wt%로 존재할 수 있다.
- [0092] 한 양태에 따르면, 본 발명은 추가로 과염기화된 금속-함유 청정제를 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 금속-함유 청정제의 금속은 아연, 나트륨, 칼슘, 바륨 또는 마그네슘일 수 있다. 일반적으로, 금속-함유 청정제의 금속은 나트륨, 칼슘 또는 마그네슘일 수 있다.
- [0093] 과염기화된 금속-함유 청정제는 비-황 함유 페네이트, 황 함유 페네이트, 설포네이트, 살리사레이트, 살리실레이트 및 이의 혼합물, 또는 이의 붕산염화된 등가물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 과염기화된 청정제는 붕산과 같은 붕산염화제에 의해 붕산염화될 수 있다.
- [0094] 과염기화된 금속-함유 청정제는 또한 예컨대 미국 특허 6,429,178; 6,429,179; 6,153,565; 및 6,281,179에 기술된 바와 같이, 혼합 계면활성제 시스템, 예컨대 페네이트 및/또는 설포네이트 성분, 예컨대 페네이트/살리실레이트, 설포네이트/페네이트, 설포네이트/살리실레이트, 설포네이트/페네이트/살리실레이트에 의해 형성된 "혼성" 청정제를 포함할 수 있다. 여기서, 예컨대 혼성 설포네이트/페네이트 청정제가 사용되는 경우, 혼성 청정제

는 같은 양의 페네이트 및 설폰네이트 비누를 각각 도입하는 상이한 페네이트 청정제와 설폰네이트 청정제의 양에 동등한 것으로 생각될 수 있다.

[0095] 일반적으로, 과염기화된 금속-함유 청정제는 페네이트, 함황 페네이트, 설폰네이트, 살리사레이트 또는 살리실레이트의 아연, 나트륨, 칼슘 또는 마그네슘 염일 수 있다. 과염기화된 살리사레이트, 페네이트 및 살리실레이트는 일반적으로 총 염기가가 180 내지 450 TBN이다. 과염기화된 설폰네이트는 일반적으로 총 염기가가 250 내지 600, 또는 300 내지 500이다. 과염기화된 청정제는 당업계에 공지되어 있다. 한 양태에 따르면, 설폰네이트 청정제는 미국 특허출원 2005065045(US 7,407,919로 허여됨)의 문단[0026] 내지 [0037]에 기술된 바와 같이 금속 비가 적어도 8인 주로 선형의 알킬벤젠 설폰네이트 청정제일 수 있다. 주로 선형의 알킬벤젠 설폰네이트 청정제는 특히 연비 개선에 도움을 주는데 유용할 수 있다.

[0096] 일반적으로, 과염기화된 금속-함유 청정제는 칼슘 또는 마그네슘 과염기화된 청정제일 수 있다.

[0097] 과염기화된 청정제는 당업계에 공지되어 있다. 과염기화된 염 또는 초염기화된 염이라고도 불리는 과염기화된 물질은 일반적으로 금속 및 이 금속(일반적으로 금속 염기)과 반응하는 특정 산성 유기 화합물의 화학량론에 따라 중화를 위해 존재할 수 있는 양보다 과량의 금속 함량을 특징으로 하는 단일 상 균질 뉴턴계이다. 과염기화된 물질은 산성 물질(일반적으로, 무기 산 또는 저급 카르복시산, 바람직하게는 이산화탄소)을, 산성 유기 화합물, 이 산성 유기 물질을 위한 적어도 하나의 불활성 유기 용매(광유, 나프타, 톨루엔, 자일렌 등)를 함유하는 반응 매질, 화학량론적 과량의 금속 염기 및 염화칼슘, 아세트산, 페놀 또는 알코올과 같은 조촉매를 함유하는 혼합물과 반응시켜 제조한다. 산성 유기 물질은 일반적으로 오일에서 용해도를 제공하기에 충분한 수의 탄소 원자를 보유할 것이다. 과량의 금속 양은 일반적으로 금속 비로 표현한다. "금속 비"란 용어는 산성 유기 화합물의 당량에 대한 금속의 총 당량의 비이다. 중성 금속 염은 금속 비가 1이다. 정상 염에 존재하는 것보다 3.5배 많은 금속을 가진 염은 3.5 당량 과량인 금속 또는 비가 4.5인 것이다. "금속 비"란 용어는 또한 기준 서적 "Chemistry and Technology of Lubricants", Second Edition, Edited by R.M. Mortier and S.T. Orszulik, Copyright 1997에 설명되어 있다.

[0098] 한 양태에 따르면, 마찰 조정제는 아민의 장쇄 지방산 유도체, 장쇄 지방 에스테르, 또는 장쇄 지방 에폭사이드의 유도체; 지방 이미다졸린; 알킬인산의 아민 염; 지방 알킬 타르트레이트; 지방 알킬 타르트림이드; 지방 알킬 타르트림이드; 지방 글리콜레이트; 및 지방 글리콜아미드로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 마찰조정제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 6wt%, 0.01wt% 내지 4wt%, 0.05wt% 내지 2wt% 또는 0.1wt% 내지 2wt%로 존재할 수 있다.

[0099] 본원에 사용된 바와 같이, 마찰조정제와 관련된 "지방 알킬" 또는 "지방"이란 용어는 탄소 원자가 10 내지 22개인 탄소 사슬, 일반적으로 직쇄 탄소 사슬을 의미한다.

[0100] 적당한 마찰조정제의 예로는 아민의 장쇄 지방산 유도체, 지방 에스테르, 또는 지방 에폭사이드; 지방 이미다졸린, 예컨대 카르복시산과 폴리알킬렌-폴리아민의 축합 산물; 알킬인산의 아민 염; 지방 알킬 타르트레이트; 지방 알킬 타르트림이드; 지방 알킬 타르트라미드; 지방 포스포네이트; 지방 포스파이트; 불산염화된 인지질, 불산염화된 지방 에폭사이드; 글리세롤 에스테르; 불산염화된 글리세롤 에스테르; 지방 아민; 알콕시화된 지방 아민; 불산염화된 알콕시화된 지방 아민; 하이드록시 및 폴리하이드록시 지방 아민, 예컨대 3차 하이드록시 지방 아민; 하이드록시 알킬 아미드; 지방산의 금속 염; 알킬 살리실레이트의 금속 염; 지방 옥사졸린; 지방 에폭시화된 알코올; 카르복시산과 폴리알킬렌 폴리아민의 축합 산물; 또는 구아니딘, 아미노구아니딘, 우레아, 또는 티오우레아와 지방 카르복시산의 반응 산물 및 이의 염을 포함한다.

[0101] 마찰조정제는 또한 가황 지방 화합물 및 올레핀, 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트, 몰리브덴 디티오키바메이트, 폴리올과 지방족 카르복시산의 해바라기씨유 또는 대두유 모노에스테르와 같은 물질을 포함할 수 있다.

[0102] 한 양태에 따르면, 마찰조정제는 장쇄 지방산 에스테르일 수 있다. 다른 양태에 따르면, 장쇄 지방산 에스테르는 모노에스테르일 수 있고, 다른 양태에 따르면 장쇄 지방산 에스테르는 (트리)글리세라이드일 수 있다.

[0103] 윤활 조성물은 경우에 따라 추가로 적어도 하나의 내마모제를 포함한다. 적당한 내마모제의 예로는 티탄 화합물, 타르트레이트, 타르트림이드, 인 화합물의 오일 용해성 아민 염, 가황 올레핀, 금속 디하이드로카르빌 디티오포스페이트(예, 아연 디알킬디티오포스페이트), 포스파이트(예, 디부틸 포스파이트), 포스포네이트, 티오키바메이트-함유 화합물, 예컨대 티오키바메이트 에스테르, 티오키바메이트 아미드, 티오키바산 에테르, 알킬렌-커플링된 티오키바메이트 및 비스(S-알킬디티오키바미드) 디설파이드를 포함한다. 내마모제는 한 양태에 따



르면 국제공개 WO 2006/044411 또는 캐나다 특허 CA 1 183 125에 개시된 바와 같은 타르트레이트 또는 타르트리미드를 포함할 수 있다. 타르트레이트 또는 타르트리미드는 알킬 거의 탄소 원자 총합이 8 이상인 알킬-에스테르를 포함할 수 있다. 내마모제는 한 양태에 따르면 미국 특허 출원 2005198894에 개시된 바와 같은 시트레이트를 포함한다.

[0104] 내마모 첨가제의 다른 클래스는 US 7727943 및 US 20060014651에 개시된 바와 같은 오일 용해성 티탄 화합물을 포함한다. 오일-용해성 티탄 화합물은 내마모제, 마찰조정제, 산화방지제, 침전물 조절 첨가제 또는 이러한 기능 중 하나보다 많은 기능성 제제로서 작용할 수 있다. 한 양태에 따르면, 오일 용해성 티탄 화합물은 티탄(IV) 알콕사이드이다. 티탄 알콕사이드는 1가 알코올, 폴리올 또는 이의 혼합물로부터 형성된다. 1가 알콕사이드는 탄소 원자 2 내지 16개, 또는 3 내지 10개를 보유할 수 있다. 한 양태에 따르면, 티탄 알콕사이드는 티탄(IV) 이소프로폭사이드이다. 한 양태에 따르면, 티탄 알콕사이드는 티탄(IV) 2-에틸헥소사이드이다. 한 양태에 따르면, 티탄 화합물은 근접 1,2-디올 또는 폴리올의 알콕사이드를 포함한다. 한 양태에 따르면, 1,2-근접 디올은 글리세롤의 지방산 모노에스테르를 포함하고, 종종 지방산은 올레산이다.

[0105] 한 양태에 따르면, 오일 용해성 티탄 화합물은 티탄 카르복실레이트이다. 한 양태에 따르면, 티탄(IV) 카르복실레이트는 티탄 네오테카노에이트이다.

[0106] 한 양태에 따르면, 오일 용해성 티탄 화합물은 윤활 조성물에 0ppm 내지 1500ppm(중량 기준)의 티탄, 10ppm 내지 1500ppm(중량 기준)의 티탄, 또는 25ppm 내지 150ppm(중량 기준)의 티탄을 제공하기에 필요한 양으로 존재할 수 있다.

[0107] 오일에 용해성인 극압(EP)제는 황- 및 클로로황-함유 EP제, 디머캡토티아디아졸 또는 분산제의 CS<sub>2</sub> 유도체(일반적으로, 석신이미드 분산제), 염소화된 탄화수소 EP제의 유도체 및 인 EP제를 포함한다. 이러한 EP제의 예로는 염소화된 왁스; 가황 올레핀(예, 가황 이소부틸렌), 하이드로카르빌-치환된 2,5-머캡토-1,3,4-티아디아졸, 또는 이의 올리고머, 유기 셀파이드 및 폴리셀파이드, 예컨대 디벤질-디설파이드, 비스-(클로로벤질) 디설파이드, 디부틸 트리설파이드, 디부틸 테트라설파이드, 올레산의 가황 메틸 에스테르, 가황 알킬페놀, 가황 디펜텐, 가황 테르펜 및 가황 디엘스-알더 첨가생성물; 터펜틴 또는 메틸 올레이트와 인 셀파이드의 반응 산물과 같은 인황화된 탄화수소; 이탄화수소 및 삼탄화수소 포스파이트와 같은 인 에스테르, 예컨대 디부틸 포스파이트, 디헵틸 포스파이트, 디사이클로헥실 포스파이트, 펜틸페닐 포스파이트; 디펜틸페닐 포스파이트, 트리데실 포스파이트, 디스테아릴 포스파이트 및 폴리프로필렌 치환된 페놀 포스파이트; 금속 티오카바메이트, 예컨대 아연 디옥틸디티오카바메이트 및 바륨 헵틸페놀 디산; 알킬 및 디알킬 인산의 아민 염 또는 이의 유도체, 예컨대 디알킬디티오인산을 프로필렌 옥사이드와 반응시키고 이어서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 추가 반응시킨 반응 산물의 아민 염; 및 이의 혼합물(US 3,197,405에 기술된 것)을 포함한다.

[0108] 본 발명의 조성물에 유용할 수 있는 소포제로는 폴리실록산, 에틸 아크릴레이트의 공중합체 및 2-에틸헥실아크릴레이트 및 경우에 따라 비닐 아세테이트; 항유화제, 예컨대 플루오르화된 폴리실록산, 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 (에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 중합체를 포함한다.

[0109] 본 발명의 조성물에 유용할 수 있는 유동점 강하제로는 폴리알파올레핀, 말레산 무수물-스티렌 공중합체의 에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드를 포함한다.

[0110] 항유화제로는 트리알킬 포스페이트, 및 에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이의 혼합물의 다양한 중합체 및 공중합체를 포함한다.

[0111] 금속 불활성화제는 벤조트리아졸(일반적으로, 톨릴트리아졸)의 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤즈이미다졸 또는 2-알킬디티오벤조티아졸 또는 디머캡토티아디아졸(DMTD)을 포함한다. 금속 불활성화제는 또한 부식 억제제로 설명될 수도 있다.

[0112] 쉘 팽창제는 설펜 유도체 Exxon Necton-37™(FN 1380) 및 Exxon Mineral Seal Oil™(FN 3200)을 포함한다.

[0113] 산업상 이용가능성

[0114] 본 발명의 윤활 조성물은 내연기관, 동력전달 장치, 유압 시스템, 그리스, 터빈 및 냉각제에 유용할 수 있다. 윤활 조성물이 그리스 조성물의 일부라면, 이 조성물은 추가로 점증제를 포함한다. 점증제는 단순 금속 비누 점증제, 비누 착물, 비누의 점증제, 상기 산-작용기화된 오일의 금속 염, 폴리우레아 및 디우레아 점증제, 칼슘

셀포네이트 점증제 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 그리스용 점증제는 당업계에 공지되어 있다.

- [0115] 한 양태에 따르면, 본 발명은 내연기관을 윤활처리하는 방법을 제공한다. 기관 부품은 강철 또는 알루미늄 표면을 보유할 수 있다.
- [0116] 알루미늄 표면은 공용성 또는 초공용성 알루미늄 합금일 수 있는 알루미늄 합금 유래인 것일 수 있다(예컨대, 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 옥사이드 또는 다른 세라믹 물질 유래인 것). 알루미늄 표면은 알루미늄 합금 또는 알루미늄 복합재를 가진 실린더 보어, 실린더 블록, 피스톤 또는 피스톤 링에 존재할 수 있다.
- [0117] 내연기관은 배기가스 재순환(EGR) 시스템을 보유하거나 보유하지 않을 수 있다. 내연기관에는 배출 조절 시스템 또는 터보차저(turbocharger)가 장착될 수 있다. 배출 조절 시스템의 예로는 디젤 미립자 필터(DPF) 또는 선택적 촉매 환원(SCR)을 이용하는 시스템을 포함한다.
- [0118] 한 양태에서, 내연 기관은 디젤 연료공급 기관(일반적으로, 대형 디젤 기관), 가솔린 연료공급 기관, 천연가스 연료공급 기관 또는 혼합 가솔린/알코올 연료공급 기관, 또는 수소 연료공급 내연기관일 수 있다. 한 양태에서, 내연기관은 디젤 연료공급 기관일 수 있고 다른 양태에서는 가솔린 연료공급 기관일 수 있다. 한 양태에서, 내연기관은 대형 디젤 기관일 수 있다.
- [0119] 내연기관은 2행정 또는 4행정 기관일 수 있다. 적당한 내연기관으로는 선박 디젤기관, 항공 피스톤 기관, 저-하중 디젤 기관 및 자동차 및 트럭 기관을 포함한다. 선박 디젤 기관은 선박 디젤 실린더 윤활제(일반적으로, 2행정 기관용), 시스템 오일(일반적으로 2행정 기관용) 또는 크랭크케이스 윤활제(일반적으로, 4행정 기관용)에 의해 윤활처리될 수 있다.
- [0120] 내연 기관용 윤활제 조성물은 황, 인 또는 황산화 회분(ASTM D-874) 함량에 상관없이 임의의 기관 윤활제에 적합할 수 있다. 기관 오일 윤활제의 황 함량은 1wt% 이하, 0.8wt% 이하, 0.5wt% 이하 또는 0.3wt% 이하일 수 있다. 한 양태에 따르면, 황 함량은 0.001wt% 내지 0.5wt% 또는 0.01wt% 내지 0.3wt% 범위일 수 있다. 인 함량은 0.2wt% 이하, 0.12wt% 이하, 0.1wt% 이하, 0.085wt% 이하, 0.08wt% 이하, 심지어 0.06wt% 이하, 0.055wt% 이하 또는 0.05wt% 이하일 수 있다. 한 양태에 따르면, 인 함량은 0.04wt% 내지 0.12wt%일 수 있다. 한 양태에 따르면, 인 함량은 100ppm 내지 1000ppm 또는 200ppm 내지 600ppm일 수 있다. 황산화 회분의 총 함량은 윤활 조성물의 0.3wt% 내지 1.2wt% 또는 0.5wt% 내지 1.1wt%일 수 있다. 한 양태에 따르면, 황산화 회분 함량은 윤활 조성물의 0.5wt% 내지 1.1wt%일 수 있다.
- [0121] 한 양태에 따르면, 윤활 조성물은 기관 오일일 수 있고, 이때 윤활 조성물은 (i) 0.5wt% 이하의 황 함량, (ii) 0.12wt% 이하의 인 함량 및 (iii) 윤활 조성물의 0.5wt% 내지 1.1wt%인 황산화 회분 함량 중 적어도 하나를 특징으로 할 수 있다.
- [0122] 기관 윤활 조성물은 추가로 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 한 양태에 따르면, 본 발명은 분산제, 내마모제, 분산제 점도 조정제(본 발명의 화합물 외에 다른 것), 마찰 조정제, 점도 조정제, 산화방지제, 과염기화된 청정제 또는 이의 혼합물 중 적어도 하나를 추가로 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 한 양태에 따르면, 본 발명은 폴리이소부틸렌 석신이미드 분산제, 내마모제, 분산제 점도 조정제, 마찰 조정제, 점도 조정제(일반적으로 에틸렌-프로필렌 공중합체와 같은 올레핀 공중합체), 산화방지제(예컨대, 페놀계 및 아민계 산화방지제), 과염기화된 청정제(예컨대, 과염기화된 셀포네이트 및 페네이트) 또는 이의 혼합물 중 적어도 하나를 추가로 함유하는 윤활 조성물을 제공한다.
- [0123] 한 양태에 따르면, 기관 윤활 조성물은 추가로 몰리브덴 화합물을 함유하는 윤활 조성물일 수 있다. 몰리브덴 화합물은 내마모제 또는 산화방지제일 수 있다. 몰리브덴 화합물은 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트, 몰리브덴 디티오키바메이트, 몰리브덴 화합물의 아민 염 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 몰리브덴 화합물은 몰리브덴이 0 내지 1000ppm, 5 내지 1000ppm, 10 내지 750ppm, 5ppm 내지 300ppm 또는 20ppm 내지 250ppm인 윤활 조성물을 제공할 수 있다.
- [0124] 기관 윤활 조성물은 추가로 인-함유 내마모제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 인-함유 내마모제는 아연 디알킬디티오포스페이트, 포스파이트, 포스페이트, 포스포네이트 및 암모늄 포스페이트 염 또는 이의 혼합물일 수 있다. 아연 디알킬디티오포스페이트는 당업계에 공지되어 있다. 내마모제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 3wt%, 0.1wt% 내지 1.5wt%, 또는 0.5wt% 내지 0.9wt%로 존재할 수 있다.
- [0125] 과염기화된 청정제는 0wt% 내지 15wt%, 0.1wt% 내지 10wt%, 0.2wt% 내지 8wt% 또는 0.2wt% 내지 3wt%로 존재할 수 있다. 예컨대, 대형 디젤 기관에서 청정제는 윤활 조성물의 2wt% 내지 3wt%로 존재할 수 있다. 승용차용 기



관인 경우, 청정제는 윤활 조성물의 0.2wt% 내지 1wt%로 존재할 수 있다. 한 양태에서, 기관 윤활 조성물은 추가로 금속 비가 적어도 3, 적어도 8 또는 적어도 15인 적어도 하나의 과염기화된 청정제를 포함한다.

[0126] 기관 윤활 조성물에 유용한 부식 억제제는 WO 2006/047486의 문단 5 내지 8에 기술된 것, 옥틸아민 옥타노에이트, 도데세닐 석신산 또는 무수물과 지방산(예, 올레산)과 폴리아민의 축합 산물을 포함한다. 한 양태에 따르면 부식 억제제는 Synalox® 부식 억제제를 포함한다. Synalox® 부식 억제제는 프로필렌 옥사이드의 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. Synalox® 부식 억제제는 더 다우 케미컬 컴패니에서 발간한 제품 브로셔 Form No. 118-01453-0702 AMS에 더 상세하게 설명되어 있다. 이 제품 브로셔의 표제는 "SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications"이다.

[0127] 한 양태에 따르면, 본 발명의 윤활 조성물은 추가로 분산제 점도 조정제를 포함한다. 분산제 점도 조정제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 5wt%, 0wt% 내지 4wt%, 0.05wt% 내지 2wt% 또는 0.2wt% 내지 1.2wt%로 존재할 수 있다.

[0128] 여러 양태들의 기관 윤활 조성물은 다음 표에 개시된 바와 같은 조성을 가질 수 있다:

첨가제	양태 (wt%)		
	A	B	C
본 발명의 산물	0.01 내지 5	0.05 내지 2	0.1 내지 1
분산제	0 내지 12	0 내지 8	0.5 내지 6
분산제 점도 조정제	0 내지 5	0 내지 4	0.05 내지 2
과염기화된 청정제	0.1 내지 15	0.1 내지 10	0.2 내지 8
산화방지제	0.1 내지 13	0.1 내지 10	0.5 내지 5
내마모제	0.1 내지 15	0.1 내지 10	0.3 내지 5
마찰조정제	0.01 내지 6	0.05 내지 4	0.1 내지 2
점도조정제	0 내지 10	0.5 내지 8	1 내지 6
임의의 다른 성능 첨가제	0 내지 10	0 내지 8	0 내지 6
윤활 점도의 오일	100%가 되기 위한 잔여량	100%가 되기 위한 잔여량	100%가 되기 위한 잔여량

[0129]

[0130] 동력전달 장치

[0131] 한 양태에서, 본 발명의 방법 및 윤활 조성물은 동력전달 장치에 적합할 수 있다. 동력전달 장치로는 기어 오일, 차축 오일, 구동축 오일, 트랙션 오일, 수동변속기 오일, 자동변속기 오일 또는 오프 하이웨이 오일(예, 농장 트랙터 오일) 중 적어도 하나를 포함한다. 한 양태에 따르면, 본 발명은 싱크로나이저 시스템을 함유하거나 함유하지 않을 수 있는 수동 변속기를 윤활처리하는 방법을 제공한다. 한 양태에 따르면, 본 발명은 자동 변속기를 윤활처리하는 방법을 제공한다. 한 양태에 따르면, 본 발명은 차축을 윤활처리하는 방법을 제공한다.

[0132] 동력전달 장치용 윤활 조성물은 황 함량이 윤활 조성물의 0.05wt% 초과, 또는 0.4wt% 내지 5wt%, 0.5wt% 내지 3wt%, 0.8wt% 내지 2.5wt%, 1wt% 내지 2wt%, 0.075wt% 내지 0.5wt% 또는 0.1wt% 내지 0.25wt%일 수 있다.

[0133] 동력전달 장치용 윤활 조성물은 인 함량이 100ppm 내지 5000ppm, 200ppm 내지 4750ppm, 300ppm 내지 4500ppm 또는 450ppm 내지 4000ppm일 수 있다.

[0134] 자동변속기는 연속가변변속기(CVT), 무한가변변속기(IVT), 토로이드 변속기, 연속슬리핑토크컨버터 클러치(CSTCC), 단계식 자동변속기 또는 이중클러치 변속기(DCT)를 포함한다.

[0135] 자동 변속기는 연속슬리핑토크컨버터 클러치(CSTCC), 웨트 스타트 및 쉬프팅 클러치를 함유할 수 있고, 일부 경우에는 추가로 금속 또는 복합재 싱크로나이저를 함유할 수도 있다.

[0136] 이중클러치 변속기 또는 자동 변속기는 또한 하이브리드 드라이브를 제공하기 위해 전기 모터 장치를 포함할 수도 있다.

- [0137] 수동 변속기 윤활제는 싱크로나이즈화되지 않을 수 있는 수동 기어박스에 사용될 수 있고, 또는 싱크로나이저 기기를 포함할 수도 있다. 기어박스는 내장형이거나, 또는 추가로 수동 변속기 유체에 의해 윤활처리될 수 있는, 트랜스퍼 기어박스, 유성 기어 시스템, 차동, 차동제한장치 또는 토크 벡터링 장치 중 임의의 장치를 함유할 수 있다.
- [0138] 기어 오일 또는 차축 오일은 유성허브감속차축, 다용도차의 기계식 스티어링 및 기어변환박스, 싱크로메시 기어박스, 동력인출기어, 차동제한 차축 및 유성허브감속 기어박스에 사용될 수 있다.
- [0139] 본 발명의 윤활 조성물이 동력전달 장치에 적합하다면, 일반적으로 전술한 바와 같은 석신이미드 분산제가 사용될 수 있다. 한 양태에 따르면, 석신이미드 분산제는 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드일 수 있다. 장쇄 알케닐 석신이미드는 폴리이소부틸렌 석신이미드를 포함할 수 있고, 이것이 유래된 폴리이소부틸렌의 수평균분자량은 350 내지 5000, 500 내지 3000, 또는 750 내지 1150 범위이다.
- [0140] 한 양태에 따르면, 동력전달 장치용 분산제는 후처리된 분산제일 수 있다. 이 분산제는 디머캅토티아디아졸로 후처리될 수 있으며, 경우에 따라 인 화합물, 방향족 화합물의 디카르복시산 및 봉산염화제 중 하나 이상의 존재 하에 후처리될 수 있다.
- [0141] 한 양태에서, 후처리된 분산제는 인 에스테르 및 이 에스테르를 부분 가수분해하는 물과 함께 알케닐 석신이미드 또는 석신이미드 청정제를 가열하여 제조할 수 있다. 이러한 종류의 후처리된 분산제는 예컨대 미국 특허 5,164,103에 개시되어 있다.
- [0142] 한 양태에서, 후처리된 분산제는 분산제와 디머캅토티아디아졸의 혼합물을 제조하고 이 혼합물을 약 100℃ 이상으로 가열하여 제조할 수 있다. 이러한 종류의 후처리된 분산제는 예컨대 미국 특허 4,136,043에 개시되어 있다.
- [0143] 한 양태로, 분산제는 (i) 분산제(일반적으로 석신이미드), (ii) 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸 또는 하이드로카르빌-치환된 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸 또는 이의 올리고머, (iii) 봉산염화제(전술한 것과 유사한 것); 및 (iv) 경우에 따라 1,3 디산 및 1,4 디산(일반적으로 테레프탈산)으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방향족 화합물의 디카르복시산 또는 (v) 경우에 따라 인의 산 화합물(인산 또는 아인산 등)을 함께 가열하는 것을 포함하는 후처리로 처리되어 제조된 산물을 형성할 수 있으며, 상기 가열은 윤활 점도의 오일에 용해성인, (i), (ii), (iii) 및 경우에 따라 (iv) 또는 경우에 따라 (v)의 산물을 제공하기에 충분한 것이다. 이러한 종류의 후처리된 분산제는 예컨대 국제출원 WO 2006/654726A에 개시되어 있다.
- [0144] 적당한 디머캅토티아디아졸의 예는 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸 또는 하이드로카르빌-치환된 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸을 포함한다. 여러 양태에서, 하이드로카르빌-치환 기 위에 존재하는 탄소 원자의 수는 1 내지 30개, 2 내지 25개, 4 내지 20개, 또는 6 내지 16개를 포함한다. 적당한 2,5-비스(알킬-디티오)-1,3,4-티아디아졸의 예로는 2,5-비스(tert-옥틸디티오)-1,3,4-티아디아졸 2,5-비스(tert-노닐디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-운데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-도데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-트리데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-테트라데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-펜타데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-헥사데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-헵타데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-옥타데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(tert-노나데실디티오)-1,3,4-티아디아졸 또는 2,5-비스(tert-에이코실디티오)-1,3,4-티아디아졸 또는 이의 올리고머를 포함한다.
- [0145] 한 양태에 따르면, 오일 용해성 인 아민 염 내마모제는 인의 산 에스테르의 아민 염 또는 이의 혼합물을 포함한다. 인의 산 에스테르의 아민 염으로는 인산 에스테르 및 이의 아민 염; 디알킬디티오인산 에스테르 및 이의 아민 염; 포스파이트; 및 인-함유 카르복시 에스테르, 에테르 및 아마이드의 아민 염; 인산 또는 티오인산의 하이드록시 치환된 디 또는 트리 에스테르 및 이의 아민 염; 인산 또는 티오인산의 인산화된 하이드록시 치환된 디 또는 트리 에스테르 및 이의 아민 염; 및 이의 혼합물을 포함한다. 인의 산 에스테르의 아민 염은 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0146] 한 양태에 따르면, 오일 용해성 인의 아민 염은 부분 아민 염-부분 금속 염 화합물 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에 따르면, 인 화합물은 분자 내에 추가로 황 원자를 포함한다.
- [0147] 내마모제의 예로는 비-이온성 인 화합물(일반적으로, 산화 상태가 +3 또는 +5인 인 원자를 보유하는 화합물)을 포함할 수 있다. 한 양태에 따르면, 인 화합물의 아민 염은 무회분성, 즉 금속-무함유성(다른 성분과 혼합되기

전에)일 수 있다.

- [0148] 아민 염으로서 사용하기에 적합할 수 있는 아민은 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민 및 이의 혼합물을 포함한다. 아민은 적어도 하나의 하이드로카르빌 기를 가진 것 또는 특정 양태에서는 2개 또는 3개의 하이드로카르빌 기를 가진 것을 포함한다. 하이드로카르빌 기는 탄소 원자 2 내지 30개, 다른 양태에서는 8개 내지 26개, 10개 내지 20개, 또는 13개 내지 19개를 함유할 수 있다.
- [0149] 1차 아민은 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 2-에틸헥실아민, 옥틸아민 및 도데실아민 뿐만 아니라 n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, n-테트라데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민 및 올레이아민과 같은 지방 아민을 포함한다. 다른 유용한 지방 아민으로는 시판 지방 아민, 예컨대 "Armeen®" 아민(Akzo Chemicals(IL, Chicago)에서 입수용이한 제품), 예컨대 Armeen C, Armeen O, Armeen OL, Armeen T, Armeen HT, Armeen S 및 Armeen SD를 포함하며, 이때 문자 기호는 지방 기, 예컨대 코코 기, 올레일 기, 탈로우 기 또는 스테아릴 기에 관한 것이다.
- [0150] 적당한 2차 아민의 예로는 비스-2-에틸헥실 아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디아밀아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 메틸에틸아민, 에틸부틸아민 및 에틸아밀아민을 포함한다. 2차 아민은 환형 아민, 예컨대 피페리딘, 피페라진 및 모르폴린일 수 있다.
- [0151] 아민은 또한 3차-지방족 1차 아민일 수 있다. 이 경우에 지방족 기는 탄소 원자 2개 내지 30개, 6개 내지 26개 또는 8개 내지 24개를 함유하는 알킬 기일 수 있다. 3차 알킬 아민은 모노아민, 예컨대 tert-부틸아민, tert-헥실아민, 1-메틸-1-아미노-사이클로헥산, tert-옥틸아민, tert-데실아민, tert-도데실아민, tert-테트라데실아민, tert-헥사데실아민, tert-옥타데실아민, tert-테트라코사닐아민 및 tert-옥타코사닐아민을 포함한다.
- [0152] 한 양태로, 인의 산 아민 염은 C11 내지 C14 3차 알킬 1차 기를 가진 아민 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에서, 인의 산 아민 염은 C14 내지 C18 3차 알킬 1차 아민 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태로, 인의 산 아민 염은 C18 내지 C22의 3차 알킬 1차 아민 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0153] 또한, 아민의 혼합물이 선택적 내마모제로 사용될 수 있다. 한 양태로, 아민의 유용한 혼합물은 "Primene® 81R" 및 "Primene® JMT"이다. Primene® 81R 및 Primene® JMT(둘 다 롬 앤드 하아스가 제조 및 판매함)는 각각 C11 내지 C14 3차 알킬 1차 아민의 혼합물 및 C18 내지 C22 3차 알킬 1차 아민의 혼합물이다.
- [0154] 한 양태에서, 인 화합물의 오일 용해성 아민 염은 (i) 인산의 하이드록시-치환된 디에스테르, 또는 (ii) 인산의 인산화된 하이드록시-치환된 디- 또는 트리- 에스테르 중 어느 하나와 아민을 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 수득한(수득할 수 있는) 인-함유 화합물의 무황 아민 염을 포함한다. 이러한 종류의 화합물에 대한 더 상세한 설명은 국제출원 PCT/US08/051126(또는 미국 출원 11/627405 대응물)에 개시되어 있다.
- [0155] 한 양태로, 알킬인산 에스테르의 하이드로카르빌 아민 염은 C11 내지 C14 3차 알킬 1차 아민의 혼합물인 Primene 81R™(롬 앤드 하아스가 제조 및 시판함)과 C14 내지 C18 알킬화된 인산의 반응 산물이다.
- [0156] 디알킬디티오인산 에스테르의 하이드로카르빌 아민 염의 예로는 에틸렌 디아민, 모르폴린 또는 Primene 81R™과 이소프로필, 메틸-아밀(4-메틸-2-펜틸 또는 이의 혼합물), 2-에틸헥실, 헵틸, 옥틸 또는 노닐 디티오인산의 반응 산물(들) 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0157] 한 양태로, 디티오인산은 에폭사이드 또는 글리콜과 반응할 수 있다. 이 반응 산물은 추가로 인의 산, 무수물 또는 저급 에스테르와 반응한다. 에폭사이드는 지방족 에폭사이드 또는 스티렌 옥사이드를 포함한다. 유용한 에폭사이드의 예로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부텐 옥사이드, 옥텐 옥사이드, 도데센 옥사이드, 스티렌 옥사이드를 포함한다. 한 양태로, 에폭사이드는 프로필렌 옥사이드일 수 있다. 글리콜은 탄소 원자가 1 내지 12개, 2 내지 6개 또는 2 내지 3개인 지방족 글리콜일 수 있다. 디티오인산, 글리콜, 에폭사이드, 무기 인 시약 및 이를 반응시키는 방법은 미국 특허 3,197,405 및 3,544,465에 기술되어 있다. 최종 산은 그 다음 아민에 의해 염이 될 수 있다. 적당한 디티오인산 유도체의 한 예는 오산화인(약 64g)을 약 58℃에서 약 45분의 기간 동안 514g의 하이드록시프로필 0,0-디(4-메틸-2-펜틸)포스포로디티오에이트(25℃에서 프로필렌 옥사이드 1.3 몰과 디(4-메틸-2-펜틸)-포스포로디티오산을 반응시켜 제조함)에 첨가하여 제조한다. 이 혼합물을 75℃에서 약 2.5시간 동안 가열하고 규조토와 혼합하고 70℃에서 여과한다. 여액은 11.8중량% 인, 15.2중량% 황을 함유하고 산가가 87(브로모페놀 블루)이다.
- [0158] 디티오카바메이트-함유 화합물은 불포화 화합물과 디티오카바메이트 산 또는 염을 반응시켜 제조할 수 있다. 디

티오키바메이트 함유 화합물은 또한 아민, 이황화탄소 및 불포화 화합물을 동시에 반응시켜 제조할 수도 있다. 일반적으로, 반응은 25℃ 내지 125℃의 온도에서 일어난다.

[0159] 가황 올레핀을 형성하기 위해 가황될 수 있는 적당한 올레핀의 예로는 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 펜텐, 헥산, 헵텐, 옥탄, 노넨, 데센, 운데센, 도데센, 운데실, 트리데센, 테트라데센, 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 옥타데세넨, 노노데센, 에이코센 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에 따르면, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 옥타데세넨, 노노데센, 에이코센 또는 이의 혼합물 및 이들의 이량체, 삼량체 및 사량체는 특히 유용한 올레핀이다. 대안적으로, 올레핀은 1,3-부타디엔과 같은 디엔과 부틸 아크릴레이트 같은 불포화 에스테르의 디엘스-알더 첨가생성물일 수 있다.

[0160] 가황 올레핀의 다른 클래스는 지방산 및 이의 에스테르를 포함한다. 지방산은 종종 식물성 오일 또는 동물성 오일에서 수득되고; 일반적으로 탄소 원자 4 내지 22개를 함유한다. 적당한 지방산 및 이의 에스테르의 예로는 트리글리세라이드, 올레산, 리놀레산, 팔미트올레산 또는 이의 혼합물을 포함한다. 종종, 지방산은 라드유, 톨유, 땅콩유, 대두유, 면실유, 해바라기씨유 또는 이의 혼합물에서 수득된다. 한 양태에서, 지방산 및/또는 에스테르는 올레핀과 혼합된다.

[0161] 동력전달 장치에 유용한 부식 억제제는 1-아미노-2-프로판올, 아민, 트리아졸 유도체, 예컨대 톨릴 트리아졸, 디머캅토타디아아졸 유도체, 옥틸아민 옥타노에이트, 도데세닐 석신산 또는 무수물 및/또는 올레산과 같은 지방산과 폴리아민의 축합 산물을 포함한다.

[0162] 동력전달 장치 윤활 조성물은 봉산염화되거나 봉산염화되지 않을 수 있는 과염기화된 청정제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 이 윤활 조성물은 봉산염화 과염기화된 칼슘 또는 마그네슘 설포네이트 청정제 또는 이의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0163] 여러 양태의 동력전달 장치 윤활 조성물은 다음 표에 개시된 바와 같은 조성을 가질 수 있다:

첨가제	양태 (wt%)			
	A	B	C	D
본 발명의 산물	0.01 내지 5	0.05 내지 2	0.1 내지 1	0.2 내지 0.5
분산제	1 내지 4	2 내지 7	0 내지 5	1 내지 6
극압제	3 내지 6	0 내지 6	0 내지 3	0 내지 6
과염기화된 청정제	0 내지 1	0.01 내지 2	0.5 내지 5	0.01 내지 2
산화방지제	0 내지 5	0.01 내지 2	0 내지 3	0 내지 2
내마모제	0.5 내지 5	0.01 내지 3	0.5 내지 3	0.01 내지 3
마찰조정제	0 내지 5	0.01 내지 5	0.1 내지 1.5	0 내지 5
점도조정제	0.1 내지 70	0.1 내지 15	1 내지 60	0.1 내지 70
임의의 다른 성능 첨가제	0 내지 10	0 내지 8	0 내지 6	0 내지 10
윤활 점도의 오일	100%가 되기 위한 잔여량	100%가 되기 위한 잔여량	100%가 되기 위한 잔여량	100%가 되기 위한 잔여량

[0164]

[0165] 주석:

[0166] 상기 표의 점도조정제는 윤활 점도 오일에 대한 대체물로 간주될 수도 있다.

[0167] 컬럼 A는 자동차 또는 차축 기어 윤활제를 나타낼 수 있다.

[0168] 컬럼 B는 자동변속기 윤활제를 나타낼 수 있다.

[0169] 컬럼 C는 오프-하이웨이 윤활제를 나타낼 수 있다.

[0170] 컬럼 D는 수동변속기 윤활제를 나타낼 수 있다.

[0171] 이하 실시예는 본 발명을 예시한 것이다. 이러한 실시예는 배타적이지 않으며 본 발명의 범위를 제한하려는 것

이 아니다.

**[0172] 실시예**

**[0173] 제조예 1(Prep1):** 500ml 플라스크에 글리세롤 모노올레이트(356.54g)와 이소옥탄올(1130g)을 충전한다. 이 플라스크에는 플랜지 뚜껑과 클립, PTFE 교반기 패킹 누르개, 막대와 오버헤드 교반기, 열전대, 수냉각식 응축기, 질소 유입구 및 분말 적하 깔대기가 장착되어 있다. 이 플라스크를 350 rpm으로 교반하면서 50℃로 가열한다. 오산화인(141.9g)을 N<sub>2</sub> 하에 적하 깔대기로 충전한 뒤, 1시간 동안에 걸쳐 플라스크로 충전한다. 온도는 60℃ 이하로 유지시킨다. 플라스크는 18시간 동안 50℃에서 교반한다. 반응 혼합물에 2시간 동안 진공(2 내지 4kPa, 20 내지 40mbar)을 가하여 휘발성 성분을 제거하고, 인산염 중간체는 실온으로 냉각한다.

**[0174] 제조예 2(Prep2):** 250ml 플라스크에 제조예 1의 산물(30g)과 비스-2-에틸헥실아민(19.6g)을 충전한다. 이 플라스크에는 플랜지 뚜껑, PTFE 교반기 패킹 누르개, 교반기 막대와 오버헤드 교반기, 수냉각식 응축기, 질소 유입구 및 열전대가 장착되어 있다. 이 플라스크는 200rpm으로 교반하면서 70℃로 가열하고 2시간 동안 유지시켰다. 그 다음, 플라스크를 상온으로 냉각했다. 황색/오렌지색 점성 액체를 수득했다.

**[0175] 제조예 3(Prep3):** 500ml 플라스크에 알킬 타르트레이트(이 알킬 타르트레이트는 (i) 선형 C<sub>12-14</sub> 알코올과 (ii) 이소트리데카칸올을 90부 대 10부의 비로 혼합한 혼합물을 이용하여 타르타르산을 에스테르화하여 수득한다) 293.3g을 충전한다. 이 플라스크에는 플랜지 뚜껑과 클립, PTFE 교반기 패킹 누르개, 막대와 오버헤드 교반기, 열전대, 수냉각식 응축기, 질소 유입구 및 분말 적하 깔대기가 장착되어 있다. 이 플라스크는 350rpm으로 교반하면서 50℃로 가열했다. 적하 깔대기를 통해 N<sub>2</sub> 하에 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(50g)를 충전한 뒤, 온도를 60℃ 이하로 유지시키면서 플라스크에 1시간 동안 충전했다. 플라스크는 50℃에서 18시간 동안 교반한다. 산물은 그 다음 상온으로 냉각하기 전에 진공 증류한다. 암갈색 액체가 수득된다.

**[0176] 제조예 4(Prep4):** 제조예 3의 산물 30g을 비스-2-에틸헥실아민 11.9g과 함께 250ml 플라스크에 충전한다. 이 플라스크에는 플랜지 뚜껑, PTFE 교반기 패킹 누르개, 교반기 막대와 오버헤드 교반기, 수냉각식 응축기, 질소 유입구 및 열전대가 장착되어 있다. 플라스크는 200rpm으로 교반하면서 70℃로 가열하고 2시간 동안 유지시킨다. 황색/오렌지색 점성 액체가 수득된다.

**[0177] 제조예 5(Prep5):** 500ml 3구 둥근바닥 플라스크에 자성 교반기, 열전대 및 고체 부가 호퍼를 질소 퍼지 선이 있는 2구 어댑터와 일정한 질소 블랭킷 하에 시스템을 유지하기 위한 버블러와 함께 장착했다. 이 플라스크에 올레일 글리콜레이트(200.21g)를 충전하고 교반 하에 60℃로 가열한다. 고체 부가 호퍼로 오산화인(58.76g)을 첨가하고 질소 블랭킷 하에 패킹했다. 오산화인은 그 다음 반응 온도가 55℃와 65℃ 사이로 유지하도록 발열을 조절하면서 3시간 동안에 걸쳐 천천히 첨가했다. 이 반응은 그 다음 질소 퍼지 하에 밤새 냉각시켰다. 다음날, 혼합물은 교반 하에 5시간 동안 70℃로 가열하고 실온으로 냉각했다. 암갈색 액체가 수득된다.

**[0178] 제조예 6(Prep6):** 자성 교반기, 열전대 및 압력 동등화 적하 깔대기가 질소 퍼지 선과 함께 장착된 500ml 3구 둥근 바닥 플라스크를 설치한다. 제조예 5의 산물 228.5g을 이 플라스크에 충전하고 교반 하에 핫플레이트 상에서 70℃로 가열한다. 비스-2-에틸헥실아민 155.65g을 충전한 뒤, 균질물이 수득될 때까지 스페큘라로 수동 혼합한다. 반응 온도가 90℃에 이르게 하는 20℃의 발열이 관찰된다. 플라스크의 내용물을 냉각하기 전에 10분 동안 교반하고, 질소 퍼지 하에 밤새 방치했다. 반응 혼합물은 교반 하에 6시간 동안 70℃로 가열한다. 그 다음, 산물은 여과보조제를 통해 5시간 동안 진공 여과한다.

**[0179] 제조예 7(Prep7):** 2L 플라스크에 n-부탄올(222g)과 디에틸 말레이트(295g)를 충전한다. 이 플라스크에는 플랜지 뚜껑과 클립, PTFE 교반기 패킹 누르개, 막대와 오버헤드 교반기, 열전대, 수냉각식 응축기, 질소 유입구 및 분말 적하 깔대기가 장착되어 있다. 플라스크는 350rpm으로 교반하면서 50℃로 가열한다. N<sub>2</sub> 하에 적하 깔대기를 통해 오산화인(220g)을 충전하고, 그 다음, 플라스크로 1시간 20분 동안 충전한다. 온도는 60℃ 이하로 유지시킨다. 플라스크는 50℃에서 24시간 동안 교반한다. 1시간 동안 반응 혼합물에 진공(2 내지 4kPa, 20 내지 40mbar)을 가하여 휘발성 성분을 제거하고, 인산염 중간체를 실온으로 냉각한다.

**[0180] 제조예 8(Prep8):** 2L 플라스크에 제조예 7의 산물(402g)을 충전한다. 이 플라스크에는 플랜지 뚜껑, PTFE 교반기 패킹 누르개, 교반기 막대와 오버헤드 교반기, 수냉각식 응축기, 질소 유입구, 열전대 및 적하 깔대기가 장착되어 있다. 이 플라스크를 48℃로 가열했다. 적하 깔대기에 비스-2-에틸헥실아민(532g)을 충전하고, 그 다음 2시간 동안에 걸쳐 첨가한다. 이 플라스크는 200rpm으로 교반하면서 70℃로 가열하고 1.5시간 동안 유지시킨다. 그 다음, 플라스크를 실온으로 냉각한다. 황색 점성 액체가 수득된다.



- [0181] 제조예 9(Prep9): 2L 플라스크에 부탄올(288.5g)과 부틸 글리콜레이트(294g)를 충전한다. 이 플라스크에는 플랜지 뚜껑과 클립, PTFE 교반기 패킹 누르개, 막대와 오버헤드 교반기, 열전대, 수냉각식 응축기, 질소 유입구 및 분말 적하 깔대기가 장착되어 있다. 플라스크를 350rpm으로 교반 하에 50℃로 가열한다. N<sub>2</sub> 하에 적하 깔대기에 오산화인(293g)을 충전한 뒤, 플라스크로 1시간 50분 동안에 걸쳐 충전한다. 온도는 60℃ 이하로 유지시킨다. 플라스크를 50℃에서 24시간 동안 교반한다. 그 다음 인산염 중간체를 실온으로 냉각한다.
- [0182] 제조예 10(Prep10): 3L 플라스크에 제조예 9의 산물(679g)을 충전한다. 이 플라스크에는 플랜지 뚜껑, PTFE 교반기 패킹 누르개, 교반기 막대와 오버헤드 교반기, 수냉각식 응축기, 질소 유입구, 열전대 및 적하 깔대기가 장착되어 있다. 플라스크를 48℃로 가열한다. 적하 깔대기에 비스-2-에틸헥실아민(595g)을 충전하고, 그 다음 2시간 동안에 걸쳐 첨가한다. 플라스크는 200rpm 하에 교반하면서 70℃로 가열하고 2시간 동안 유지시킨다. 그 다음 플라스크는 상온으로 냉각한다. 황색 점성 액체가 수득된다.
- [0183] 제조예 11(Prep11): 2L 플라스크에 메틸 펜탄-2-올(408g)과 부틸 글리콜레이트(264g)를 충전한다. 이 플라스크에는 플랜지 뚜껑과 클립, PTFE 교반기 패킹 누르개, 막대와 오버헤드 교반기, 열전대, 수냉각식 응축기, 질소 유입구 및 분말 적하 깔대기가 장착되어 있다. 플라스크는 350rpm으로 교반하면서 50℃로 가열한다. N<sub>2</sub> 하에 적하 깔대기에 오산화인(293g)을 충전하고, 그 후 플라스크로 1시간 15분에 걸쳐 충전한다. 온도는 60℃ 이하로 유지시킨다. 플라스크는 50℃에서 19시간 동안 교반한다. 반응 혼합물에 2시간 동안 진공(2 내지 4kPa, 20 내지 40 mbar)을 가하여 휘발성 성분을 제거하고, 인산염 중간체를 실온으로 냉각한다.
- [0184] 제조예 12(Prep12): 3L 플라스크에 제조예 11의 산물(800g)을 충전한다. 이 플라스크에는 플랜지 뚜껑, PTFE 교반기 패킹 누르개, 교반기 막대와 오버헤드 교반기, 수냉각식 응축기, 질소 유입구, 열전대 및 적하 깔대기가 장착되어 있다. 플라스크를 48℃로 가열한다. 적하 깔대기에 비스-2-에틸헥실아민(821g)을 충전한 후, 3.5 시간 동안에 걸쳐 첨가한다. 플라스크는 200rpm으로 교반하면서 70℃로 가열하고 2시간 동안 유지시킨다. 플라스크는 그 다음 상온으로 냉각한다. 황색 점성 액체가 수득된다.
- [0185] 산화방지제(헨더드 페놀과 알킬화된 디페닐아민의 혼합물), 과염기화된 칼슘 설포네이트 청정제, 석신이미드 분산제를 함유하고 추가로 인의 급원을 함유하는 일련의 SAE 5W-30 기관 윤활제를 제조했다. 인은 아연 디알킬디티오포스페이트(ZDDP) 또는 본 발명의 산물에 의해 전달된다. 제조한 윤활제를 위한 인-함유 첨가제를 정리하면 다음과 같다:

SAE 5W-30 윤활제	인 급원	전달된 인(ppm)
CE1	ZDDP	600
LUB1	Prep4	600
LUB2	Prep6	600
LUB3	Prep2	600
LUB4*	Prep2	600
CE2	ZDDP	1000
LUB5	Prep4	1000
LUB6	Prep2	1000
LUB7	Prep6	1000

- [0186]
- [0187] 주석:
- [0188] \*는 올레일 타르트레이트 0.5wt%를 추가로 함유하는 윤활제를 나타낸다.

- [0189] SAE 5W-30 윤활제의 평가는 PCS Instruments로부터 입수용이한 프로그램된 온도 고 주파수 왕복 링(HFRR)에서 경계 윤활 마찰 성능과 마모에 대해 수행했다. 평가를 위한 HFRR 조건은 200g 하중, 75분 지속기간, 1000마이크로미터 스트로크, 20헤르츠 주파수, 및 40℃에서 15분 뒤 160℃까지 2℃/min의 속도로 상승시키는 온도 프로그램이었다. 접촉 전위차는 상위 검사 표본과 하위 검사 표본 사이에 작은 전위를 적용하여 측정했다. 검사 표본은 강철 기관부, 또는 알루미늄 실리케이트 기관부로 상표명 Alusil®로 시판되는 것이다. 장치가 적용된 총 전



위를 측정한다면, 이는 상위 검사 표본과 하위 검사 표본 사이에 전기절연 층을 시사하며, 이는 보통 표면에 화학 보호막의 형성으로 해석된다. 보호막이 형성되지 않았다면 상위 검사 표본과 하위 검사 표본 사이에 금속 대 금속의 접촉이 일어나, 측정된 전위는 0으로 떨어진다. 중간 값은 부분 또는 불완전 보호막을 시사한다. 접촉 전위차는 종종 적용된 전위의 백분율로 제시되고 막 두께%로도 언급된다. 수득된 마모 및 접촉 전위차(C.o.F) 결과는 다음 표에 제시했다:

SAE 5W-30 윤활제	강철 기관 부 마모 자국 (μm)	강철 기관부 C.o.F	Al 기관부 마모 자국 (μm)
CE1	215	0.122	250
LUB1	190	0.117	219
LUB2	198	0.114	208
LUB3	202	0.115	223
CE2	224	0.131	271
LUB5	198	0.117	224
LUB6	213	0.118	228

- [0190]
- [0191] 주석:
- [0192] C.o.F: 마찰계수
- [0193] Al = 상표명 Alusil®로 시판되는 기관부
- [0194] 상기 결과는 본 발명의 산물이 ZDDP를 함유하는 참조 윤활제에 비해 마모 및 마찰 중 적어도 하나를 감소시킬 수 있음을 보여준다.
- [0195] 일련의 SAE 80W-90 기어 오일 윤활제는 올레일아민, 과염기화된 칼슘 설포네이트 청정제 및 추가로 인 급원을 첨가하여 제조한다. 인은 본 발명의 산물에 의해 전달된다. 제조된 윤활제의 인-함유 첨가제는 다음과 같다:

SAE 80W-90 윤활제	인 급원	전달된 인(ppm)
CE3	무첨가	306
LUB7	Prep8	290
LUB8	Prep10	309
LUB9	Prep12	317
CE4	무첨가	506
LUB10	Prep8	568
LUB11	Prep10	543
LUB12	Prep12	558

- [0196]
- [0197] SAE 80W-90 윤활제는 PCS Instruments로부터 입수용이한 고 주파수 왕복 링(HFRR)을 사용하여 마모에 대해 평가했다. 평가를 위한 HFRR 조건은 100g 하중, 60분 지속기간, 1000마이크로미터 스트로크, 20헤르츠 주파수이고 100℃ 온도에서 등온 방식으로 진행시켰다. 수득된 마모 결과는 다음 표에 제시했다:

SAE 80W-90 윤활제	기어 오일 마모 자국 ( $\mu\text{m}$ )
CE3	197
LUB7	141
LUB8	127
LUB9	130
CE4	165
LUB10	141
LUB11	131
LUB12	136

[0198]

[0199] 상기 결과는 본 발명의 산물이 기어 오일에 사용 시 마모를 감소시킬 수 있음을 나타낸다.

[0200] 전술한 물질의 일부는 최종 포물레이션에서 상호작용할 수 있어, 최종 포물레이션의 성분들은 초기 첨가된 것과 달라질 수 있다는 것은 알려져 있다. 이에 따라 형성된 산물, 예컨대 본 발명의 윤활제 조성물을 의도한 용도에 이용 시 형성된 산물은 설명하기가 쉽지 않을 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 변형과 반응 산물은 모두 본 발명의 범위에 포함되며; 본 발명은 전술한 성분들의 혼합에 의해 제조된 윤활제 조성물을 포함한다.

[0201] 본원에 사용된, "알크(에)닐"이란 용어는 알킬과 알케닐을 포함한다.

[0202] 위에 인용된 각 문헌들은 본 발명에 참고 인용된 것이다. 실시예 또는 달리 분명하게 표시한 경우를 제외하고는 본 명세서에서 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 구체화한 모든 수치적 양은 "약"이란 단어가 수식하고 있는 것으로 이해되어야 한다. 다른 표시가 없는 한, 여기에 언급된 각 화학물질 또는 조성물은 보통 시판 등급에 존재하는 것으로 이해되는 이성질체, 부산물, 유도체 및 이러한 다른 물질을 함유할 수 있는 시판 등급의 물질인 것으로 해석되어야 한다. 하지만, 각 화학 성분의 양은 다른 언급이 없는 한 시판 물질에 통상적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석 오일을 배제한 양으로 제시한다. 본원에 제시된 상한 및 하한의 양, 범위 및 비의 한계는 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 마찬가지로, 본 발명의 각 요소의 범위 및 양은 다른 임의의 구성요소의 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다.

[0203] 본원에 사용된, "하이드로카르빌 치환체" 또는 "하이드로카르빌 기"란 용어는 당업자에게 공지된 통상의 의미로 사용된다. 특히, 분자의 나머지에 직접 부착된 탄소 원자를 갖고 주로 탄화수소 특성을 나타내는 기를 의미한다. 하이드로카르빌 기의 예로는 탄화수소 치환체, 예컨대 지방족, 치환족 및 방향족 치환체; 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 치환체의 주요 탄화수소 성질을 변경시키지 않는 비-탄화수소 기를 함유하는 치환체; 및 헤테로 치환체, 즉 유사하게 주로 탄화수소 특성을 보유하지만 고리 또는 사슬에 탄소 외에 다른 것을 함유하는 치환체를 포함한다. 용어 "하이드로카르빌 치환체" 또는 "하이드로카르빌 기"의 더 상세한 정의는 국제 공개 WO 2008147704의 문단[0118] 내지 [0119]에 기술되어 있다.

[0204] 본 발명은 이의 바람직한 양태에 대하여 설명되었지만, 이의 다양한 변형이 본 명세서를 통해 당업자에게 자명해질 것임은 당연한 것이다. 따라서, 본원에 개시된 본 발명은 첨부되는 청구항들의 범위에 속하는 변형을 포함하는 것으로 간주되어야 한다.