



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년05월13일
(11) 등록번호 10-0828470
(24) 등록일자 2008년05월02일

(51) Int. Cl.

C07F 9/16 (2006.01) C07F 9/165 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0109951

(22) 출원일자 2006년11월08일

심사청구일자 2006년11월08일

(65) 공개번호 10-2007-0049975

(43) 공개일자 2007년05월14일

(30) 우선권주장

11/371,787 2006년03월09일 미국(US)

60/734,757 2005년11월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US04997968 A1*

Mikolajczyk, M. et al., Tetrahedron, 1972, Vol.28, pp.5411-5422*

*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

시트 로저 엠

미국 23060 버지니아주 글렌 앨런 트레이 웨이 10905

필립스 로날드 엘

미국 23235 버지니아주 리치몬드 던부룩 로드 11305

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

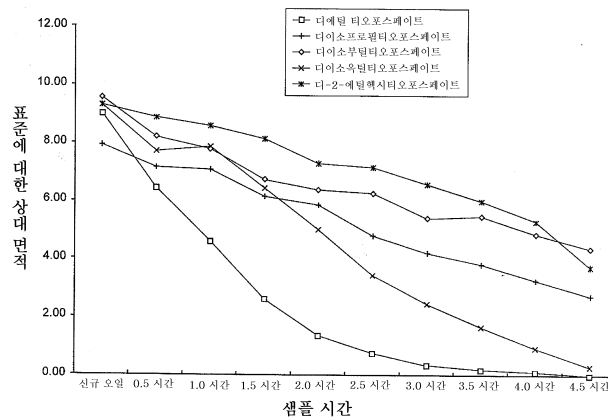
심사관 : 강영진

(54) 황-함유, 인-함유 화합물, 이의 염, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

황-함유, 인-함유 화합물의 염을 개시하였다. 상기 염의 제조 방법 또한 개시하였다.

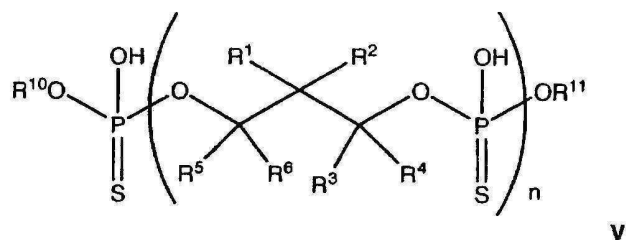
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

화학식 (V) 의 화합물:



[식 중 n 은 1 내지 5 의 정수이고;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , 및 R^{11} 은 수소, 시아노, 및 탄소수 1 내지 30 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다].

청구항 2

제 1 항에 있어서, R^1 및 R^2 는 메틸이고; R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 는 수소이고; R^{10} 및 R^{11} 은 탄소수 1 내지 6 의 알킬기인 화합물.

청구항 3

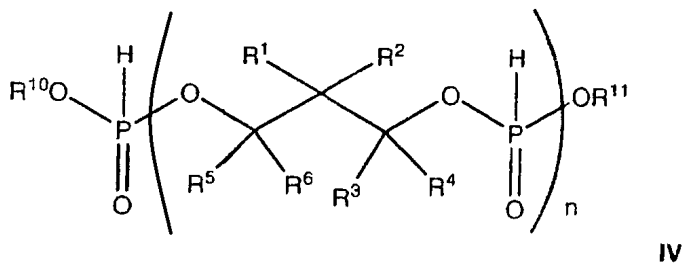
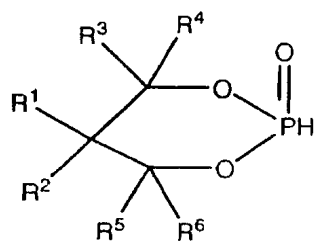
하기를 포함하는, 황-함유, 인-함유 화합물의 염의 제조 방법:

황-함유 화합물, 아미드, 및 인-함유 화합물을 배합하여 제 1 혼합물을 형성하고;

제 1 혼합물을 아민과 배합함.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 인-함유 화합물이 화학식 (I) 및 (IV) 의 화합물 중 하나 이상인 방법:



[식 중 n 은 1 내지 5 의 정수이고;

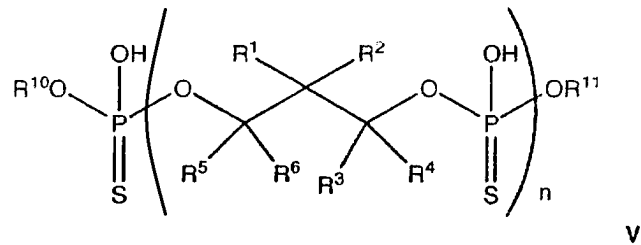
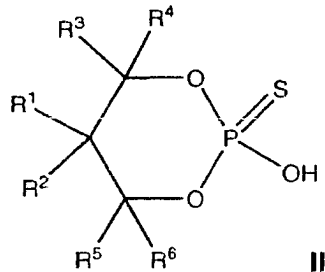
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , 및 R^{11} 은 수소, 시아노, 및 탄소수 1 내지 30 의 히드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다].

청구항 5

제 4 항에 있어서, 화학식 (IV) 에서 R^1 및 R^2 는 메틸이고; R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 는 수소이고; R^{10} 및 R^{11} 은 탄소 수 1 내지 6 의 알킬기인 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 제 1 혼합물이 화학식 (II) 및 (V) 의 화합물 중 하나 이상을 포함하는 방법:



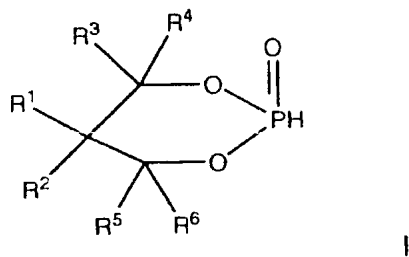
[식 중 n 은 1 내지 5 의 정수이고;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , 및 R^{11} 은 수소, 시아노, 및 탄소수 1 내지 30 의 히드록카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다].

청구항 7

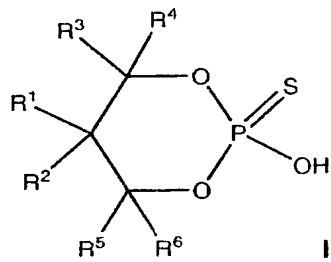
하기를 포함하는, 화학식 (II) 의 화합물의 제조 방법:

황-함유 화합물, 아미드, 및 화학식 (I) 의 화합물:



[식 중 R^1 및 R^2 는 메틸이고; R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 는 수소임] 을 배합하여,

화학식 (II) 의 화합물:



[식 중 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 는 앞서 정의한 바와 같다] 을 수득함.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 3 항 또는 제 7 항에 있어서, 황-함유 화합물이 유리 황 및 활성 황 중 하나 이상을 포함하는 화합물인 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 황-함유 화합물이 원소 황, 폴리설파이드, 및 황화 올레핀으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 황-함유 화합물이 원소 황인 방법.

청구항 12

제 3 항 또는 제 7 항에 있어서, 등몰 당량 이상의 황-함유 화합물을 사용하는 방법.

청구항 13

제 3 항 또는 제 7 항에 있어서, 방법을 23 ℃ 내지 90 ℃ 의 온도 범위에서 수행하는 방법.

청구항 14

제 3 항 또는 제 7 항에 있어서, 0.05 내지 2 몰 당량의 아미드를 사용하는 방법.

청구항 15

하기를 포함하는, 황-함유, 인-함유 화합물의 염의 제조 방법:

황-함유 화합물, 아미드, 및 디히드로카르빌 포스파이트 및 중합체 포스파이트 중 하나 이상을 배합하여 황-함유, 인-함유 화합물을 수득하고;

아민을 배합하여 황-함유, 인-함유 화합물의 염을 수득함.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 아민이 선형 아민인 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 선형 아민이 지방족 1 차 지방성 아민인 방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서, 아민이 분지형 아민인 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 분지형 아민이 C₁₄₋₂₄ 3 차 알킬 1 차 아민의 혼합물인 방법.

청구항 20

제 3 항 또는 제 15 항에 있어서, 0.05 내지 2 몰 당량의 아민을 사용하는 방법.

청구항 21

제 7 항 또는 제 15 항에 있어서, 방법을 1 내지 8 시간 동안 수행하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<2> 관련 출원

<3> 본 출원은 2005 년 11 월 9 일자로 출원된 미국 예비출원 제 60/734,757 호의 우선권의 이익을 주장한다.

<4> 개시내용의 기술분야

<5> 본 개시내용은 황-함유, 인-함유 화합물, 이의 염, 및 상기 염의 제조 방법에 관한 것이다.

<6> 개시내용의 배경기술

<7> 윤활제 조성물에 사용하기 위한 인-함유 화합물의 용도는 공지되어 있다. 구체적으로, 인-함유 화합물은 통상 선형 알킬 사슬을 포함한다. 그러나, 이들 화합물의 문제점은, 이들이 완전히 제형화된 기어 윤활제 내에서 승온에 대해 열적으로 불안정한 것으로 공지되어 있다는 것이다. 열적으로 불안정한 화합물은 윤활제 조성물 내에서 조기에 분해될 가능성이 더 많고, 더 이상 윤활제 조성물에 내마모성과 같은 특성을 제공하지 못할 것이다.

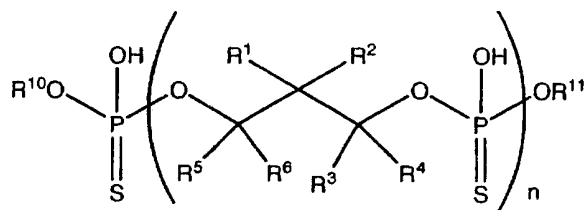
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<8> 기어 오일과 같은 윤활제 조성물은 전형적으로 승온에 대해 적용되기 때문에, 보다 높은 온도에서 조기에 분해되지 않는 열적으로 안정한 화합물을 제공하는 것이 이로운 것이다. 그러므로, 열적으로 안정한 화합물은 연장된 기간 동안 윤활제 조성물 내에 잔존하고, 연장된 기간 동안 조성물에, 예를 들면 내마모성과 같은 특성을 제공할 것이다. 요구되는 것은, 그의 내마모성을 지속하기에 적당한 열적 안정성을 갖는 화합물이다.

발명의 구성 및 작용

<9> 개시내용의 개요

<10> 본 개시내용에 따르면, 화학식 (V) 의 화합물이 개시된다:



V

<11>

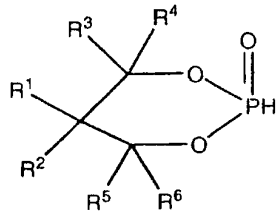
<12> [식 중 n 은 1 내지 5 의 정수이고;

<13> R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R¹⁰, 및 R¹¹ 은 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30 의 히드록아르빌기로 이루어진

군으로부터 독립적으로 선택된다].

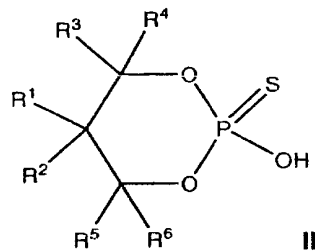
<14> 일 측면에서는, 황-함유 화합물, 아마이드, 및 인-함유 화합물을 배합하여 제 1 혼합물을 형성하고; 제 1 혼합물을 아민과 배합하는 것을 포함하는, 황-함유, 인-함유 화합물의 염의 제조 방법이 개시된다.

<15> 또 다른 측면에서는, 황-함유 화합물, 아마이드, 및 화학식 (I) 의 화합물:



<16> I

<17> [식 중 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 는 수소, 시아노, 및 탄소수 약 1 내지 약 30 의 히드록아르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 하나 이상의 치환기는 메틸이다] 을 배합하여, 화학식 (II) 의 화합물:



<18> II

<19> [식 중 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 는 앞서 정의한 바와 같다] 을 수득하는 것을 포함하는, 화학식 (II) 의 화합물의 제조 방법이 개시된다.

<20> 추가로는, 황-함유 화합물, 아마이드, 및 디히드록아르빌 포스파이트 및 중합체 포스파이트 중 하나 이상을 제공하여 황-함유, 인-함유 화합물을 수득하고; 아민을 제공하여 황-함유, 인-함유 화합물의 염을 수득하는 것을 포함하는, 황-함유, 인-함유 화합물의 염의 제조 방법이 개시된다.

<21> 본 개시의 추가 목적 및 이점은 이어지는 설명에서 부분적으로 밝혀질 것이고/거나 본 개시를 실시함으로써 익힐 수 있다. 본 개시의 목적 및 이점은 첨부된 청구항에 구체적으로 지적된 요소 및 조합에 의해서 파악되고 달성될 것이다.

<22> 상기 일반적 설명 및 하기 상세한 설명은 둘 다 단지 예시하고 설명하는 것에 불과한 것으로서, 청구된 바와 같이, 본 개시내용을 제한하려는 것은 아님을 이해하여야 한다.

<23> 구현예의 설명

<24> 본원에 사용되는 바와 같은, "히드록아르빌 치환기" 또는 "히드록아르빌기" 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. 히드록아르빌기의 예에는 하기가 포함된다:

<25> (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);

<26> (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);

<27> (3) 이종 치환기, 즉, 본 발명의 정황에 있어서, 유력한 탄화수소 특징을 가지면서, 하나의 고리 또는 그렇지 않으면 탄소 원자로 구성된 사슬 내에 탄소 이외의 것을 함유한 치환기. 이종원자는 황, 산소, 질소를 포함하고, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴로서 치환기도 포함한다. 일반적으로는, 2 개 이하, 예를 들면 1 개 이하의 비-탄화수소 치환기가 히드록아르빌기 내 매 10 개의 탄소 원자에 대해 존재할 것이고;

전형적으로는, 히드로카르빌기 내에 비-탄화수소 치환기가 존재하지 않을 것이다.

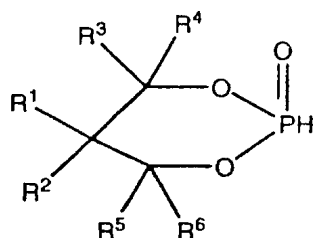
<28> 본원에 사용되는 바와 같은, "중량%" 라는 용어는, 명백하게 달리 언급되지 않는 한, 열거된 성분이 전체 조성물의 중량에 대해 나타내는 % 를 의미한다.

<29> 일 측면에서는, 향상된 내마모성 및 열적 안정성 중 하나 이상을 갖는 화합물이 제공된다. 상기 화합물은 입체 장애를 포함하여, 고온에서 화합물이 분해되는 것을 최소화하고/거나 방지할 수 있는 황-함유, 인-함유 화합물일 수 있다. 개시된 화합물은 향상된 열적 안정성을 나타낼 수 있기 때문에, 입체 장애를 포함하지 않은 조성물보다 긴 시간 동안 윤활제 조성물 내에 잔존한다. 입체 장애는 임의의 형태, 예컨대 히드로카르빌 사슬의 분지, 종속형 히드로카르빌 사슬 등으로 존재할 수 있다.

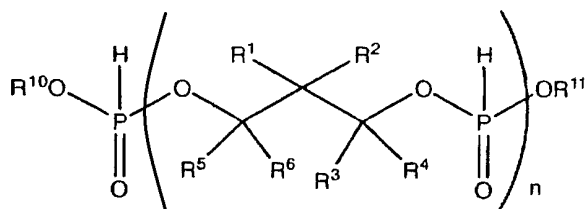
<30> 인-함유 화합물, 예컨대 포스파이트 또는 포스페이트를 본원에 개시된 방법에 사용할 수 있다. 포스파이트 및 포스페이트의 제조 방법은 둘 다 공지되어 있다. 예를 들면, 포스파이트는 아인산 또는 상이한 포스파이트를 다양한 알코올과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또 다른 합성 방법에는 삼염화 인을 과량의 알코올과 반응시키는 것이 포함된다. 또한, 환식 포스파이트는 단량체성 및 중합체성 생성물의 혼합물을 발생시킬 수 있는, 포스파이트와 글리콜의 트랜스에스테르화로 제조할 수 있다. 그 개시내용이 본원에 참조인용되는, 문헌 [Oswald, 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-dimethyl-1,3,2-diosarsenan-2-yl)ether and bis(2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-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 티오 포스파이트의 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.

<31> 일 측면에서, 포스파이트는 디- 또는 트리-히드로카르빌 포스파이트일 수 있다. 각 히드로카르빌기의 탄소 수는 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 비-제한적 예에는 프로필, 부틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 올레일, 리놀레일, 스테아릴 등이 포함된다. 아릴기의 비-제한적 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.

<32> 유용한 포스파이트의 비-제한적 예에는 디부틸 히드로젠 포스포네이트, 디이소부틸 히드로젠 포스포네이트, 디올레일 히드로젠 포스포네이트, 디(C₁₄₋₁₈) 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



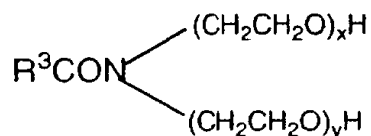
IV

- <35> [식 중 n 은 약 1 내지 약 5 의 정수이고;
- <36> 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]. 일 측면에서, n 이 약 5 초과인 정수인 경우, 임의의 특정 이론에 제한됨 없이, 반복 단위는 완전히 황화되지 않을 것으로 여겨진다.
- <37> 일 측면에서, 화학식 (I) 의 화합물에서, R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 는 수소일 수 있고; R^1 및 R^2 는 메틸일 수 있다. 이 화합물은 통상 네오펜틸 글리콜 포스파이트 (NPGP) 로 지칭되고, Chemical Abstract Select 에 명칭 CAS # 4090-60-2 (5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-온) 으로 기록되어 있다. 일 측면에서, 화학식 (IV) 의 화합물에서, 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. 이 화합물은 네오펜틸 글리콜 포스파이트 제조 공정의 중합체성 부산물이다.
- <38> 인-함유 화합물은 또한 인산 에스테르 또는 이의 염, 아인산 또는 무수물 및 불포화 화합물의 반응 산물, 및 이들 둘 이상의 혼합물 중 하나 이상일 수 있다.
- <39> 금속 디티오포스페이트는 금속 기재를 모노- 또는 디티오아인산일 수 있는 하나 이상의 티오아인산과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- <40> 아인산 또는 무수물은 아마이드, 에스테르, 산, 무수물, 및 에테르를 포함하지만 이에 제한되는 것은 아닌 불포화 화합물과 반응할 수 있다.
- <41> 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 열적 안정성을 변화, 예를 들면, 향상시킬 수 있는 것으로 여겨진다.
- <42> 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 비-제한적 예에는 이소부탄올, 2-에틸헥산을, 네오펜틸 글리콜, 네오펜틸 알코올, 프리스타놀, 및 메틸 이소부틸 카르비놀 (MIBC) 이 포함된다.
- <43> 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-황-함유, 인-함유 화합물에 비해 향상된 내마모성을 가질 수 있다. 개시된 조성물은 인-함유 화합물, 황-함유 화합물, 및 질소-함유 화합물, 예컨대 아마이드의 반응 생성물을 포함할 수 있다.
- <44> 황-함유 화합물은 유리 황 및/또는 활성 황을 포함하는 임의의 화합물일 수 있다. 황-함유 화합물의 비-제한적 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 폴리술폰아이드, 황화 디엘스-엘더 (Diels-Alder) 부가물, 황화 디시클로펜타디엔, 지방산 에스테르 및 단일불포화 올레핀의 황화 또는 공-황화 혼합물, 지방산, 지방산 에스테르 및 α -올레핀의 공-황화 블렌드, 관능기-치환 디히드로카르빌 폴리술폰아이드, 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, 폴리술폰아이드 올레핀 생성물, 및 원소 황이 포함된다.
- <45> 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.
- <46> 또 다른 측면에서, 폴리술폰아이드는 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 범위, 예를 들면 약 2 내지 약 5 범위일 수 있고, 추

가 예로서 3 일 수 있다] 으로 표현되는 하나 이상의 화합물로 구성된다. 상기 히드로카르빌기는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴, 또는 아르알킬과 같은 광범위한 유형의 것일 수 있다. 3 차 알킬 폴리술폰아이드, 예컨대 디-tert-부틸 트리술폰아이드, 및 디-tert-부틸 트리술폰아이드를 포함하는 혼합물 (예를 들면, 대체로 또는 전체적으로 트리, 테트라, 및 펜타술폰아이드로 구성된 혼합물) 을 사용할 수 있다. 기타 유용한 디히드로카르빌 폴리술폰아이드의 예에는 디아릴 폴리술폰아이드, 디노닐 폴리술폰아이드, 디도데실 폴리술폰아이드, 및 디벤질 폴리술폰아이드가 포함된다.

<47> 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.

<48> 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 있다] 의 아마이드 또는 구조식



<49>

<50> [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] 의 에톡시화 아마이드일 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.

<51> R^3 는 수소이고, R^4 및 R^5 는 히드로카르빌기인 경우, 질소-함유 화합물은 디히드로카르빌 포름아מיד이다. 본원에서 유용성을 갖는 디히드로카르빌 포름아미드의 비-제한적 예에는 디메틸포름아מיד, 디에틸포름아מיד, 디프로필포름아מיד, 메틸에틸포름아מיד, 디부틸포름아מיד, 메틸부틸포름아מיד, 에틸부틸포름아מיד, 디올레일포름아מיד, 디스테아릴포름아מיד, 디데실포름아מיד, 디트리데실포름아מיד, 데실트리데실포름아מיד, 데실올레일포름아מיד, 및 트리데실올레일포름아מיד 등이 포함된다.

<52> R^3 는 히드로카르빌기이고, R^4 및 R^5 는 둘 다 수소인 경우, 질소-함유 화합물은 1 차 히드로카르빌 아마이드이다. 1 차 히드로카르빌 아마이드의 비-제한적 예에는 아세트아מיד, 프로피온아מיד, 부티르아מיד, 발레르아מיד, 라우르아מיד, 미리스트아מיד 및 팔미트아מיד가 포함된다. 일부 상업적인 단순한 지방산 아마이드는 Armak Company 로부터 입수가 가능하다: 코코 지방성 아마이드, 옥타데칸아מיד, 수소화 탈로우 지방성 아마이드, 올레아מיד, 및 13-도코센아מיד.

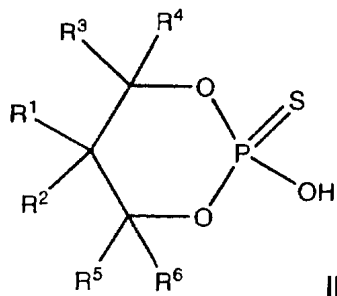
<53> R^3 및 R^4 는 둘 다 히드로카르빌기이고, R^5 는 수소인 경우, 질소-함유 화합물은 N-치환 아마이드이다. N-치환 아마이드의 비-제한적 예에는 N-메틸아세트아מיד, N-에틸아세트아מיד, N-메틸발레르아מיד, N-프로필라우르아מיד, N-메틸올레아מיד 및 N-부틸스테아르아מיד가 포함된다.

<54> R^3 , R^4 및 R^5 가 모두 히드로카르빌기인 경우, 질소-함유 화합물은 N,N-이치환 아마이드이다. N,N-이치환 아마이드의 비-제한적 예에는 N,N-디메틸아세트아מיד, N-메틸-N-에틸아세트아מיד, N,N-디에틸프로피온아מיד, N,N-디부틸발레르아מיד, N,N-디에틸스테아르아מיד, 및 N,N-디메틸올레아מיד가 포함된다.

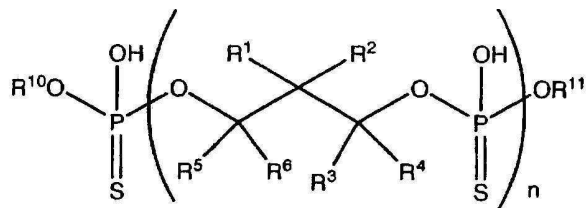
<55> 질소-함유 화합물의 추가적인 비-제한적 예에는 N,N-비스(2-히드록시에틸)도데칸아מיד, N,N-비스(2-히드록시에틸)코코 지방산 아마이드, N,N-비스(2-히드록시에틸)올레아מיד, N-2-히드록시에틸코크아מיד, 및 N-2-히드록시에틸스테아르아מיד가 포함된다.

<56> 질소-함유 화합물은 인-함유 화합물의 황화를 촉진하는 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.

<57> 일 측면에서, 황-함유, 인-함유 화합물은 화학식 (II) 및 (V) 의 화합물 중 하나 이상일 수 있다:



<58>



<59>

<60> [식 중 n 은 1 내지 5 의 정수이고;

<61> $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{10}$, 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 히드록카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다].

<62> 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.

<63> 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. 황-함유, 인-함유 화합물의 염은 황-함유, 인-함유 화합물 및 비-황-함유, 인-함유 화합물에 비해 향상된 내마모성을 가질 수 있다. 일 측면에서는, 황-함유 화합물, 인-함유 화합물, 질소-함유 화합물 (예컨대 아미드), 및 임의적인 추가의 질소-함유 화합물 (예컨대 아민) 의 반응 생성물을 포함하는 윤활제 조성물이 개시된다.

<64> 개시된 방법에는 용매의 사용이 포함될 수 있다. 용매는 반응물 중 하나 이상이 용해되거나 생성물이 용해되는 임의의 불활성 유체 물질일 수 있다. 비-제한적 예에는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, n-헥산, 시클로헥산, 나프타, 디에틸 에테르 카르비톨, 디부틸 에테르 디옥산, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 사염화 탄소, 클로로포름, 기재 오일, 예컨대 폴리알파올레핀 및 천연가스 액화 (gas-to-liquid) 오일, 및 가공 오일이 포함된다.

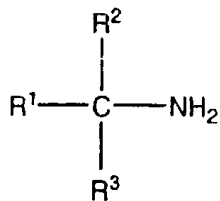
<65> 추가 질소-함유 화합물은 임의의 산 중화를 도울 수 있다. 기재 오일을 포함할 수 있는 완전히 제형화된 윤활제 조성물에 용해되는 것인 한, 임의의 질소-함유 화합물을 사용할 수 있다. 추가 질소-함유 화합물의 비-제한적 예에는 아미드, 아민, 및 염기성 질소를 포함하는 이종환식 화합물, 예컨대 피리딘이 포함된다. 일 측면에서, 추가의 질소 함유 화합물은 1 차, 2 차, 또는 3 차일 수 있는 아민이다.

<66> 일 측면에서, 히드록카르빌 아민은, 히드록카르빌기 내 탄소수가 약 4 내지 약 30, 예를 들면 히드록카르빌기 내 탄소수가 약 8 내지 약 20 인 1 차 히드록카르빌 아민일 수 있다. 히드록카르빌기는 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 적절한 것은 혼합된 지방성 아민이다.

<67> 일 측면에서, 개시된 화합물의 아민 염은 알킬기 내 탄소수가 약 4 이상인 3 차-지방족 1 차 아민으로부터 유도

된 것일 수 있다. 대부분, 이들은 알킬기 내 총 탄소수가 약 30 미만인 알킬 아민으로부터 유도될 수 있다.

<68> 통상적으로, 3 차 지방족 1 차 아민은 하기 화학식으로 표현되는 모노아민이다:



<69>

<70> [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.

<71> 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.

<72> 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.

<73> 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, 아마이드, 에테르, 티오에테르, 할로, 술폭시드, 술폰) 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.

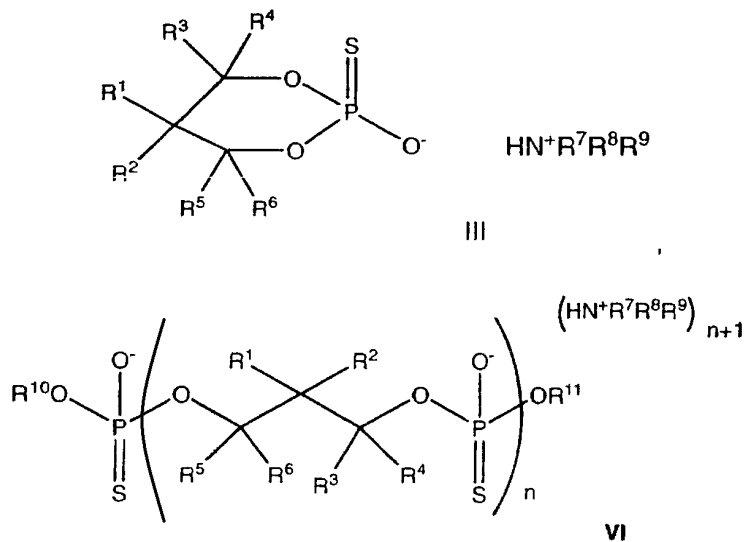
<74> 질소 함유 화합물은, 개시된 방법을 완성으로 이끄는 데 필수적인 임의의 양으로 제공될 수 있는데, 즉, 충분한 질소 함유 화합물이 존재하지 않으면, 인-함유 화합물이 완전히 황화되지 않는다. 일 측면에서, 질소 함유 화합물은 인-함유 화합물의 당량 당 약 0.05 내지 약 2, 예를 들면 약 1 내지 약 1.5 몰 당량 범위의 양으로 제공될 수 있다.

<75> 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.

<76> 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 공보 WO 87/07638 을 참조한다.

<77> 황-함유, 인-함유 화합물의 염은 별개로 형성시킬 다음, 윤활성 또는 기능성 유체 조성물에 첨가할 수 있다. 대안적으로, 상기 염은 인-함유 화합물, 예컨대 개시된 포스파이트를 다른 성분과 블렌딩하여 윤활성 또는 기능성 유체 조성물을 형성시킬 때 형성될 수 있다. 그러나, 염이 동일계 내에서 형성되는 경우에는, 조성물에 존재하는 녹 방지 성분과 같은 산을 제한하는 것이 중요한데, 이는 상기 산이 질소 함유 화합물과 반응하여 황화 및 염 형성을 중단시킬 수 있기 때문이다.

<78> 황-함유, 인-함유 화합물의 염은 오일 가용성일 수 있는데, 즉, 염의 히드록카르빌 사슬은 생성된 화합물이 제형화된 조성물에 용해되도록, 충분한 길이, 예컨대 탄소수 6 이상의 것일 수 있다. 소수성 기의 혼입은 비극성 매질에서의 용해도 증가를 야기할 수 있다. 황-함유, 인 함유 화합물의 염의 비-제한적 예에는 디이소부틸 티오인산 C₈₋₁₆ 3 차 알킬 1 차 아민 염, 디-2-에틸헥실-티오인산 C₈₋₁₆ 3 차 알킬 1 차 아민 염, 및 네오펜틸 글리콜 티오인산 C₈₋₁₆ 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:



<79>

<80> [식 중 n 은 1 내지 5 의 정수이고;

<81> R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, 및 R¹¹ 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 히드록카르빌기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다].

일 측면에서, 화학식 (VI) 에서, R¹ 및 R² 는 메틸일 수 있고; R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, 및 R⁸ 은 수소일 수 있고; R⁹ 은 3 차 C₁₂₋₁₄ 알킬기일 수 있고; R¹⁰ 및 R¹¹ 은 탄소수 약 1 내지 약 6 의 알킬기일 수 있다. 일 측면에서, 화학식 (III) 에서, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, 및 R⁸ 은 수소일 수 있고; R¹ 및 R² 는 메틸일 수 있고; R⁹ 는 3 차 C₁₂₋₁₄ 알킬기일 수 있다.

<82> 실시예

<83> 실시예 1 - 황-함유, 인-함유 화합물의 제조

<84> 1 L 반응기에는 황 (26.7 g, 0.83 mol), ETHOMID[®] 0/17 (487.5 g, 0.83 mol) 및 4Cst PAO (188.56 g) 를 충전할 수 있는 균압 첨가 깔때기를 장치할 수 있다. 그 다음, 첨가 깔때기에 액체 네오펜틸 글리콜 포스파이트 (NPGP) (125.0 g, 0.83 mol) 를 충전할 수 있다. NPGP 는 표준 조건에서 고체이고, 약 60 °C 내지 약 65 °C 범위의 용융점을 가진다. 첨가 깔때기를 가열하여 응결을 방지하였다.

<85> 대량의 질소 하에 교반하면서, 약 60 내지 약 90 °C 의 반응물 온도를 유지한 채로 NPGP 를 반응기에 첨가할 수 있다. 첨가 속도는 반응 시스템의 발열 조절능에 의해 제어할 수 있다. 공정은 발열성일 수 있기 때문에; 첨가 동안 반응물의 냉각이 필요할 수 있다. 첨가를 완료한 후에는, 황이 모두 소모될 때까지 반응 혼합물을 약 70 내지 약 90 °C 에서 약 2 내지 약 6 시간 동안 교반할 수 있다.

<86> 실시예 2 - 염을 제조하기 위한 추가 질소-함유 화합물의 첨가

<87> 그 다음, 추가의 질소-함유 화합물, 예컨대 분지형 아민 (예를 들면, PRIMENE[®] 81R) (153.6 g, 0.83 mol) 을 실시예 1 의 황-함유, 인-함유 화합물에 첨가할 수 있다. 상기 혼합물을 60 °C 에서 30 분 동안 교반할 수 있다.

<88> **실시예 3 - 향상된 내마모성**

<89> 가능한 내마모 유효성은 승온에서의 인 종 (phosphorus species) 의 지속 시간으로 측정할 수 있다. 완전히 제형화된 기어 유체를 약 325 °F 의 가열조 (heated bath) 에 넣었다. 완전히 제형화된 기어 유체를 정해진 시간 간격으로 분취하여 ³¹인 핵 자기 공명 (NMR) 스펙트럼을 얻었다. ³¹인 NMR 스펙트럼에서 관찰된 인 종을 시간 및 열분해에 대해서 표시했다. 인 내마모성 종에 대한 프로파일을 작성했다. 인 종의 분해 속도 또는 양은 알킬 사슬의 화학적 구조에 좌우되었다. 인 내마모성 성분의 예는 디알킬-티오인산 아민 염이었다. 알킬 분지의 변화는 325 °F 의 가열조에서 디알킬티오인산 아민 염의 열분해 속도를 변화시켰다. 열적 안정화는 인-산소 결합에 대한 베타 탄소가 메틸 또는 고급 동족체 알킬기로 분지된 경우에 가장 효과적이었다. 더 완전한 기울기로 증명되는 바와 같이 증가된 안정성의 예를 도 1 에 나타냈다.

<90> 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.

<91> 본 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용되는 바와 같은 단수형은, 명백하고 명확하게 하나의 지시 대상으로 제한하지 않는 한, 복수의 지시대상을 포함함에 주의한다. 따라서, 예를 들면, "향산화제" 에 대한 언급에는 둘 이상의 상이한 향산화제가 포함된다. 본원에 사용되는 바와 같은, "포함한다" 라는 용어 및 이의 문법적 변형문은, 목록에서의 항목 열거가, 열거된 항목을 대체하거나 이에 추가될 수 있는 다른 유사 항목을 배제하지 않도록, 비-제한적인 것으로 의도된다.

<92> 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

<93> 본 발명에서는, 향상된 내마모성 및 열적 안정성 중 하나 이상을 갖는 화합물이 제공된다. 상기 화합물은 입체 장애를 포함하여, 고온에서 화합물이 분해되는 것을 최소화하고/거나 방지할 수 있는 황-함유, 인-함유 화합물일 수 있다. 개시된 화합물은 향상된 열적 안정성을 나타낼 수 있기 때문에, 입체 장애를 포함하지 않은 조성물보다 긴 시간 동안 윤활제 조성물 내에 잔존한다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1 은 다양한 인-함유 종의 열적 안정성을 도시한 그래프이다.

도면

도면1

