



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0085033  
 (43) 공개일자 2008년09월22일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>C10M 157/10</i> (2006.01) <i>C10M 169/04</i> (2006.01)<br/> <i>C07C 39/04</i> (2006.01) <i>C10N 40/25</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7016890<br/>             (22) 출원일자 2008년07월11일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             번역문제출일자 2008년07월11일<br/>             (86) 국제출원번호 PCT/US2007/060489<br/>             국제출원일자 2007년01월12일<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2007/084854<br/>             국제공개일자 2007년07월26일<br/>             (30) 우선권주장<br/>             60/758,754 2006년01월13일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>알베마를 코포레이션</b><br/>             미국 루지애나 70801 바톤루우지 451 플로리다 스트리트</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>가토 빈센트 제이</b><br/>             미국 70810 루이지애나주 배턴 루지 파이프 오크스 드라이브17639<br/> <b>엘나거 하산 와이</b><br/>             미국 70810 루이지애나주 배턴 루지 불러시 드라이브 1447<br/> <b>펠레 윌리엄 이</b><br/>             미국 70815 루이지애나주 배턴 루지 부히스 드라이브 797</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>특허법인코리아나</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 40 항

**(54) 유효유 및 유효유 첨가 농축 조성물**

**(57) 요약**

시너지적인 산화 안정성을 갖는 유효유 조성물을 개시하며, 상기 조성물은 하나 이상의 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 모노-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 디-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제 및 하나 이상의 알킬화 디페닐아민을 포함한다. 본 발명은 또한 유효유에, 이의 첨가에 의해 시너지적인 산화 안정성을 부여하는 유효유 첨가 농축 조성물을 제공하고, 상기 농축 조성물은 하나 이상의 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 모노-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 디-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제 및 하나 이상의 알킬화 디페닐아민을 포함한다. 추가적으로, 본 발명의 농축 조성물은 점도 또는 유효유의 용해도에 해로운 영향 없이 높은 농도의 입체 장애성 페놀계 항산화제로부터 제조될 수 있다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하나 이상의 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제, 및 하나 이상의 알킬화 디페닐아민을 포함하는 윤활유 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제는 하나 이상의 페놀계 항산화제로부터 유래한 윤활유 조성물.

**청구항 3**

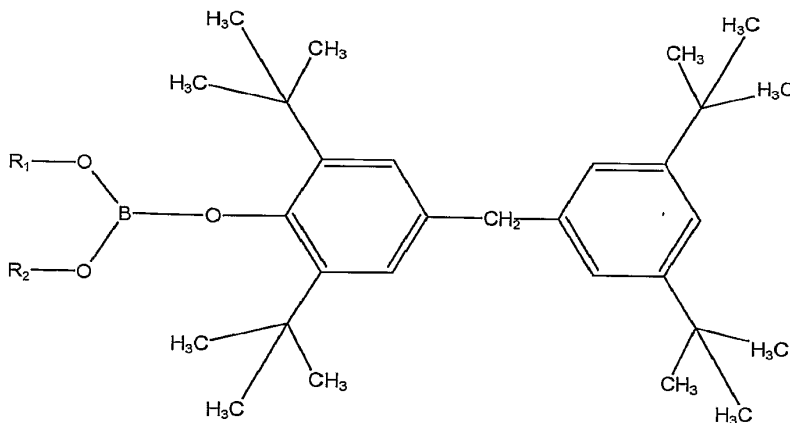
제 2 항에 있어서, 하나 이상의 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제는 모노- 및 디-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제를 포함하는 윤활유 조성물.

**청구항 4**

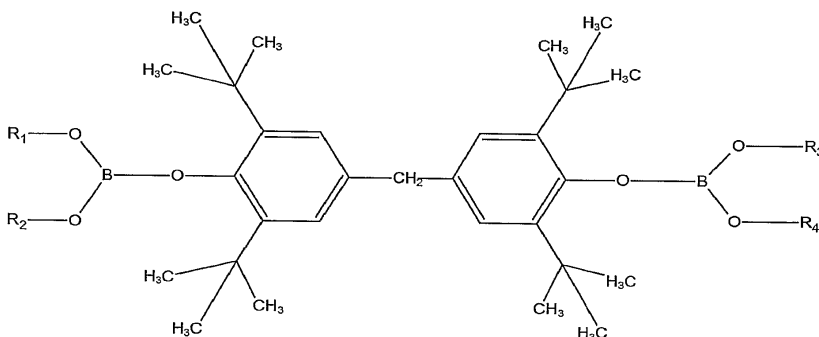
제 3 항에 있어서, 입체 장애성 페놀계 항산화제는 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 인 윤활유 조성물.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 모노-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제는 하기의 구조를 갖고,



디-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제는 하기의 구조를 갖고며,



여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 는 독립적으로 선형, 분지형 및 고리형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 윤활유 조성물.

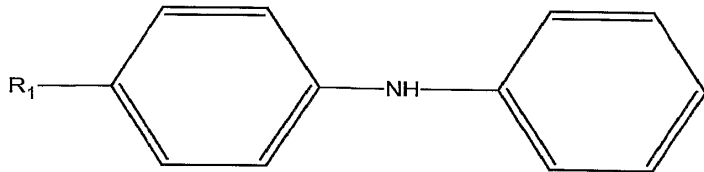
**청구항 6**

제 5 항에 있어서, 하나 이상의 알킬화 알킬화 디페닐아민은 모노- 및 디-알킬화 디페닐아민을 포함하는 윤활유

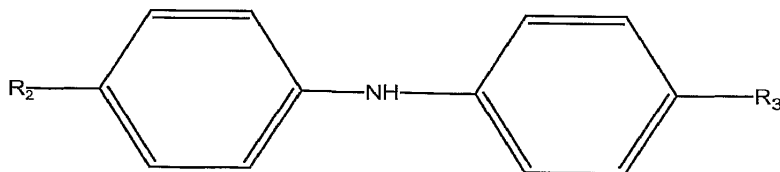
조성물.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 모노-알킬화 디페닐아민은 하기의 구조를 갖고,



디-알킬화 디페닐아민은 하기의 구조를 가지며,



여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 는 독립적으로 선형, 분지형 및 고리형 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>32</sub> 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 윤활유 조성물.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서, 모노- 및 디- 알킬화 디페닐아민은 노닐화 디페닐아민, 옥틸화 디페닐아민, 옥틸화 디페닐아민 및 스티렌화 디페닐아민의 혼합물, 및 부틸화 디페닐아민 및 옥틸화 디페닐아민의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 윤활유 조성물.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 의 농도가 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐 아민의 총 농도의 약 1 내지 약 40 중량 % 인 윤활유 조성물.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 모노- 및 디- 보론화 입체 장애성 페놀의 농도가 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐 아민의 총 농도의 약 10 내지 약 80 중량 % 인 윤활유 조성물.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서, 모노-보론화 입체 장애성 페놀 대 디-보론화 입체 장애성 페놀의 비가 약 1:1 내지 약 1:0.01 인 윤활유 조성물.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서, 알킬화 디페닐 아민의 농도가 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 10 내지 약 80 중량 % 인 윤활유 조성물.

**청구항 13**

하나 이상의 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제 및 하나 이상의 알킬화 디페닐아민을 포함하는 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서, 하나 이상의 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제가 하나 이상의 입체 장애성 페놀계 항산화제로부터 유래한 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 15**

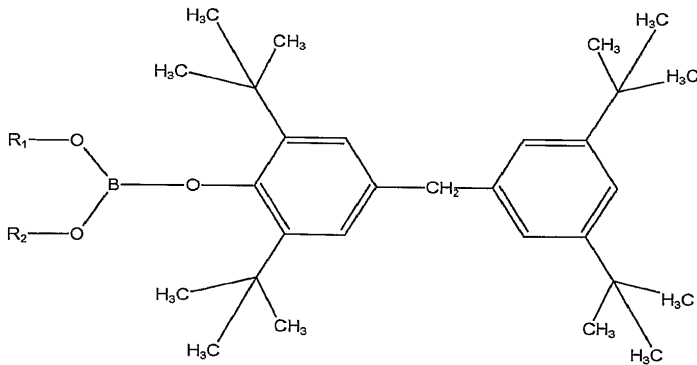
제 14 항에 있어서, 하나 이상의 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제는 모노- 및 디-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제를 포함하는 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 16**

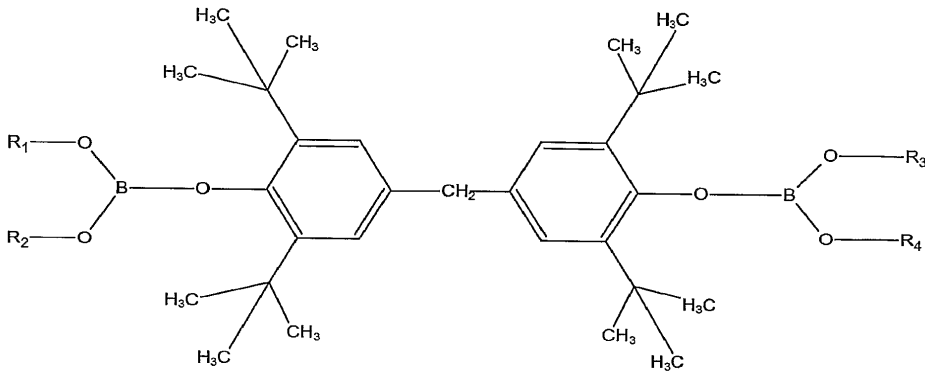
제 15 항에 있어서, 입체 장애성 페놀계 항산화제는 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 인 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 모노-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제는 하기의 구조를 갖고,



디-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제는 하기의 구조를 가지며,



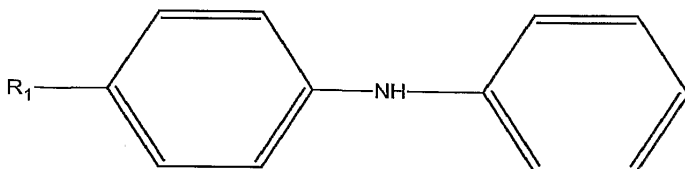
여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 는 독립적으로 선형, 분지형 및 고리형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택 되는 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 18**

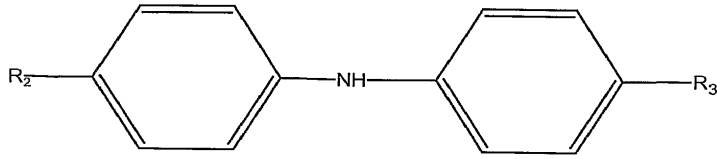
제 17 항에 있어서, 하나 이상의 알킬화 알킬화 디페닐아민은 모노- 및 디-알킬화 디페닐아민을 포함하는 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서, 모노-알킬화 디페닐아민은 하기의 구조를 갖고,



디-알킬화 디페닐아민은 하기의 구조를 갖고,



여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 는 독립적으로 선형, 분지형 및 고리형 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>32</sub> 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서, 모노- 및 디-알킬화 디페닐아민은 노닐화 디페닐아민, 옥틸화 디페닐아민, 옥틸화 디페닐아민 및 스티렌화 디페닐아민의 혼합물, 및 부틸화 디페닐아민 및 옥틸화 디페닐아민의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 21**

제 19 항에 있어서, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 의 농도는 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 1 내지 약 40 중량 % 인 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 22**

제 21 항에 있어서, 모노- 및 디-보론화 입체 장애성 페놀의 농도는 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 10 내지 약 80 중량 % 인 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서, 모노-보론화 입체 장애성 페놀 대 디-보론화 입체 장애성 페놀의 비가 약 1:1 내지 약 1:0.01 인 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 24**

제 23 항에 있어서, 알킬화 디페닐아민의 농도가 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 10 내지 약 80 중량 % 인 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 25**

제 24 항에 있어서, 추가적으로 희석 오일을 포함하는 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 26**

제 25 항에 있어서, 희석 오일의 농도가 약 1 내지 약 80 중량 % 인 윤활유 첨가 농축 조성물.

**청구항 27**

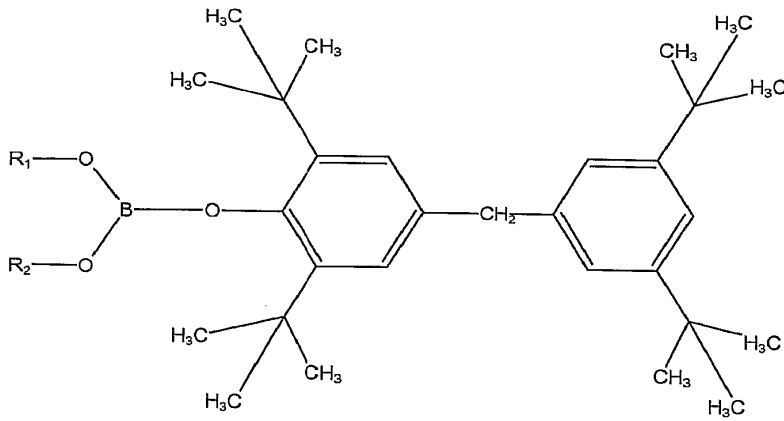
하나 이상의 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제 및 하나 이상의 알킬화 디페닐아민을 포함하는 엔진 오일 조성물.

**청구항 28**

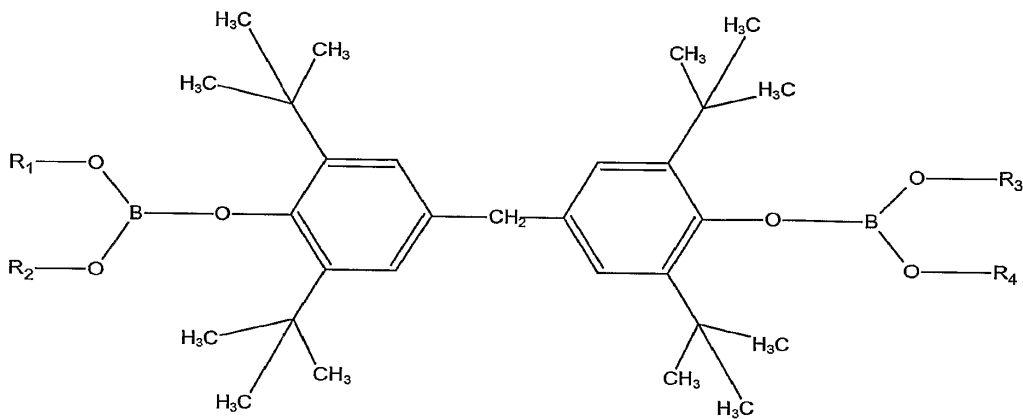
제 27 항에 있어서, 입체 장애성 페놀계 항산화제는 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 인 엔진 오일 조성물.

**청구항 29**

제 28 항에 있어서, 하나 이상의 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제는, 하기의 구조를 갖는 모노-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제



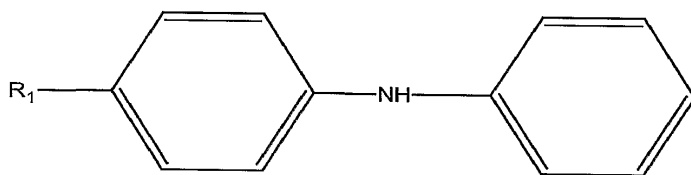
및 하기의 구조를 갖는 디-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제



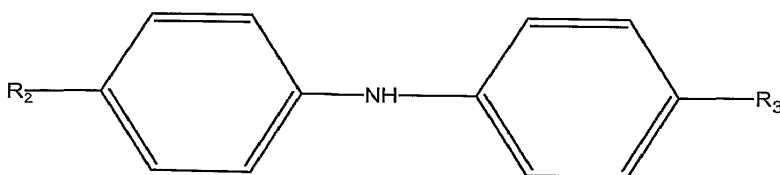
를 포함하고, 여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 는 독립적으로 선형, 분지형 및 고리형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알킬기로 이루어진 군 으로부터 선택되는 엔진 오일 조성물.

**청구항 30**

제 29 항에 있어서, 하나 이상의 알킬화 디페닐아민은, 하기의 구조를 갖는 모노-알킬화 디페닐아민



및 하기의 구조를 갖는 디-알킬화 디페닐아민



을 포함하고, 여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 는 독립적으로 선형, 분지형 및 고리형 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>32</sub> 알킬기로 이루어진 군 으로부터 선택되는 엔진 오일 조성물.

**청구항 31**

제 30 항에 있어서, 모노- 및 디-알킬화 디페닐아민은 노닐화 디페닐아민, 옥틸화 디페닐아민, 옥틸화 디페닐아민 및 스티렌화 디페닐아민의 혼합물, 및 부틸화 디페닐아민 및 옥틸화 디페닐아민의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 윤활유 조성물.

**청구항 32**

제 31 항에 있어서, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀)의 농도가 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 1 내지 약 40 중량 % 이고, 모노- 및 디-보론화 입체 장애성 페놀의 농도가 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 10 내지 약 80 중량 % 이고, 모노-보론화 입체 장애성 페놀 대 디-보론화 입체 장애성 페놀의 비가 약 1:1 내지 약 1:0.01 이며, 알킬화 디페닐아민의 농도가 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 10 내지 약 80 중량 % 인 엔진 오일 조성물.

**청구항 33**

제 32 항에 있어서, 엔진 오일은 가솔린 엔진, 대형 차량용 디젤 엔진, 천연 가스 엔진, 선박 엔진 및 철도 레일용 엔진으로 이루어진 군으로부터 선택되는 엔진을 윤활 시키기 위해 사용되는 엔진 오일 조성물.

**청구항 34**

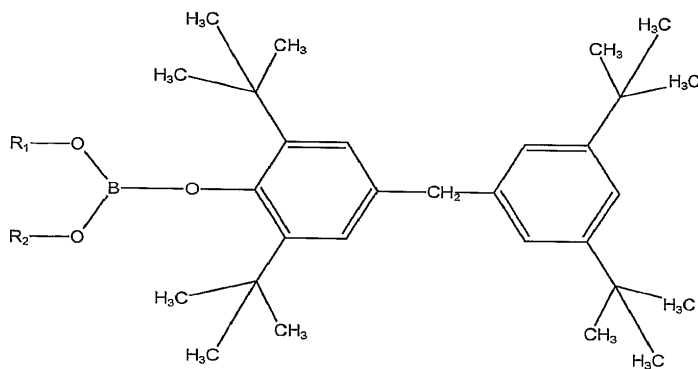
하나 이상의 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제 및 하나 이상의 알킬화 디페닐아민을 포함하는 엔진 오일 첨가 농축 조성물.

**청구항 35**

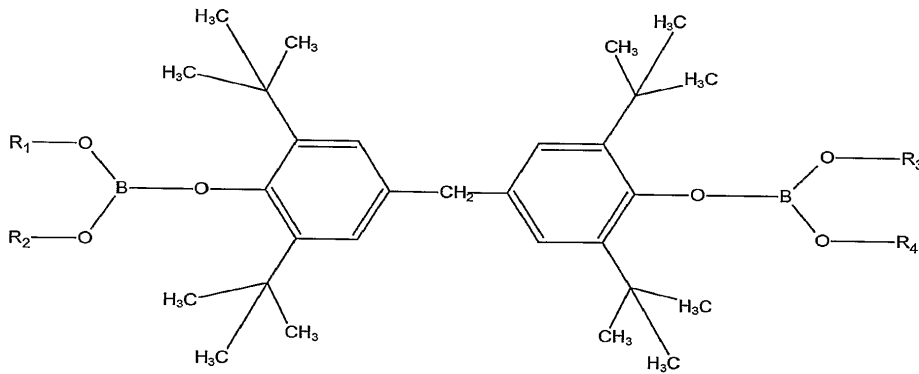
제 34 항에 있어서, 입체 장애성 페놀계 항산화제가 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀)인 엔진 오일 첨가 농축 조성물.

**청구항 36**

제 35 항에 있어서, 하나 이상의 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제는, 하기의 구조를 갖는 모노-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제



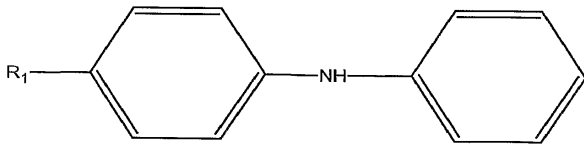
및 하기의 구조를 갖는 디-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제



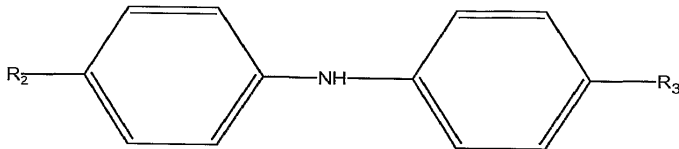
를 포함하고, 여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 는 독립적으로 선형, 분지형 및 고리형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 엔진 오일 첨가 농축 조성물.

**청구항 37**

제 36 항에 있어서, 하나 이상의 알킬화 디페닐아민은, 하기의 구조를 갖는 모노-알킬화 디페닐아민



및 하기의 구조를 갖는 디-알킬화 디페닐아민



을 포함하고, 여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 는 독립적으로 선형, 분지형 및 고리형 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>32</sub> 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 엔진 오일 첨가 농축 조성물.

**청구항 38**

제 37 항에 있어서, 모노- 및 디-알킬화 디페닐아민은 노닐화 디페닐아민, 옥틸화 디페닐아민, 옥틸화 디페닐아민 및 스티렌화 디페닐아민의 혼합물, 및 부틸화 디페닐아민 및 옥틸화 디페닐아민의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 엔진 오일 첨가 농축 조성물.

**청구항 39**

제 38 항에 있어서, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 의 농도가 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 1 내지 약 40 중량 % 이고, 모노- 및 디-보론화 입체 장애성 페놀의 농도는 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 10 내지 약 80 중량 % 이고, 모노-보론화 입체 장애성 페놀 대 디-보론화 입체 장애성 페놀의 비가 약 1:1 내지 약 1:0.01 이며, 알킬화 디페닐아민의 농도가 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 10 내지 약 80 중량 % 인 엔진 오일 첨가 농축 조성물.

**청구항 40**

제 39 항에 있어서, 엔진 오일은 가솔린 엔진, 대형 차량 디젤 엔진, 천연 가스 엔진, 선박 엔진 및 철도 레일 용 엔진으로 이루어진 군으로부터 선택되는 엔진을 윤활 시키는데 사용되는 엔진 오일 첨가 농축 조성물.



**명세서**

**<1> 배경기술**

<2> 본 발명은 윤활유 조성물 및 윤활유 첨가 농축 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 윤활유 조성물 및 윤활유 첨가 농축 조성물로 유용한 입체 장애성 (hindered) 페놀계 항산화제, 보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제, 및 알킬화 디페닐아민의 배합물에 관한 것이다.

**<3> 관련 기술의 설명**

<4> 2,6-디-tert-부틸페놀 등의 부분을 혼입하는 고분자 페놀을 포함하는 입체 장애성 페놀 및 보론화 입체 장애성 페놀은 당업계에서 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 하기의 US 및 외국 특허를 참조하라: US 4,927,553; US 3,356,707; US 3,509,054; US 3,347,793; US 3,014,061; US 3,359,298; US 2,813,830; US 2,462,616; GB 864,840; US 5,698,499; US 5,252,237; US RE 32,295; US 3,211,652; 및 US 2,807,653.

<5> 윤활유 제형물 중 항산화제 첨가로서의 알킬화 아민의 용도 또한 당업계에 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 하기의 US 특허를 참조하라: US 5,620,948; US 5,595,964; US 5,569,644; US 4,857,214; US 4,455,243; 및 US 5,759,965.

**<6> 발명의 개요**

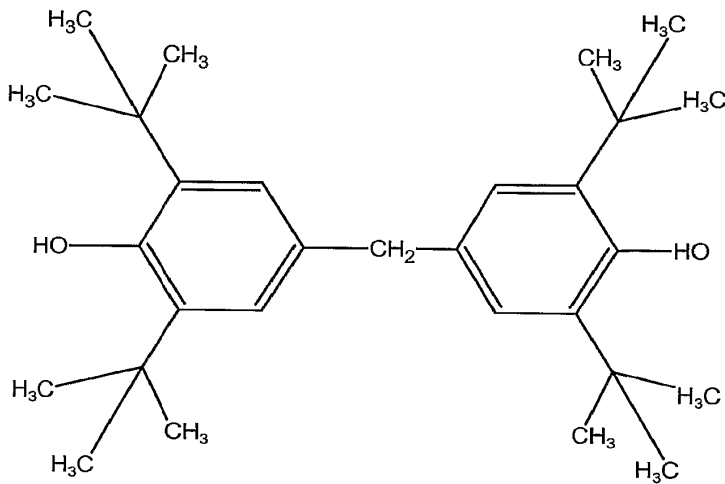
<7> 본 발명은 일반적으로 시너지적인 산화 안정성을 지닌 윤활유 조성물을 제공하는데, 이 조성물은 하나 이상의 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 모노-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 디-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제, 및 하나 이상의 알킬화 디페닐아민을 포함한다. 본 발명은 또한 윤활유에, 이의 첨가로 시너지적인 산화 안정성을 부여하는 윤활유 첨가 농축 조성물을 제공하는데, 이 농축 조성물은 하나 이상의 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 모노-보론화 입체 장애성 페놀계 항산화제, 하나 이상의 디-보론화 입체장애성 페놀계 항산화제 및 하나 이상의 알킬화 디페닐아민을 포함한다. 추가적으로, 또한 본 발명의 농축 조성물은 점성 또는 윤활제 용해도에 해로운 영향 없이 높은 농도의 입체 장애성 항산화제로부터 제조될 수 있다.

<8> 하나의 바람직한 구현예에서, 하기를 포함하는 윤활유 또는 윤활유 첨가 농축 조성물은 윤활제에서의 사용에 있어서 효율적인 항산화제 배합물이다: (a) 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀), (b) 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀)-모노-(디-알킬 오르토보레이트), (c) 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀)-디-(디-알킬 오르토보레이트) 및 (d) 알킬화 디페닐아민.

**<9> 발명의 상세한 설명**

<10> 본 발명의 조성물에서의 사용에 적합한 입체 장애성 페놀은 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부톡시페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-카르보부톡시페놀 및 3,5-tert-부틸-4-히드록시벤질 피발레이트 등의 부분을 혼입하는 페놀을 포함한다. ALBEMARLE CORPORATION 에 의해서 상표명 ETHANOX702 로 시판되고 있는 바람직한 입체 장애성 페놀은 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 이고, 이하 MBDTBP 로 지칭하며, 하기 화학식 I 의 구조를 갖는다:

화학식 I



<11>

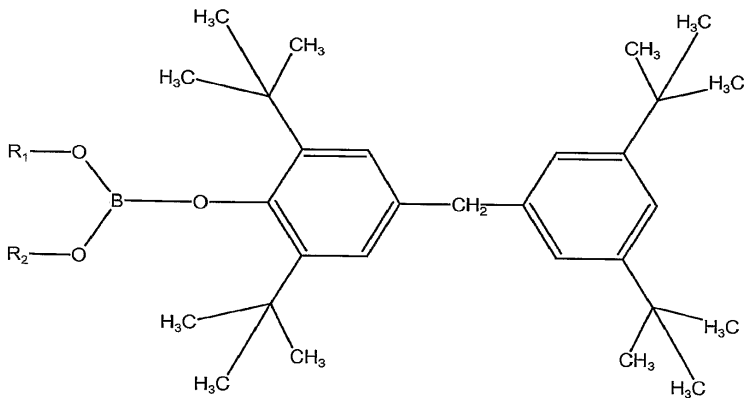
<12>

본 발명의 조성물 중 입체 장애성 페놀의 양은 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도에 대해 약 1 내지 약 40 중량 %의 범위이다.

<13>

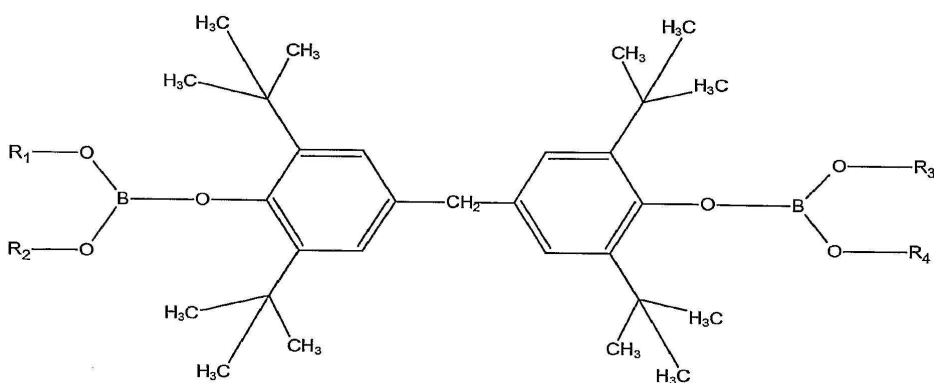
본 발명의 조성물에서의 사용에 적합한 모노- 및 디-보론화 입체 장애성 페놀은 트리-알킬 오르토보레이트과의 반응에 의해 상기 기재한 입체 장애성 페놀로부터 유래한다. 상기 하나의 공정은 본원에서 그 전체가 참조 인용되어 있는 US 4,927,553에 개시되어 있다. 따라서 바람직한 모노- 및 디-보론화 입체 장애성 페놀은 하기 화학식 II 및 III의 구조를 갖는다:

화학식 II



<14>

화학식 III



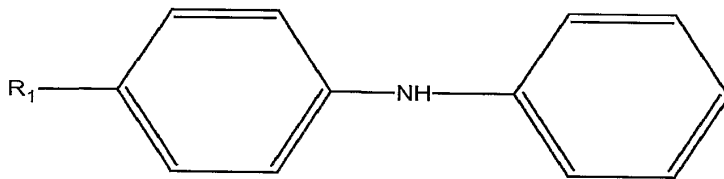
<15>

<16> 여기서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 는 독립적으로 선형, 분지형 및 고리형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 군의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소-부틸, n-펜틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 2-메틸-2-부틸, 3-메틸-2-부틸, 이소펜틸, n-헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 2-에틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 3-메틸-2-펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3-메틸-3-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸-2-부틸, 2,3-디메틸-2-부틸, 2-메틸-2-헥실, 2,2-디메틸-3-펜틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 2-메틸-3-헥실, 3-에틸-3-펜틸, 2,3-디메틸-3-펜틸, 2,4-디메틸-3-펜틸, 5-메틸-2-헥실, 4,4-디메틸-2-펜틸, 5-메틸헥실, n-헵틸, n-옥틸, 이소-옥틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, 2-옥틸, 3-옥틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 4-메틸-3-헵틸 및 6-메틸-2-헵틸을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

<17> 본 발명 조성물 중 존재하는 모노- 및 디-보론화 입체 장애성 페놀의 총합량은 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀, 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 10 내지 약 80 중량 % 의 범위이다. 모노-보론화 입체 장애성 페놀 대 디-보론화 입체 장애성 페놀의 비는 약 0.01:1 내지 약 1:0.01 까지 변화할 수 있다. 바람직한 비는 약 0.8:1 내지 약 1:0.01 의 범위이고, 더욱 더 바람직하게는 약 0.8:1 내지 약 1:0.8 이다.

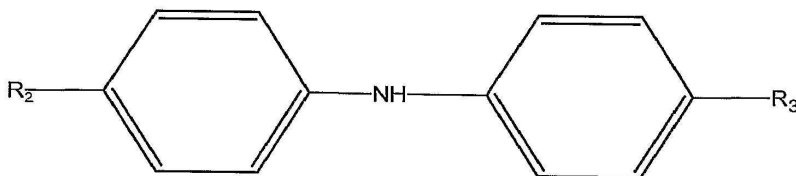
<18> 본 발명의 조성물에서의 사용에 적합한 알킬화 디페닐아민은 올레핀과의 반응에 의해 디페닐아민으로부터 제조된다. 알킬화 디페닐아민을 제조하는 하나의 특히 유용한 방법은, 본원에서 그 전체가 참조인용되어있는, US 특허 출원 11/442,856 (특허 공보 제 US-2006-02766770-A1 호) 에 기재되어 있다. 모노- 및 디-알킬화 디페닐 아민이 모두 사용될 수도 있고, 둘 다 배합물 중 단독으로 사용될 수 있고, 하기 화학식 IV 및 V 에 나타난 구조를 갖는다:

**화학식 IV**



<19>

**화학식 V**



<20>

<21> 여기서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 는 독립적으로 선형, 분지형 및 고리형 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>32</sub> 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 군의 예는 선형 알파-올레핀에서 유래한 알킬기, 이성화 알파-올레핀, 중합된 알파-올레핀, 프로필렌의 저분자량 올리고머 및 이소부틸렌의 저분자량 올리고머를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 특정예는 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 디프로필, 트리프로필, 테트라프로필, 펜타프로필, 헥사프로필, 헵타프로필, 옥타프로필, 디이소부틸, 트리아이소부틸, 테트라이소부틸, 펜타이소부틸, 헥사이소부틸 및 헵타이소부틸을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

<22> 본 발명 조성물에 존재하는 모노- 및 디-알킬화 디페닐아민의 총합량은 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총 농도의 약 10 내지 약 80 중량 % 의 범위이다. 모노- 대 디-알킬화 디페닐 아민의 비는 약 0.01:1 내지 약 1:0.01 으로 달라질 수 있다.

<23> 바람직한 알킬화 디페닐아민의 예는 노닐화 디페닐아민 (NDPA), 옥틸화 디페닐아민, 혼합 옥틸화/스티렌화 디페닐아민 및 혼합 부틸화/옥틸화 디페닐아민이다. 추가적으로, 또한 알킬화 디페닐아민의 질소 함량이 2.0 내지 6.0 중량 % 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 더 낮은 농도의 질소는 알킬화 디페닐아민의 효과를 약화시키는 반면, 더 높은 농도의 질소는 운활제 중의 알킬화 디페닐아민의 용화성 또는 운활제의 휘발성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 또한 알킬화 디페닐아민이 액체 또는 저융점 고체인 것이 바람직하다.

- <24> 윤활유는 임의의 베이스 스톡 (basestock) 또는 베이스 오일 (API 베이스 스톡 분류 시스템에 의해 정의되는 I 군, II 군, III 군, IV 군, V 군 또는 V 군으로 특정된다), 또는 지배적으로 방향족, 나프텐계, 파라핀계, 폴리알파-올레핀 및/또는 합성 에스테르를 포함하는 윤활제일 수 있다. 추가적으로 윤활제는 또한 다양한 적용에 있어서 사용 가능한 시스템을 만들기 위해 추가적인 첨가를 포함할 수 있다. 이러한 첨가는 분산제, 세정제, 점도 지수 향상제, 유동점 강하제, 마모 방지제, 극압 첨가제, 마찰 조정제, 부식 억제제, 방청제, 유화제, 유수분리제, 소포제, 착색제, 밀봉 팽윤제 (seal swelling agent) 및 추가적 항산화제를 포함한다.
- <25> 본 발명은 승용차 엔진 오일, 대형 차량용 디젤 오일, 중형 디젤 오일, 철도 레일용 오일, 선박 엔진 오일, 천연가스 엔진 오일, 2-사이클 엔진 오일, 증기 터빈 오일, 가스 터빈 오일, 복합 사이클 터빈 오일 (combined cycle turbine oils), R&O 오일, 산업용 기어 오일, 자동 기어 오일, 압축기 오일 (compressor oils), 수동 변속기 오일, 자동 변속기 오일, 슬라이드웨이 오일 (slideway oils), 급냉오일 (quench oils), 플러쉬 오일 (flush oils) 및 유압액에 유용할 수 있다. 바람직한 적용은 엔진 오일에서이다. 가장 바람직한 적용은 인 함량이 1000 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 저 인 (low phosphorus) 엔진 오일에서이다.
- <26> 윤활유 첨가 농축물은 희석 오일 (diluent oil) 을 함유하거나 또는 함유하지 않을 수 있다. 희석 오일이 사용된다면, 희석 오일은 통상적으로 농축물의 1 내지 80 중량 % 로 존재한다.
- <27> 통상적으로, 완전히 제형된 오일에 첨가된 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총량은 최종 사용 적용에 좌우된다. 예를 들어, 터빈 오일에서, 상기 오일에 첨가된 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총량은 약 0.05 내지 약 1.0 중량 % 의 범위이다. 대조적으로, 엔진 오일에서, 상기 오일에 첨가된 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐 아민의 총량은 약 0.2 내지 약 2.0 중량 % 의 범위이다. 극-저 인 엔진 오일에서 입체 장애성 페놀, 보론화 입체 장애성 페놀 및 알킬화 디페닐아민의 총량은 3.0 중량 % 이상에 달할 수 있다.
- <28> 본 발명에 따른 윤활유 첨가 농축물의 예는 하기와 같다:
- <29> (a) 4,4-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) @ 10 중량 %;
- <30> (b) 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 모노-(디-sec-부틸 오르토보레이트) 및 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 디-(디-sec-부틸 오르토보레이트) @ 40 중량 %;
- <31> (c) 디노닐디페닐아민 및 모노노닐디페닐아민 @ 10 중량 %; 및
- <32> (d) 파라핀계 희석 오일 @ 40 중량 %.
- <33> 본 발명에 따른 저 인 엔진 오일의 예는 하기와 같다:
- <34> (a) 4,4-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) @ 0.5 중량 %;
- <35> (b) 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 모노-(디-sec-부틸 오르토보레이트) 및 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 디-(디-sec-부틸 오르토보레이트) @ 1.0 중량 %;
- <36> (c) 디노닐디페닐아민 및 모노노닐디페닐아민 @ 0.75 중량 %;
- <37> (d) 분산제 농축물 @ 4.8 중량 %;
- <38> (e) 과염기화된 칼슘 세정제 농축물 @ 1.8 중량 %;
- <39> (f) 중성 칼슘 세정제 농축물 @ 0.5 중량 %;
- <40> (g) 아연 디알킬디티오포스페이트 @ 0.6 중량 %;
- <41> (h) 0.1 중량 % 에서의 유동점 강하제;
- <42> (i) 점도 지수 향상제 농축물 @ 8.0 중량 %;
- <43> (j) 유기 마찰 조정제 @ 0.5 중량 %; 및
- <44> (k) 파라핀계 윤활유 @ 81.45 중량 %.
- <45> **실시예 1: 상승된 온도에서 오일의 증점 및 산화**
- <46> 승용차 엔진 오일의 예비배합물 (preblend) 을 본 발명에 따라 하기 재료를 배합하여 제조했다:

- <47> (a) 무탄분산제 4.92 중량 %;
- <48> (b) 칼슘 함유 과염기화된 세정제 1.85 중량 %; 칼슘 함유 중성 세정제 0.51 중량 %;
- <49> (c) 2차 아연 디알킬디티오포스페이트 0.62 중량 %; 및
- <50> (d) 150 N II 군 베이스 오일 92.1 중량 %.
- <51> 상기 엔진 오일의 프리브랜드에 표 1 에 나타난 구성 성분을 첨가했다.

**표 1**

엔진 오일의 예 A.1-A.5 의 구성성분

| 엔진오일의 예시 번호 | 실시에 종류 | 예비 배합물 (중량 %) | MBTBP (중량 %) | NDPA (중량 %) | BMDTBP (중량 %) | G2BO (중량 %) | 총합 (중량 %) |
|-------------|--------|---------------|--------------|-------------|---------------|-------------|-----------|
| A.1         | 비교예    | 96.00         |              | 1.5         |               | 2.5         | 100.00    |
| A.2         | 비교예    | 96.00         |              |             | 2.27          | 1.73        | 100.00    |
| A.3         | 비교예    | 96.00         | 1.5          |             |               | 2.5         | 100.00    |
| A.4         | 비교예    | 96.00         | 0.75         | 0.75        |               | 2.5         | 100.00    |
| A.5         | 본 발명   | 96.00         |              | 0.75        | 1.13          | 2.12        | 100.00    |

MBDTBP = 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀)  
 BMBDTBP = 보론화 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀); 모노- 대 디- 의 비 = 0.85:1  
 NDPA = 노닐화 디페닐아민  
 G2BO = 150N II 군 베이스 오일

- <52>
- <53> 상기 완성된 엔진 오일 (finished engine oil) 들의 산화 안정성을 벌크 오일 산화 시험에서 평가했다. 각각의 오일 (300 mL) 을 철 나프테네이트 산화 촉매로 처리해서 그 완성된 오일에 110 ppm 의 철을 전달했다. 오일을 150 °C 의 블록 히터 (block heater) 에서 가열하고, 그 동안 10 리터/시 의 건조 산소를 오일을 통해 발포시켰다. 산화된 오일의 샘플을 24, 48, 72, 96 및 100 시에 제거했다. 각각의 샘플의 운동화학적 점도를 40 °C 에서 측정했다. 프레쉬 오일 (fresh oil) 에 대한 산화 오일의 퍼센트 점도 증가를 계산했다. 퍼센트 점도 증가의 결과를 표 2 에 나타냈다.

**표 2**

벌크 오일 산화 시험에서 피니쉬 오일 A.1-A.5 의 퍼센트 점도 증가

|      |     | 0 시간 | 24 시간 | 48 시간 | 72 시간 | 96 시간 | 100 시간 |
|------|-----|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 비교예  | A.1 | 0    | 1.9   | 57.4  | 211.2 | 514.3 | 585.2  |
| 비교예  | A.2 | 0.0  | 3.0   | 8.9   | 74.0  | 266.9 | 330.9  |
| 비교예  | A.3 | 0.0  | 34.4  | 199.6 | 576.7 | TVTM  | TVTM   |
| 비교예  | A.4 | 0.0  | 0.6   | 69.5  | 249.4 | 671.4 | 776.7  |
| 본 발명 | A.5 | 0.0  | 1.3   | 2.8   | 3.9   | 4.7   | 5.3    |

TVTM: 점성이 너무 높아 측정할 수 없음

- <54>
- <55> 더 높은 퍼센트 점도의 증가는 윤활제의 증가된 산화 및 분해의 척도이다. TVTM 으로의 지정은 윤활제의 심각한 분해를 가리키는 것이다. 상기 결과는 명백하게 예 A.5 의 본 발명의 항산화제 배합물이 다른 예들 (A.1-A.4) 과 비교했을 때 뛰어난 산화 보호를 제공한다는 것을 나타낸다. 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 보론화 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 및 노닐화 디페닐아민의 배합물을 포함하지 않는 항산화제 시스템은 열악한 산화 조절을 나타내는 반면, BMDTBP 및 NDPA를 함유하는 시스템은 뛰어난 산화 조절을 나타낸다.
- <56> 실시예 2: 열-산화 엔진 오일 자극 시험, TEOST MHT-4 (ASTM-7907)
- <57> 실시예 1 의 승용차 엔진 오일 A1 내지 A5 를 열-산화 엔진 오일 자극 시험, TEOST MHT-4 에서 증착물 형성 경

향을 측정하였다. 상기 시험을 ASTM D-7907 및 제조자의 권고에 따라 수행했다. TEOST 시험에서, 새 승용차 모터 오일을 오일 공급 튜브를 통해 가열한 권선 증착기 막대 (wire-wound depositor rod) 로 도입했다.

오일의 얇은 필름은, 막대를 따라 균일하게 움직이고, 오일 플로우 배출점에서 수집된다. 회수한 오일을 정밀 펌프를 통해 증착기 막대로 다시 순환시킨다. 상기 시험의 마지막에, 증착 막대 조립품을 철거하고 증착물은 증착기 막대 중량의 증가로 측정하고, 밀리그램 (mg) 으로 기록했다. 높은 농도의 증착물은 시험 순환제에서의 열악한 산화 보호를 나타낸다. 반대로, 매우 낮은 농도의 증착물은 시험 순환제에서 양호한 산화 보호를 나타낸다. 증착물 결과를 표 3 에 나타낸다.

**표 3**

피니시 오일 A.1 - A.5 의 TEOST 증착물

|      | ID  | 증착물 (mg)<br># 1 회 | 증착물 (mg)<br># 2 회 |
|------|-----|-------------------|-------------------|
| 비교예  | A.1 | 49.3              | 49.9              |
| 비교예  | A.2 | 65.8              | 78.1              |
| 비교예  | A.3 | 26.0              |                   |
| 비교예  | A.4 | 13.6              |                   |
| 본 발명 | A.5 | 47.6              | 38.5              |

TVTM: 점성이 너무 높아 측정할 수 없음

<58>

<59>

NDPA 및 MBDTBP 를 함유하는 엔진 오일 A.4 가 TEOST MHT-4 에서 뛰어난 증착물 조절 결과를 제공한다는 것을 유념하라. 그러나, 상기 동일한 오일은 상승된 온도에서의 오일 증점 시험에서 매우 열악한 점도 조절을 나타냈다. 대안적으로, 본 발명의 예 A.5 의 보론화 화합물 BMBDTBP 및 NDPA 의 배합물은 중간 정도 농도의 증착물을 초래했지만, 상승된 온도의 오일 증점 시험에서 뛰어난 점도 조절을 나타냈다. 본 발명의 예 A.5 에서 사용된 BMBDTBP 샘플은 4.7 중량 % 의 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 을 포함했다. 따라서, 상승된 온도에서의 효율적인 오일 증점 조절 및 TEOST MHT-4 시험에서의 증착물 조절을 위해서, MBDTBP, BMBDTBP 및 NDPA를 함유하는 엔진 오일을 갖는 것이 바람직하다. 향상된 증착물 조절을 위해서, MBDTBP 및 NDPA 의 농도를 최대화하는 것이 바람직하다. 대안적으로, 향상된 오일 증점 조절을 위해서, BMBDTBP 및 NDPA 농도를 최대화하는 것이 바람직하다.

<60>

본 발명의 조성물 및 방법이 바람직한 구현예의 방식으로 기재되었기 때문에, 당업자에게 본원에 기재된 조성물, 방법 및/또는 공정 및 방법의 단계 또는 단계의 순서를 본 발명의 개념 및 범위로부터 벗어남 없이 변경시킬 수 있다는 것이 자명할 것이다. 더 구체적으로, 화학적 및 물리적으로 관련있는 특정한 작용제로 본원에 기재된 작용제를 대체할 수 있고, 이에 따라 동일하거나 유사한 결과가 얻어질 것이라는 것이 자명할 것이다. 당업자에게 자명한 모든 이러한 유사한 치환 및 개질은 본 발명의 범위 및 개념 내의 것으로 생각된다.