



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월03일
 (11) 등록번호 10-0881280
 (24) 등록일자 2009년01월23일

(51) Int. Cl.⁹
C07C 67/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2001-0063643
 (22) 출원일자 2001년10월16일
 심사청구일자 2006년07월13일
 (65) 공개번호 10-2002-0030029
 (43) 공개일자 2002년04월22일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2000-00315799 2000년10월16일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US 5997760 A*
 US 4234497 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 니치유 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 시부야구 에비스 4초메 20반 3고
 (72) 발명자
 메미타미치마사
 일본효고켄아마가사키시무코토요초3-12-6-1212
 히라오게이지
 일본효고켄고베시쥬오쿠야마모토도리4-15-16-101
 (74) 대리인
 이병호, 장훈

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 유준석

(54) 에스테르를 함유하는 냉동기 작동 유체용 조성물

(57) 요약

본 발명에 따라 고품질 에스테르의 제조방법 및 당해 방법에 의해 수득되는 에스테르가 제공된다. 상기한 방법은 알콜과 카복실산을 반응시킴을 포함하며, 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 루이스산 촉매 0.00001 내지 0.005mol 및 0.0003 내지 0.005mol의 인계 환원제의 존재하에 알콜과 카복실산을 반응시키는 단계 및 수득된 에스테르를 분리하는 단계를 포함한다. 이러한 에스테르는 그리스용, 엔진 오일용, 냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유로서 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유 및 하이드로플루오로카본을 10:90 내지 90:10의 중량비로 함유하는 냉동기 작동 유체용 조성물에 있어서,

냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유가, 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 루이스산 촉매 0.00001 내지 0.005mol 및 인계 환원제 0.0003 내지 0.005mol의 존재하에 2 내지 6가 네오펜틸 폴리올과 탄소수 5 내지 10의 모노카복실산을 반응시키는 단계 및 수득된 에스테르를 분리하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 수득되며,

상기 인계 환원제가 아인산 염 및 차아인산 염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상이며,

상기 산 촉매와 환원제가 실질적으로 제거된 에스테르로 이루어진, 냉동기 작동 유체용 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 루이스산 촉매와 인계 환원제의 존재하에 반응하여 수득되는 에스테르로 이루어진 에스테르계 윤활기분유(lubricating base stock)를 함유하는 조성물에 관한 것이다.
- <2> 에스테르는 화장품, 의약품, 식품, 전자기기, 인쇄, 윤활 등의 폭넓은 분야에서 사용되고 있다. 최근에, 이들 에스테르를 사용하는 분야의 기술 진보에 따라, 각 분야에 적응하는 에스테르의 품질이 요구되고 있다. 예를 들면, 그리스용으로 사용되는 에스테르는 내구성과 고온에서의 내증발성이 우수한 것이 요구되고 있다. 엔진 오일에 사용되는 에스테르는 장(長)수명화 및 열산화 안정성이 우수한 것이 요구되고 있다. 또한, 냉동기 오일용으로 사용되는 에스테르는 높은 전기절연성 및 내열성 등의 기능이 요구되며, 오염물이나 전기전도성의 불순물이 적으며 저산가(低酸價), 저수산기가이며, 고온에서의 가수분해 안정성과 열안정성이 우수한 것이 요구되고 있다.
- <3> 에스테르는 카복실산과 알콜과의 반응에 따라 수득되며, 일반적으로 수산기가 낮은 에스테르를 수득하기 위해서는 카복실산 과잉계에서 반응을 실시한다. 이러한 에스테르화 반응에서, 일반적으로 황산, 염산, p-톨루엔설펜산, 메탄설펜산, 나프탈렌설펜산 등의 브뢴스테드산이 촉매로서 사용된다. 이러한 브뢴스테드산 촉매를 사용하는 에스테르화 반응에서는 부산물이 생성되기 쉬운 경향이 있다. 생성된 부산물 및 잔존하는 촉매는 알칼리에 의한 탈산, 흡착제에 의한 흡착처리, 스티밍(steaming) 등의 정제를 단독으로 또는 조합하여 제거한다. 그러나, 부산물과 잔존 촉매를 충분하게 제거하는 것은 곤란하며, 잔존하는 부산물과 촉매는 에스테르의 열산화 안정성을 저하시키는 요인이 된다. 이와 같이 각종 요구를 만족시키는 에스테르는 수득되지 않는다.
- <4> 일본 공개특허공보 제(소)54-91589호 및 제(소)54-132502호에는 브뢴스테드산, 이온교환 수지 등의 산성 촉매와 아인산, 차아인산 또는 이들의 염의 존재하에 에스테르화를 실시하는 방법이 기재되어 있다. 일본 특허공보 제(평)7-45437호에는 모노 유기주석 화합물의 존재하에 에스테르 교환을 실시하는 에스테르의 제조방법이 기재되어 있다. 이들 방법들은 모두 착색이 적은 에스테르를 수득한다는 점에서는 약간의 효과는 인정되지만, 장기간의 열산화 안정성은 여전히 불충분하다.
- <5> 상기 이외에는 일본 공개특허공보 제(평)7-309937호에 개시된 바와 같이, 인계, 페놀계, 티오에테르계, 아민계 등의 화합물로 이루어진 안정화제를 첨가하여 저착색 폴리에스테르를 제조하는 예도 있다. 그러나, 이들 안정화제는 모두 반응 생성물로부터 제거하는 것은 어려우며, 에스테르 중에 잔존하는 안정화제는 에스테르의 약화 촉진제로서 작용하며, 고온에서 장기간 사용하는 경우에 슬러지를 발생시키거나 변색의 원인이 된다.
- <6> 그 밖에, 일본 공개특허공보 제2000-508691호의 실시예에서는 에스테르화 촉매로서 디부틸주석 옥사이드를 사용하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 본 방법으로 수득되는 에스테르는 고온에서 착색되거나 산가가 높은 등의 열산화 안정성 면에서 불충분하다. 또한, 일본 공개특허공보 제1997-008277호에 기재되어 있는 엔진 오일에서는 모두 무촉매에서 제조한 에스테르를 기본유로서 사용하고 있지만, 당해 에스테르를 제조할 때에 고온에서 장시간의 에스테르화 반응이 필요하므로, 당해 반응 동안 현저하게 열화된다. 따라서, 당해 에스테르 기본유의 내열성이 충분하다고는 할 수 없으며, 장기간의 안정성에 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <7> 에스테르화 촉매로서는 염기성 촉매도 공지되어 있으며, N,N'-디사이클로헥실카보디이미드-4-(N,N-디메틸아미노)피리딘, 트리페닐 포스핀-2,2'-디피리딜 설파이드 등이 사용되고 있다. 그러나, 염기성 촉매가 사용되면, 반응 생성물은 갈색으로 착색되며, 고품질 에스테르는 수득되지 않는다.
- <8> 상기와 같이, 여러 분야에서 요구되는 고품질을 만족하는 에스테르의 제조방법은 밝혀지지 않고 있다.

발명의 구성 및 작용

- <9> 본 발명의 에스테르의 제조방법은 알콜과 카복실산을 반응시킴을 포함하는 방법으로서, 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 루이스산 촉매 0.00001 내지 0.005mol 및 인계 환원제 0.0003 내지 0.005mol의 존재하에 알콜과 카복실산을 반응시키는 단계 및 수득된 에스테르를 분리하는 단계를 포함한다.
- <10> 적절한 실시 양태에서, 루이스산 촉매는 티탄계 루이스산 촉매, 주석계 루이스산 촉매, 안티몬계 루이스산 촉매, 게르마늄계 루이스산 촉매 및 지르코늄계 루이스산 촉매로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 루이스산 촉매이다.

- <11> 적절한 실시 양태에서, 알콜은 2 내지 6가 네오펜틸 폴리올이며, 카복실산은 탄소수 5 내지 10의 모노카복실산이다.
- <12> 적절한 실시 양태에서, 알콜은 2 내지 4가 네오펜틸 폴리올이며, 카복실산은 탄소수 5 내지 12의 모노카복실산이다.
- <13> 본 발명의 에스테르는 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 루이스산 촉매 0.00001 내지 0.005mol 및 0.0003 내지 0.005mol의 인계 환원제의 존재하에 알콜과 카복실산을 반응시키는 단계 및 수득된 에스테르를 분리하는 단계를 포함하는 방법으로 수득되며, 산 촉매와 환원제가 실질적으로 제거되어 있다.
- <14> 본 발명의 그리스용 에스테르계 윤활 기본유는 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 루이스산 촉매 0.00001 내지 0.005mol 및 인계 환원제 0.0003 내지 0.005mol의 존재하에 2 내지 6가 네오펜틸 폴리올과 탄소수 5 내지 10의 모노카복실산을 반응시키는 단계 및 수득된 에스테르를 분리하는 단계를 포함하는 방법으로 수득되며, 당해 산 촉매와 환원제가 실질적으로 제거된 에스테르이다.
- <15> 본 발명의 냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유는 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 루이스산 촉매 0.00001 내지 0.005mol 및 인계 환원제 0.0003 내지 0.005mol의 존재하에 2 내지 6가 네오펜틸 폴리올과 탄소수 5 내지 10의 모노카복실산을 반응시키는 단계 및 수득된 에스테르를 분리하는 단계를 포함하는 방법으로 수득되며, 당해 산 촉매와 환원제가 실질적으로 제거된 에스테르이다.
- <16> 본 발명의 엔진 오일용 에스테르계 윤활 기본유는 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 루이스산 촉매 0.00001 내지 0.005mol 및 인계 환원제 0.0003 내지 0.005mol의 존재하에 2 내지 4가 네오펜틸 폴리올과 탄소수 5 내지 12의 모노카복실산을 반응시키는 단계 및 수득된 에스테르를 분리하는 단계를 포함하는 방법으로 수득되며, 당해 산 촉매와 환원제가 실질적으로 제거된 에스테르이다.
- <17> 본 발명의 그리스 조성물은 그리스용 에스테르계 윤활 기본유, 점도 조절제 및 산화방지제를 함유하며, 당해 그리스용 에스테르계 윤활 기본유가 10 내지 90중량%의 비율로 함유된다.
- <18> 본 발명의 냉동기 작동 유체용 조성물은, 상기 냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유 및 하이드로플루오로카본을 10:90 내지 90:10의 중량비로 함유한다.
- <19> 본 발명의 엔진 오일 조성물은 상기한 엔진 오일용 에스테르계 윤활 기본유, 내마모제 및 산화방지제를 함유하며, 당해 엔진 오일용 에스테르계 윤활 기본유가 5 내지 95중량%의 비율로 함유된다.
- <20> 따라서, 본 발명은 다음 목적을 달성할 수 있다: 고품질의 에스테르, 특히 열산화 안정성이 우수한 에스테르를 제조하는 방법 및 당해 방법에 의해 수득되는 에스테르를 제공하며; 당해 에스테르로 이루어지고, 특히, 최근의 기계 고속화, 고하중화 등의 가혹한 사용조건 하에서도 긴 수명의 그리스용, 엔진 오일용, 냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유; 및 이러한 기본유를 함유하는 조성물을 제공한다.
- <21> [카복실산]
- <22> 본 발명에 사용되는 카복실산으로서는 모노카복실산과 폴리카복실산을 들 수 있다. 이들 카복실산은 포화 카복실산 및 불포화 카복실산 중의 하나일 수 있으며, 직쇄 및 측쇄상 중의 어느 형태라도 양호하다. 적절하게는, 포화된 직쇄 또는 측쇄 카복실산이 사용된다.
- <23> 모노카복실산으로서는, 예를 들면, 다음 화합물을 들 수 있다: 발레르산, 이소발레르산, 카프로산, 2-에틸부탄산, 헵탄산, 2-메틸헥산산, 3-메틸헥산산, 4-메틸헥산산, 5-메틸헥산산, 2,2-디메틸펜탄산, 2-에틸펜탄산, 3-에틸펜탄산, 이소헵탄산, 카프릴산, 2-에틸헥산산, 노난산, 3,5,5-트리메틸헥산산, 네오노난산, 카푸르산, 네오데칸산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀산, 리놀렌산, 아라키산, 에루크산, 베헨산, 리그노세르산, 셀로트산, 몬탄산, 멜리스산 등.
- <24> 폴리카복실산으로서는, 예를 들면, 다음 화합물을 들 수 있다: 석신산, 글루탄산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 운데칸 디오산, 도데칸 디오산, 트리데칸 디오산, 카복시옥타데칸산, 카복시메틸옥타데칸산, 도코산 디오산, 다이머산, 프탈산, 이소프탈산, 푸마르산, 말레산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 등.
- <25> 이러한 카복실산은 단독으로 또는 조합하여 사용된다.

- <26> [알콜]
- <27> 본 발명에 사용되는 알콜로서는 1가 알콜, 다가 알콜 및 이들 알콜에 알킬렌옥사이드를 부가한 에테르 화합물 등을 들 수 있다.
- <28> 1가 알콜로서는, 예를 들면, 다음 화합물을 들 수 있다: 펜탄올, 이소펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 2-에틸헥산올, 노난올, 3,5,5-트리메틸헥산올, 이소노난올, 데칸올, 이소데칸올, 라우릴알콜, 미리스틸알콜, 세틸알콜, 스테아릴알콜, 에이코산올, 도코산올, 테트라코산올, 헥사코산올, 옥타코산올, 노나코산올, 펠리실알콜 등.
- <29> 다가 알콜로서는, 예를 들면, 다음 화합물을 들 수 있다: 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 스피로 글리콜, 1,4-페닐렌 글리콜, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,5-펜탄트리올, 1,2,3,6-헥산테트라올, 2-메틸-1,2,4-부탄트리올, 에리트리트, 아라비톨, 소르비톨, 만니톨, 소르비탄, 글리세린, 2-메틸프로판트리올, 네오펜틸글리콜, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 트리메틸올에탄, 트리에틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 1,3,5-트리하이드록시메틸벤젠 등.
- <30> 이들 알콜에 부가하는 알킬렌옥사이드로서는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 등을 들 수 있다.
- <31> 이들 알콜은 단독으로 또는 조합하여 사용된다.
- <32> [루이스산 촉매]
- <33> 본 발명에 사용되는 루이스산 촉매로서는 티탄계 루이스산 촉매, 주석계 루이스산 촉매, 안티몬계 루이스산 촉매, 아연계 루이스산 촉매, 게르마늄계 루이스산 촉매, 지르코늄계 루이스산 촉매, 하프늄계 루이스산 촉매 등을 들 수 있다.
- <34> 상기한 티탄계 루이스산 촉매로서는 티탄 테트라메톡사이드, 티탄 테트라에톡사이드, 티탄 테트라이소프로폭사이드, 티탄 테트라-n-부톡사이드, 티탄 테트라옥톡사이드, 티탄 에틸아세토아세테이트, 옥틸렌 글리콜 티타네이트 등을 들 수 있다.
- <35> 주석계 루이스산 촉매로서는 모노알킬 주석 에스테르, 디알킬 주석 에스테르, 모노알킬 주석 옥사이드, 디알킬 주석 옥사이드 등을 들 수 있다. 주석계 촉매로서 사용되는 화합물에 함유되는 알킬기로서는 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 측쇄 알킬기가 바람직하다. 주석계 촉매의 구체적인 예로서는 모노부틸주석 모노(2-에틸헥사노에이트), 모노부틸주석 트리스(2-에틸헥사노에이트), 디부틸주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 제1 주석비스(2-에틸헥사노에이트), 디부틸주석 디아세테이트, 모노부틸주석 옥사이드, 디부틸주석 옥사이드 등을 들 수 있다.
- <36> 안티몬계 루이스산 촉매로서는 안티몬 트리에톡사이드, 안티몬 트리부톡사이드, 안티몬 트리옥사이드 등을 들 수 있다.
- <37> 아연계 루이스산 촉매로서는 염화아연, 아세트산아연, 탄산아연 등을 들 수 있다.
- <38> 게르마늄계 루이스산 촉매로서는 셀렌화게르마늄, 이산화게르마늄, 사염화게르마늄, 게르마늄 테트라-n-부톡사이드 등을 들 수 있다.
- <39> 지르코늄계 루이스산 촉매로서는 지르코늄 테트라메톡사이드, 지르코늄 테트라에톡사이드, 지르코늄 테트라-n-프로폭사이드, 지르코늄 테트라이소프로폭사이드, 지르코늄 테트라-n-부톡사이드, 지르코늄 테트라-3급-부톡사이드, 산화지르코늄, 텅스텐산지르코늄, 지르코늄 테트라-2-에틸헥톡사이드 등을 들 수 있다.
- <40> 하프늄계 루이스산 촉매로서는 하프늄 테트라메톡사이드, 하프늄 테트라에톡사이드, 하프늄 테트라-3급-부톡사이드, 하프늄 테트라-2-에틸헥실옥사이드, 옥시염화하프늄, 사염화하프늄, 산화하프늄 등을 들 수 있다.
- <41> 이들 루이스산 촉매 중에서 반응 활성 면에서 티탄계 촉매, 주석계 촉매, 지르코늄계 촉매, 안티몬계 촉매 및 게르마늄계 촉매가 바람직하다. 구체적으로는, 다음 화합물이 적절하다: 티탄 테트라이소프로폭사이드, 티탄 테트라-n-부톡사이드, 모노부틸주석 모노(2-에틸헥사노에이트), 모노부틸주석 트리스(2-에틸헥사노에이트), 제1 주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 지르코늄 테트라에톡사이드, 지르코늄 테트라-n-프로폭사이드, 지르코늄 테트

라-n-부톡사이드, 안티몬 트리에톡사이드, 안티몬 트리부톡사이드, 게르마늄 테트라-n-부톡사이드 및 사염화게르마늄.

<42> 루이스산 촉매는, 에스테르화 반응에 제공하는 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 0.00001 내지 0.005mol의 비율로 사용된다. 루이스산 촉매가 0.00001mol 미만일 경우에는, 반응에 장시간을 요할 뿐만 아니라, 생산성을 저하시킨다. 0.005mol을 초과하는 양을 사용하는 경우에는, 사용량에 적합하게 효과가 향상되지 않고 제조원가가 상승한다. 또한, 에스테르 중에서 촉매를 제거하기가 곤란해지며, 에스테르의 열산화 안정성을 오히려 손상할 우려가 있다. 상기한 범위로 사용하는 경우, 생성되는 에스테르 중의 루이스산 촉매 유래의 금속 잔존량은 실질적으로 측정한계 이하로 된다.

<43> [인계 환원제]

<44> 본 발명에 사용되는 인계 환원제로서는 아인산, 차아인산 및 이들의 염을 들 수 있다. 이 중에서, 아인산염 및 차아인산염이 바람직하게 사용된다. 아인산 및 차아인산의 염으로서는 나트륨, 칼륨, 칼슘, 아연, 마그네슘, 바륨, 암모늄 등의 염을 들 수 있으며, 나트륨염이 바람직하게 사용된다.

<45> 인계 환원제는 에스테르화 반응에 제공하는 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 0.0003 내지 0.005mol의 비율로 사용된다. 0.001 내지 0.003mol이 바람직하다. 0.0003mol 미만일 경우에는 에스테르의 열산화 안정성 개선 효과가 불충분해진다. 0.005mol을 초과하는 양을 사용해도 사용량에 걸맞게 효과가 향상되지 않으며 제거가 곤란해지고 에스테르의 열산화 안정성을 오히려 손상시킬 우려가 있다. 상기한 범위로 사용하는 경우, 생성되는 에스테르 중의 인의 잔존량은 실질적으로 측정한계 이하가 된다.

<46> [에스테르의 제조방법]

<47> 다음에, 본 발명의 에스테르의 제조방법에 관해서 설명한다. 에스테르화 반응에서는 상기한 카복실산과 알콜은 통상적으로 알콜의 수산기 1당량에 대하여, 카복실산의 카복실기는 1.0 내지 1.5당량이 되도록 조정한다. 수산기 수가 낮은 에스테르를 수득하기 위해, 카복실산 과잉으로 에스테르화 반응을 실시할 필요가 있다. 당량비는 1.0당량 이상이다. 1.5당량을 초과하면, 반응 종료 후에 과잉의 카복실산을 제거하지 않으면 안되며, 생산성이 저하된다.

<48> 본 발명의 방법에서는 상기한 적절한 비율로 조정한 카복실산과 알콜을 적절한 양의 루이스산 촉매 및 인계 환원제의 존재하에 에스테르화 반응에 제공한다. 반응은 통상적으로 120 내지 260℃에서 3 내지 15시간 동안 실시된다. 반응 종료 후에는 당업자가 통상적으로 사용하는 정제방법, 예를 들면, 알칼리에 의한 탈산, 흡착제에 의한 흡착처리, 스티밍, 증류 등의 정제를 단독으로 또는 조합하여 실시하여, 본 발명의 에스테르를 수득한다. 이 중에서, 정제방법으로서 에스테르의 열산화 안정성 면에서, 알칼리에 의한 탈산과 흡착제에 의한 흡착처리를 조합하여 실시하는 방법이 바람직하다.

<49> 탈산에 사용되는 알칼리로서는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물; 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨 등의 알칼리 금속염; 탄산암모늄 등의 암모늄염 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 바람직하다. 사용되는 알칼리의 양은 에스테르의 산가에 대하여, 1 내지 2배 당량이며, 5 내지 20중량% 농도의 알칼리성 수용액으로서 탈산을 실시한다.

<50> 흡착제로서는 활성 백토, 산성 백토, 활성탄, 제올라이트, 활성 알루미늄, 규조토, 이산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 실리카-알루미늄계 합성 흡착제 등을 들 수 있다. 활성 백토 및 실리카-알루미늄계 합성 흡착제가 바람직하다. 사용되는 흡착제의 양은 수득되는 에스테르 1중량부에 대하여 0.1 내지 5.0중량부가 바람직하다.

<51> 종래의 브린스테드산 등을 촉매로서 사용하여 제조한 에스테르에서는 부산물과 촉매가 완전하게 제거되지는 않는다. 이에 비해, 본 발명에 사용되는 루이스산 촉매 및 인계 환원제는 저농도로 사용되는 경우도 있으며, 부산물, 촉매 및 환원제가 거의 완전하게 제거된 에스테르가 제조된다. 생성되는 에스테르 중의 루이스산 촉매 유래의 금속 및 인 농도는 모두 검출한계 이하로 되며, 실질적으로 에스테르 중에 함유되지 않는다. 이러한 성질을 갖는 에스테르는 이후의 실시예에 기재된 바와 같이 열산화 안정성이 우수하며 장기간 착색되지 않는 우수한 효과를 발휘한다.

<52> 본 발명 방법에 따라 수득되는 에스테르는 여러가지 용도, 예를 들면, 그리스용 에스테르계 윤활유, 냉동기 오일용 에스테르계 윤활유 또는 엔진 오일용 에스테르계 윤활유의 기본유로서 사용된다.

- <53> [그리스용 에스테르계 윤활 기본유 및 그리스 조성물]
- <54> 그리스용 에스테르계 윤활 기본유로서 사용되는 에스테르는 2 내지 6가 네오펜틸 폴리올과 탄소수 5 내지 10의 모노카복실산으로 이루어진 에스테르로서, 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 루이스산 촉매 0.00001 내지 0.005mol 및 인계 환원제 0.0003 내지 0.005mol의 존재하에 생성된다. 이들 촉매 및 환원제는 정제 공정에서 측정한계 이하로 제거되며, 실질적으로 에스테르 중에 함유되지 않는다. 이렇게 수득된 에스테르는 종래의 에스테르와 비교하여 색상이 우수하며 열산화 안정성이 우수하고 장시간 사용해도 휘발성이 작으며(중량 감소율이 적으며) 장기간 착색되지 않으며(색상이 우수) 슬러지의 발생도 적다는 우수한 효과를 갖는다.
- <55> 상기한 2 내지 6가 네오펜틸 폴리올은, 수득되는 에스테르가 내열성이 우수하다는 점에서 바람직하게 사용된다. 2 내지 6가 네오펜틸 폴리올로서는 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등이 바람직하다. 수득되는 에스테르의 고온에서의 내증발성 면에서, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 및 디펜타에리트리톨이 보다 바람직하다. 그리스의 장수명화 관점에서는, 내열성이 높은 펜타리트리톨 및 디펜타에리트리톨이 특히 바람직하다.
- <56> 모노카복실산으로서는 탄소수 5 내지 10의 모노카복실산이 바람직하다. 수득된 에스테르가 저온 유동성이 우수하다는 점에서, 모노카복실산 중에 측쇄 모노카복실산이 함유되는 것이 바람직하다. 측쇄 모노카복실산은 모노카복실산 전체의 25중량% 이상 함유되는 것이 바람직하다. 한편, 측쇄 모노카복실산의 비율이 너무 높으면 고온에서의 내증발성이 저하되므로, 측쇄 모노카복실산의 비율은 75중량% 이하가 바람직하다. 따라서, 모노카복실산 중에서 측쇄 모노카복실산이 25 내지 75중량%의 비율로 함유되는 것이 바람직하다. 탄소수 5 내지 10의 측쇄 모노카복실산으로서, 내증발성의 관점에서, 탄소수 7이상의 측쇄 모노카복실산이 바람직하며, 또한 저온 유동성 관점에서, 탄소수 9이하의 측쇄 모노카복실산이 바람직하다. 측쇄 카복실산은 내열성 및 가수분해 안정성 관점에서, α -측쇄 카복실산 또는 β -측쇄 카복실산이 바람직하며, α -측쇄 카복실산이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 다음 화합물을 들 수 있다: 2-메틸헥산산, 3-메틸헥산산, 4-메틸헥산산, 5-메틸헥산산, 2,2-디메틸펜탄산, 2-에틸펜탄산, 3-에틸펜탄산, 2-에틸헥산산, 3,5,5-트리메틸헥산산, 네오노난산 등.
- <57> 내열성 및 가수분해 안정성 면에서 에스테르의 산가는 0.1mgKOH/g 이하가 바람직하며, 0.05mgKOH/g 이하가 보다 바람직하다. 고온에서의 내증발성 및 저온 유동성 면에서 에스테르의 수산기가는 10mgKOH/g 이하가 바람직하다. 수산기가가 10mgKOH/g를 초과하면 고온에서의 열산화 안정성이 악화되고, 또한 당해 에스테르를 함유하는 그리스를 사용하여 밀봉을 실시하면 밀봉재가 팽창된다.
- <58> 본 발명의 그리스 조성물은 상기한 에스테르로 이루어진 기본유, 점도 조절제, 산화방지제 및 필요에 따라 통상적으로 사용되는 극압(極壓)제, 방청제, 소포제, 유화 방지제 등의 첨가제를 함유한다.
- <59> 상기한 점도 조절제로서는, 예를 들면, 리튬 착물염, 칼슘 착물염, 알루미늄 착물염 등의 착물 비누; 칼슘염, 나트륨염, 리튬염 등의 알칼리 금속 염 또는 알칼리 토금속염; 우레아, 테레프탈산아미드 등을 들 수 있다. 내열성 면에서 리튬 착물염, 리튬염 및 우레아가 바람직하다.
- <60> 상기 열산화 방지제로서는 다음 화합물을 들 수 있다: 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀, 4,4'-메틸비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀) 등의 페놀계 산화방지제; p,p'-디옥틸페닐아민, 모노옥틸디페닐아민, 페노티아진, 3,7-디옥틸페노티아진, 페닐-1-나프틸아민, 페닐-2-나프틸아민, 알킬페닐-1-나프틸아민, 알킬페닐-2-나프틸아민 등의 아민계 산화방지제; 디알킬디티오인산아연, 디알릴디티오인산아연 등. 이들 산화방지제는 각각 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- <61> [냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유 및 냉동기 작동 유체용 조성물]
- <62> 냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유로서 사용되는 에스테르는, 상기 그리스용 에스테르계 윤활 기본유로 사용되는 에스테르와 동일하게 2 내지 6가 네오펜틸 폴리올과 탄소수 5 내지 10의 모노카복실산으로 이루어진 에스테르로서, 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 루이스산 촉매 0.00001 내지 0.005mol 및 인계 환원제 0.0003 내지 0.005mol의 존재하에 생성된다. 이들 촉매와 환원제는 정제 공정에서 측정한계 이하로 제거되며, 실질적으로 에스테르 중에 함유되지 않는다. 이렇게 수득된 에스테르는 종래의 에스테르와 비교하여 색상이 우수하고 열산화 안정성이 우수하며 밀봉 튜브시험에서 산가가 실질적으로 변화되지 않으며 장기간 착색되지 않는다(색상이 우수하다)는 우수한 효과가 수득된다.
- <63> 상기한 2 내지 6가 네오펜틸 폴리올은 수득되는 에스테르가 내열성이 우수하다는 점에서 바람직하게 사용된다. 2 내지 6가 네오펜틸 폴리올로서는 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등이

바람직하다.

- <64> 모노카복실산으로서는 탄소수 5 내지 10의 모노카복실산이 바람직하며, 탄소수 5 내지 9의 모노카복실산이 보다 바람직하다. 수득되는 에스테르가 저온 유동성과 플레온과의 상용성이 우수하다는 점에서, 탄소수 5 내지 9의 모노카복실산 중에 측쇄 모노카복실산이 함유되는 것이 바람직하다. 측쇄 모노카복실산은 모노카복실산 전체의 50중량% 이상 함유되는 것이 바람직하며, 60중량% 이상 함유되는 것이 보다 바람직하며, 70중량% 이상 함유되는 것이 더욱 바람직하다. 측쇄 카복실산은 수득되는 에스테르의 내열성 및 가수분해 안정성 면에서 α-측쇄 카복실산 또는 β-측쇄 카복실산이 바람직하며, α-측쇄 카복실산이 보다 바람직하다.
- <65> 냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유로서 사용되는 에스테르의 산가는 0.05mgKOH/g 이하가 바람직하며, 내열성과 가수분해 안정성 면에서 0.01mgKOH/g 이하가 보다 바람직하다. 또한, 수산기가는 5mgKOH/g 이하가 바람직하며, 밀봉재와의 적합성, 내열성, 가수분해 안정성 면에서 3mgKOH/g 이하가 보다 바람직하다. 본 발명의 에스테르를 냉동기 오일용 기본유로서 사용하는 경우, 밀봉 튜브 시험 후의 산가의 상승과 색상의 상승이 낮게 억제된다(하기 실시예 참조).
- <66> 본 발명의 냉동기 작동 유체용 조성물에는 상기한 에스테르로 이루어진 기본유, 하이드로플루오로카본, 및 필요에 따라, 당업자가 통상적으로 사용하는 첨가제, 예를 들면, 산화방지제, 극압제, 금속 불활성화제, 발포제 등이 함유된다.
- <67> 상기 조성물에서 하이드로플루오로카본의 함유율이 너무 높으면, 냉동기 작동 유체용 조성물의 점성이 저하되며 윤활 불량을 일으킬 우려가 있다. 따라서, 하이드로플루오로카본의 함유율은 90중량% 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 80중량% 이하이다. 한편, 하이드로플루오로카본의 함유율이 너무 낮으면, 냉동 효율이 저하될 우려가 있어, 함유율은 10중량% 이상이 바람직하다. 따라서, 윤활성과 냉동 효율을 고려하면, 냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유(에스테르)와 하이드로플루오로카본의 함유 비율은 10:90 내지 90:10(중량비)이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 20:80 내지 80:20(중량비)이다.
- <68> 하이드로플루오로카본으로서는 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC 134a), 펜타플루오로에탄(HFC 125), 디플루오로메탄(HFC 32) 등이 적절하며, 이들을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.
- <69> [엔진 오일용 에스테르계 윤활 기본유 및 엔진 오일 조성물]
- <70> 엔진 오일용 에스테르계 윤활 기본유로서 사용되는 에스테르는 2 내지 4가 네오펜틸 폴리올과 탄소수 5 내지 12의 모노카복실산으로 이루어진 에스테르로서, 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 루이스산 촉매 0.00001 내지 0.005mol 및 인계 환원제 0.0003 내지 0.005mol의 존재하에 생성된다. 이들 촉매 및 환원제는 정제 공정에서 측정한계 이하로 제거되며, 실질적으로 에스테르 중에 함유되지 않는다. 이렇게 수득된 에스테르는 실질적으로 촉매 및 환원제를 함유하지 않으며, 색상이 우수하고 열산화 안정성이 우수하며 회전 볼베식 열산화 안정성 시험(후술됨)에서 안정성이 10% 이상, 바람직하게는 20% 이상, 보다 바람직하게는 30% 이상 증가한다는 우수한 효과가 수득된다.
- <71> 2 내지 4가 네오펜틸 폴리올로서는 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.
- <72> 탄소수 5 내지 12의 모노카복실산은 수득되는 에스테르가 윤활성 및 내열성이 우수하다는 점에서 적절하게 사용된다. 수득되는 에스테르의 온도 점도 특성 및 윤활성 면에서 당해 모노카복실산 중에 직쇄 카복실산이 함유되는 것이 바람직하다. 이러한 직쇄 카복실산은 모노카복실산 전체의 40중량% 이상 함유되는 것이 바람직하며, 50중량% 이상 함유되는 것이 보다 바람직하며, 60중량% 이상 함유되는 것이 더욱 바람직하다. 측쇄 카복실산을 사용하는 경우에는 수득되는 에스테르의 내열성 및 가수분해 안정성 면에서, α-측쇄 카복실산 또는 β-측쇄 카복실산이 바람직하며, α-측쇄 카복실산이 보다 바람직하다.
- <73> 엔진 오일용 에스테르계 윤활 기본유로서 사용되는 에스테르의 40℃에서의 동점도(動粘度)는 8 내지 50mm²/s가 바람직하며, 10 내지 40mm²/s가 보다 바람직하다. 동점도가 8mm²/s 미만이면 고온에서 증발 감량이 크며 윤활성도 저하된다는 부적당함이 있으며, 50mm²/s를 초과하면 점도 저항으로 인한 동력 손실이 너무 커서 바람직하지 않다. 에스테르의 수산기가는 5mgKOH/g 이하가 바람직하며, 3mgKOH/g 이하가 보다 바람직하다. 5mgKOH/g을 초과하면 에스테르의 고온에서의 산화 안정성이 악화되고 청정성이 불충분하다.
- <74> 본 발명의 엔진 오일 조성물은 상기한 에스테르로 이루어진 기본유, 산화방지제, 및 필요에 따라, 다른 합성 윤

활유나 광물유, 통상적으로 사용되는 청정분산제, 점도지수 향상제, 내마모제, 극압제, 유성제(oiliness agent), 방청제, 소포제 등의 첨가제를 함유한다.

<75> 상기 산화방지제로서는 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀, 4,4'-메틸비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀 등의 페놀계 산화방지제; p,p'-디옥틸페닐아민, 모노옥틸 디페닐아민, 페노티아진, 3,7-디옥틸페노티아진, 페닐-1-나프틸아민, 페닐-2-나프틸아민, 알킬페닐-1-나프틸아민, 알킬페닐-2-나프틸아민 등의 아민계 산화방지제; 아연 디알킬 디티오포스페이트, 아연 디알릴 디티오포스페이트 등을 들 수 있다. 이들 산화방지제는 각각 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<76> 상기 합성 윤활유 및 광물유로서는 폴리- α -올레핀, 고점도 지수화 반합성유, 폴리알킬렌 글리콜, 알킬 벤젠, 나프텐계 광물유, 파라핀계 광물유, 방향족계 광물유, 폴리부텐 등을 들 수 있다. 이 중에서, 밀봉재와의 적합성 및 높은 온도 점도 특성 면에서 폴리- α -올레핀 및 고점도 지수화 반합성유가 바람직하다. 상기한 내마모제로서는 디티오포스페이트, 아연 디티오키바메이트, 디알킬 폴리설파이드, 트리알릴 포스페이트, 트리알킬 포스페이트 등을 들 수 있다. 이러한 첨가제는 각각 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<77> 본 명세서에서는 각 용도에 따른 에스테르의 특성에 관해서 기재하고 있지만, 각 용도에서 사용되는 에스테르가 공통되는 경우가 있다. 이러한 경우, 각각의 용도에서도 다른 용도로 사용되는 경우와 동일한 특성을 갖는 경우가 있는 것은 말할 필요도 없다.

<78> 실시예

<79> 하기에 에스테르의 제조예를 기재하며, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

<80> 실시예 및 비교예에서 제조된 에스테르의 평가방법을 하기에 기재한다.

<81> (1) 에스테르의 동점도(40℃), 유동점, 산가 수산기가 및 색상(APHA)

<82> (1) 동점도(40℃): JIS K2283에 준거하여 측정한다.

<83> (2) 유동점: JIS K2269에 준거하여 측정한다.

<84> (3) 산가: JIS C2101에 준거하여 측정한다.

<85> (4) 수산기가: JIS K 0070에 준거하여 측정한다.

<86> (5) 색상(APHA): JOCS 2.2.1.4-1996에 준거하여 측정한다.

<87> (6) 에스테르 중에서 촉매 및 환원제 성분의 잔존 농도

<88> (6.1) 주석의 잔존 농도(ppb): JIS K 0121에 준거한 원자 흡광광도법에 의해 하기의 조건으로 측정한다.

<89> 백그라운드 보정법: 편광 제만법(Polarizing Zeeman effect)

<90> 원자화법: 흑연로

<91> 파장(nm): 224.6

<92> 슬릿(nm): 1.3

<93> (6.2) 티탄의 잔존 농도(ppb): JIS K 0121에 준거한 원자 흡광광도법에 의해 하기 조건으로 측정한다.

<94> 백그라운드 보정법: 편광 제만법

<95> 원자화법: 흑연로

<96> 파장(nm): 364.3

<97> 슬릿(nm): 0.4

<98> (6.3) 안티몬의 잔존 농도(ppm): JIS K 0121에 준거한 원자 흡광광도법에 의해 하기의 조건으로 측정한다.

<99> 백그라운드 보정법: 편광 제만법

<100> 원자화법: 흑연로

- <101> 파장(nm): 217.6
- <102> 슬릿(nm): 0.4
- <103> (6.4) 게르마늄의 잔존 농도(ppm)= JIS K 0121에 준거한 원자 흡광광도법에 의해 하기의 조건으로 측정한다.
- <104> 백그라운드 보정법: 편광 제만법
- <105> 원자화법: 흑연로
- <106> 파장(nm): 265.2
- <107> 슬릿(nm): 0.4
- <108> (6.5) 지르코늄 및 인의 잔존 농도(ppm): JIS K 0102에 준거한 전처리를 실시한 다음, 유도 결합형 고주파 플라즈마(ICP)를 광원으로 사용하는 발광 분광분석기[(주)니혼분코사제]를 사용하여 측정한다.
- <109> (6.6) 황의 잔존 농도(ppm): JIS K 2541에 준거하여 측정한다.
- <110> (6.7) 질소의 잔존 농도(ppm): 미쓰비시가세이(주)제 「미량 질소 분석 장치 TN-05」를 사용하고, 이중 관식 기화 연소법에 의해 측정한다.
- <111> (6.8) 방향족 화합물(ppm): JIS K 0115에 준거하여 측정한다.
- <112> (II) 가열 시험
- <113> 본 시험은 수득된 에스테르의 그리스용 에스테르계 윤활 기본유로서의 열산화 안정성을 조사하기 위해 실시한다. 공기 대기하에 에스테르를 180℃의 고온 조내에서 500시간 동안 가열하고, 가열한 후의 에스테르의 중량 감소율(%)을 측정하며, 색상(Gardner, JOCS 2.2.1.3-1996에 준거) 및 슬러지의 유무에 관해 평가한다. 중량 감소율(%)에 관해서는 각 실시예의 중량 감소율(%)의 각각을 「100」으로 하는 경우에, 대응하는 비교예에서의 중량 감소율을 상대치로 하여 산출한다.
- <114> (III) 회전 붐베식 열산화 안정성 시험(RBOT)
- <115> 본 시험은 수득된 에스테르의 엔진 오일용 에스테르계 윤활 기본유로서의 열산화 안정성을 조사하기 위해 실시한다. 에스테르 50g, 물 5g 및 구리 촉매 코일 3m를 용기에 투입하고 산소를 620KPa까지 압입 밀폐시킨다. 이것을 150℃의 항온조에 투입하고, 용기를 30도의 각도로 100rpm으로 회전시켜, 172KPa까지 압력이 저하되기까지의 시간(분)(RBOT 수명치)을 측정한다.
- <116> (IV) 밀봉 튜브 시험
- <117> 본 시험은 수득된 에스테르의 냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유로서의 열산화 안정성을 조사하기 위해 실시한다. 유리관에 미리 수분 농도를 2,000ppm으로 조정된 에스테르 10g, 플레온 R-407C[중량비가 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC 134a):펜타플루오로에탄(HFC 125):디플루오로메탄(HFC 32)= 52:25:23] 5g 및 직경 1.6mm, 길이 10mm의 원통형 철, 구리, 알루미늄편을 각 1개씩 밀봉하여 밀폐시킨다. 이것을 175℃에서 14일 동안 가열한 다음, 에스테르에 관해서 산가의 상승 및 색상(APHA)의 상승을 조사한다. 이와는 별도로, 플레온 R-407C를 디플루오로메탄(HFC 32) 단독으로 변경하여, 동일하게 시험을 실시한다.
- <118> (실시예 1)
- <119> 온도계, 질소 도입관, 교반기 및 냉각관이 장착된 5ℓ 4구 플라스크에 펜타에리트리톨 1200.0g(8.81mol); 카프로산 884.6g(7.63mol), n-노난산 1767.4g(11.26mol), 3,5,5-트리메틸헥산산 2736.6g(17.43mol), 티탄 테트라이소프로폭사이드 20.6g(0.07mol); 카복실산의 카복실기 1mol에 대하여, 0.002mol) 및 차아인산나트륨 3.9g(0.04mol; 카복실산의 카복실기 1mol에 대해, 0.001mol)을 가하고, 질소 기류하에 240℃에서 생성된 물을

증류 제거하면서 상압에서 반응시키고, 생성물의 수산기가가 3mgKOH/g 이하로 되는 시점에서 반응을 종료한다.

<120> 반응 종료 후, 1kPa의 감압하에 미반응된 지방산을 증류 제거한다. 이때에 수득된 에스테르화 조생성물은 3150.4g이며, 산가는 3.1mgKOH/g이다. 이러한 에스테르화 조생성물의 산가의 1.5배 당량에 상당하는 10% 수산화칼륨 수용액을 가하여 90℃에서 30분 동안 교반한다. 이러한 혼합물을 30분 동안 정치시켜 수층부를 제거하여 탈산 공정을 종료한다. 에스테르화 조생성물 100중량부에 대하여 20중량부의 이온 교환수를 가하여 90℃에서 30분 동안 교반한 다음, 30분 동안 정치시켜 수층부를 배출한다. 이러한 수세 공정을 3회 반복 실시한다. 이어서 100℃, 1kPa의 조건하에 감압 조작을 실시하여 탈수하고, 교와드 500SH[교와가가쿠교(주)제]를 32.0g 투입하여 흡착 처리한다. 흡착 처리온도, 압력 및 시간은 각각 100℃, 1kPa 및 3시간으로 한다. 여과하여, 동점도(40℃) 52.79mm²/s, 유동점 -50℃ 이하, 산가 0.01mgKOH/g 이하, 수산기가 1.5mgKOH/g, 색상(APHA) 20의 최종 목적물인 에스테르 2835.4g을 수득한다. 에스테르의 수율은 이론치의 89.6%이다.

<121> (실시예 2)

<122> 온도계, 질소 도입관, 교반기 및 냉각관이 장착된 5ℓ 4구 플라스크에 펜타에리트리톨 1300.0g(9.55mol), n-헵탄산 1369.0g(11.80mol), 카푸릴산 1246.2g(8.65mol), 2-에틸헥산산 2719.1g(18.88mol), 티탄 테트라-n-부톡사이드 13.4g(0.04mol; 카복실산의 카복실기 1mol에 대해, 0.001mol) 및 차아인산나트륨 4.2g(0.04mol, 카복실산의 카복실기 1mol에 대해, 0.001mol)을 가하여 질소 기류하에 240℃에서 생성된 물을 증류 제거하면서 상압에서 반응시키고, 생성물의 수산기가가 3mgKOH/g 이하로 되는 시점에서 반응을 종료한다.

<123> 반응 종료 후, 1kPa의 감압하에 미반응된 지방산을 증류 제거한다. 수득된 에스테르화 생성물은 3124.1g이며, 산가는 2.1mgKOH/g이다. 이러한 에스테르화 조생성물의 산가의 1.5배 당량에 상당하는 10% 수산화칼륨 수용액을 가하여 90℃에서 30분 동안 교반한다. 30분 동안 정치시켜 수층부를 제거하여 탈산 공정을 종료한다. 에스테르화 조생성물 100중량부에 대하여 20중량부의 이온 교환수를 가하고 90℃에서 30분 동안 교반한 다음, 30분 동안 정치시켜 수층부를 배출한다. 이러한 수세공정을 3회 반복 실시한다. 이어서, 100℃, 1kPa의 조건하에 감압 조작을 실시하여 탈수시키며, 활성 백토 SA-1[니혼갯세이하쿠교(주)제] 및 활성 알루미늄 DN-1A[미즈사와가가쿠교(주)제]를 각 15.0g 투입하여 흡착 처리한다. 흡착 처리 온도, 압력 및 시간은 각각 100℃, 1kPa 및 3시간으로 한다. 여과하여, 동점도(40℃) 30.34mm²/s, 유동점 -50℃ 이하, 산가 0.01mgKOH/g 이하, 수산기가 1.7mgKOH/g, 색상(APHA) 15의 최종 목적물인 에스테르 2811.7g을 수득한다. 에스테르의 수율은 이론치의 89.3%이다.

<124> (실시예 3)

<125> 온도계, 질소 도입관, 교반기 및 냉각관이 장착된 5ℓ 4구 플라스크에 트리메틸올프로판 800.0g(5.96mol), 카푸르산 391.3g(2.28mol), 3,5,5-트리메틸헥산산 2636.3g(16.69mol), 모노부틸주석 모노(2-에틸헥사노에이트) 19.1g(0.06mol; 카복실산의 카복실기 1mol에 대해, 0.003mol) 및 아인산나트륨 5.4g(0.03mol, 카복실산의 카복실기 1mol에 대해, 0.001mol)을 가하여 질소 기류하에 240℃에서 생성된 물을 증류 제거하면서 상압에서 반응시키고, 생성물의 수산기가가 3mgKOH/g 이하로 되는 시점에서 반응을 종료한다.

<126> 반응 종료 후, 1kPa의 감압하에 미반응된 지방산을 증류 제거한다. 이때에 수득된 에스테르화 조생성물은 3483.5g이며, 산가는 4.1mgKOH/g이다. 이러한 에스테르화 조생성물의 산가의 1.5배 당량에 상당하는 10% 수산화칼륨 수용액을 가하여 90℃에서 30분 동안 교반한다. 30분 동안 정치시켜 수층부를 제거하여 탈산 공정을 종료한다. 에스테르화 조생성물 100중량부에 대하여 20중량부의 이온 교환수를 가하여 90℃에서 30분 동안 교반한 다음, 30분 동안 정치시켜 수층부를 배출한다. 이러한 수세 공정을 3회 반복 실시한다. 이어서, 100℃, 1kPa의 조건하에 감압 조작을 실시하여 탈수시키고, 도미탄 AD 300P[도미타세이야쿠(주)제] 및 가레온어스 V 2 [미즈사와가가쿠교(주)제]를 각각 15.0g 투입하여 흡착 처리한다. 흡착 처리 온도, 압력 및 시간은 각각 100℃, 1kPa 및 3시간으로 한다. 여과하여, 동점도(40℃) 69.29mm²/s, 유동점 -50℃ 이하, 산가 0.01mgKOH/g 이하, 수산기가 1.0mgKOH/g, 색상(APHA) 15의 최종 목적물인 에스테르 3155.1g을 수득한다. 에스테르의 수율은 이론치의 90.6%이다.

<127> (실시예 4)

<128> 온도계, 질소 도입관, 교반기 및 냉각관이 장착된 5ℓ 4구 플라스크에 트리메틸올프로판 1000.0g(7.45mol), 카푸르산 1426.8g(8.30mol), 2-메틸헥산산 1016.8g(7.82mol), 2-에틸헥산산 1092.2g(7.58mol), 지르코늄 테트라-

n-부톡사이드 23.3g(0.07mol; 카복실산의 카복실기 1mol에 대해, 0.003mol) 및 차아인산 1.6g(0.02mol, 카복실산의 카복실기 1mol에 대해, 0.001mol)을 가하여 질소 기류하에 240℃에서 생성된 물을 증류 제거하면서 상압에서 반응시키고, 수산기기가 3mgKOH/g 이하로 되는 시점에서 반응을 종료한다.

<129> 반응 종료 후, 1kPa의 감압하에 미반응된 지방산을 증류 제거한다. 이때에 수득된 에스테르화 조생성물은 3005.8g이며, 산가는 8.1mgKOH/g이다. 이러한 에스테르화 조생성물의 산가의 1.5배 당량에 상당하는 10% 수산화칼륨 수용액을 가하여 90℃에서 30분 동안 교반한다. 30분 동안 정치시켜 수층부를 제거하여 탈산 공정을 종료한다. 에스테르화 조생성물 100중량부에 대하여 20중량부의 이온 교환수를 가하고 90℃에서 30분 동안 교반한 다음, 30분 동안 정치시켜 수층부를 배출한다. 이러한 수세공정을 3회 반복 실시한다. 이어서 100℃, 1kPa의 조건하에 감압 조작을 실시하여 탈수시킨다.

<130> 이어서, 이것을 스미스식 증류장치를 사용하여 180℃, 0.1 내지 3torr에서 오일 유량을 4mL/분으로 하여 증류시킨다. 이에 따라, 동점도(40℃) 23.19mm²/s, 유동점 -37.5℃, 산가 0.01mgKOH/g 이하, 수산기가 0.5mgKOH/g 및 색상(APHA) 20의 최종 목적물인 에스테르 2804.9g을 수득한다. 에스테르의 수율은 이론치의 92.4%이다.

<131> 상기 실시예 1 내지 4에서 에스테르 제조에 사용되는 알콜, 카복실산, 촉매 및 환원제를 하기 표 1a 내지 1c에 기재한다. 수득된 에스테르의 상기 물성을 정리하여 표 2a 및 표 2b에 기재한다. 또한, 에스테르 중에서 촉매 및 환원제 성분의 잔존 농도 및 가열 시험의 결과를 아울러 표 2a 및 2b에 기재한다. 하기 실시예 5 내지 20 및 비교예 1 내지 20에 관해서도 동일하게 표 1a 내지 1c 및 표 2a 및 2b에 기재한다.

<132> 상기 실시예 1 내지 4와 하기 실시예 5 내지 20에서 제조되는 에스테르는 각종 용도로 사용되지만 특히 그리스용 에스테르계 윤활 기본유로서 적절하다.

<133> (비교예 1 내지 4)

<134> 표 1a 내지 1c에 기재된 재료를 사용하여, 각각 실시예 1 내지 4와 동일한 조작을 실시하여, 에스테르를 제조한다.

<135> (실시예 5 내지 20)

<136> 표 1a 내지 1c에 기재된 재료를 사용하고, 실시예 5 내지 8은 실시예 1과, 실시예 9 내지 12는 실시예 2와, 실시예 13 내지 16은 실시예 3과, 그리고 실시예 17 내지 20은 실시예 4와 각각 동일한 조작을 실시하여, 에스테르를 제조한다.

<137> (비교예 5 내지 20)

<138> 표 1a 내지 1c에 기재된 재료를 사용하여 비교예 5 내지 8은 실시예 1과, 비교예 9 내지 12는 실시예 2와, 비교예 13 내지 16은 실시예 3과, 비교예 17 내지 20은 실시예 4와 각각 동일한 조작을 실시하여, 에스테르를 제조한다.

표 1a

<139>

	알콜	카복실산(mol 비)	촉매[mol] ^{a)}	환원제[mol] ^{b)}
실시예 1	펜타에리트리톨	카프로산(21) n-노난산(31) 3,5,5-트리메틸헥산산(27)	티탄 테트라이소프로폭사이드[0.002]	차아인산나트륨 [0.001]
비교예 1	실시예 1과 동일		p-톨루엔설폰산 [0.0025]	아인산나트륨 [0.015]
실시예 2	펜타에리트리톨	n-헵탄산(30) 카프릴산(22) 2-에틸헥산산(100)	티탄 테트라-n-부톡사이드[0.001]	차아인산나트륨 [0.001]
비교예 2	실시예 2와 동일		티탄 테트라-n-부톡사이드[0.001]	차아인산나트륨 [0.02]

실시예 3	트리메틸올프로판	카프르산(12) 3,5,5-트리메틸헥산산(88)	모노부틸주석 모노 (2-에틸헥사노에이트) [0.003]	아인산나트륨 [0.001]
비교예 3	실시예 3과 동일		모노부틸주석 모노 (2-에틸헥사노에이트) [0.003]	아인산나트륨 [0.00001]
실시예 4	트리메틸올프로판	카프르산(35) 2-메틸헥산산(33) 2-에틸헥산산(32)	지르코늄 테트라-n- 부톡사이드[0.003]	차아인산[0.001]
비교예 4	실시예 4와 동일		지르코늄 테트라-n- 부톡사이드[0.003]	아황산나트륨 [0.002]
실시예 5	펜타에리트리톨	2-에틸헥산산(53) 카프릴산(40) 카프르산(7)	제1주석 비스(2-에틸 헥사노에이트) [0.003]	차아인산나트륨 [0.001]
비교예 5	실시예 5와 동일		제1주석 비스(2-에틸 헥사노에이트) [0.003]	차아인산나트륨 [0.0001]
실시예 6	펜타에리트리톨	n-헵탄산(40) 2-에틸헥산산(44) 3,5,5-트리메틸헥산산(16)	모노부틸주석 트리스(2-에틸헥사노 에이트)[0.004]	차아인산나트륨 [0.003]
비교예 6	실시예 6과 동일		모노부틸주석 트리스(2-에틸헥사노 에이트)[0.004]	차아황산나트륨 [0.003]
실시예 7	펜타에리트리톨	n-헵탄산(34) 3,5,5-트리메틸헥산산(66)	티탄 테트라-n-부톡 사이드[0.0025]	아인산나트륨 [0.002]
비교예 7	실시예 7과 동일		p-톨루엔설포산 [0.0025]	아인산나트륨 [0.002]

표 1b

	알콜	카복실산(mol 비)	촉매[mol] ^{a)}	환원제[mol] ^{b)}
실시예 8	펜타에리트리톨	n-헵탄산(72) 3,5,5-트리메틸헥산산(22) 카프르산(6)	티탄 테트라이소프로 폭사이드[0.002] 티탄 테트라-n-부톡 사이드[0.002]	아인산나트륨 [0.0015]
비교예 8	실시예 8과 동일		티탄 테트라이소프로 폭사이드[0.002] 티탄 테트라-n-부톡 사이드[0.002]	아인산나트륨 [0.015]
실시예 9	펜타에리트리톨	카프릴산(50) 카프르산(18) 3,5,5-트리메틸헥산산(32)	모노부틸주석 모노 (2-에틸헥사노에이트) [0.0025]	차아인산[0.001]
비교예 9	실시예 9와 동일		모노부틸주석 모노 (2-에틸헥사노에이트)[0. 0025]	차아인산[0.001]
실시예 10	펜타에리트리톨	카프르산(31) n-노난산(41) 2-메틸헥산산(28)	지르코늄 테트라-n- 부톡사이드[0.004]	차아인산[0.003]
비교예 10	실시예 10과 동일		지르코늄 테트라-n- 부톡사이드[0.004]	아황산나트륨 [0.002]

<140>

실시예 11	펜타에리트리톨	카프르산(21) 2-메틸헥산산(41) 3,5,5-트리메틸헥산산(38)	지르코늄 테트라에톡사이드[0.002]	차아인산[0.002]
비교예 11	실시예 11과 동일		황산[0.0015]	아인산나트륨 [0.002]
실시예 12	펜타에리트리톨	n-헵탄산(25) 카프릴산(25) n-노난산(41) 3,5,5-트리메틸헥산산(20)	지르코늄 테트라-n-프로폭사이드[0.002]	아인산[0.0015]
비교예 12	실시예 12와 동일		지르코늄 테트라-n-프로폭사이드[0.002]	아인산[0.015]
실시예 13	펜타에리트리톨	n-헵탄산(18) n-노난산(41) 3,5,5-트리메틸헥산산(41)	모노부틸주석 모노(2-에틸헥사노에이트)[0.002]	아인산[0.0015]
비교예 13	실시예 13과 동일		모노부틸주석 모노(2-에틸헥사노에이트)[0.002]	아인산나트륨 [0.00005]

표 1c

	알콜	카복실산(mol 비)	촉매[mol] ^{a)}	환원제[mol] ^{b)}
실시예 14	펜타에리트리톨	카프로산(14) n-노난산(49) 카프르산(10) 3,5,5-트리메틸헥산산(27)	모노부틸주석 트리스(2-에틸헥사노에이트)[0.005]	아인산[0.0015]
비교예 14	실시예 14와 동일		모노부틸주석 트리스(2-에틸헥사노에이트)[0.005]	아황산칼륨 [0.002]
실시예 15	트리메틸올프로판	n-노난산(29) 카프르산(18) 2-에틸헥산산(53)	안티몬 트리에톡사이드 [0.002]	차아인산[0.0015]
비교예 15	실시예 15와 동일		p-톨루엔설펜산 [0.002]	아인산나트륨 [0.0015]
실시예 16	트리메틸올프로판	카프릴산(21) n-노난산(36) 3,5,5-트리메틸헥산산(43)	안티몬 트리부톡사이드 [0.001]	차아인산[0.0015]
비교예 16	실시예 16과 동일		안티몬 트리부톡사이드 [0.001]	아인산나트륨 [0.015]
실시예 17	트리메틸올프로판	카프릴산(10) 2-메틸헥산산(34) 3,5,5-트리메틸헥산산(56)	게르마늄 테트라-n-부톡사이드[0.002]	차아인산[0.0015]
비교예 17	실시예 17과 동일		게르마늄 테트라-n-부톡사이드[0.002]	아인산나트륨 [0.00002]
실시예 18	디펜타에리트리톨	발레르산(100)	사염화게르마늄 [0.0005]	아인산[0.0015]
비교예 18	실시예 18과 동일		사염화게르마늄 [0.0005]	아황산나트륨 [0.0005]
실시예 19	디펜타에리트리톨	카프로산(100)	안티몬 트리에톡사이드 [0.001]	아인산[0.0015]
비교예 19	실시예 19와 동일		p-톨루엔설펜산 [0.001]	아인산나트륨 [0.0015]

<141>

실시예 20	디펜타에리트리톨	n-헵탄산(100)	안티몬 트리부톡사이드 [0.003]	아인산[0.0015]
비교예 20	실시예 20과 동일		안티몬 트리부톡사이드 [0.003]	아인산나트륨 [0.02]
a) 카복실산의 카복실기 1mol에 대한 mol 수				
b) 카복실산의 카복실기 1mol에 대한 mol 수				

표 2a

	에스테르의 물성				축대 및 환원제 성분의 잔존 농도				가열 시험					
	동점도 40°C mm ² /s	유동점 °C	색상 APHA	수산화 산가 mgKOH/g	주석	탄	안티몬	계통 마분	계통 표분	황 ppm	인	중량 감소율 %	상대치	색상 (gardner)
실시예 1	45.79	-50>	20	0.01>	1.5		5>			0.1>	20.5	100	9	○
비교예 1	45.67	-50>	410	0.01>	1.4				74	16	21.2	103	20 이상	×
실시예 2	33.34	-50>	15	0.01>	1.6		5>			0.1>	24.4	100	8	○
비교예 2	33.39	-50>	20	0.01>	2.2		5>			21	26.7	109	9	×
실시예 3	69.29	-50>	15	0.01>	2.1					0.1>	22.7	100	8	○
비교예 3	69.26	-50>	70	0.01>	2.8					0.1>	24.6	108	11	○
실시예 4	27.19	-37.5	20	0.01>	2.9					0.1>	25.7	100	9	○
비교예 4	27.22	-37.5	280	0.01>	2.0					22	27.5	107	20 이상	×
실시예 5	33.42	-50>	15	0.01>	2.1		5>			2	23.2	100	8	○
비교예 5	33.81	-50>	70	0.01>	2.8		5>			1	26.8	116	12	×
실시예 6	35.15	-50>	20	0.01>	0.9		5>			3	26.7	100	9	○
비교예 6	35.26	-50>	250	0.01>	1.0		5>			29	30.5	114	20 이상	×
실시예 7	57.16	-50>	15	0.01>	1.6		5>			3	22.4	100	9	○
비교예 7	57.03	-50>	20	0.01>	0.2					550	26.7	119	9	×
실시예 8	34.63	-50>	20	0.01>	2.1		5>			2	28.7	100	8	○
비교예 8	34.22	-50>	20	0.01>	1.8		5>			21	30.6	107	18	×
실시예 9	39.82	-40	20	0.01>	1.0		5>			0.1>	22.7	100	9	○
비교예 9	39.74	-40	120	0.01>	1.2		5>			0.1>	26.5	117	17	×
실시예 10	33.41	-32.5	15	0.01>	1.7					1>	22.4	100	8	○
비교예 10	33.39	-32.5	350	0.01>	1.9					1>	25.2	113	20 이상	×

표 2b

	에스테르의 물성				축매 및 환원제 성분의 잔존 농도						가열 시험			
	동점도 40°C mm ² /s	유동점 °C	색상 APHA	산가 mgKOH/g	주석	티탄	안티몬	계르 머늄	지르 코늄	황	인	중량 감소율 %	상대치	색상 (Gardner)
실시에 11	42.44	-50>	15	0.01>	2.1				1>	0.1>	25.7	100	9	○
비교예 11	42.29	-50>	260	0.01>	1.8				450	0.1>	28.6	111	20 이상	×
실시에 12	33.49	-50>	20	0.01>	0.8			1>		0.1>	24.2	100	7	○
비교예 12	33.54	-50>	15	0.01>	1.0			1>		0.1>	28.5	118	7	×
실시에 13	43.74	-50>	15	0.01>	1.5	5>				0.1>	21.4	100	9	×
비교예 13	43.56	-50>	80	0.01>	1.2	5>				0.1>	23.7	111	16	×
실시에 14	38.06	-50>	15	0.01>	2.4	5>				0.1>	24.7	100	9	○
비교예 14	38.12	-50>	310	0.01>	2.9	5>			21	0.1>	26.6	108	20 이상	×
실시에 15	27.77	-50>	15	0.01>	2.6					0.1>	24.5	100	9	○
비교예 15	27.33	-50>	20	0.01>	2.2				170	0.1>	21.7	112	20 이상	×
실시에 16	36.59	-50>	20	0.01>	2.8					0.1>	27.4	100	8	×
비교예 16	36.51	-50>	20	0.01>	2.6					0.1>	21.7	114	10	×
실시에 17	46.82	-50>	20	0.01>	1.9					0.1>	24.1	100	9	○
비교예 17	46.79	-50>	110	0.01>	1.8					0.1>	26.5	110	1	×
실시에 18	50.44	-50>	15	0.01>	1.5					0.1>	22.6	100	9	○
비교예 18	50.44	-50>	380	0.01>	1.3			5>		0.1>	26.1	115	20 이상	×
실시에 19	53.78	-40	20	0.01>	2.1					0.1>	21.5	100	8	○
비교예 19	53.48	-40	20	0.01>	1.8				140	0.1>	24.9	116	14	○
실시에 20	57.54	-50>	20	0.01>	0.9					0.1>	19.8	100	9	○
비교예 20	57.38	-50>	20	0.01>	1.0					0.1>	21.2	107	17	○

1) 슬러지 : 슬러지가 발생하지 않은 경우에는 ○, 슬러지가 발생하는 경우에는 ×

<143>
<144> 상기 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시에 1 내지 20에서 제조된 에스테르는 가열 시험에서의 중량 감소율이 낮으며, 색상(Gardner)의 악화 정도가 작으며, 슬러지가 발생하지 않는다. 한편, 비교예 1, 7, 11, 15 및 19에서는 브린스테드산 촉매로서 p-톨루엔설폰산이나 황산을 사용하므로, 생성되는 에스테르 중 황 성분이 대량으로 잔존한다. 이의 영향 여부는 명백하지 않지만, 가열 시험에서 슬러지가 발생하거나 색상이 악화된다. 비교예 2, 8, 12, 16 및 20에서는 환원제의 양이 과잉이므로, 수득된 에스테르에 관해서 가열 시험을 실시하면 슬러지가 발생하거나 색상이 악화된다. 비교예 3, 5, 9, 13 및 17에서는 환원제의 양이 본 발명의 범위보다 너무 적으므로, 수득된 에스테르에 관해서 가열 시험을 실시하면 슬러지가 발생하거나 색상이 악화된다. 비교예 4, 6, 10, 14 및 18에서는 인계 환원제 대신에 황산계의 환원제를 사용하고 있다는 점으로부터, 생성되는 에스테르의 색상이 나쁘며, 가열 시험에서는 슬러지가 발생하고, 색상의 악화도 피할 수 없다. 이와 같이, 비교예 1 내지 20에서 수득한 에스테르는 모두 가열 시험에서의 중량 감소가 크며, 색상(Gardner)이 악화되고 슬러지도 발생한다.

<145> (실시에 21 내지 40)

<146> 표 3a 내지 3c에 기재된 재료를 사용하고, 실시에 21 내지 25는 실시에 1과, 실시에 26 내지 30은 실시에 2와, 실시에 31 내지 35는 실시에 3과, 그리고 실시에 36 내지 40은 실시에 4와 각각 동일한 조작을 실시하여, 에스테르를 제조한다. 수득된 에스테르의 물성을 정리하여 표 4a 및 표 4b에 기재한다. 또한, 에스테르 중의 촉매 및 환원제 성분의 잔존 농도 및 회전 분배식 산화 안정성 시험(RBOT) 결과를 아울러 표 4a 및 표 4b에

기재한다. 하기의 비교예 21 내지 40에 관해서도 동일하게 표 3a 내지 3c 및 표 4a 및 표 4b에 기재한다.

<147> 이들 실시예에서 제조되는 에스테르는 여러 용도로 사용되지만, 특히 엔진 오일용 에스테르계 윤활 기본유로서 적절하다.

<148> (비교예 21 내지 40)

<149> 표 3a 내지 3c에 기재된 재료를 사용하여, 비교예 21 내지 25는 실시예 1과, 비교예 26 내지 30은 실시예 2와, 비교예 31 내지 35는 실시예 3과, 그리고 비교예 36 내지 40은 실시예 4와 각각 동일한 조작을 실시하여, 에스테르를 제조한다.

표 3a

<150>

	알콜	카복실산(mol 비)	촉매[mol] ^{a)}	환원제[mol] ^{b)}
실시예 21	트리메틸올프로판	카프릴산(55) 카프르산(45)	티탄 테트라이소프로폭사이드 [0.003]	차아인산나트륨 [0.003]
비교예 21	실시예 21과 동일		티탄 테트라이소프로폭사이드 [0.003]	아황산나트륨 [0.003]
실시예 22	트리메틸올프로판	카프르산(100)	모노부틸주석 모노(2-에틸헥사 노에이트)[0.002]	차아인산나트륨 [0.001] 아인산나트륨 [0.001]
비교예 22	실시예 22와 동일		모노부틸주석 모노(2-에틸헥사 노에이트)[0.002]	2,6-디-3급- 부틸페놀[0.002]
실시예 23	트리메틸올프로판	카프로산(11) 카프릴산(43) 카프르산(46)	제1주석 비스(2-에틸헥사노에이 트)[0.0025]	아인산나트륨 [0.0025]
비교예 23	실시예 23과 동일		p-톨루엔설포산[0.0025]	아인산나트륨 [0.0025]
실시예 24	펜타에리트리톨	발레르산(100)	모노부틸주석 트리스(2-에틸헥 사노에이트)[0.004]	아인산나트륨 [0.002]
비교예 24	실시예 24와 동일		메탄설포산[0.004]	아인산나트륨 [0.002]
실시예 25	트리메틸올프로판	발레르산(18) 카프릴산(46) 카프르산(36)	지르코늄 테트라에톡사이드 [0.003]	차아인산[0.003]
비교예 25	실시예 25와 동일		지르코늄 테트라에톡사이드 [0.003]	아황산나트륨 [0.0003]
실시예 26	트리메틸올프로판	발레르산(13) n-헵탄산(35) 카프릴산(32) 라우르산(20)	지르코늄 테트라-n-프로폭사이 드 [0.002]	차아인산[0.001]
비교예 26	실시예 26과 동일		지르코늄 테트라-n-프로폭사이 드 [0.002]	2,6-디-3급- 부틸페놀[0.002]
실시예 27	트리메틸올프로판	카프로산(24) 카프릴산(28) 카프르산(48)	티탄 테트라-n-부톡사이드 [0.0025]	차아인산[0.0025]
비교예 27	실시예 27과 동일		p-톨루엔설포산 [0.0025]	아인산나트륨 [0.0025]

표 3b

<151>

	알콜	카복실산(mol 비)	축매[mol] ^{a)}	환원제[mol] ^{b)}
실시예 28	트리메틸올프로판	발레르산(17) n-노난산(44) 카프르산(27) 라우르산(12)	지르코늄 테트라-n-부톡사이드 [0.004]	아인산 [0.002]
비교예 28	실시예 28과 동일		메탄설포산[0.004]	아인산나트륨 [0.002]
실시예 29	트리메틸올프로판	카프로산(18) 카프릴산(38) 카프르산(34) 라우르산(10)	지르코늄 테트라에톡사이드 [0.002]	아인산나트륨 [0.005]
비교예 29	실시예 29와 동일		지르코늄 테트라에톡사이드 [0.002]	디부틸하이드록시톨루엔[0.002]
실시예 30	트리메틸올프로판	카프로산(8) n-헵탄산(15) 카프릴산(35) 카프르산(42)	지르코늄 테트라-n-프로폭사이드[0.0025]	아인산[0.0025]
비교예 30	실시예 30과 동일		지르코늄 테트라-n-프로폭사이드[0.0025]	부틸하이드록시아니솔 [0.001]
실시예 31	트리메틸올프로판	카프로산(24) n-헵탄산(38) n-노난산(30) 미리스탄산(8)	모노부틸주석 모노(2-에틸헥사노에이트)[0.004]	차아인산나트륨 [0.002]
비교예 31	실시예 31과 동일		p-톨루엔설포산 [0.004]	이인산나트륨 [0.002]
실시예 32	네오헵틸글리콜	카프로산(10) 카프릴산(45) 라우르산(45)	모노부틸주석 트리스(2-에틸헥사노에이트)[0.002]	차아인산나트륨 [0.001]
비교예 32	실시예 32와 동일		메탄설포산[0.002]	차아인산나트륨 [0.001]
실시예 33	네오헵틸글리콜	n-노난산(100)	티탄 테트라이소프로폭사이드 [0.0025]	아인산나트륨 [0.0025]
비교예 33	실시예 33과 동일		티탄 테트라이소프로폭사이드 [0.0025]	아황산나트륨 [0.001]
실시예 34	펜타에리트리톨	발레르산(8) 카프로산(72) n-헵탄산(20)	티탄 테트라-n-부톡사이드 [0.004]	아인산나트륨 [0.002]
비교예 34	실시예 34와 동일		티탄 테트라-n-부톡사이드 [0.004]	메틸하이드록시논 [0.0015]

표 3c

<152>

	알콜	카복실산(mol 비)	축매[mol] ^{a)}	환원제[mol] ^{b)}
실시예 35	펜타에리트리톨	카프로산(15) n-헵탄산(64) 카프릴산(21)	게르마늄 테트라-n-부톡사이드[0.002]	차아인산[0.001]
비교예 35	실시예 35와 동일		p-톨루엔설포산 [0.0005]	차아인산[0.001]

실시예 36	펜타에리트리톨	카프로산(8) n-헵탄산(42) 카프릴산(50)	사염화게르마늄 [0.0025]	차아인산[0.0025]
비교예 36	실시예 36과 동일		메탄설폰산[0.002]	아인산나트륨 [0.0025]
실시예 37	펜타에리트리톨	n-헵탄산(26) 카프릴산(41) n-노난산(33)	안티몬 트리에톡사이드 [0.004]	아인산나트륨 [0.002]
비교예 37	실시예 17과 동일		안티몬 트리에톡사이드 [0.004]	아황산나트륨 [0.0001]
실시예 38	펜타에리트리톨	n-헵탄산(20) 카프릴산(62) 카프르산(18)	안티몬 트리부톡사이드 [0.002]	아인산[0.001] 아인산나트륨 [0.001]
비교예 38	실시예 38과 동일		안티몬 트리부톡사이드 [0.002]	2,6-디-3급- 부틸페놀[0.0005]
실시예 39	트리메틸올프로판	n-발레르산(14) 카프로산(28) n-헵탄산(23) n-노난산(23) 2-메틸부탄산(14)	게르마늄 테트라-n- 부톡사이드[0.0025]	아인산[0.0025]
비교예 39	실시예 39와 동일		황산[0.0005]	아인산나트륨 [0.0025]
실시예 40	트리메틸올프로판	카프릴산(48) 네오노난산(52)	사염화게르마늄 [0.004]	아인산[0.002]
비교예 40	실시예 40과 동일		메탄설폰산 [0.003]	아인산나트륨 [0.002]
a) 카복실산의 카복실기 1mol에 대한 mol 수				
b) 카복실산의 카복실기 1mol에 대한 mol 수				

표 4a

	에스테르의 특성					축색 및 원원계 성분의 잔존 농도							회전 분배치	
	동점도 40°C mm ² /s	유동점 °C	색상 APHA	산가 mgKOH/g	수산화 기	주석	타르	안티몬	계르 미늄	지르 코뮴	황산	인	팔황족 화합물	분
실시에 21	20.16	-35	35	0.01 >	2.2	5 >					2		1060	142
비교에 21	20.23	-35	490	0.01 >	2.6	5 >				31	2		742	100
실시에 22	25.04	-10	25	0.01 >	1.9						2		1251	143
비교에 22	24.99	-10	110	0.01 >	1.6	5 >							875	100
실시에 23	18.21	-50	20	0.01 >	2.9	5 >					3		1180	150
비교에 23	19.66	-50	45	0.01 >	1.9					580	3		789	100
실시에 24	15.81	-45	25	0.01 >	2.1	5 >					2		1343	146
비교에 24	15.72	-45	50	0.01 >	2.2					255	2		921	100
실시에 25	13.72	-30	15	0.01 >	2.4				1 >		0.1 >		1125	138
비교에 25	13.79	-30	320	0.01 >	2.5				1 >	120			816	100
실시에 26	20.74	-30	15	0.01 >	1.9				1 >		0.1 >		1086	118
비교에 26	20.81	-30	80	0.01 >	2.4				1 >			138	921	100
실시에 27	18.12	-25	15	0.01 >	2.3	5 >					0.1 >		1089	129
비교에 27	18.21	-25	70	0.01 >	2.2					35	0.1 >		826	100
실시에 28	23.41	-30	25	0.01 >	0.8				1 >		0.1 >		1267	143
비교에 28	23.46	-30	100	0.01 >	1.8				1 >	120	0.1 >		887	100
실시에 29	21.22	-30	20	0.01 >	2.3				1 >		0.1 >		1086	127
비교에 29	21.68	-30	70	0.01 >	2.1				1 >			143	856	100
실시에 30	18.87	-25	15	0.01 >	2.0				1 >		0.1 >		1098	127
비교에 30	18.67	-25	90	0.01 >	2.3				1 >		0.1 >	50	867	100

표 4b

	에스테르의 물성				축매 및 환원제 장문의 잔존 농도							회전 폼페식 열산화 안정성 시험		
	동점도 40°C mm ² /s	유동점 °C	색상 APHA	산가 mgKOH/g	수산화 기	구석	탄	안티몬	카드뮴	지르코늄	황산	인	방향족 화합물	분
실시예 31	11.46	-40	20	0.01 >	0.8	5 >					0.1 >		1163	126
비교예 31	11.32	-40	60	0.01 >	0.6					80	0.1 >		923	100
실시예 32	8.201	-50 >	20	0.01 >	1.1	5 >					0.1 >		841	113
비교예 32	8.216	-50 >	80	0.01 >	0.9					45	0.1 >		746	100
실시예 33	8.319	-50 >	15	0.01 >	2.7	5 >					0.1 >		826	104
비교예 33	8.310	-50 >	370	0.01 >	2.8	5 >				32	0.1 >		798	100
실시예 34	19.22	-40	25	0.01 >	2.0	5 >					0.1 >	27	1069	110
비교예 34	19.29	-40	60	0.01 >	2.5	5 >							1068	100
실시예 35	20.91	-40	20	0.01 >	2.1			5 >			0.1 >		1128	124
비교예 35	20.93	-40	60	0.01 >	2.6					52	0.1 >		921	100
실시예 36	22.35	-40	20	0.01 >	1.6			5 >			0.1 >		1123	115
비교예 36	20.30	-40	90	0.01 >	1.8					62	0.1 >		979	100
실시예 37	26.83	-45	15	0.01 >	2.1	10 >				18	0.1 >		1006	109
비교예 37	26.85	-45	320	0.01 >	1.9	10 >					0.1 >		926	100
실시예 38	29.82	-35	20	0.01 >	2.6			10 >			0.1 >		1026	113
비교예 38	29.88	-35	80	0.01 >	1.6			10 >			0.1 >	31	905	100
실시예 39	24.19	-50 >	15	0.01 >	1.3						0.1 >		1039	110
비교예 39	24.68	-50 >	380	0.01 >	1.2					22	0.1 >		946	100
실시예 40	80.56	-20	25	0.01 >	1.4			5 >			0.1 >		1036	112
비교예 40	80.51	-20	90	0.01 >	1.6					84	0.1 >		923	100

<154>

<155>

상기 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예 21 내지 40에서 제조된 에스테르는 모두 회전 폼페식 열산화 안정성 시험에서 RBOT 수명치가 각각 대응하는 비교예에서의 값과 비교하여 크다. 요컨대, 열산화 안정성이 우수한 것으로 나타난다. 비교예 21, 25, 33 및 37에서는 인계 환원제 대신에 황산계 환원제를 사용하므로, 생성된 에스테르 자체의 색상이 나쁘다. 비교예 22, 26, 29, 30, 34 및 38에서는 인계 환원제 대신에 페놀계 환원제를 사용하므로, 생성되는 에스테르 중에 페놀 화합물(방향족 화합물)이 잔존하고 있으며, 당해 에스테르 자체의 색상이 나쁘며, 열산화 안정성이 나쁘다. 비교예 23, 27, 31, 35 및 39에서는 루이스산 촉매 대신에 브뤼스테드산 촉매를 사용하고 있으며, 생성된 에스테르 중에 황이 대량으로 잔존하고 있기 때문인지, 당해 에스테르의 색상이 나쁘다. 열산화 안정성도 나쁘다. 비교예 24, 28, 32, 36 및 40에서도 루이스산 촉매 대신에 브뤼스테드산 촉매로서 메탄설폰산을 사용하므로, 생성된 에스테르의 색상이 나쁜 동시에 산화 안정성도 나쁘다. 이와 같이, 비교예 21 내지 40의 에스테르는 모두 색상이 나쁘며, 회전 폼페식 열산화 안정성 시험 성적도 본 발명에 비해 떨어진다.

<156>

(실시예 41 내지 60)

<157>

표 5a 내지 5c에 기재된 재료를 사용하여, 실시예 41 내지 46 및 48 내지 50은 실시예 1과, 실시예 51 내지 60은 실시예 2와 동일한 조작을 실시하여, 에스테르를 제조한다. 실시예 47에 관해서는, 실시예 1과 동일한 반응 조작을 실시하여, 에스테르화 조생성물을 수득한 다음, 에스테르화 조생성물 100중량부에 대하여 10중량부의 톨루엔을 첨가하여 탈산 공정을 실시한다. 수세공정도 동일하게 3회 실시하고, 150°C, 1KPa의 조건하에 감압조작

을 실시하여, 탈수 및 톨루엔을 제거하고, 동일한 흡착처리를 실시하여, 에스테르를 수득한다.

<158> 수득된 에스테르의 물성을 정리하여 표 6a 및 표 6b에 기재한다. 또한, 에스테르 중의 촉매 및 환원제 성분의 잔존 농도 및 밀봉 튜브 시험 결과를 아울러 표 6a 및 표 6b에 기재한다. 하기의 비교예 41 내지 60에 관해서도 동일하게 표 5a 내지 5c 및 표 6a 및 표 6b에 기재한다.

<159> 이들 실시예에서 제조되는 에스테르는 여러 용도로 사용될 수 있지만, 특히 냉동기 오일용 에스테르계 윤활 기본유로서 적절하다.

<160> (비교예 41 내지 60)

<161> 표 5a 내지 5c에 기재된 재료를 사용하고, 비교예 41 내지 50은 실시예 1과, 비교예 51 내지 60은 실시예 2와 동일한 조작을 실시하여 에스테르를 제조한다.

표 5a

<162>

	알콜 ^{c)}	카복실산(mol 비)	촉매[mol] ^{a)}	환원제[mol] ^{b)}
실시예 41	네오펜틸글리콜	2-에틸헥산산(100)	모노부틸주석 모노(2-에틸헥사노에이트) [0.0015] 티탄 테트라-n-부톡사이드 [0.0015]	차아인산나트륨 [0.003]
비교예 41	실시예 41과 동일		모노부틸주석 모노(2-에틸헥사노에이트) [0.0015] 티탄 테트라-n-부톡사이드 [0.0015]	아황산칼륨 [0.003]
실시예 42	트리메틸올프로판	2-메틸헥산산(100)	모노부틸주석 모노(2-에틸헥사노에이트)[0.004]	차아인산나트륨 [0.003]
비교예 42	실시예 42와 동일		모노부틸주석 모노(2-에틸헥사노에이트)[0.004]	아질산나트륨 [0.003]
실시예 43	펜타에리트리톨	2-에틸헥산산(100)	제1주석 비스(2-에틸헥사노에이트)[0.003]	차아인산나트륨 [0.001] 아인산나트륨 [0.001]
비교예 43	실시예 43과 동일		제1주석 비스(2-에틸헥사노에이트)[0.003]	차아인산나트륨 [0.01] 아인산나트륨 [0.01]
실시예 44	펜타에리트리톨	2-메틸헥산산(73) 2-에틸헥산산(12) 3,5,5-트리메틸헥산산(15)	티탄 테트라이소프로폭사이드 [0.003]	아인산나트륨 [0.002]
비교예 44	실시예 44와 동일		티탄 테트라이소프로폭사이드 [0.003]	페닐-α-나프틸아민[0.002]
실시예 45	펜타에리트리톨	n-발레르산(41) n-헵탄산(46) 3,5,5-트리메틸헥산산(13)	티탄 테트라-n-부톡사이드 [0.004]	차아인산나트륨 [0.002]
비교예 45	실시예 45와 동일		티탄 테트라-n-부톡사이드 [0.004]	4,4-부틸리덴-비스-(6-3급-부틸-3-메틸페놀)[0.002]

실시예 46	펜타에리트리톨	2-에틸헥산산(40) 3,5,5-트리메틸헥산산(60)	제1주석 비스(2-에틸헥사노에이트)[0.003]	차아인산나트륨 [0.002]
비교예 46	실시예 46과 동일		p-톨루엔설폰산 [0.003]	차아인산나트륨 [0.002]
실시예 47	디펜타에리트리톨	2-에틸헥산산(50) 3,5,5-트리메틸헥산산(50)	모노부틸주석 트리스(2-에틸헥사노에이트) [0.003]	아인산나트륨 [0.002]
비교예 47	실시예 47과 동일		메탄설폰산 [0.003]	아인산나트륨 [0.002]

표 5b

	알콜 ^{c)}	카복실산(mol 비)	촉매[mol] ^{a)}	환원제[mol] ^{b)}
실시예 48	펜타에리트리톨	2-메틸헥산산(33) 2-에틸헥산산(67)	지르코늄 테트라-n-부톡사이드 [0.0015]	차아인산[0.003]
비교예 48	실시예 48과 동일		지르코늄 테트라-n-부톡사이드 [0.0015]	아황산나트륨 [0.003]
실시예 49	펜타에리트리톨	발레르산(21) 3,5,5-트리메틸헥산산(79)	지르코늄 테트라에톡사이드 [0.004]	차아인산[0.003]
비교예 49	실시예 49와 동일		지르코늄 테트라에톡사이드 [0.004]	아질산나트륨 [0.003]
실시예 50	네오펜틸글리콜(70) 펜타에리트리톨(30)	발레르산(23) 2-메틸헥산산(23) 3,5,5-트리메틸헥산산(54)	지르코늄 테트라-n-프로폭사이드 [0.003]	아인산[0.001]
비교예 50	실시예 50과 동일		지르코늄 테트라-n-프로폭사이드 [0.003]	차아인산나트륨 [0.013]
실시예 51	네오펜틸글리콜	카프릴산(100)	안티몬 트리에톡사이드[0.004]	차아인산[0.003]
비교예 51	실시예 51과 동일		안티몬 트리에톡사이드[0.004]	아황산나트륨 [0.0005]
실시예 52	네오펜틸글리콜	2-메틸헥산산(50) 3,5,5-트리메틸헥산산(50)	안티몬 트리부톡사이드[0.003]	아인산[0.001]
비교예 52	실시예 52와 동일		안티몬 트리부톡사이드[0.003]	차아인산나트륨 [0.013]
실시예 53	네오펜틸글리콜	2-메틸헥산산(100)	게르마늄 테트라-n-부톡사이드 [0.004]	차아인산[0.003]
비교예 53	실시예 53과 동일		게르마늄 테트라-n-부톡사이드 [0.004]	2,6-디-3급-부틸페놀[0.0005]
실시예 54	네오펜틸글리콜	3,5,5-트리메틸헥산산(100)	사염화게르마늄[0.003]	아인산[0.001]
비교예 54	실시예 54와 동일		p-톨루엔설폰산[0.003]	아인산[0.001]
실시예 55	네오펜틸글리콜	2-에틸헥산산(50) 3,5,5-트리메틸헥산산(50)	지르코늄 테트라-n-부톡사이드 [0.004]	차아인산[0.003]
비교예 55	실시예 55와 동일		메탄설폰산[0.004]	차아인산[0.003]
실시예 56	트리메틸올프로판	2-메틸헥산산(25) 2-에틸헥산산(10) 3,5,5-트리메틸헥산산(65)	지르코늄 테트라에톡사이드 [0.003]	아인산[0.001]
비교예 56	실시예 56과 동일		지르코늄 테트라에톡사이드 [0.003]	아질산나트륨 [0.003]

<163>

표 5c

<164>

	알콜 ^{c)}	카복실산(mol 비)	촉매[mol] ^{a)}	환원제[mol] ^{b)}
실시예 57	펜타에리트리톨 트리메틸올프로판	3,5,5-트리메틸헥산산(100)	안티몬 트리에톡사이드[0.004]	차아인산[0.003]
비교예 57	실시예 57과 동일		안티몬 트리에톡사이드[0.004]	페노티아진[0.001]
실시예 58	트리메틸올프로판	2-메틸헥산산(70) 3,5,5-트리메틸헥산산(30)	안티몬 트리부톡사이드 [0.003]	아인산[0.001]
비교예 58	실시예 58과 동일		안티몬 트리부톡사이드 [0.003]	3급-부틸페놀 [0.0005]
실시예 59	펜타에리트리톨	발레르산(50) n-헵탄산(50)	게르마늄 테트라-n-부톡사이드[0.004]	차아인산[0.003]
비교예 59	실시예 59와 동일		게르마늄 테트라-n-부톡사이드[0.004]	아질산나트륨 [0.0003]
실시예 60	네오펜틸글리콜(70) 펜타에리트리톨(30)	발레르산(41) n-헵탄산(41) 카프릴산(18)	사염화게르마늄 [0.003]	아인산[0.001]
비교예 60	실시예 60과 동일		사염화게르마늄 [0.003]	모노옥틸디페닐아민 [0.001]
a) 카복실산의 카복실기 1mol에 대한 mol 수				
b) 카복실산의 카복실기 1mol에 대한 mol 수				
c) 알콜이 혼합물인 경우의 mol 비를 기재				

표 6a

	에스테르의 측정				축제 및 환원제 성분의 잔존 농도						밀봉 부피 시험						
	동점도 40°C	유동점 °C	색상 APHA	산가 mgKOH/g	주석	디안	인터민	계르	지르	황	질소	인	만환중 류함물	(총계은 R-407C)		(총계은 HFC32)	
														산가 mgKOH/g	색상 APHA	산가 mgKOH/g	색상 APHA
실시예 41	7.41	-50>	10	0.01>	2.1	5>	5>							0.01>	20	0.01>	25
비교예 41	7.42	-50>	250	0.01>	2.3	5>	5>		36					0.15	450	0.19	450
실시예 42	15.22	-50>	15	0.01>	2.6	5>	5>							0.01>	20	0.01>	25
비교예 42	15.33	-50>	280	0.01>	2.9	5>	5>			32				0.16	460	0.19	480
실시예 43	45.21	-5	15	0.01>	1.3	5>	5>							0.01>	25	0.01>	25
비교예 43	45.10	-5	15	0.01>	1.9	5>	5>				18			0.09	190	0.1	190
실시예 44	31.72	-50>	10	0.01>	0.7	5>	5>							0.01>	20	0.01>	20
비교예 44	31.77	-50>	70	0.01>	0.3	5>	5>							0.08	145	0.09	145
실시예 45	67.23	-40	10	0.01>	1.6	5>	5>							0.01>	20	0.01>	20
비교예 45	67.11	-40	55	0.01>	1.4	5>	5>							0.42	130	0.4	130
실시예 46	75.61	-35	15	0.01>	1.3	5>	5>							0.01>	20	0.01>	20
비교예 46	75.37	-35	70	0.01>	1.9	5>	5>		560					0.13	120	0.14	130
실시예 47	228.6	-25	20	0.01>	1.7	5>	5>							0.08	110	0.12	120
비교예 47	228.1	-25	65	0.01>	0.3	5>	5>		260					0.01>	25	0.01>	25
실시예 48	34.01	-40	15	0.01>	2.2									0.04	20	0.06	20
비교예 48	34.15	-40	230	0.01>	2.3				190					0.12	450	0.1	480
실시예 49	66.42	-35	15	0.01>	1.1									0.08	30	0.09	30
비교예 49	66.47	-35	170	0.01>	1.0					24				0.33	320	0.3	360
실시예 50	9.108	-50>	20	0.01>	0.8									0.07	65	0.07	70
비교예 50	9.113	-50>	20	0.01>	0.9				1>					0.38	110	0.32	120

표 6b

실험예	에스테르의 특성					촉매 및 환원제 상분의 잔존 농도							밀봉 튜브 시험					
	동점도 40°C	유동점 °C	색상 APHA	산가 mgKOH/g	수산화 기	주석	타르	인터판	계면 거품	지르 코늄	황	질소	인	방향족 화합물	(플레온 R-407C) 산가 mgKOH/g	색상 APHA	(플레온 HFC32) 산가 mgKOH/g	색상 APHA
실험예 51	7.012	-50>	20	0.01>	2.2		10>					0.1>		0.57	100	0.56	120	
비교예 51	7.018	-50>	270	0.01>	1.9		10>			25		0.1>		0.74	370	0.83	430	
실험예 52	8.421	-50>	20	0.01>	1.2		10>					0.1>		0.11	45	0.1	45	
비교예 52	8.412	-50>	20	0.01>	0.8		10>					3		0.08	75	0.12	90	
실험예 53	5.218	-50>	15	0.01>	2.1							0.1>		0.1	50	0.09	40	
비교예 53	5.210	-50>	15	0.01>	2.6							32		0.12	140	0.1	180	
실험예 54	13.10	-50>	15	0.01>	1.9							0.1>		0.12	70	0.14	60	
비교예 54	13.09	-50>	45	0.01>	1.5					170		0.1>		0.32	220	0.36	250	
실험예 55	9.701	-50>	20	0.01>	1.8							0.1>		0.19	65	0.16	70	
비교예 55	9.701	-50>	40	0.01>	0.9					130		0.1>		0.28	80	0.31	90	
실험예 56	32.01	-50>	15	0.01>	0.3							0.1>		0.18	50	0.11	45	
비교예 56	32.01	-50>	110	0.01>	0.1					1>		0.1>		0.33	210	0.34	230	
실험예 57	51.89	-50>	55	0.01>	1.3							0.1>		0.23	45	0.23	55	
비교예 57	51.89	-50>	20	0.01>	1.9							58		0.48	120	0.42	130	
실험예 58	21.3	-50>	15	0.01>	1.2							0.1>		0.11	50	0.16	50	
비교예 58	31.27	-50>	80	0.01>	1.3							16		0.22	150	0.25	180	
실험예 59	17.45	-50>	15	0.01>	0.1							0.1>		0.38	50	0.39	40	
비교예 59	17.28	-50>	240	0.01>	0.3							40		0.89	450	1.2	470	
실험예 60	15.08	-50>	20	0.01>	0.4							0.1>		0.25	65	0.26	70	
비교예 60	15.11	-50>	80	0.01>	0.7							50		0.77	110	0.75	120	

<166>
<167> 상기 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예 41 내지 60에서 제조된 에스테르는 플레온 R-407C[중량비가 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC134a):펜타플루오로에탄(HFC125):디플루오로메탄(HFC32)= 52:25:23] 및 디플루오로메탄(HFC32)의 어느 플레온에서도 밀봉 튜브 시험에서 산가의 상승과 색상의 상승이 낮게 억제된다.

<168> 비교예 41, 42, 48, 51, 56 및 59에서는 인계 환원제 대신에 황산계 또는 질산계 환원제를 사용하고 있으며, 이의 성분이 생성된 에스테르 중에 많이 잔류하고 있다. 이러한 이유 때문에, 생성된 에스테르의 색상이 나쁘며 시험 후의 산가가 현저하게 높고, 열산화 안정성이 결핍된다. 비교예 43, 50 및 52에서는 인계 환원제가 다량으로 사용되므로, 생성된 에스테르 중에 인계 환원제가 많이 잔류하고 있다. 따라서, 제조시 에스테르의 색상은 대응하는 실시예의 색상과 동등하지만, 밀봉 튜브 시험에서 색상이 악화되며, 산가도 상승하고 열산화 안정성이 결핍된다. 비교예 44, 45, 53, 57, 58 및 60에서는 인계 환원제 이외의 환원제(방향족계 환원제)를 사용하므로, 생성되는 에스테르 중에 방향족 화합물이 잔존한다. 따라서, 밀봉 튜브 시험에서 에스테르의 색상이 악화되며, 또한 산가가 상승하고, 열산화 안정성이 매우 나빠진다. 비교예 46, 47, 54 및 55에서는 루이스산 촉매 대신에 브린스테드산 촉매로서 p-톨루엔설폰산 또는 메탄설폰산을 사용하므로, 생성된 에스테르 중에 황이 대량으로 잔존하며, 당해 에스테르의 색상이 나빠진다. 또한, 밀봉 튜브 시험에서 색상이 악화되며 산가도 상승하므로, 열산화 안정성이 떨어진다.

발명의 효과

<169>

소정량의 루이스산과 인계 환원제의 존재하에 생성된 본 발명의 에스테르는 산화 안정성이 우수하여, 고품질의 그리스 오일용, 엔진 오일용, 냉동기 오일용 에스테르계 윤활유 기본유로서 사용된다.