



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월22일
 (11) 등록번호 10-1432636
 (24) 등록일자 2014년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07D 493/04 (2006.01) C10M 129/42 (2006.01)
 C10L 1/19 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0040403
 (22) 출원일자 2012년04월18일
 심사청구일자 2012년04월18일
 (65) 공개번호 10-2013-0117526
 (43) 공개일자 2013년10월28일
 (56) 선행기술조사문헌
 Biomacromolecules, 2006, 7(12), pp.3406-3416*
 J. Polym. Environ., 2010, vol.18, pp.33-44*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 김영운
 대전광역시 유성구 계룡로 92 씨제이나인파크
 102-2603
 정근우
 충청남도 공주시 반포면 가마봉길 41-36
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

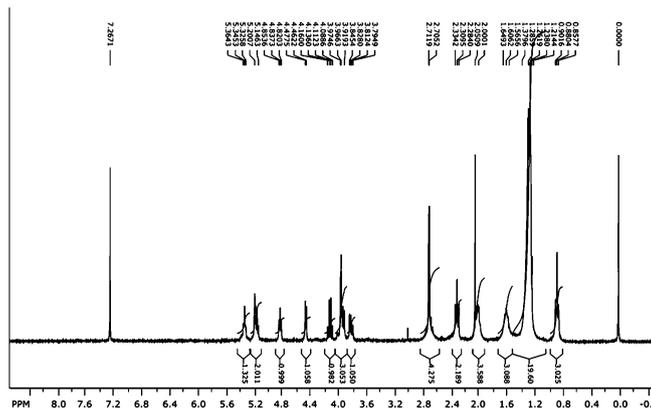
심사관 : 한정희

(54) 발명의 명칭 **숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 오일**

(57) 요약

본 발명은 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 신규한 구조의 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 생분해성이 우수하고, 윤활유, 연료유, 금속가공유, 유압작동유 등의 오일에 대해 용해성이 우수하여 방청 성능을 크게 개선할 수 있는 상기 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 방청제로서 포함하는 오일에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김남균

서울특별시 영등포구 디지털로64가길 2-1

강호철

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 102-1105

최진일

대전광역시 유성구 상대로 17 한라비발디아파트

303-1102

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

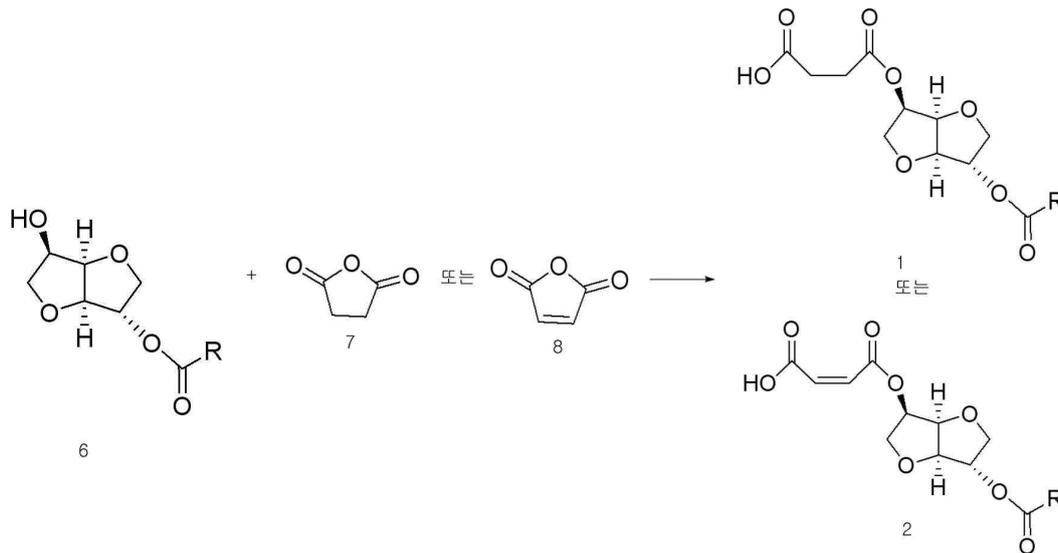
청구항 2

삭제

청구항 3

하기 반응식에서 화학식 6 으로 표시되는 이소솔바이드 지방산 에스테르와 하기 화학식 7 로 표시되는 숙신산 무수물 또는 화학식 8 로 표시되는 말레인산 무수물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조방법:

[반응식 1]

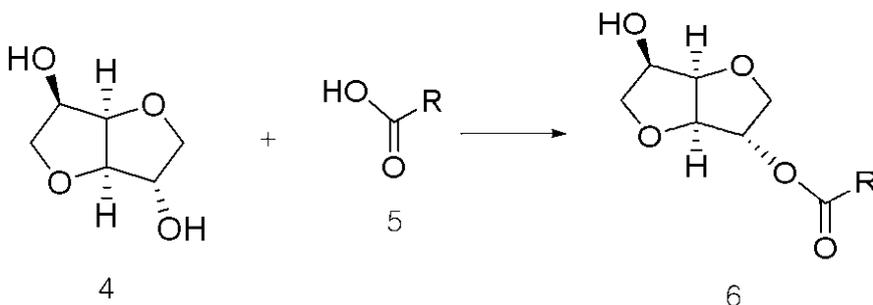


[식 중, R 은 식물유로부터 유래되는 C₈ ~ C₁₈의 알킬기 또는 알케닐기임].

청구항 4

제 3 항에 있어서, 하기 반응식에서 화학식 6 으로 표시되는 이소솔바이드 지방산 에스테르는 화학식 4 로 표시되는 이소솔바이드와 화학식 5 로 표시되는 지방산의 에스테르화 반응에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조방법:

[반응식 2]



[식 중, R 은 식물유로부터 유래되는 C₈ ~ C₁₈의 알킬기 또는 알케닐기임].

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 화학식 5 로 표시되는 지방산은 코코넛유, 옥수수유, 목화씨유, 아마인유, 땅콩유, 채종유, 홍화유, 대두유, 해바라기유, 팜유 및 피마자유로 이루어진 군으로부터 선택된 식물유로부터 유래된 것임을 특징으로 하는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 상기 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물은 이소솔바이드 지방산 에스테르에 대하여 0.6 내지 2.0 몰비로 사용되는 것을 특징으로 하는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물은 이소솔바이드 지방산 에스테르에 대하여 1.0 내지 1.5 몰비로 사용되는 것을 특징으로 하는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조방법.

청구항 8

제 3 항에 있어서, 상기 이소솔바이드 지방산 에스테르와 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물은 60~150 ℃의 반응 온도에서 6~24 시간 동안 반응되는 것을 특징으로 하는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 이소솔바이드 지방산 에스테르와 숙신산 무수물은 80~120 ℃의 반응 온도에서 12~18 시간 동안 반응되는 것을 특징으로 하는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조방법.

청구항 10

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 R 은 옥수수유, 목화씨유, 아마인유, 땅콩유, 채종유, 홍화유, 대두유, 해바라기유 및 팜유로 이루어진 군으로부터 선택된 식물유로부터 유래되는 C₈ ~ C₁₈의 알킬기 또는 알케닐기인 것을 특징으로 하는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 오일에 관한 것으로, 보다 상세하게는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 신규한 구조의 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물, 이의 제조방법 및 이를 방청제로서 함유하는 산업용 윤활유, 연료유, 금속가공유, 유압작동유 등의 오일에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 산업의 발전에 따라 정밀 기기나 각종 산업용 부품 등은 보다 가혹한 환경조건 하에서 작동되도록 요구되고 있으며, 이를 만족시키기 위해 고온, 고압 등 가혹한 환경조건 하에서도 방청 성능이 우수한 방청제를 사용하고 있다.

[0003] 이러한 방청제는 윤활유 및 연료유에 포함되어 금속 표면에 방청 필름을 형성하여 금속과 수분의 접촉에 의하여 생기는 녹을 방지함으로써 방청 성능을 발휘하는 첨가제이다. 이와 같은 방청제는 금속과 수분 등의 접촉에 의해 생기는 녹을 방지함으로써 기계의 효율을 향상시키고 연료의 소비를 절감시키고 에너지를 줄일 수 있는 장점이 있으나, 사용 중에 누유될 경우 토양오염, 수질오염 등을 유발하는 문제가 있다.

[0004] 한편, 숙신산 유도체를 연료유 첨가제로 사용하기 위한 시도가 다수 공지되어 있다. 예를 들면, 폴리알킬 또는 폴리알케닐 숙신이미드 에테르(미국특허 제6,352,566호), 알케닐 숙신산 무수물 조성물(미국특허 제6,348,132호), 알케닐 숙신산 무수물 합성방법(미국특허 제5,021,169호), 에멀전 중합용 알킬 말레이트 암모늄 유도체(Colloid Polym Sci 275, 1-8(1997)), 무수 말레인산으로부터 유도된 폴리머형 계면활성제(Langmuir, 13, 176-181(1997)), 무수 말레인산 사이징제(WO 00/079050), 폴리알킬렌 숙신산 이미드 유도체(미국특허 제6,358,892호), 무수 말레인산/폴리알킬렌의 공중합체(미국특허 제6,451,920호), 알케닐숙신산 이미드와 비스(하이드록시아로마틱) 카르복시산과의 반응물(미국특허 제5,445,750호), 윤활유 첨가제(미국특허 제5,384,055호), 다기능 무회형 분산제(미국특허 제5,362,410호) 등이 공지되어 있다. 또한, N-아실-N-(알콕시)알킬아미늄숙신산 에스테르형(아스파르트산 에스테르)의 성분을 포함하는 내마모성 및 내식성을 제공하는 윤활제 조성물(미국특허 제4,462,918호 및 제5,275,749호), 부식방지제로서 유용한 숙신산 반-아미드(한국공개특허 제2005-0046781호) 등이 공지되어 있다.

[0005] 그러나, 상기 공개된 문헌에 개시된 숙신산 유도체는 이미드 화합물이 대부분이며 연료첨가용 및 윤활유 첨가제로서, 생성된 찌꺼기를 분산할 수 있는 분산제로 사용되는 것이어서 방청제로 적용하기에 어려운 문제가 있었다.

[0006] 또한, 한국등록특허 제0532236호에서는 금속가공유용 방청제로 사용되는 숙신산 유도체가 제시되어 있다. 그러나, 상기 한국등록특허 제0532236호에 제시된 숙신산 유도체는 R₁ 부분에 친수성 그룹을 도입하여 금속가공유, 구체적으로 절삭, 연삭, 압연 등의 금속가공 시에 사용되는 스테레이트 오일, 반합성유, 수용성 합성유 등의 금속가공유에 첨가되어 윤활성 및 방청성을 부여하는 첨가제로 용도가 개시된 발명에 불과하다.

[0007] 한편, 이소솔바이드는 바이오매스 유래 솔비톨로부터 제조되는 것으로 의약품 업계에서 안전성이 높은 물질로서 이용되고 있고, 화장품 업계에서는 이소소르비드의 에스테르류 및 에테르류는 비이온계 계면활성제의 원료로도 이용되고 있지만, 방청제로의 용도에 대해서는 아무런 검토가 이루어지지 않았다. 또한, 이소솔바이드는 일반적으로 특정 형태의 폴리에스터로 혼입되기 위한 단량체로서 알려져 있으며 에틸렌 글라이콜과 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 포함한 다른 다이올의 부분적 대체물로서 작용할 수 있는 다이올이다. 에스테르화 반응을 통하여 쉽게 변환하여 방청성 등의 기능성을 부가할 수 있는 장점이 있으며 관련 시장에서 가치를 지닌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은 상술한 이소솔바이드와 지방산의 에스테르화 반응에 의해 제조된 이소솔바이드 지방산 에스테르를 숙신산 또는 말레인산 무수물과 반응시킴으로써 신규한 구조의 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소

솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 제조하였고, 이를 윤활유, 연료유, 금속가공유, 유압작동유 등의 오일에 첨가하는 경우 생분해성 및 오일에 대한 용해성이 우수하여 방청 성능이 현저히 개선될 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 신규한 구조의 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물 및 이의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 생분해성이 우수하고, 윤활유, 연료유, 금속가공유, 유압작동유 등의 오일에 대해 용해성이 우수하여 방청 성능을 크게 개선할 수 있는 상기 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 방청제로서 포함하는 오일을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 신규한 구조의 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 이소솔바이드 지방산 에스테르와 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물을 반응시키는 단계를 포함하는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 이소솔바이드 지방산 에스테르는 이소솔바이드와 식물유로부터 유래된 지방산의 에스테르화 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명은 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 포함하는 산업용 윤활유, 연료유, 금속가공유, 유압작동유 등의 오일을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물은 분자 내에 에스테르기를 포함하고 있어 생분해성이 우수하며 또한 윤활유, 연료유, 금속가공유, 유압작동유 등의 오일에 대한 용해성이 우수하여 윤활유, 연료유, 금속가공유, 유압작동유 등의 오일의 방청제로 적용할 경우 이들의 방청 성능을 크게 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 은 본 발명에 따라 실시예 1에서 제조한 숙신산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 ¹H NMR 분석 결과를 나타낸 도면이다.

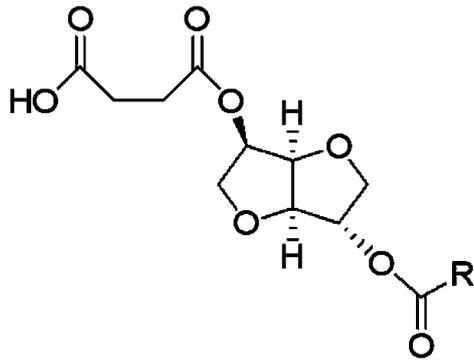
도 2 는 본 발명에 따라 실시예 2에서 제조한 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 ¹H NMR 분석 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

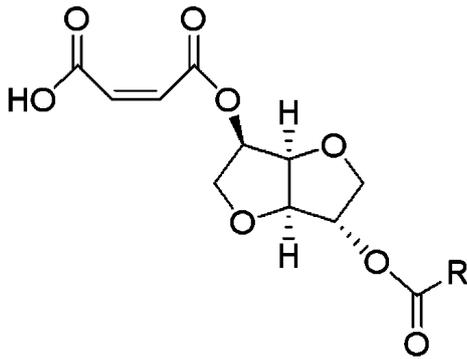
[0018] 본 발명은 각각 하기 화학식 1 또는 화학식 2 로 표시되는 신규한 구조의 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 제공한다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] [화학식 2]



[0022]

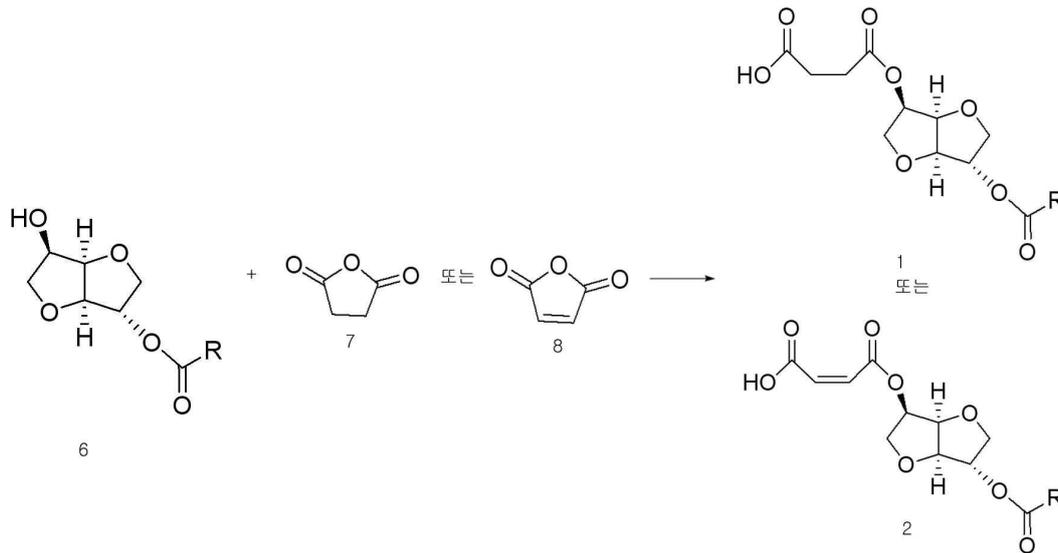
[0023] [식 중, R 은 식물유로부터 유래되는 C₈ ~ C₁₈의 알킬기 또는 알케닐기임].

[0024] 상기 화학식 1 및 화학식 2 에서 R 의 탄소수가 8 미만이거나 또는 18을 초과하는 경우 연료유에 대한 용해 성능의 효과가 저하되거나 방청 성능에 문제가 있을 수 있으므로 상기 범위의 탄소수를 갖는 알킬기 또는 알케닐기가 바람직하다. R 은, 예를 들면, 옥수수유(corn oil), 목화씨유(cottonseed oil), 아마인유(linseed oil), 땅콩유(peanut oil), 채종유(rapeseed oil), 홍화유(safflower oil), 대두유(soybean oil), 해바라기유(sunflower oil), 팜유(palm oil)로부터 유래되는 C₈ ~ C₁₈의 알킬기 또는 알케닐기가 바람직하다.

[0025] 이하에서, 상기 본 발명에 따른 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0026] 하기 반응식 1 에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1 또는 화학식 2 로 표시되는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물은 화학식 6 으로 표시되는 이소솔바이드 지방산 에스테르와 하기 화학식 7 또는 화학식 8 로 각각 표시되는 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물을 반응시켜 제조될 수 있다.

[0027] [반응식 1]



[0028]

[0029] [식 중, R 은 식물유로부터 유래되는 C₈ ~ C₁₈의 알킬기 또는 알케닐기임].

[0030] 보다 상세하게는, 상기 이소솔바이드 지방산 에스테르, 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물 및 용매를 반응기에 넣고 교반하여 반응시킨 후, 용매를 제거하고 정제함으로써 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 제조할 수 있다.

[0031] 상기 용매로는 싸이클로헥산, 톨루엔, 자일렌 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

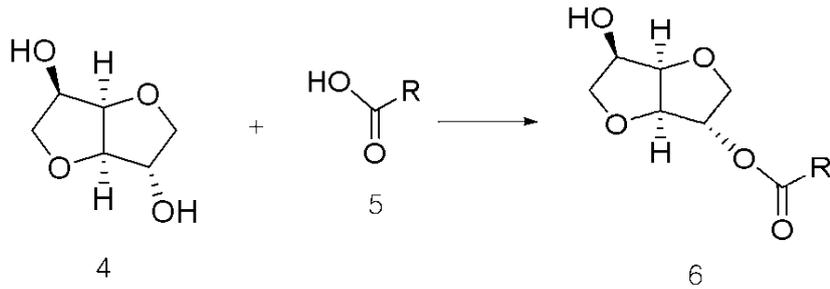
[0032] 상기 이소솔바이드 지방산 에스테르와 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물을 반응시키는 과정에서 반응 온도는 60~150 °C가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 80~120 °C이다. 반응 온도가 60 °C 미만인 경우 숙신산 또는 말레인산 무수물을 녹이기가 어렵고 반응 속도가 낮아 미반응물이 과량으로 잔류되어 바람직하지 않다. 만일, 반응 온도가 150 °C 을 초과하는 경우 산화 반응의 우려가 있어 원하는 물성의 유도체를 제조하기가 어렵고 방청 성능 및 유통성을 기대하기가 어렵다.

[0033] 한편, 상기 이소솔바이드 지방산 에스테르와 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물을 반응시키는 과정에서 반응 시간은 6~24 시간이 가능하며, 12~18 시간이 바람직하다. 반응 시간이 6 시간 미만이면 미반응의 원료가 남게 되고, 반응 시간이 24 시간을 초과하면 산화 반응 등의 부반응이 일어나고 물성이 떨어지게 된다.

[0034] 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물의 사용량은 이소솔바이드 지방산 에스테르에 대하여 0.6~2.0 몰비로 사용할 수 있으며, 1.0~1.5 몰비로 사용하는 것이 바람직하다. 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물의 사용량이 이소솔바이드 지방산 에스테르에 대하여 0.6 몰비 미만인 경우 이소솔바이드 지방산 에스테르가 남게 되어 방청 성능을 발휘하기가 어려울 수 있고, 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물의 사용량이 이소솔바이드 지방산 에스테르에 대하여 2.0 몰비 초과인 경우 숙신산 무수물 또는 말레인산 무수물이 미반응 상태로 잔류되고 이를 제거하기가 어려워 경제적이지 못한 단점이 있다.

[0035] 본 발명에서 상기 화학식 6으로 표시되는 이소솔바이드 지방산 에스테르는 하기 반응식 2 에 나타난 바와 같이, 화학식 4 로 표시되는 이소솔바이드와 화학식 5 로 표시되는 지방산의 에스테르화 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0036] [반응식 2]



[0037]

[0038] [식 중, R 은 식물유로부터 유래되는 C₈ ~ C₁₈의 알킬기 또는 알케닐기임].

[0039] 상기 화학식 4 로 표시되는 이소솔바이드와 화학식 5 로 표시되는 지방산의 에스테르화 반응 과정에서 반응 온도는 80~150 ℃가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 110~140 ℃이다. 반응 온도가 80 ℃ 미만이면 반응 속도가 너무 늦어 경제적이지 않으며, 반응 온도가 150 ℃ 을 초과하면 부반응의 우려가 있어 원하는 물성의 유도체를 제조하기가 어렵고 방청 성능 및 유효성을 기대하기가 어려운 문제가 발생될 수 있다.

[0040] 상기 화학식 4 로 표시되는 이소솔바이드와 화학식 5 로 표시되는 지방산의 에스테르화 반응 과정에서 반응 시간은 6~24 시간이 가능하며, 12~18 시간이 바람직하다. 반응 시간이 6 시간 미만이면 미반응의 원료가 남게 되고 반응 시간이 24시간을 초과하면 산화 반응 등의 부반응이 일어나고 물성이 저하될 수 있다.

[0041] 본 발명은 또한 상술한 바에 따라 제조되는 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 방청제로서 함유하는 휘발유, 경유 등의 연료유, 산업용 윤활유, 금속가공유, 유압작동유 등의 오일을 제공한다.

[0042] 본 발명에 따른 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물은 분자 내에 에스테르기를 포함하고 있어 생분해성이 우수하며 또한 윤활유 및 연료유에 대한 용해성이 우수하여 윤활유 및 연료유의 방청제로 적용할 경우 윤활유, 연료유, 금속가공유, 유압작동유 등의 오일의 방청 성능을 향상시킬 수 있다 (하기 시험에 참조).

[0043] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 시험예를 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[0044] 본 명세서에 기재된 실시예 및 시험예는 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있다.

[0045] **실시예 1 : 숙신산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조**

[0046] (1) 이소솔바이드 올레인산 에스테르의 합성

[0047] 2구반응기에 온도계, 교반기, Dean-Stark trap, 컨덴서를 설치한 후 이소솔바이드 (30.0 g, 205 mmol), 올레인산 (43.5 g, 순도 = 80%, 128 mmol), pTSAH₂O(0.97g, 5.13mmol), 톨루엔 (부피: 183 ml) 을 상기 반응기에 주입하고 110 ℃ 로 14 시간 동안 교반하였다. 이후, 상온으로 냉각시키고 여과하여 얻은 반응액을 EtOAc 희석시켰다. 다음으로 포화 NaHCO₃ 수용액으로 2회 세척하고, 증류수로 2회 세척하고 Na₂SO₄으로 건조시킨 후 여과하였다. 여과된 유기층의 EtOAc 와 톨루엔을 감압증류하여 제거하고, 컬럼크로마토그래피 (전개액 EtOAc : Hex = 1 : 5)를 통하여 노란색 액체로서 이소솔바이드 올레인산 에스테르 24.1 g 를 얻었다(수율 69%).

[0048] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.88 (3H, t) 1.17-1.40 (18H, m), 1.62 (2H, m), 2.00 (4H, m), 2.32 (2H, t), 3.58 (1H, m), 3.90 (1H, m), 4.02 (2H, d), 4.31 (1H,m), 4.46 (1H,d), 4.62 (1H,t), 5.23(1H, s), 5.35 (2H,m).

[0049] (2) 숙신산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 합성

[0050] 2구반응기에 온도계, 교반기, 컨덴서를 설치한 후 상기에서 얻은 이소솔바이드 올레인산 에스테르 (3.50 g, 8.52 mmol), 숙신산 무수물 (1.02 g, 10.23 mmol), 톨루엔 (부피: 20 ml)을 상기 반응기에 주입하고 130 °C 으로 20 시간 동안 교반하였다. 다음으로 반응을 종료한 후 톨루엔을 감압증류하여 제거하고, 컬럼크로마토그래피 (전개액 EtOAc : Hex = 1 : 1) 를 통하여 노란색 액체로서 숙신산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물 2.88 g 을 얻었다(수율 66%). 제조된 숙신산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 ¹H NMR 분석 결과를 도 1 에 나타내었다.

[0051] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.88 (3H, t, J = 6.72 Hz) 1.18-1.40 (20H, m), 1.60 (3H, m), 2.02 (3H, m), 2.31 (2H, t, J = 7.53 Hz), 2.70-2.71 (4H, m), 3.82 (1H, m), 3.91-3.99 (3H, m), 4.12 (1H, m), 4.47 (1H, d, J = 4.68 Hz), 4.84 (1H, t, J = 5.03 Hz), 5.13-5.22 (2H, m), 5.31-5.38 (1H, m)* CO₂H 피크 관찰되지 않음.

[0052] 실시예 2 : 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 제조

[0053] 2구반응기에 온도계, 교반기, 컨덴서를 설치한 후 실시예 1에서 얻은 이소솔바이드 올레인산 에스테르 (3.50 g, 8.52 mmol), 말레인산 무수물 (1.00 g, 10.23 mmol), 톨루엔 (부피: 20 ml)을 상기 반응기에 주입하고 130 °C 으로 16 시간 동안 교반한다. 다음으로 반응을 종료한 후 상온으로 냉각시킨 후 헥스(Hex)를 이용하여 미반응의 말레인산 무수물을 2회 재결정시키고 여과하여 제거하였다. 여과 후 유기층의 헥스와 톨루엔을 감압증류하여 제거하고, 컬럼크로마토그래피 (전개액 EtOAc : Hex = 2 : 1) 를 통하여 노란색 액체로서 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물 3.00 g 을 얻었다(수율 69%). 제조된 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물의 ¹H NMR 분석 결과를 도 2 에 나타내었다.

[0054] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.88 (3H, t, J = 6.72 Hz) 1.15-1.40 (20H, m), 1.61 (2H, m), 2.01 (3H, m), 2.31 (2H, t, J = 7.55 Hz), 3.91-4.02 (4H, m), 4.48 (1H, d, J = 4.65 Hz), 4.91 (1H, t, J = 5.04 Hz), 5.20 (1H, s), 5.27-5.36 (3H, m), 6.29 (1H, d, J = 12.69 Hz), 6.49 (1H, d, J = 12.27 Hz) * CO₂H 피크 관찰되지 않음.

[0055] 실시예 3

[0056] 올레인산 대신에 대두 지방산을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하여 숙신산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 제조하였다.

[0057] 실시예 4

[0058] 올레인산 대신에 대두 지방산을 사용하여 사용한 것을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하여 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 제조하였다.

[0059] 실시예 5

[0060] 올레인산 대신에 팜유 지방산을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하여 숙신산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 제조하였다.

[0061] 실시예 6

[0062] 올레인산 대신에 팜유 지방산을 사용한 것을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하여 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 제조하였다.

[0063] **비교예 1**

[0064] 본 발명에 따른 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 함유하지 않은 100N 윤활기유 (SK사 제조, ZIC 100N) 자체를 사용하였다.

[0065] **비교예 2**

[0066] 실시예 1에서 합성한 숙신산 그룹을 함유하고 있지 않은 이소솔바이드 올레인산 에스테르 화합물을 포함하는 100N 윤활기유 (SK사 제조, ZIC 100N)를 사용하였다.

[0067] **시험예**

[0068] 상기 실시예 1 내지 실시예 6 에서 제조한 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물을 100N 윤활기유 (SK사 제조, ZIC 100N)에 하기 표 1에 기재된 농도로 혼합하여 ASTM D665 의 방식으로 방청 성능을 시험하였고, 상기 비교예 1 및 비교예 2의 윤활기유에 대해서도 방청 성능을 시험하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. ASTM D665 표준방법의 결과는 시험 후 시편의 녹 발생정도를 육안으로 평가하는 것으로서 평가는 시편의 면적을 기준으로 no rust: Pass, 6spot 이하: Light, 6spot 이상 5% 이하: Moderate, 5% 이상: Severe의 방식으로 결과를 나타내었다.

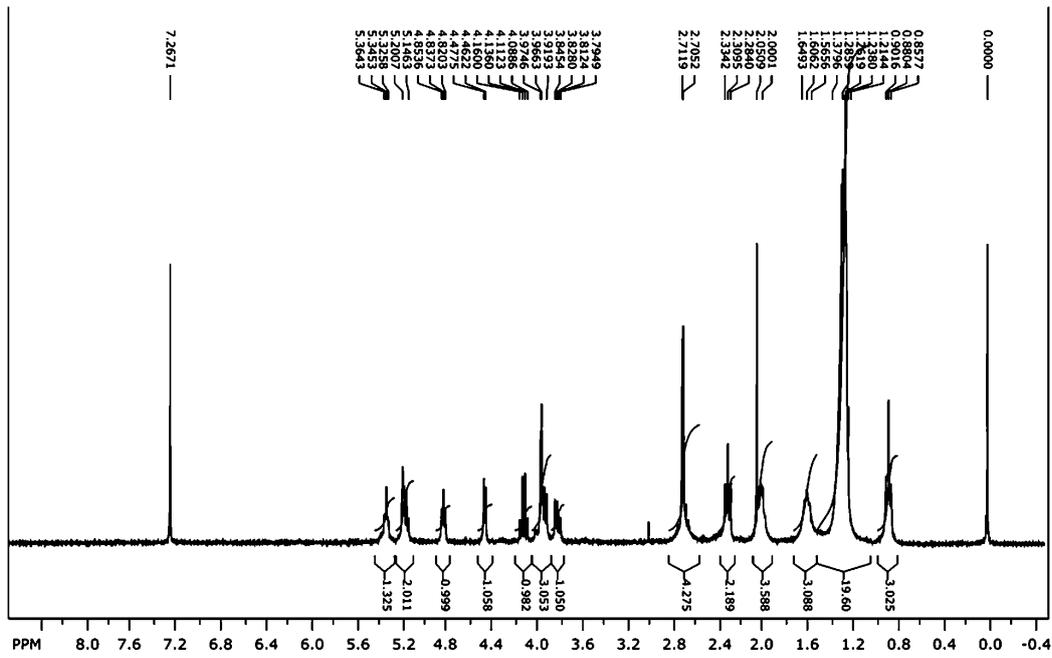
[0069] [표 1]

농도, ppm	방청성능 시험							
	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	비교예1	비교예2
20	Severe	Severe	Severe	Severe	Severe	Severe	Severe	Severe
40	Moderate	Severe	Moderate	Severe	Moderate	Severe	Severe	Severe
80	Pass	Moderate	Pass	Moderate	Pass	Moderate	Severe	Severe
125	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Severe	Severe
250	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Severe	Severe
500	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Severe	Severe

[0070] 상기 표 1의 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 숙신산 또는 말레인산 그룹을 함유하는 이소솔바이드 지방산 에스테르 화합물이 포함된 오일의 경우 그렇지 않은 경우 비교예 1 및 비교예 2에 비하여 방청 성능, 부식방지 성능이 월등히 향상됨을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

