



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월09일
(11) 등록번호 10-1656304
(24) 등록일자 2016년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 141/10 (2006.01) C10M 135/02 (2006.01)
C10M 137/04 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10N 40/00 (2006.01) C10N 40/02 (2006.01)
C10N 40/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7025936
(22) 출원일자(국제) 2012년10월29일
심사청구일자 2014년11월10일
(85) 번역문제출일자 2014년09월17일
(65) 공개번호 10-2014-0135206
(43) 공개일자 2014년11월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/077886
(87) 국제공개번호 WO 2013/140652
국제공개일자 2013년09월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-063981 2012년03월21일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003171684 A*
KR1020040010618 A
KR1020040058109 A
KR1020100129747 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이엑스 에네루기 가부시카이가샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1 초메 1 반 2 고
(72) 발명자
쓰지모토 데페이
일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6 반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내
쓰가와라 쓰네토시
일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6 반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 공작 기계용 윤활유 조성물

(57) 요약

윤활유 기유와, 조성물 전량 기준으로, 0.05 내지 5질량%의 $(R^1O)_3P=O$ 로 표시되는 인산 에스테르[R^1 은 탄소수 6 내지 15의 아릴기 및 탄소수 1 내지 20의 포화 탄화수소기 중 어느 하나이고, R^1 끼리는 각각 동일해도 상이해도 좋다]와, 0.01 내지 2질량%의 $(R^2O)_nP(=O)(OH)_{(3-n)}$ 으로 표시되는 산성 인산 에스테르[R^2 는 탄소수 4 내지 20의 알킬기이고, n은 1 또는 2이고, R^2 끼리는 동일해도 상이해도 좋다]와, 0.5 내지 5질량%의 유황 화합물을 함유하는, 공작 기계용 윤활유 조성물.

명세서

청구범위

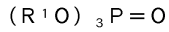
청구항 1

윤활유 기유(基油)와,

조성물 전량 기준으로,

0.05 내지 5질량%의 하기 화학식 1:

화학식 1



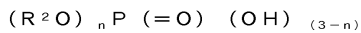
[상기 화학식 1에서,

R^1 은 탄소수 6 내지 15의 아틸기 및 탄소수 1 내지 20의 포화 탄화수소기 중 어느 하나이고, R^1 끼리는 각각 동일해도 상이해도 좋다]

로 표시되는 인산 에스테르와,

0.01 내지 2질량%의 하기 화학식 2:

화학식 2



[상기 화학식 2에서,

R^2 는 탄소수 4 내지 20의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기이고, n은 1 또는 2이고, R^2 끼리는 동일해도 상이해도 좋다]

로 표시되는 산성 인산 에스테르와,

0.5 내지 5질량%의 유황 화합물

을 함유하는, 공작 기계용 윤활유 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 2 중의 R^2 가 탄소수 8의 알킬기인, 공작 기계용 윤활유 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1 중의 R^1 이 탄소수 1 내지 20의 포화 탄화수소기인, 공작 기계용 윤활유 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 공작 기계의 미끄럼 안내면(案内面)과 유압 펌프를 동시에 윤활하는, 공작 기계용 윤활유 조성물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 공작 기계용 윤활유 조성물에 관한 것이며, 상세하게는, 공작 기계의 미끄럼 안내면(案内面)의 윤활, 및 유압 장치에 사용되는 오일로서 적합하게 사용되는 윤활유 조성물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 공작 기계의 가공 테이블 등의 미끄럼 안내면용의 윤활유에는, 가공 정밀도를 향상시키기 위해 윤활성이 요구되고 있다. 그리고, 이러한 요구를 충족시키기 위해, 극압제(極壓劑), 유성제(油性劑) 등의 첨가제를 배합한 윤활유가 사용되고 있다. 또한, 공작 기계의 부대 설비인 유압 펌프로의 윤활성도 공작 기계의 적정한 동작의 점에서 요구되어, 극압제, 유성제 등의 첨가제를 배합한 윤활유가 사용되고 있다.
- [0003] 이러한 첨가제로서는, 예를 들면, 인산 에스테르, 산성 인산 에스테르, 아인산 에스테르, 카복실산, 유황 화합물, 아민류 등을 들 수 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 또한, 산성 인산 에스테르를 알킬아민으로 중화함으로써 안정성을 향상시키는 것이 시도되고 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).
- [0004] 또한, 유성제로서, 모노아민, 폴리아민 및 알칸올아민 등의 아민류를 들 수 있다(예를 들면, 특허문헌 2, 3을 참조). 모노아민이나 폴리아민은, 이들 아민의 단체(單體)가 배합된다(예를 들면, 특허문헌 2 참조). 또한, 알칸올아민은 산성 인산 에스테르와의 아민염이나 카복실산과의 아미드 등, 염을 형성하는 화합물로서 사용하는 방법이 기재되어 있다(예를 들면, 특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개평8-134488호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2007-238764호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 특개2008-013688호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 최근에는 한층 더 윤활성의 향상이 요구되고 있다. 그리고, 상기의 첨가제를 배합한 종래의 윤활유로는, 이러한 요구를 충족시키는 것이 곤란하며, 특히 내마모성이 불충분해지기 쉽다.
- [0007] 본 발명은, 이러한 실정을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 우수한 내마모성을 갖는 공작 기계용 윤활유 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 윤활유 기유(基油)에, 특정한 인산 에스테르 화합물, 특정한 산성 인산 에스테르 및 유황 화합물을 각각 특정량 함유하는 윤활유 조성물에 의해 상기 과제가 해결되는 것을 밝혀내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0009] 즉, 본 발명의 공작 기계용 윤활유 조성물은,
- [0010] 윤활유 기유와,
- [0011] 조성물 전량 기준으로,
- [0012] 0.05 내지 5질량%의 하기 화학식 1:

화학식 1

- [0013] $(R^1O)_3P=O$

- [0014] [상기 화학식 1에서,
- [0015] R^1 은 탄소수 6 내지 15의 아릴기 및 탄소수 1 내지 20의 포화 탄화수소기 중 어느 하나이고, R^1 끼리는 각각 동일해도 상이해도 좋다]
- [0016] 로 표시되는 인산 에스테르와,
- [0017] 0.01 내지 2질량%의 하기 화학식 2:

화학식 2



- [0019] [상기 화학식 2에서,
- [0020] R^2 는 탄소수 4 내지 20의 알킬기이고, n은 1 또는 2이고, R^2 는 동일해도 상이해도 좋다]
- [0021] 로 표시되는 산성 인산 에스테르와,
- [0022] 0.5 내지 5질량%의 유황 화합물
- [0023] 을 함유한다.
- [0024] 상기 화학식 2 중의 R^2 는 탄소수 8의 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0025] 또한, 상기 화학식 1 중의 R^1 은 탄소수 1 내지 20의 포화 탄화수소기인 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 공작 기계용 윤활유 조성물은, 공작 기계의 미끄럼 안내면과 유압 펌프를 동시에 윤활하기 위한 윤활 유로서 적합하게 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 윤활유 조성물은, 내마모성이 우수하다. 따라서, 본 발명의 윤활유 조성물은, 공작 기계의 동작의 안정화 및 높은 공작 정밀도의 점에서 매우 유용하다. 또한, 유압 펌프의 윤활에 있어서도 내마모 성능의 점에서 매우 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 적합한 실시형태에 관해서 상세하게 설명한다.
- [0029] 본 발명의 실시형태에 따른 공작 기계용 윤활유 조성물은,
- [0030] 윤활유 기유와,
- [0031] (A) 하기 화학식 1:
- [0032] 화학식 1
- [0033] $(R^1O)_3P=O$
- [0034] [상기 화학식 1에서,
- [0035] R^1 은 탄소수 6 내지 15의 아릴기 및 탄소수 1 내지 20의 포화 탄화수소기 중의 어느 하나이고, R^1 끼리는 각각 동일해도 상이해도 좋다]
- [0036] 로 표시되는 인산 에스테르(이하, 「(A) 성분」이라고도 한다.)와,

- [0037] (B) 하기 화학식 2:
- [0038] 화학식 2
- [0039] $(R^2O)_nP(=O)(OH)_{(3-n)}$
- [0040] [상기 화학식 2에서,
- [0041] R^2 는 탄소수 4 내지 20의 알킬기이고, n은 1 또는 2이고, R^2 끼리는 각각 동일해도 상이해도 좋다]
- [0042] 로 표시되는 산성 인산 에스테르(이하, 「(B) 성분」이라고도 한다.)와,
- [0043] (C) 유황 화합물(이하, 「(C) 성분」이라고도 한다.)
- [0044] 을 함유한다. 상기 (A) 내지 (C) 성분의 함유량은, 조성물 전량 기준으로, (A) 성분이 0.05 내지 5질량%, (B) 성분이 0.01 내지 2질량%, (C) 성분이 0.5 내지 5질량%이다.
- [0045] 본 실시형태에서의 윤활유 기유는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 광유, 유지 및 합성유를 들 수 있다.
- [0046] 광유계 기유로서는, 그 제조법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 원유를 상압 증류 및 감압 증류하여 수득된 윤활유 유분에 대해, 용제 탈력, 용제 추출, 수소화 분해, 용제 탈랍, 점착 탈랍, 수소화 정제, 황산 세정, 백토 처리 등의 정제 수단을 1종 또는 2종 이상 적절히 조합하여 적용하여 수득되는 파라핀계 또는 나프텐계의 광유를 들 수 있다.
- [0047] 유지로서는, 예를 들면, 우지, 돈지, 대두유, 채종유, 미강유, 야자유, 팜유, 팜핵유, 또는 이들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 또한, 유전자 재조합 기술을 이용하여 올레산 함유량을 높게 한 상기 유지도 적합하게 사용할 수 있다.
- [0048] 합성유로서는, 예를 들면, 폴리- α -올레핀(에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리부텐, 1-옥텐올리고머, 1-데센올리고머, 이들의 수소화물 등), 알킬벤젠, 알킬나프탈렌, 모노에스테르(부틸스테아레이트, 옥틸라우레이트 등), 디에스테르(디트리데실글루탈레이트, 디-2-에틸헥실아디페이트, 디이소데실아디페이트, 디트리데실아디페이트, 디-2-에틸헥실세바케이트 등), 폴리에스테르(트리메리트산에스테르 등), 폴리올에스테르(트리메틸올프로판카프릴레이트, 트리메틸올프로판페라르고네이트, 펜타에르스리톨-2-에틸헥사노에이트, 펜타에리스리톨페라르고네이트 등), 폴리옥시알킬렌글리콜, 폴리페닐에테르, 디알킬디페닐에테르, 인산 에스테르(트리크레딜포스페이트 등), 함불소 화합물(퍼플루오로폴리에테르, 불소화폴리올레핀 등), 실리콘유 등을 예시할 수 있다.
- [0049] 본 실시형태에 있어서는, 윤활유 기유로서, 상기의 광유, 유지 및 합성유 중에서 선택된 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 또한, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0050] 윤활유 기유의 점도는 특별히 제한되지 않지만, 40℃에서의 동점도는 10 내지 700mm²/s가 바람직하며, 15 내지 500mm²/s가 보다 바람직하다.
- [0051] 또한, 윤활유 기유의 함유량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 조성물 전량 기준으로 50 내지 99.98질량%인 것이 바람직하다.
- [0052] (A) 성분의 인산 에스테르는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이고, 탄소수 6 내지 15의 아릴기(바람직하게는 탄소수 6 내지 9의 아릴기) 및 탄소수 1 내지 20의 포화 탄화수소기(바람직하게는 탄소수 4 내지 12의 포화 탄화수소기), 보다 바람직하게는 탄소수 8 내지 12의 포화 탄화수소기로부터 선택되는 기를 갖는 양(正) 인산 에스테르이다.
- [0053] (A) 성분의 인산 에스테르로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 트리페닐포스페이트, 트리크레딜포스페이트, 트리크실레닐포스페이트, 크레딜디페닐포스페이트, 크실레닐디페닐포스페이트, 트리스(이소프로필페닐)포스페이트, 트리스(*t*-부틸페닐)포스페이트, 트리부틸포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리펜틸포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리헥실포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리헵틸포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리옥틸포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리노닐포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리데실포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리운데실포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리도데실포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리트리데실포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리테트라데실포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리펜타데실포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리헥사데실포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리헵타데실포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리옥타데실포

스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리올레일포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다) 등을 들 수 있다.

- [0054] 이 중에서도, 트리페닐포스페이트, 트리크레틸포스페이트, 트리헵틸포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리옥틸포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다), 트리노닐포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다) 및 트리데실포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다)가 바람직하며; 트리크레틸포스페이트 및 트리옥틸포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다)가 보다 바람직하며;
- [0055] 트리옥틸포스페이트(직쇄 및 분기쇄를 포함한다)가 더욱 바람직하며;
- [0056] 트리2-에틸헥실포스페이트가 특히 바람직하다.
- [0057] (A) 성분의 인산 에스테르의 함유량은, 조성물 전량 기준으로, 0.05질량% 이상, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2질량% 이상이며, 또한, 5질량% 이하, 바람직하게는 3질량% 이하이다. 함유량이 0.05질량% 미만이면, 내마모성이 불충분해진다. 또한, 5질량%를 초과하면, 함유량에 걸맞는 내마모성 향상 효과가 수득되지 않아 경제성의 점에서도 바람직하지 않다.
- [0058] (B) 성분의 산성 인산 에스테르는, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이며, 탄소수 4 내지 20의 알킬기를 갖는 산성 인산 에스테르이다.
- [0059] (B) 성분의 산성 인산 에스테르로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 모노알킬 산성 인산 에스테르, 디알킬 산성 인산 에스테르, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 이들 알킬 산성 인산 에스테르의 알킬기는, 직쇄상이라도 분기쇄상의 알킬기라도 좋고, 포화라도 불포화라도 좋지만 직쇄상이 바람직하다. 알킬기의 탄소수는 4 내지 20이며, 바람직하게는 6 내지 16이며, 보다 바람직하게는 6 내지 10이며, 가장 바람직하게는 탄소수 8의 직쇄상 알킬기(n-옥틸기)이다. 또한, 디알킬 산성 인산 에스테르의 2개의 알킬기의 탄소수는 동일해도 좋고 상이해도 좋다.
- [0060] 탄소수가 4 이하인 경우에는, 용해성이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 탄소수가 20을 초과하면, 단위 질량당 효과가 떨어지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0061] 탄소수 4 내지 20의 알킬기로서는, 구체적으로는, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기를 들 수 있고, 각각 포화 및 불포화의 직쇄상 또는 포화 및 불포화의 분기쇄상의 것을 사용할 수 있다.
- [0062] 구체적으로는, 예를 들면, 산성 인산 에스테르로서는, 모노n-부틸엑시드포스페이트, 모노n-펜틸엑시드포스페이트, 모노n-헥실엑시드포스페이트, 모노n-헵틸엑시드엑시드포스페이트, 모노n-옥틸엑시드포스페이트, 모노n-노닐엑시드포스페이트, 모노n-데실엑시드포스페이트, 모노n-도데실엑시드포스페이트, 모노n-옥타데실엑시드포스페이트, 모노iso-부틸엑시드포스페이트, 모노iso-펜틸엑시드포스페이트, 모노iso-헥실엑시드포스페이트, 모노iso-헵틸엑시드엑시드포스페이트, 모노iso-옥틸엑시드포스페이트, 모노iso-노닐엑시드포스페이트, 모노iso-데실엑시드포스페이트, 모노iso-도데실엑시드포스페이트, 모노iso-헥사데실엑시드포스페이트, 모노iso-옥타데실엑시드포스페이트, 디n-부틸엑시드포스페이트, 디n-펜틸엑시드포스페이트, 디n-헥실엑시드포스페이트, 디n-헵틸엑시드엑시드포스페이트, 디n-옥틸엑시드포스페이트, 디n-노닐엑시드포스페이트, 디n-데실엑시드포스페이트, 디n-도데실엑시드포스페이트, 디n-옥타데실엑시드포스페이트, 디iso-부틸엑시드포스페이트, 디iso-펜틸엑시드포스페이트, 디iso-헥실엑시드포스페이트, 디iso-헵틸엑시드엑시드포스페이트, 디iso-옥틸엑시드포스페이트, 디iso-노닐엑시드포스페이트, 디iso-데실엑시드포스페이트, 디iso-도데실엑시드포스페이트, 디iso-헥사데실엑시드포스페이트, 디iso-옥타데실엑시드포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0063] 이 중에서도, 모노n-헥실엑시드포스페이트, 모노n-헵틸엑시드엑시드포스페이트, 모노n-옥틸엑시드포스페이트, 모노n-노닐엑시드포스페이트, 모노n-데실엑시드포스페이트, 디n-헥실엑시드포스페이트, 디n-헵틸엑시드엑시드포스페이트, 디n-옥틸엑시드포스페이트, 디n-노닐엑시드포스페이트, 디n-데실엑시드포스페이트, 디n-헥실엑시드포스페이트, 디n-헵틸엑시드엑시드포스페이트, 디n-옥틸엑시드포스페이트, 디n-노닐엑시드포스페이트, 디n-데실엑시드포스페이트, 디iso-헥실엑시드포스페이트, 디iso-헵틸엑시드엑시드포스페이트, 디iso-옥틸엑시드포스페이트, 디iso-노닐엑시드포스페이트, 디iso-데실엑시드포스페이트가 바람직하며;
- [0064] 모노n-옥틸엑시드포스페이트, 디n-옥틸엑시드포스페이트, 디iso-옥틸엑시드포스페이트, 및 이들의 혼합물이 보다 바람직하다.
- [0065] 본 실시형태에 따르는 윤활유 조성물에서, (B) 성분의 산성 인산 에스테르의 함유량은, 조성물 전량 기준으로, 0.01질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.02질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3질량% 이상이며, 또한, 2질량%

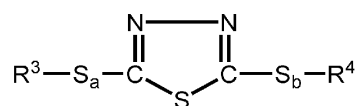
이하, 보다 바람직하게는 1질량% 이하, 가장 바람직하게는 0.8질량% 이하이다. 함유량이 0.01질량% 미만이면, 내마모성이 불충분해진다. 또한, 2질량%를 초과하면, 함유량에 걸맞는 내마모성 향상 효과가 획득되지 않아 경제성의 점에서도 바람직하지 않다.

[0066] (C) 성분의 유황 화합물은, 윤활유 조성물의 특성을 손상시키지 않는 한에 있어서 특별히 제한되지 않지만, 황화 유지, 티아디아졸 화합물, 디하이드로카르빌폴리설파이드, 황화 지방산, 황화 올레핀, 황화 에스테르, 황화 광유, 디티오인산아연 화합물, 디티오카르밤산아연 화합물, 디티오인산몰리브덴 화합물, 디티오카르밤산몰리브덴 화합물, 알킬티오카르바모일 화합물, 티오카바메이트 화합물, 티오테르펜 화합물, 디알킬티오디프로피오네이트 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0067] 황화 유지란, 유황이나 유황 함유 화합물과 유지(라드유, 경유, 식물유, 어유 등)를 반응시켜 수득되는 것이며, 예를 들면, 황화 라드, 황화 채종유, 황화 피마자유, 황화 대두유, 황화 미강유 등을 들 수 있다.

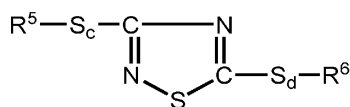
[0068] 티아디아졸 화합물로서는, 예를 들면, 하기 화학식 3으로 표시되는 1,3,4-티아디아졸, 하기 화학식 4로 표시되는 1,2,4-티아디아졸 화합물 및 하기 화학식 5로 표시되는 1,4,5-티아디아졸 화합물을 들 수 있다.

화학식 3



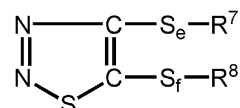
[0069]

화학식 4



[0070]

화학식 5



[0071]

[0072] 상기 화학식 3 내지 5에서,

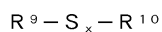
[0073] R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0074] a, b, c, d, e 및 f는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 0 내지 8의 정수이다.

[0075] 이러한 티아디아졸 화합물의 구체예로서는, 2,5-비스(n-헥실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(n-옥틸디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(n-노닐디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(1,1,3,3-테트라메틸부틸디티오)-1,3,4-티아디아졸, 3,5-비스(n-헥실디티오)-1,2,4-티아디아졸, 3,5-비스(n-옥틸디티오)-1,2,4-티아디아졸, 3,5-비스(노닐디티오)-1,2,4-티아디아졸, 3,5-비스(1,1,3,3-테트라메틸부틸디티오)-1,2,4-티아디아졸, 4,5-비스(n-헥실디티오)-1,2,3-티아디아졸, 4,5-비스(n-옥틸디티오)-1,2,3-티아디아졸, 4,5-비스(n-노닐디티오)-1,2,3-티아디아졸, 4,5-비스(1,1,3,3-테트라메틸부틸디티오)-1,2,3-티아디아졸 및 이들의 혼합물 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0076] 디하이드로카르빌폴리설파이드란, 일반적으로 폴리설파이드 또는 황화 올레핀이라고 불리는 유황계 화합물이며, 구체적으로는 하기 화학식 6:

화학식 6



[0077]

[상기 화학식 6에서,

[0078]

R^9 및 R^{10} 은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 탄소수 3 내지 20의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴알킬기이고, x는 2 내지 6, 바람직하게는 2 내지 5의 정수이다]

[0079]

으로 표시되는 화합물을 의미한다.

[0080]

상기 화학식 6 중의 R^9 및 R^{10} 으로서는, 구체적으로는, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기 등 각각의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기;

[0081]

페닐기, 나프틸기 등의 아릴기;

[0082]

톨릴기, 에틸페닐기, 크실릴기, 에틸메틸페닐기, 디에틸페닐기, 직쇄 또는 분기 프로필페닐기, 직쇄 또는 분기 부틸페닐기, 직쇄 또는 분기 펜틸페닐기, 직쇄 또는 분기 헥실페닐기, 직쇄 또는 분기 헵틸페닐기, 직쇄 또는 분기 옥틸페닐기, 직쇄 또는 분기 노닐페닐기, 직쇄 또는 분기 데실페닐기, 직쇄 또는 분기 운데실페닐, 직쇄 또는 분기 도데실페닐기, 디(직쇄 또는 분기)프로필페닐기, 디(직쇄 또는 분기)부틸페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기, 직쇄 또는 분기 프로필나프틸기, 직쇄 또는 분기 부틸나프틸기, 디메틸나프틸기, 에틸메틸나프틸기, 디에틸나프틸기, 디(직쇄 또는 분기)프로필나프틸기, 디(직쇄 또는 분기)부틸나프틸기 등의 알킬아릴기; 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아릴알킬기;

[0083]

등을 들 수 있고, 어느 화합물도 모든 이성체 및 구조 이성체를 포함한다.

[0084]

이들 중에서도, 화학식 6 중의 R^9 및 R^{10} 으로서는, 프로필렌, 1-부텐 또는 이소부틸렌으로부터 유도된 탄소수 3 내지 18의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 8의 아릴기, 알킬아릴기 또는 아릴알킬기인 것이 바람직하며, 특히, 프로필렌, 1-부텐 또는 이소부틸렌으로부터 유도된 탄소수 3 내지 18의 알킬기가 바람직하다. 이들 기로서는, 예를 들면, 이소프로필기, 프로필렌 2량체로부터 유도되는 분기상 헥실기, 프로필렌 3량체로부터 유도되는 분기상 노닐기, 프로필렌 4량체로부터 유도되는 분기상 도데실기, 프로필렌 5량체로부터 유도되는 분기상 펜타데실기, 프로필렌 6량체로부터 유도되는 분기상 옥타데실기, sec-부틸기, tert-부틸기, 1-부텐 2량체로부터 유도되는 분기상 옥틸기, 이소부틸렌 2량체로부터 유도되는 분기상 옥틸기, 1-부텐 3량체로부터 유도되는 분기상 도데실기, 이소부틸렌 3량체로부터 유도되는 분기상 도데실기, 1-부텐 4량체로부터 유도되는 분기상 헥사데실기, 이소부틸렌 4량체로부터 유도되는 분기상 헥사데실기 등의 알킬기를 들 수 있고, 어느 것이나 모든 분기상 이성체가 포함된다.

[0085]

또한, 상기 화학식 6 중의 R^9 및 R^{10} 으로서는, 내마모성 향상의 점에서, 별개로, 에틸렌 또는 프로필렌으로부터 유도된 탄소수 3 내지 18의 분기상 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 에틸렌 또는 프로필렌으로부터 유도된 탄소수 6 내지 15의 분기상 알킬기인 것이 특히 바람직하다. ⇒ 「내마모성」 OK

[0086]

황화 지방산의 예로서는, 황화 올레산 등을 들 수 있다.

[0087]

황화 올레핀으로서는, 예를 들면, 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 이 화합물은, 탄소수 2 내지 15의 올레핀 또는 2 내지 4량체를, 유황, 염화유황 등의 황화제와 반응시킴으로써 수득되고, 당해 올레핀으로서, 프로필렌, 이소부텐, 디이소부텐 등이 바람직하다.

[0088]

화학식 7



[0089]

[0090] 상기 화학식 7에서,

[0091] R^{11} 은 탄소수 2 내지 15의 알케닐기이고,

[0092] R^{12} 는 탄소수 2 내지 15의 알킬기 또는 알케닐기이고,

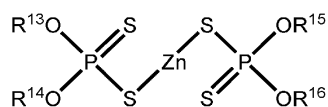
[0093] y는 1 내지 8의 정수이다.

[0094] 황화에스테르로서는, 예를 들면, 우지, 돈지, 어지, 채종유, 대두유 등의 동식물 유지; 불포화 지방산(올레산, 리놀산 또는 상기의 동식물 유지로부터 추출된 지방산류 등을 포함한다)과 각종 알코올을 반응시켜 수득되는 불포화 지방산에스테르; 및 이들의 혼합물 등을 임의의 방법으로 황화함으로써 수득되는 것을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 황화 올레산메틸이나 황화 미강지방산옥틸 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0095] 황화 광유란, 광유에 단체 유허을 용해시킨 것을 말한다. 여기서, 본 발명에 따르는 황화 광유에 사용되는 광유로서는 특별히 제한되지 않지만, 본원 발명의 기유 중 광유로서 들고 있는 것을 사용할 수 있다. 또한, 단체 유허으로서, 괴상, 분말상, 용융 액체상 등 어느 형태의 것을 사용해도 좋지만, 분말상 또는 용융 액체상의 단체 유허을 사용하면 기유로의 용해를 효율적으로 실시할 수 있기 때문에 바람직하다. 황화 광유에서의 유허 함유량에 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 황화 광유 전량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.05 내지 1.0질량%이며, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.5질량%이다.

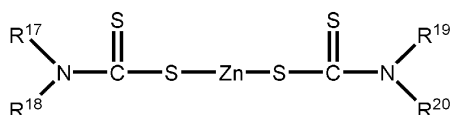
[0096] 디티오인산아연 화합물, 디티오카르바산아연 화합물, 디티오인산몰리브덴 화합물 및 디티오카르바산몰리브덴 화합물이란, 각각 하기 화학식 8 내지 11로 표시되는 화합물을 의미한다.

화학식 8



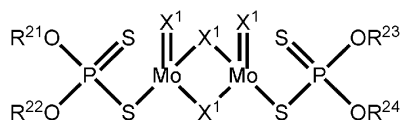
[0097]

화학식 9



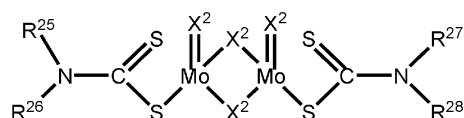
[0098]

화학식 10



[0099]

화학식 11

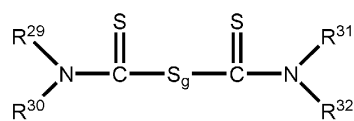


[0100]

[0101] 상기 화학식 8 내지 화학식 11에서,

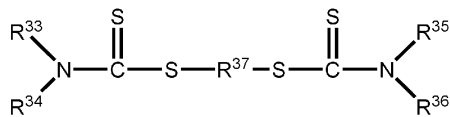
- [0102] R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 탄소수 1 이상의 탄화수소기이고,
- [0103] X^1 및 X^2 는 각각 산소 원자 또는 유황 원자이다.
- [0104] 여기서, R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 로 표시되는 탄화수소기의 구체예를 예시하자면, 메틸기 및 에틸기 외에, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기(모든 분기 이성체를 포함한다), 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헨이코실기, 도코실기, 트리코실기, 테트라코실기 등의 어느 것이나 모든 분기 이성체를 포함하는 알킬기;
- [0105] 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기 등의 사이클로알킬기;
- [0106] 메틸사이클로펜틸기, 에틸사이클로펜틸기, 디메틸사이클로펜틸기, 프로필사이클로펜틸기, 메틸에틸사이클로펜틸기, 트리메틸사이클로펜틸기, 부틸사이클로펜틸기, 메틸프로필사이클로펜틸기, 디에틸사이클로펜틸기, 디메틸에틸사이클로펜틸기, 메틸사이클로헥실기, 에틸사이클로헥실기, 디메틸사이클로헥실기, 프로필사이클로헥실기, 메틸에틸사이클로헥실기, 트리메틸사이클로헥실기, 부틸사이클로헥실기, 메틸프로필사이클로헥실기, 디에틸사이클로헥실기, 디메틸에틸사이클로헥실기, 메틸사이클로헵틸기, 에틸사이클로헵틸기, 디메틸사이클로헵틸기, 프로필사이클로헵틸기, 메틸에틸사이클로헵틸기, 트리메틸사이클로헵틸기, 부틸사이클로헵틸기, 메틸프로필사이클로헵틸기, 디에틸사이클로헵틸기, 디메틸에틸사이클로헵틸기 등의 어느 것이나 모든 치환 이성체 및 분기 이성체를 포함하는 알킬사이클로알킬기;
- [0107] 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기;
- [0108] 톨릴기, 크실릴기, 에틸페닐기, 프로필페닐기, 메틸에틸페닐기, 트리메틸페닐기, 부틸페닐기, 메틸프로필페닐기, 디에틸페닐기, 디메틸에틸페닐기, 펜틸페닐기, 헥실페닐기, 헵틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기, 데실페닐기, 운데실페닐기, 도데실페닐기, 트리데실페닐기, 테트라데실페닐기, 펜타데실페닐기, 헥사데실페닐기, 헵타데실페닐기, 옥타데실페닐기 등의 어느 것이나 모든 치환 이성체 및 분기 이성체를 포함하는 알킬아릴기;
- [0109] 벤질기, 펜에틸기, 페닐프로필기(모든 분기 이성체를 포함한다), 페닐부틸기(모든 분기 이성체를 포함한다) 등의 아릴알킬기 등을 들 수 있다.
- [0110] 알킬티오카르바모일 화합물로서는, 예를 들면, 하기 화학식 12로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

화학식 12



- [0111]
- [0112] 상기 화학식 12에서,
- [0113] R^{29} , R^{30} , R^{31} 및 R^{32} 는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,
- [0114] g 는 1 내지 8의 정수이다.
- [0115] 이러한 알킬티오카르바모일 화합물의 구체예로서는, 비스(디메틸티오카르바모일)모노설피드, 비스(디부틸티오카르바모일)모노설피드, 비스(디메틸티오카르바모일)디설피드, 비스(디부틸티오카르바모일)디설피드, 비스(디아릴티오카르바모일)디설피드, 비스(디옥틸티오카르바모일)디설피드 및 이들의 혼합물 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0116] 알킬티오카바메이트 화합물로서는, 예를 들면, 하기 화학식 13으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

화학식 13



[0117]

[0118]

[0119]

[0120]

[0121]

[0122]

[0123]

[0124]

[0125]

[0126]

[0127]

[0128]

[0129]

[0130]

[0131]

[0132]

[0133]

[0134]

[0135]

[0136]

상기 화학식 13에서,

R^{33} , R^{34} , R^{35} 및 R^{36} 은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

R^{37} 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

이러한 알킬티오카바메이트 화합물의 구체예로서는, 메틸렌비스(디부틸디티오카바메이트), 메틸렌비스[디(2-에틸헥실)디티오카바메이트] 등을 바람직하게 들 수 있다.

또한, 티오테르펜 화합물로서는, 예를 들면, 오휴화인과 피넨의 반응물을, 디알킬티오디프로피오네이트 화합물로서는, 예를 들면, 디라우틸티오디프로피오네이트, 디스테아릴티오디프로피오네이트 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

본 실시형태에 있어서는, 상기 유황 화합물 중에서도, 황화 유지, 티아디아졸 화합물 및 디하이드로카르빌폴리설파이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하면, 내마모 특성의 향상 효과가 한층 고수준으로 수득되기 때문에 바람직하며, 또한 황화 유지를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

본 실시형태에 따르는 윤활유 조성물에 있어서, (C) 성분이 티아디아졸 화합물 이외의 유황 화합물인 경우의 함유량은, 조성물 전량 기준으로, 0.5질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.7질량% 이상이며, 또한, 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하이다. 함유량이 0.5질량% 미만이면, 내마모성이 불충분해지고, 또한, 2질량%를 초과하면, 함유량에 걸맞는 내마모성 향상 효과가 수득되지 않아, 경제성의 점에서 바람직하지 않다.

또한, (C) 성분이 티아디아졸 화합물인 경우의 함유량은, 조성물 전량 기준으로, 0.05질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 또한, 1질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이하이다. 함유량이 0.05질량% 미만이면, 내마모성이 불충분해지고, 또한, 1질량%를 초과하면, 함유량에 걸맞는 내마모성 향상 효과가 수득되지 않아, 경제성의 점에서도 바람직하지 않다.

본 실시형태에 따르는 윤활유 조성물에는, 더욱 그 성능을 향상시키기 위해, 윤활유 조성물, 특히 공작 기계의 섭동면용 윤활유 조성물로서 필요한 성능을 부여하기 위해 윤활유 분야에 있어서 공지된 첨가제를 배합할 수 있다.

이러한 첨가제로서는, 예를 들면, 1가 알코올 또는 다가 알코올, 1염기산 또는 다염기산, 상기 알코올과 상기 산과의 에스테르, 디-tert-부틸-p-크레졸, 비스페놀 A 등의 페놀계 화합물, 페닐- α -나프틸아민, N,N'-디(2-나프틸)-p-페닐렌디아민 등의 아민계 화합물 등의 산화 방지제;

유황을 함유하는 인산 에스테르 화합물 등의 마모 방지제;

에스테르, 카복실산, 지방족 알코올 등의 유성제;

벤조트리아졸 등의 금속 불활성화제;

실리콘유, 플루오로실리콘유 등의 소포제;

알케닐석신산, 소르비탄모노올레이트 등의 녹 방지 첨가제;

폴리메타크릴레이트 등의 유동점 강하제;

폴리부텐, 폴리알킬스티렌, 올레핀 공중합체, 스티렌-디엔 공중합체, 스티렌-무수 말레산 공중합체 등의 점도 지수 향상제;

에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리부텐, 폴리이소부틸렌 등의 올레핀계 중합체의 유막 유지제;

등을 들 수 있다.

[0137] 본 실시형태에 따르는 윤활유 조성물은, 내마모성이 우수하다. 따라서, 본 실시형태에 따르는 윤활유 조성물은, 공작 기계의 동작의 안정화 및 가공 정밀도 등의 점에서 매우 유용하다. 또한, 유압 펌프 내에서 발생하는 마모에 의한 액 누출 증가를 억제할 수 있어, 펌프 효율을 유지할 수 있는 등의 점에서 매우 유용하다. 또한, 본 실시형태에 따르는 윤활유 조성물은, 내마모성이 요구되는 다양한 용도에서 적합하게 사용된다. 이 중에서도, 공작 기계 등의 미끄럼 안내면(접동면)용의 윤활유로서 사용한 경우에, 상기의 효과가 보다 한층 발휘된다. 또한, 유압 작동유로서 사용한 경우에 있어서는도 상기의 효과가 보다 한층 발휘된다.

[0138] 실시예

[0139] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조 금도 한정되는 것은 아니다.

[0140] [실시예 1 내지 16, 비교예 1 내지 7]

[0141] 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 7에 있어서는, 각각 표 1 내지 4에 기재하는 조성을 갖는 윤활유 조성물을 조제하였다. 각 윤활유 조성물의 조제에 사용한 성분은, 이하와 같다.

[0142] 윤활유 기유

[0143] 기유 1: 용제 탈랍, 수소화 정제한 파라핀계 광유(40℃에서의 동점도 68.8mm²/s, 점도 지수 98, 유황분 0.62질량 %)

[0144] 기유 2: 합성계 윤활 기재(수 평균 분자량 3700, 100℃ 동점도 2000mm²/s, 점도 지수 300, 유황분 0.1질량% 미만)

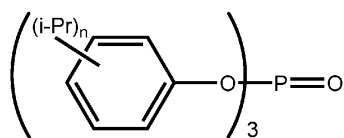
[0145] (A) 성분: 인산 에스테르

[0146] A1: 트리2-에틸헥실포스페이트

[0147] A2: 트리크레틸포스페이트

[0148] A3: 하기 화학식 14로 표시되는 트리(이소프로필아릴)인산에스테르

화학식 14



[0149]

[0150] 상기 화학식 14에서,

[0151] i-Pr은 이소프로필기이고,

[0152] n은 1 내지 3의 혼합물이다.

[0153] (B) 성분: 산성 인산 에스테르

[0154] B1: n-부틸엑시드포스페이트

[0155] B2: n-옥틸엑시드포스페이트

[0156] B3: 2-에틸헥실엑시드포스페이트

- [0157] B4: 올레일엑시드포스페이트
- [0158] B5: 에이코사엑시드포스페이트
- [0159] B6: 도코사엑시드포스페이트(직쇄와 분기쇄의 혼합물)
- [0160] (C) 성분: 유황 화합물
- [0161] C1: 황화 유지
- [0162] C2: 2,5-비스(1,1,3,3-테트라메틸부틸디티오)-1,3,4-티아디아졸
- [0163] C3: 디-tert-도데실폴리설퍼드
- [0164] 다음으로, 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 7의 각 윤활유 조성물에 관해서 이하의 시험을 실시하였다.
- [0165] <윤활성 시험>
- [0166] 윤활성의 평가는 ASTM D3233-93(파렉스P/V 시험)에 준거하여 마모량(mg)을 측정하였다. 수득된 결과를 표 1 내지 4에 기재한다. 한편, 표 4 중의 「과단」은 P(핀)이 꺾이거나 비틀려 끊어지거나 하는 등의 과손을 의미한다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
조성, 질량%	기유 1	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
	기유 2	4	4	4	4	4
	A1	0.2	0.5	5	0.05	0.5
	A2	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-
	B1	-	-	-	-	-
	B2	0.05	0.05	0.05	1	0.01
	B3	-	-	-	-	-
	B4	-	-	-	-	-
	B5	-	-	-	-	-
	B6	-	-	-	-	-
	C1	1	1	1	1	1
	C2	-	-	-	-	-
	C3	-	-	-	-	-
마모량 [mg]		3.6	3.7	4.1	3.8	4.0

[0167]

표 2

		실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
조성, 질량%	기유 1	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
	기유 2	4	4	4	4	4
	A1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	A2	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-
	B1	-	-	-	-	-
	B2	1	0.05	0.05	0.05	0.05
	B3	-	-	-	-	-
	B4	-	-	-	-	-
	B5	-	-	-	-	-
	B6	-	-	-	-	-
	C1	1	0.5	2	-	-
	C2	-	-	-	1	-
	C3	-	-	-	-	1
마모량 [mg]		4.2	3.7	4.2	4.7	9.5

[0168]

표 3

		실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
조성, 질량%	기유 1	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
	기유 2	4	4	4	4	4	4
	A1	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
	A2	0.5	-	-	-	-	-
	A3	-	0.5	-	-	-	-
	B1	-	-	0.05	-	-	-
	B2	0.05	0.05	-	-	-	-
	B3	-	-	-	0.05	-	-
	B4	-	-	-	-	0.05	-
	B5	-	-	-	-	-	0.05
	B6	-	-	-	-	-	-
	C1	1	1	1	1	1	1
	C2	-	-	-	-	-	-
	C3	-	-	-	-	-	-
마모량 [mg]		6.9	7.5	8.9	6.2	9.3	9.8

[0169]

표 4

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
조성, 질량%	기유 1	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
	기유 2	4	4	4	4	4	4	4
	A1	0.5	1.5	0.5	0.75	-	-	0.5
	A2	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	-	-
	B1	-	-	-	-	-	-	-
	B2	0.05	0.05	-	-	0.05	1	-
	B3	-	-	-	-	-	-	-
	B4	-	-	-	-	-	-	-
	B5	-	-	-	-	-	-	-
	B6	-	-	-	-	-	-	0.05
	C1	-	-	1	1	1	1	1
	C2	-	-	-	-	-	-	-
	C3	-	-	-	-	-	-	-
마모량 [mg]		파단	파단	13.1	12.9	14.3	13.4	10.1

[0170]