



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월05일

(11) 등록번호 10-2118917

(24) 등록일자 2020년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 169/04 (2006.01) C10N 50/10 (2006.01)(52) CPC특허분류
C10M 169/04 (2013.01)
C10M 2219/046 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0061900

(22) 출원일자 2017년05월18일

심사청구일자 2019년10월08일

(65) 공개번호 10-2017-0131819

(43) 공개일자 2017년11월30일

(30) 우선권주장

62/338,327 2016년05월18일 미국(US)

15/594,006 2017년05월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140093250 A*

US04435299 A*

US20140121139 A1

US3791973 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엔시에이취코오포레이션

미합중국텍사스주어빙시켄서어치부라바아드2727

(72) 발명자

웨이닉 제이. 앤드류

미국 텍사스주 76226 란타나 체리 리 레인 8773

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 46 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 과염기성 설포네이트 개질된 리튬 카복실레이트 그리스의 조성물 및 과염기성 설포네이트 개질된 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 수산화리튬 공급원, 기유, 및 복합 그리스가 바람직한 경우의 임의로 하나 이상의 산에 첨가된 과염기성 칼슘 설포네이트, 과염기성 마그네슘 설포네이트 또는 이들 둘 다를 포함하는 과염기성 설포네이트 개질된 리튬 카복실레이트 그리스 조성물 및 상기 그리스의 제조 방법에 관한 것이다. 과염기성 설포네이트가 첨가되는 경우, 디카복실산의 양은 모노카복실산에 비해 감소될 수 있다. 추가로, 첨가된 수산화리튬의 양은 산들과 반응하는데 화학양론적으로 필요한 양보다 적을 수 있다. 개선된 증주제 일드 및 적점을 갖는 설포네이트 개질된 리튬 그리스는 다수의 가열 및 냉각 주기 없이 또는 가압식 케틀을 사용하지 않으면서 제조될 수 있다.

(52) CPC특허분류
C10N 2050/10 (2020.05)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법으로서,

기유(base oil), 수산화리튬 및 물에 과염기성 칼슘 설포네이트, 과염기성 마그네슘 설포네이트 또는 이들 둘 다를 첨가하여 혼합하는 단계를 포함하고,

상기 리튬 카복실레이트 그리스가 단순 그리스 또는 복합 그리스인, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 리튬 카복실레이트 그리스가 복합 그리스이고, 상기 제조 방법이 하나 이상의 모노카복실산 및 하나 이상의 디카복실산을 첨가하여 혼합하는 단계를 추가로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 모노카복실산 및 디카복실산이, 디카복실산에 대한 모노카복실산의 중량/중량 비가 3.7 또는 그 이상이도록 첨가되는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 모노카복실산 및 디카복실산이, 디카복실산에 대한 모노카복실산의 중량/중량 비가 5 또는 그 이상이도록 첨가되는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 산들이 12-하이드록시스테아르산 및 아젤라산이고, 상기 아젤라산이, 첨가되는 12-하이드록시스테아르산의 양보다 더 적은 양으로 첨가되는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 수산화리튬이 모노카복실산 및 디카복실산과 반응하는데 필요한 화학양론적 양보다 적은 양으로 첨가되는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 그리스의 적점(dropping point)이 540°F 초과인, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 그리스의 적점이 600°F 초과인, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 칼슘 함유 염기를 첨가하여 혼합하는 단계를 추가로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 칼슘 함유 염기가 칼슘 하이드록시아파타이트, 식품 첨가물 등급의(added) 탄산칼슘, 식품 첨가물 등급의 수산화칼슘 또는 식품 첨가물 등급의 산화칼슘 중의 하나 이상인, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 모노카복실산 및 디카복실산이 실질적으로 동시에 첨가되는, 리튬 카복실레이트 그리스의

제조 방법.

청구항 12

제2항에 있어서, 상기 모노카복실산이 상기 디카복실산 전에 첨가되고, 상기 모노카복실산을 포함하는 혼합물이 상기 디카복실산을 첨가하기 전에 가열 및 냉각되지 않는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 13

제2항에 있어서, 상기 모노카복실산이 첨가된 다음, 상기 디카복실산이 다음의 순차적인 성분으로서 첨가되는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 14

제2항에 있어서, 상기 성분들을 최대 가공 온도로 단 한번 가열하는 단계를 추가로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 최대 가공 온도가 390°F 내지 430°F인, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 16

제2항에 있어서, 상기 과염기성 칼슘 설포네이트, 과염기성 마그네슘 설포네이트 또는 이들 둘 다가 상기 기유와 혼합되어 제1 혼합물을 형성하고, 상기 수산화리튬 및 물이 상기 제1 혼합물에 첨가되어 제2 혼합물을 형성하는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 모노카복실산 및 디카복실산이 상기 제2 혼합물에 첨가되어 제3 혼합물을 형성하는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 수산화리튬을 첨가하기 전에 상기 제1 혼합물을 160°F 내지 200°F로 가열하는 단계를 추가로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 제3 혼합물을 190°F 내지 200°F로 가열하고 상기 제3 혼합물을 상기 산들과 수산화리튬 사이의 반응이 종결될 때까지 상기 온도 범위로 유지시켜 제4 혼합물을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 제4 혼합물을 390°F 내지 430°F로 가열한 다음, 상기 제4 혼합물을 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 21

제2항에 있어서, 에스테르가 첨가되지 않는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 22

제2항에 있어서, 알콜 부산물이 형성되지 않는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 23

제2항에 있어서, 하나의 가열 및 냉각 주기만 있는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 24

제2항에 있어서, 상기 성분들이 개방형 용기에서 혼합되는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 25

리튬 카복실레이트 그리스 조성물로서,

과염기성 마그네슘 설포네이트, 과염기성 칼슘 설포네이트 또는 이들의 배합물;

수산화리튬; 및

기유

를 포함하고,

상기 리튬 카복실레이트 그리스가 단순 그리스 또는 복합 그리스인, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 그리스가 복합 그리스이고, 하나 이상의 모노카복실산 및 하나 이상의 디카복실산을 추가로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 모노카복실산 및 디카복실산의 중량/중량 비가 3.7 또는 그 이상인, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 28

제26항에 있어서, 상기 모노카복실산 및 디카복실산의 중량/중량 비가 5 또는 그 이상인, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 29

제26항에 있어서, 상기 산들이 12-하이드록시스테아르산 및 아젤라산이고, 상기 조성물이 중량 기준으로 아젤라산보다 더 많은 12-하이드록시스테아르산을 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 30

제26항에 있어서, 상기 조성물이 수산화리튬을 모노카복실산 및 디카복실산과 반응하는데 필요한 화학양론적 양보다 적은 양으로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 31

제26항에 있어서, 상기 그리스의 적점이 500°F 초과인, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 32

제26항에 있어서, 상기 그리스의 적점이 600°F 초과인, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 33

제26항에 있어서, 칼슘 하이드록시아파타이트, 식품 첨가물 등급의 탄산칼슘, 식품 첨가물 등급의 수산화칼슘 또는 식품 첨가물 등급의 산화칼슘 중의 하나 이상을 추가로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 34

제29항에 있어서, 상기 조성물이 1 내지 5%의 수산화리튬, 4.3 내지 21.2%의 12-하이드록시스테아르산, 및 0.8 내지 3.6%의 아젤라산을 포함하고, 상기 %가 물의 중량을 배제한 전체 미반응 성분의 중량을 기준으로 하는, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 조성물이 총 0.01 내지 10%의 과염기성 칼슘 설포네이트, 과염기성 마그네슘 설포네이트

또는 이들의 배합물을 포함하고, 상기 %가 물의 중량을 배제한 전체 미반응 성분의 중량을 기준으로 하는, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 36

제25항에 있어서, 12-하이드록시스테아르산을, 1:1 또는 그 이상의 과염기성 칼슘 설포네이트에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비로 추가로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 37

제30항에 있어서, 칼슘 하이드록시아파타이트, 식품 첨가물 등급의 탄산칼슘, 식품 첨가물 등급의 수산화칼슘 또는 식품 첨가물 등급의 산화칼슘 중의 하나 이상을 추가로 포함하는, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

청구항 38

제1항에 있어서, 총 0.01 내지 10%의 과염기성 칼슘 설포네이트, 과염기성 마그네슘 설포네이트 또는 이들의 배합물을 첨가하고, 상기 %가 물의 중량을 배제한 전체 미반응 성분의 중량을 기준으로 하는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 39

제1항에 있어서, 12-하이드록시스테아르산을, 상기 과염기성 칼슘 설포네이트 및 수산화리튬을 첨가한 후에 첨가하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 12-하이드록시스테아르산이, 과염기성 칼슘 설포네이트에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비가 1:1 또는 그 이상이도록 첨가되는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 40

제2항에 있어서, 상기 수산화리튬이, 상기 모노카복실산 및 디카복실산을 첨가하기 전에 배치 방식으로 첨가되는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 41

제2항에 있어서, 상기 수산화리튬이 고체 수산화리튬 일수화물인, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 42

제40항에 있어서, 상기 수산화리튬이 고체 수산화리튬 일수화물인, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 43

제10항에 있어서, 상기 첨가되는 수산화리튬의 양이 상기 모노카복실산 및 디카복실산을 중화시키는데 화학양론적으로 불충분한, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 44

제23항에 있어서, 상기 모노카복실산 및 디카복실산이, 디카복실산에 대한 모노카복실산의 중량/중량 비가 5 또는 그 이상이도록 첨가되는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 45

제1항에 있어서, 총 0.1 내지 5중량%의 과염기성 칼슘 설포네이트, 과염기성 마그네슘 설포네이트 또는 이들의 배합물을 첨가하고, 상기 %가 물의 중량을 배제한 전체 미반응 성분의 중량을 기준으로 하는, 리튬 카복실레이트 그리스의 제조 방법.

청구항 46

제25항에 있어서, 상기 조성물이 총 0.1 내지 5중량%의 과염기성 칼슘 설포네이트, 과염기성 마그네슘 설포네이트 또는 이들의 배합물을 포함하고, 상기 %가 물의 중량을 배제한 전체 미반응 성분의 중량을 기준으로 하는, 리튬 카복실레이트 그리스 조성물.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원에 대한 상호참조
- [0002] 본원은 2016년 5월 18일자로 출원된 미국 가특허원 제62/338,327호의 이익을을 주장한다.
- [0003] 발명의 분야
- [0004] 본 발명은 소량의 과염기성 칼슘 설포네이트, 과염기성 마그네슘 설포네이트 또는 이들 둘 다를 첨가하여 제조한 리튬 카복실레이트 그리스에 관한 것이다.

배경 기술

- [0005] 리튬 카복실레이트 그리스는 수십년 동안 전세계에 걸쳐 유행 그리스의 최대 카테고리였다. 리튬 카복실레이트 그리스(때로는 리튬 비누 그리스로 불림)는 단순 리튬 비누 그리스(가장 흔하게는 리튬 12-하이드록시스테아레이트 그리스)일 수 있거나, 이들은 리튬 복합 그리스일 수 있다. 단순 리튬 비누 그리스는 가장 흔하게는 12-하이드록시스테아르산을 적어도 화학양론적 양의 수소화리튬 공급원(통상 수산화리튬 일수화물이며, 이는 고가의 성분이다) 및 약간의 용매 물과 상기 최종 그리스에서 사용되는 기유(base oil)의 초기 분획 중에서 반응시킴으로써 제조한다. 초기 리튬 비누 그리스는 12-하이드록시스테아르산 대신 스테아르산을 사용하였다. 상기 반응 혼합물은 전형적으로 약 400°F(이 온도에서 증주제(thickener)가 용융한다)로 가열된 후 냉각되어 상기 단순 리튬 비누 증주제를 개질시킨다. 화학양론적으로 약간 과량의 수산화리튬을 전형적으로 사용하여 모든 산이 반응하도록 보장한다. 요구되는 추가의 기유 및 첨가제를 첨가하였다. 최종 그리스는 통상 상기 증주제를 최적으로 분산시키기 위해 밀링되어 평활하고 균질한 생성물을 제공한다. 이러한 그리스의 적점(dropping point)은 전형적으로 380°F 내지 약 400°F 또는 이보다 약간 높다.
- [0006] 리튬 복합 그리스는 단순 리튬 비누 그리스에 비해 개선되도록 개발되었으며, 개선된 주요 성질이 적점이었다. 이들 그리스에서, 디카복실산, 통상 아디프산, 세박산 또는 (바람직하게는) 아젤라산이 또한 사용된다. 상기 디카복실산은 통상 복합산으로 불린다. 상기 수산화리튬 일수화물은 12-하이드록시스테아르산(주요한 증주제 산) 및 디카복실산 둘 다와 반응하는데, 이는 생성된 리튬 12-하이드록시스테아레이트 및 디-리튬 아젤레이트(예를 들면, 아젤라산이 사용되는 경우)가 분자 수준에서 상기 디-리튬 아젤레이트의 높은 융점 성질이 상기 전체 복합 증주제 시스템에 부여하는 정도로 회합되는 증주제 시스템을 갖도록 하는 방식으로 반응한다. 이로 인해 크게 증가된 적점이 생성된다. 전형적인 적점은 500°F 이상이다. 단순 리튬 비누 그리스를 사용함에 따라, 모든 산이 반응하도록 보장하기 위해 화학양론적으로 약간 과량의 수산화리튬이 전형적으로 사용된다.
- [0007] 미국 특허 제2,898,296호는 보고된 적점이 500°F를 넘는 리튬 복합 그리스를 기재한다. 상기 미국 특허 제2,898,296호에서, 수산화리튬 일수화물은 기유, 스테아르산 및 세박산 디에스테르의 블렌드에 첨가되어 약 400°F로 가열되었다. 상기 생성된 그리스는 적점이 세박산 디에스테르에 대한 스테아르산의 비에 따라 479°F 내지 > 500°F의 범위였다. 상기 수산화리튬의 반응 동안, 상기 세박산 디에스테르와 회합된 알콜 그룹은 대기로 방출되었다. 이는 상기 미국 특허 제2,898,296호가 허여된 1959년에는 문제가 되지 않았을 수 있지만, 휘발성 알콜의 배출은 환경적인 관심사가 될 것이며 오늘날 세계의 많은 지역에서 금지될 것이다. 상기 미국 특허 제2,898,296호에서 교시되는 최고 적점은 세박산 디에스테르에 대한 스테아르산의 비가 1.0인 경우 나타난다. 상기 미국 특허 제2,898,296호는 또한 동일한 그리스가 상기 디에스테르 대신 세박산을 사용하여 제조되는 경우 적점이 약 360°F에 불과한 거친 생성물이 형성된다고 교시하였다. 상기 거친 텍스처는 상기 디-리튬 세바케이트에 기여하는데, 이는 리튬 12-하이드록시스테아레이트 증주제 구조물 내로 균질하게 혼입되지 않았다. 상기 미국 특허 제2,898,296호의 교시를 토대로 하면, 상기 에스테르 모이어티의 존재 및/또는 상기 방출된 알콜의 일시적인 존재는 커플링제로 작용하여 이들이 형성됨에 따라 상기 리튬 12-하이드록시스테아레이트 및 상기 디-리튬 세바케이트의 긴밀한 회합을 도와서 적점을 증가시키는 것으로 보인다.
- [0008] 미국 특허 제2,940,930호는 또한 리튬 복합 그리스를 교시한다. 상기 미국 특허 제2,940,930호에서, 스테아르산 및 디-카복실산(아디프산, 세박산 또는 아젤라산)의 혼합물을 다가 알콜(글리콜)과 함께 약 350°F로 가열하여 반응 생성물(아마도, 복합 에스테르)을 형성하였다. 상기 생성물을 냉각시키고 기유에 첨가하고, 적어도 300°F로 가열시킴으로써 수산화리튬 일수화물과 반응시켰다. 상기 형성된 그리스는 적점이 500°F를 초과하였다. 아젤라산에 대한 스테아르산의 바람직한 중량/중량 비는 1.5이었다. 상기 미국 특허 제2,940,930

호에 특정하게 언급되지는 않았지만, 상기 산들 및 상기 글리콜(디-알콜)의 초기 반응 생성물과 수산화리튬의 최종 반응은 아마도 알콜성 물질을 생성시킬 것이며, 이는 바람직하지 않게 대기에 방출되거나 바람직하지 않은 부산물로서 유지될 것이다. 상기 미국 특허 제2,940,930호의 방법은 또한 2개의 가열 및 냉각 주기를 필요로 하며, 이는 상기 그리스의 제조 시간 및 비용을 증가시킨다.

[0009] 또 다른 리튬 복합 그리스가 미국 특허 제3,681,242호에 기재되어 있다. 상기 미국 특허 제3,681,242호에서, 수산화리튬의 수용액을 기유 중의 12-하이드록시스테아르산에 첨가하고 약 400 내지 430°F로 가열시켜 상기 리튬 12-하이드록시스테아레이트를 형성하였다. 상기 단순 리튬 비누 그리스는 약 220°F로 냉각시켰다. 이어서, 상기 복합산, 바람직하게는 아젤라산을 첨가하였다. 추가의 수성 수산화리튬을 첨가하여 상기 아젤라산과 반응시키고, 상기 혼합물을 다시 한번 350 내지 375°F로 가열하였다. 이어서, 상기 생성물을 냉각시키고 리튬 복합 그리스로서 가공하였다. 상기 적점은 540°F만큼 높은 것으로 보고되었고, 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 1.6 내지 2.95의 범위이었다. 상기 미국 특허 제3,681,242호의 방법은 또한 2개의 가열 및 냉각 주기를 필요로 하며, 이는 상기 그리스의 제조 비용을 증가시킨다.

[0010] 유사한 특허인 미국 특허 제3,791,973호에는, 기유 중의 12-하이드록시스테아르산을 수성 수산화리튬과 반응시키고 300°F로 가열시킴으로써 탈수시키는 방법이 기재되어 있다. 이어서, 상기 생성물을 205°F 이상으로 냉각시켰다. 이어서, 아젤라산을 첨가하고 추가의 수성 수산화리튬과 반응시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 다시 390°F로 가열하고 냉각시켰다. 생성된 리튬 복합 그리스는 적점이 625°F이었다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 바람직한 중량/중량 비는 2.0 내지 3.2의 범위였다. 역시, 상기 방법은 다수의 가열 및 냉각 단계를 필요로 한다.

[0011] 2개의 가열 및 냉각 단계를 사용하는 것은 미국 특허 제4,435,299호에 기재된 방법에서 회피되었다. 다수의 가열 및 냉각 단계는 온도가 물의 비점 미만으로 유지되는 기유 중의 12-하이드록시스테아르산과 아젤라산의 블렌드에 수성 수산화리튬을 서서히 계량투여함으로써 회피된다. 일단 반응이 종결되면, 상기 생성물을 390 내지 400°F로 가열한 다음, 보다 많은 기유를 첨가함으로써 375°F로 신속하게 급냉시켰다. 이어서, 상기 리튬 복합 그리스를 냉각시키고 가공하였다. 상기 적점은 500°F를 초과하고, 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 바람직한 중량/중량 비는 2.6 이하였다.

[0012] 또한 특수 설비를 고안하여 리튬 복합 그리스를 보다 효율적으로 제조하였다. 예를 들면, 미국 특허 제4,297,227호는 그리스가 연속적으로 제조될 수 있는 설비 및 관련 방법을 기재한다. 미국 특허 제4,444,669호에서는 동일한 발명자들이 상기 연속식 그리스 제조설비 및 방법을 리튬 복합 그리스에 적용하였다. 마찬가지로, 리튬 복합 그리스는 밀폐형 가압식 케틀(때로는 오토클레이브로 지칭됨) 및 컨택터(contactor)를 사용하여 보다 효율적으로 제조될 수 있다. 컨택터는 기유 중의 2개의 증주제 산과 수성 수산화리튬의 반응 전체에 걸쳐서 순환 흐름과 동시 강력 진탕이 일어나는 특수한 밀폐 용기이다. 이러한 공정은 전체 가열(전형적으로 약 400 내지 430°F까지 가열) 및 냉각을 통해 지속된다. 우수한 증주제 일드(thickener yield) 및 높은 적점은 전형적으로 단 한번의 가열 및 냉각 주기로 수득된다. 그러나, 다수의 그리스 제조 설비는 가압식 케틀 또는 컨택터에 접근하지 않는다.

[0013] 12-하이드록시스테아르산 또는 아젤라산의 에스테르를 사용하는 것을 피하거나 존재하는 경우 대기에 방출되고 포획되어 유해한 폐기물로서 폐기되거나 관련된 유해한 성질을 갖는 그리스 중에 유지되는 알콜을 생성할 임의의 기타 공정을 피하면서 적점이 500°F 초과, 바람직하게는 540°F 초과, 보다 바람직하게는 600°F 초과하는 그리스를 생성시키는 리튬 복합 그리스 조성물 및 이의 제조 방법에 대한 요구가 당 분야에 있다. 상기 제조 방법 동안 하나의 가열 및 냉각 주기만을 필요로 하고/하거나 전형적인 가열 및 냉각 용량을 갖는 개방형 용기에서 제조될 수 있고 가압식 케틀 또는 컨택터를 필요로 하지 않는 적점이 높은 리튬 복합 그리스가 또한 요구된다. 리튬 그리스를 제조하는데 사용되는 아젤라산 및 수산화리튬은 매우 고가의 성분이므로 이들의 양을 감소시키는 것이 또한 당 분야에서 요구된다. 아젤라산은 12-하이드록시스테아르산의 4 내지 5배 비싸다. 추가로, 12-하이드록시스테아르산에 비해 아젤라산을 중화시키기 위한 수산화리튬의 양이 4배 더 많다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비를 3.2 또는 그 이상으로 사용하여 리튬 그리스를 제조하는 것은 이전에 공지되어 있지 않았다. 상기 리튬 그리스 제조 방법에서 상기 12-하이드록시스테아르산 및 아젤라산을 동시에 첨가하거나 상기 12-하이드록시스테아르산을 첨가한 직후 아젤라산을 순차적으로 첨가하는 것 또한 이전에 공지되어 있지 않았다. 마그네슘 설포네이트, 칼슘 설포네이트 또는 이들 둘 다를 리튬 그리스 조성물 중의 성분으로서 첨가하는 것 또한 이전에 공지되어 있지 않았다.

발명의 내용

[0014] 본 발명은 과염기성 마그네슘 설포네이트, 과염기성 칼슘 설포네이트 또는 이들 둘 다로 개질된 리튬 카복실레이트 그리스에 관한 것이다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 마그네슘 설포네이트, 과염기성 칼슘 설포네이트 또는 이들 둘 다로 개질된 리튬 카복실레이트 그리스는 때때로 단순히 리튬 그리스로 지칭되며, 이는 달리 명시되지 않는 한 단순 리튬 그리스 및 복합 리튬 그리스를 둘 다 포함한다.

[0015] 하나의 바람직한 양태에 따라, 리튬 그리스 조성물은 소량의 과염기성 마그네슘 설포네이트, 과염기성 칼슘 설포네이트 또는 이들 둘 다를 포함한다. 또 다른 바람직한 양태에 따라, 리튬 그리스 조성물은 12-하이드록시스테아르산 및 아젤라산을 3.2 이상, 보다 바람직하게는 5 이상, 가장 바람직하게는 5.8 이상의 중량/중량 비로 포함한다. 또 다른 바람직한 양태에 따라, 리튬 그리스 조성물은 1 내지 5%의 수산화리튬 일수화물을 포함한다. 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따라, 수산화리튬 공급원의 양은 12-하이드록시스테아르산과 아젤라산을 반응시키는데 필요한 화학양론적 양보다 적을 수 있다. 본 발명의 바람직한 양태들에 따르는 그리스 조성물은 적점이 500°F 초과, 보다 바람직하게는 540°F 초과, 가장 바람직하게는 600°F 초과이다. 바람직한 양태들에 따르는 그리스 조성물은 또한 바람직하지 않은 휘발성 알콜 부산물 또는 오염물을 생성시키는 에스테르를 사용할 필요가 없다. 유사하게는, 이들 그리스 조성물은 제조하는 동안 가압식 케틀 또는 컨택터를 사용하지 않는 경우조차 (이하 정의되는 바와 같이) 다수의 가열 및 냉각 주기를 필요로 하지 않는다.

[0016] 리튬 그리스를 제조하는 하나의 바람직한 방법에 따라, 소량의 과염기성 마그네슘 설포네이트, 과염기성 칼슘 설포네이트 또는 이들 둘 다를 상기 초기 기유에 첨가한 다음, 상기 산들 또는 수산화리튬 공급원(통상, 수산화리튬 일수화물)을 첨가한다. 또 다른 바람직한 양태에 따라, 단 하나의 가열 및 냉각 주기를 사용하여 리튬 그리스를 제조한다. 본원에서 사용되는 가열 및 냉각 주기는 상기 그리스 제조 방법에서 다양한 성분들의 혼합물을 가열시킨 다음 냉각시키는 것을 지칭한다. 예를 들면, 제1 온도 범위로 가열한 다음 제2 온도 범위로 가열하고 이어서 제3 온도 범위로 냉각시키면서 상기 2개의 가열 단계 사이에 어떠한 냉각도 없으면 하나의 가열 및 냉각 주기로 간주된다. 제1 온도 범위의 가열, 제2 온도 범위의 냉각, 제3 온도 범위의 가열 및 제4 온도 범위의 냉각은 2개의 가열 및 냉각 주기로 간주된다. 또 다른 바람직한 양태에 따라, 리튬 그리스는 개방형 용기 또는 케틀에서 제조되고, 밀폐형 가압식 케틀을 필요로 하지 않는다. 또 다른 바람직한 양태에 따라, 12-하이드록시스테아르산 및 아젤라산이 동시에 첨가될 수 있거나, 12-하이드록시스테아르산을 첨가한 직후 아젤라산을 후속적으로 첨가한다. 또 다른 바람직한 양태에 따라, 느린 계량 첨가에 의해 수산화리튬을 첨가할 필요가 없다.

[0017] 본 발명의 리튬 그리스 조성물 및 방법의 바람직한 양태는 몇 가지 이점 및 유익을 제공한다. 이들은 현저하게 더 높은 적점, 바람직하게는 적어도 540°F, 보다 바람직하게는 적어도 600°F 또는 그 이상의 적점이 달성될 수 있음을 포함한다. 사용되는 아젤라산 및 수산화리튬(둘 다 고가의 성분)의 양이 감소된다. 상기 제조 방법은 컨택터의 가압식 케틀 대신 개방형 케틀을 사용하는 경우조차 그리스 배치를 최고 가공 온도(통상 약 390°F 내지 430°F)로 단 한번 가열하고 오직 하나의 가열 및 냉각 주기를 사용함으로써 간략화된다. 상기 방법은 또한 12-하이드록시스테아르산 및 아젤라산을 바람직하게는 동시에 또는 거의 동시에 첨가하고 상기 수산화리튬의 느린 계량 첨가를 필요로 하지 않음으로써 간략화된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 한 바람직한 양태에 따라, (1) 과염기성 칼슘 설포네이트, 과염기성 마그네슘 설포네이트 또는 이들 둘 다; (2) 기유; (3) 물; 및 (4) 리튬 공급원을 포함하는 단순 또는 복합 리튬 그리스 조성물이 제공된다. 리튬의 바람직한 공급원은 수산화리튬이지만, 입수 가능한 경우 무수 수산화리튬과 같은 기타 공급원이 사용될 수 있다. 바람직하지 않은 부산물이 생성되지만 않는다면, 수산화리튬을 동일반응계에서 생성하기 위해 정확한 시점에서 그리스 제조 공정 동안 반응하는 어떠한 재료라도 사용될 수 있다. 가장 바람직하게는, 상기 수산화리튬은 고체의 안정한 일수화물이다. 상기 수산화리튬 일수화물이 물에서 용해되는 경우, 수화수는 상기 수산화리튬이 이의 치환기 수성 리튬 양이온 및 하이드록사이드 음이온으로 해리됨에 따라 물 용매 내로 단순히 혼입된다. 상기 리튬 복합 그리스가 가공된 후, 모든 물이 소실된다. 이어서, 모든 과량의 수산화리튬은 무수 형태로서 존재해야 한다. 수산화리튬 일수화물을 본원의 다양한 바람직한 양태에 따라 용해시키고 증주제 산과 반응시키는 것을 논의하는 경우, 용어 “수산화리튬 일수화물” 및 “수산화리튬”은 상호교환적으로 사용된다.

[0019] 고도의 과염기성 유용성(oil-soluble) 칼슘 설포네이트(간단하게 하기 위해 본원에서는 단순히 “칼슘 설포네이트” 또는 “과염기성 칼슘 설포네이트” 로도 지칭됨)는 미국 특허 제4,560,489호, 제5,126,062호, 제5,308,514호 및 제5,338,467호와 같은 선행 기술에서 문서화된 것에 전형적인 임의의 것일 수 있다. 상기 고도의 과염기성 유용성 칼슘 설포네이트는 이러한 공지된 방법들에 따라 동일반응계에서 제조될 수 있거나 시판 중인 제품으

로서 구매할 수 있다. 이러한 고도의 과염기성 유용성 칼슘 설포네이트는 총 염기가(Total Base Number; TBN)가 200 이상, 바람직하게는 300 이상, 가장 바람직하게는 약 400 또는 그 이상일 것이다. 시판 중인 이러한 타입의 과염기성 칼슘 설포네이트는 Hybase C401(공급자: Chemtura USA Corporation); Syncal OB 400 및 Syncal OB405W0(공급자: Kimes Technologies International Corporation); Lubrizol 75GR, Lubrizol 75NS, Lubrizol 75P 및 Lubrizol 75W0(공급자: Lubrizol Corporation)를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 상기 과염기성 칼슘 설포네이트는 상기 과염기성 칼슘 설포네이트의 중량 기준으로 약 28% 내지 40%의 분산된 무정형 탄산칼슘을 함유하며, 이는 상기 칼슘 설포네이트 그리스의 제조 공정 동안 결정질 탄산칼슘으로 전환된다. 상기 과염기성 칼슘 설포네이트는 또한 상기 과염기성 칼슘 설포네이트의 중량 기준으로 약 0% 내지 8%의 잔여 산화칼슘 또는 수산화칼슘을 함유한다. 가장 상업적인 과염기성 칼슘 설포네이트는 또한 상기 과염기성 칼슘 설포네이트의 점도가 지나치게 높아져서 공정을 핸들링하기 어려워지지 않도록 하기 위해 희석제로서 약 40%의 기유를 함유할 것이다. 상기 과염기성 칼슘 설포네이트 내의 기유의 양은 허용 가능한 그리스를 달성하기 위한 전환 전에 추가의 기유를 (별도의 성분으로서) 첨가할 필요가 없게 할 수 있다.

[0020] 사용되는 과염기성 칼슘 설포네이트는 본원 및 미국 특허 제9,458,406호에서 정의된 바와 같이 "우수" 품질 또는 "불량" 품질일 수 있다. 칼슘 설포네이트계 그리스의 제조를 위해 시판 및 판매되는 특정한 과염기성 유용성 칼슘 설포네이트는 선행 기술의 칼슘 설포네이트 그리스 기술이 사용되는 경우 허용될 수 없이 낮은 적점을 갖는 제품을 제공할 수 있다. 이러한 과염기성 유용성 칼슘 설포네이트는 본원 전체에 걸쳐서 "불량 품질" 과염기성 유용성 칼슘 설포네이트로서 지칭된다. 사용된 과염기성 칼슘 설포네이트의 시판 중인 배치를 제외하고 모든 성분들 및 방법들이 동일한 경우, 비교적 높은 적점(575°F 초과)을 갖는 그리스를 생성하는 과염기성 유용성 칼슘 설포네이트는 본 발명의 목적상 "우수" 품질 칼슘 설포네이트로 간주되고, 비교적 낮은 적점을 갖는 그리스를 생성하는 것들은 본 발명의 목적상 "불량" 품질로 간주된다. 이의 몇 가지 예는 참조로 인용된 미국 특허 제9,458,406호에 제공된다. 우수 품질 및 불량 품질 과염기성 유용성 칼슘 설포네이트를 비교하여 화학적으로 분석하였음에도 불구하고, 이러한 낮은 적점 문제에 대한 정확한 이유가 판명되지 않은 것으로 사료된다. 다수의 시판 중인 과염기성 칼슘 설포네이트가 우수 품질인 것으로 간주되지만, 우수 품질 또는 불량 품질 칼슘 설포네이트가 사용되었는지의 여부와는 상관 없이 허용 가능한 그리스를 달성하는 것이 바람직하다. 개선된 증주제 일드 및 비교적 높은 적점이 둘 다 본 발명에 따르는 리튬 그리스 조성물 및 방법에서 우수 품질 또는 불량 품질 칼슘 설포네이트로 달성될 수 있음이 밝혀졌다.

[0021] 본 발명의 이들 양태에 따라 사용된 과염기성 마그네슘 설포네이트(간단하게 하기 위해 단순히 "마그네슘 설포네이트"로도 지칭됨)는 선행 기술에서 문서화되거나 공지된 것에 전형적인 임의의 것일 수 있다. 상기 과염기성 마그네슘 설포네이트는 동일반응계 내에서 제조될 수 있거나, 임의의 시판 중인 과염기성 마그네슘 설포네이트가 사용될 수 있다. 과염기성 마그네슘 설포네이트는 전형적으로 중성 마그네슘 알킬벤젠 설포네이트 및 소정량의 과염기성 성분을 포함할 것이며, 상기 과염기성 성분의 상당량은 탄산마그네슘의 형태이다. 상기 탄산마그네슘은 전형적으로 무정형(비결정질) 형태인 것으로 사료된다. 또한, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 또는 상기 산화물과 수산화물의 혼합물의 형태인 과염기성 분획이 있을 수 있다. 상기 과염기성 마그네슘 설포네이트의 총 염기(TBN)는 바람직하게는 400mgKOH/g 이상이지만, 이보다 낮은 TBN 값 또한 허용 가능하고, 상기 과염기성 칼슘 설포네이트에 대한 TBN 값에 대해 지시된 바와 동일한 범위 내에 있을 수 있다.

[0022] 칼슘 설포네이트 및 마그네슘 설포네이트는 다양한 바람직한 양태에 따라 서로에 대해 임의의 비율로 별도로 또는 함께 사용될 수 있다. 이들 설포네이트("과염기성 설포네이트" 또는 단순히 "설포네이트"가 칼슘 설포네이트 또는 마그네슘 설포네이트를 지칭하기 위해 본원에서 사용된다)는 본 발명의 다양한 바람직한 양태에서 이들이 사용되는 동안 작용적으로 현저한 정도로 전환되지 않는 것으로 보인다. 미국 특허 제9,273,265호 및 제9,458,406호에 기술된 바와 같은 전환공정은 본 발명의 다양한 바람직한 양태에서 과염기성 설포네이트의 이례적으로 유익한 기능의 일부로 보이지 않는다. 상기 과염기성 마그네슘 설포네이트는 리튬 그리스를 제조하기 위해 사용되는 경우 단지 약간 전환하는 것으로 보인다. 그러나, 과염기성 설포네이트의 이러한 성질은 본 발명의 바람직한 양태의 조성물 및 방법에 따라 리튬 그리스를 제조하는데 있어서 제한이 아니다. 이론에 결부되려는 의도는 없지만, 상기 과염기성 설포네이트는 초기에 형성된 수산화리튬 수용액을 분산시켜 상기 증주제 산과의 반응을 용이하게 함으로써 상기 증주제 산과 상기 과염기성 설포네이트와의 반응을 추가로 방지하는 것으로 보인다. 상기 과염기성 설포네이트는 또한 명백하게도 이들이 형성됨에 따라 상기 리튬 12-하이드록시스테아레이트 및 디-리튬 아젤레이트의 긴밀한 회합을 촉진시키며, 이로써 에스테르, 알콜, 또는 높은 적점을 부여하기 위한 수단으로서의 다수의 가열 및 냉각 주기에 대한 필요를 제거한다.

[0023] 그리스 제조 분야에서 통상적으로 사용되고 널리 공지된 임의의 석유계 나프텐계 및 파라핀계 광유가 본 발명에

따르는 기유로서 사용될 수 있다. 가장 상업적인 과염기성 칼슘 설포네이트는 상기 과염기성 설포네이트의 점도가 너무 높아서 용이하게 핸들링될 수 없게 하는 것을 방지하도록 희석제로서 약 40%의 기유를 이미 함유할 것이므로, 기유가 필요에 따라 첨가된다. 유사하게는, 과염기성 마그네슘 설포네이트는 아마도 희석제로서 기유를 함유할 것이다. 상기 과염기성 칼슘 설포네이트 및 과염기성 마그네슘 설포네이트 내의 기유의 양으로, 상기 그리스의 목적하는 주도(consistency)에 따라 추가의 기유를 첨가할 필요가 없을 수 있다. 합성 기유가 또한 본 발명의 그리스에서 사용될 수 있다. 이러한 합성 기유는 폴리알파올레핀(PAO), 디에스테르, 폴리에스테르, 폴리에테르, 알킬화 벤젠, 알킬화 나프탈렌, 및 실리콘 유체를 포함한다. 일부 경우, 합성 기유는, 존재하는 경우, 당해 기술분야의 숙련가들에 의해 이해되는 바와 같이 전환 공정 동안 악영향을 미칠 수 있다. 이러한 경우, 이들 합성 기유는 초기에 첨가되지 않아야 하지만, 전환 후와 같이 상기 악영향이 제거되거나 최소화되는 시점의 스테이지에서 상기 그리스 제조 공정에 첨가된다. 나프텐계 및 파라핀계 광물성 기유는 비교적 낮은 가격 및 입수 용이성으로 인해 바람직하다. 당해 기술분야에서 숙련가들에 의해 이해되는 바와 같이, 상술한 바와 같은 상이한 기유의 배합물이 또한 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0024] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 복합 리튬 그리스 조성물은 상기 성분 (1) 내지 (4)를 포함하고, 추가로 증주제 산 및 복합산을 포함한다. 가장 바람직하게는, 상기 주요한 증주제 산은 12-하이드록시스테아르산이지만, 임의의 알킬 C16 내지 C22 모노카복실산 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 주요한 증주제 산(산들)은 카복실 그룹에 있는 것이 아닌 탄소 중의 하나에 공유결합된 하이드록시 그룹을 가질 수 있거나 하이드록시 그룹을 갖지 않을 수 있다. 가장 바람직하게는, 상기 복합산은 아젤라산이지만, 임의의 알킬 C6 내지 C12 디카복실산 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0025] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따라, 12-하이드록시스테아르산(또는 기타 모노카복실산)의 양에 비해 비교적 적은 아젤라산(또는 기타 디카복실산)이 사용된다. 이론에 결부되지는 않지만, 소량의 과염기성 설포네이트를 첨가하면 12-하이드록시스테아르산에 비해 비교적 적은 아젤라산을 사용할 수 있는 것으로 사료된다. 이는, 우수한 증주제 일드를 부여하는 것이 12-하이드록시스테아르산이기 때문에 중요하다. 아젤라산은 증주제 일드 면에서 우수하지 않지만, 적점을 상승시킨다. 선행 기술의 리튬 복합 그리스는 12-하이드록시스테아르산과 아젤라산의 상대량을 어떻게 첨가해야 하는지를 타협해야만 한다. 비교적 다량의 12-하이드록시스테아르산과 비교적 소량의 아젤라산은 보다 우수한 증주제 일드를 제공하지만 적점을 낮춘다. 비교적 소량의 12-하이드록시스테아르산과 비교적 다량의 아젤라산은 보다 높은 적점을 제공하지만 증주제 일드가 불량해진다. 본 발명의 바람직한 양태에 따라 과염기성 설포네이트를 첨가하면 상기 12-하이드록시스테아르산에 비해 비교적 소량의 아젤라산을 허용하면서도 여전히 우수한 증주제 일드 및 적점을 제공함으로써 양쪽의 최선을 허용한다. 실제로, 상기 적점은 우수한 정도가 아니라 심지어 다수의 선행 기술의 리튬 복합 그리스에 비해 더 높다. 추가로, 아젤라산은 12-하이드록시스테아르산에 비해 약 5배 더 비싸므로, 본 발명의 다양한 바람직한 양태에 따라 12-하이드록시스테아르산에 대한 아젤라산의 상대량을 낮춤으로써 최종 그리스의 가격을 낮췄다.

[0026] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에 따라, 수산화리튬 공급원의 양은 상기 12-하이드록시스테아르산과 아젤라산(또는 기타 모노카복실산 및 디카복실산)의 반응에 필요한 화학양론적 양에 비해 더 낮을 수 있다. 상기 산들의 반응에 필요한 추가의 염기는 과염기성 설포네이트로부터 입수할 수 있거나 소량의 임의로 부가된 칼슘 함유 염기(예: 식품 첨가물 등급(added)의 수산화칼슘, 식품 첨가물 등급의 산화칼슘, 식품 첨가물 등급의 탄산칼슘, 칼슘 하이드록시아파타이트, 또는 이들 물질 중의 둘 이상의 혼합물)로부터 입수할 수 있다. 이는, 수산화리튬이 고가의 성분이어서 사용된 수산화리튬의 양을 감소시키는 것이 유리하게 때문에 중요하다. 본 발명의 바람직한 양태에 따르는 수산화리튬의 양은 선행 기술의 리튬 카복실레이트 그리스에 비해 감소되면서도 여전히 우수한 증주제 일드 및 개선된 적점을 유지한다. 하나 이상의 칼슘 함유 염기가 첨가되는 경우, 이들은 바람직하게는 미분되어 평균 입자 크기가 약 1 내지 20 μm , 바람직하게는 약 1 내지 10 μm , 가장 바람직하게는 약 1 내지 5 μm 이다. 추가로, 임의의 칼슘 함유 염기는 바람직하게는 생성된 그리스의 내마모성에 현저한 영향을 미치지 않도록 하기에 충분히 낮은 수준으로 실리카 및 알루미늄과 같은 연마성 오염물을 갖도록 충분한 순도를 가져야 한다. 이상적으로는, 최상의 결과를 위해, 임의의 칼슘 함유 염기는 식품 등급 또는 미국 약전 등급이어야 한다.

[0027] 몇 가지 바람직한 양태에 따라, 리튬 그리스 조성물은 최종 그리스 제품의 중량% 기준으로 하기 성분들을 포함한다(여기서, 물, 설포네이트 및 산과 같은 일부 성분들은 최종 그리스 제품에 존재하지 않을 수 있거나 첨가하도록 지시된 농도가 아닐 수 있다):

표 1

바람직한 조성물

성분	바람직한 양(%)	보다 바람직한 양(%)	가장 바람직한 양(%)
과염기성 칼슘 설포네이트	0.01 - 10	0.1 - 5	0.2 - 2
과염기성 마그네슘 설포네이트	0.01 - 10	0.1 - 5	0.2 - 2
수산화리튬 일수화물	1 - 5	1.2 - 3.6	2 - 3
12-하이드록시스테아르산 (또는 기타 모노카복실산)	4.3 - 21.2	5.2 - 15.3	8.6 - 12.8
아젤라산 (또는 기타 디카복실산)	0.8 - 3.6	0.9 - 2.6	1.6 - 2.2
기유(총량)	50.2 - 93.9	68.5 - 92.5	78 - 87.4
물(첨가됨)	0.1 - 10	0.5 - 5	1 - 3
12-HSA(또는 기타 모노카복실산)/아젤라산 (또는 기타 디카복실산)의 비(wt/wt)	1 - <10	2 - 8	3.2 - 6
12-HSA (또는 기타 모노카복실산)/과염기성 설포네이트의 비 (wt/wt)	>1 - 1000	2 - 100	3.3 - 50
과량의 수산화리튬, 무수물	0.01 - 0.22	0.03 - 0.18	0.07 - 0.15

[0028]

[0029]

모든 %는 물을 포함하지 않는 상기 그리스 내의 모든 성분들(원료 물질)의 미반응 총량을 기준으로 한다. 물은 최종 그리스 내에 존재하지 않을 것인데, 그 이유는 상기 부가된 물과 반응수가 둘 다 상기 제조 공정 동안 증발할 것이기 때문이다. 그렇다 하더라도, 부가된 물의 %는 상기 부가된 물을 포함하지 않는 상기 그리스의 전체 미반응 중량을 기준으로 한다. 설포네이트 및 산과 같은 기타 성분들은 증발, 휘발, 또는 제조 동안 기타 성분들과의 반응으로 인해 상기 최종 가공된 그리스 제품 내에 있지 않을 수 있거나 성분으로서 첨가되도록 지시된 양으로 최종 그리스 제품 내에 있지 않을 수 있다. 이들 양은 그리스가 개방형 용기 중에서 제조되는 경우이다. 리튬 그리스가 가압 용기에서 제조되는 경우 보다 더 소량이 사용될 수 있다. 개방형 용기에서 리튬 그리스를 제조하는 것이 바람직하지만, 가압식 케틀 또는 컨택터가 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 상기 표에서 증주제 성분들의 가장 넓은 범위는 NLGI 주도 등급이 000 내지 3인 최종 그리스를 포함함에 따라 본 발명의 적용 가능성을 고려한다.

[0030]

리튬 그리스를 제조하기 위한 한 가지 바람직한 방법에 따라, 상기 방법은 하기 단계들을 포함한다: (1) 기유 초기 분획 및 상기 과염기성 설포네이트(마그네슘, 칼슘, 또는 둘 다)를 첨가하고 혼합을 시작하는 단계; (2) 상기 수산화리튬 일수화물 및 물을 첨가하는 단계; (3) 상기 혼합물을 약 160°F 내지 200°F, 가장 바람직하게는 약 180°F로 가열하는 단계; (4) 상기 모노카복실산 및 디카복실산, 바람직하게는 12-하이드록시스테아르산 및 아젤라산을 첨가하는 단계; (5) 상기 혼합물을 약 190 내지 200°F로 가열하고 상기 반응이 종결될 때까지 상기 혼합물을 상기 온도로 유지하는 단계; 및 (6) 상기 혼합물을 390 내지 430°F로 가열한 다음, 상기 혼합물을 냉각시키는 단계.

[0031]

이러한 바람직한 양태에 따라, 상기 혼합물을 가열, 냉각, 재가열 및 재냉각시킬 필요가 없다 - 중간 냉각 없이 다수의 스테이지로 가열될 수 있고 전체적으로 하나의 가열 및 냉각 주기에 대해 상기 공정의 종료시 단 한번 냉각될 수 있다. 단계(2)에서 수산화리튬 및 물의 첨가 순서는 중요하지 않으며, 필요하다면 수산화리튬의 미리 용해된 수용액이 사용될 수 있다. 단계(4)에서 산의 첨가 순서는 중요하지 않지만, 모노카복실산(12-하이드록시스테아르산)을 먼저 첨가하는 것이 바람직하다. 단계(1) 내지 (5)의 서로간의 순서는 중요하지 않지만, 이

들은 열거된 순서대로 수행하는 것이 바람직하다. 선행 기술의 리튬 그리스 공정은 수산화리튬을 첨가하기 전에 증주제 산들을 첨가할 것을 교시하고 있지만, 본 발명의 다양한 양태들에서 수산화리튬을 첨가한 후 상기 산들을 첨가하는 것이 바람직하다는 점을 유의한다. 완전하게 첨가제를 포함하는 리튬 복합 그리스의 경우, 최대 가공 온도로 가열한 후의 최종 공정 단계는 임의의 선행 기술의 그리스와 동일하다. 이들은 상기 그리스를 사용하는 임의의 첨가제를 첨가하기에 적절한 온도로 냉각시키는 단계, 및 상기 증주제 분산, 텍스처 평활도, 및 최적화된 증주제 분산과 관련된 임의의 기타 성질을 최적화하기 위한 밀링 단계를 포함한다. 가장 바람직하게는, 본 발명에 따르는 바람직한 조성물은 본 발명에 따르는 바람직한 방법을 사용하여 제조한다.

[0032] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 단계(4)에서 상기 산들은 실질적으로 동시에 첨가된다(각각의 성분을 첨가하는 것은 최소한 어느 정도의 시간이 소요되고 순간적으로 일어날 수 없다는 점과 하나의 바람직한 양태에 따라 비교적 소량의 디카복실산에 비해 비교적 다량의 모노카복실산을 첨가하는데 좀 더 시간이 소요될 수 있다는 점을 인지하면서 실질적으로 동시에 첨가된다). 또 다른 바람직한 양태에 따라, 단계(4)에서의 산들은 이들을 첨가하는 사이에 어떠한 가열 또는 냉각도 없고/없거나 이들을 첨가하는 사이에 어떠한 기타 성분도 첨가되지 않으면서 순차적으로 첨가된다. 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 수산화리튬은 한꺼번에 배치 방식으로 첨가된다(시간을 두고 서서히 계량 첨가되는 것과 대비되게 일제히 첨가된다).

[0033] 또 다른 바람직한 양태에 따라, 상기 방법은 상기 설포네이트(들)이 상기 증주제 반응 후 및 상기 최대 가공 온도로 가열된 후 첨가되는 점을 제외하고 상기 단계들을 포함한다. 기타 바람직한 양태들에 따라, 설포네이트 중의 하나 또는 둘 다의 분획을 상기 공정에서 초기에 첨가할 수 있으며, 동일한 설포네이트 또는 설포네이트 둘 다의 또 다른 분획을 상기 공정에서 나중에 첨가될 수 있다. 예를 들면, 마그네슘 설포네이트의 분획은 상기 수산화리튬을 첨가하기 전에 첨가할 수 있고, 마그네슘 설포네이트의 또 다른 분획은 최대 가공 온도 및 냉각에 도달한 후 첨가될 수 있다. 또 다른 바람직한 양태에 따라, 칼슘 설포네이트 또는 마그네슘 설포네이트의 전부가 수산화리튬을 첨가하기 전에 첨가될 수 있고, 나머지 설포네이트 전부가 최대 가공 온도 및 냉각에 도달한 후 첨가될 수 있다. 상기 공정의 시작 및 종료시 하나 또는 둘 다의 설포네이트를 부분적으로 첨가하거나 전체적으로 첨가하는 다양한 조합이 사용될 수 있다.

[0034] 본 발명의 다양한 양태에 따르는 과염기성 칼슘 마그네슘 설포네이트 그리스 조성물 및 이러한 조성물의 제조 방법은 하기 실시예와 관련하여 추가로 기술되고 설명된다. 실시예 1 내지 4에서의 그리스는 본 발명의 다양한 바람직한 양태와 비교하기 위한 선행 기술에 따르는 기준 실시예의 그리스이다. 실시예 1 및 2는 선행 기술에서 교시된 범위 내의 비들을 사용하고, 전체 그리스 제조 방법은 선행 기술에 따른다. 실시예 3 및 4는 선행 기술에서 교시된 것에 비해 더 높은 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 증가된 비를 사용하지만, (다수의 가열 및 냉각 주기를 갖는) 선행 기술에 따르는 전반적인 그리스 제조 방법을 사용한다.

[0035] **실시예 1** - 리튬 복합 베이스 그리스(소량의 산화방지제를 제외하고는 첨가제가 없는 그리스)는 2개의 별개의 가열 및 냉각 단계를 사용하여 2종의 산과 수산화리튬 일수화물의 개별적이며 순차적인 반응을 포함하는 상기 기술된 종래 기술의 방법의 범위 내에서 제조되었다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 2.89였다. 최종 그리스 내의 화학양론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.06%(wt)이었다.

[0036] 이러한 그리스는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 점도가 약 600 SUS인 740.35g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이어서 7.48g의 아릴 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 혼합물은 온도가 180°F가 될 때까지 가변저항기 조절 전기 가열 맨틀을 사용하여 가열하였다. 이어서 155.25g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 이때, 47.25g의 수산화리튬 일수화물을 첨가하고, 혼합물을 190 내지 200°F의 범위로 가열하였다. 이어서 12.67g의 물을 첨가하였다. 혼합물을 30분 동안 반응시키고 이 동안 발포되었다. 산과 염기와의 반응이 명백하게 발생하지만 눈에 보이는 그리스 구조가 형성되지는 않았다. 30분 후에, 혼합물을 280 내지 290°F의 범위로 가열한 다음, 190 내지 200°F로 다시 냉각시켰다. 가열 맨틀을 제거하고 욕외에서 교반하여 냉각시켰다. 이어서 53.70g의 아젤라산 및 12.85g의 물을 첨가하였다. 배치를 30분 동안 교반한 후에 이를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 1시간 이상이 소요되었다. 목표 최고 온도 범위에 도달했을 때 5분 동안 유지하고, 가열 맨틀을 제거하고 배치를 욕외에서 혼합하고 170°F로 냉각시켰다. 이 냉각 기간 동안에, 그리스 구조가 형성되고 점차 무거워짐에 따라 총 660.72g의 동일한 파라핀계 기유의 6개의 분획을 첨가하여 완전히 혼합시켰다. 전체 배치는 두 겹이 0.001인치로 설정된 3개의 물 밀을 통해 3회 통과시켰다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼합 주도(worked penetration)가 280이었다. 적점은 503°F였다.

[0037] **실시예 2** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전 실시예 1의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조하였다.

단지 차이점은 그리스가 390 내지 400°F의 최고 온도 범위로 가열되었을 때 250°F로 냉각시킨 다음, 다시 390 내지 400°F로 가열했다는 것이었다. 이어서 그리스를 170°F로 냉각시켰다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 2.89였다. 최종 그리스 내의 화학량론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.05%(wt)이었다.

[0038] 그리스는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 점도가 약 600 SUS인 745.24g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이어서 7.45g의 아릴 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 혼합물은 온도가 180°F가 될 때까지 가변저항기 조절 전기 가열 맨틀을 사용하여 가열하였다. 이어서 155.25g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 이때, 47.25g의 수산화리튬 일수화물을 첨가하고, 혼합물을 190 내지 200°F의 범위로 가열하였다. 이어서 12.5g의 물을 첨가하였다. 혼합물을 30분 동안 반응시키고 이 동안 발포되었다. 산과 염기와의 반응이 명백하게 발생하지만 눈에 보이는 그리스 구조가 형성되지는 않았다. 30분 후에, 혼합물을 280 내지 290°F의 범위로 가열한 다음, 190 내지 200°F로 다시 냉각시켰다. 가열 맨틀을 제거하고 옥외에서 교반하여 냉각시켰다. 이어서 53.70g의 아젤라산 및 12.5g의 물을 첨가하였다. 배치를 30분 동안 교반한 후에 이를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 1시간 이상이 소요되었다. 목표 최고 온도 범위에 도달했을 때 5분 동안 유지하고, 가열 맨틀을 제거하고 배치를 옥외에서 혼합하고 250°F로 냉각시켰다. 이 냉각 기간 동안에, 그리스 구조가 형성되고 점차 무거워짐에 따라 총 231.94g의 동일한 파라핀계 기유의 2개의 분획을 첨가하여 완전히 혼합시켰다. 배치가 250°F에 도달하는 경우, 다시 한번 400 내지 410°F로 가열하고 5분 동안 유지하였다. 이어서 이전과 동일한 방식으로 냉각시켰다. 170°F로 냉각됨에 따라 배치는 계속 농후화되었다. 총 623.62g의 동일한 파라핀계 기유의 6개 이상의 분획을 첨가하여 혼합시켰다. 전체 배치는 두 겹이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통해 3회 통과시켰다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼합 주도가 284였다. 적점은 581°F였다. 알 수 있는 바와 같이, 제3 가열 및 냉각 주기를 추가하는 효과는 실시예 1과 비교하여 적점을 더 증가시켰다. 이는 약 400°F로의 추가의 가열이 2개의 증주제 성분(리튬 12-하이드록시스테아레이트 및 디-리튬 아젤레이트)을 분자 수준에서 점차 회합시켜, 디-리튬 아젤레이트의 높은 융점 특성을 점차 부여하는 것이 가능한 종래 기술의 교시와 일치한다.

[0039] **실시예 3** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전 실시예 2의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조하였다. 이전 실시예 2의 그리스와 마찬가지로, 이 그리스는 3개의 가열 및 냉각 단계를 가졌다. 단지 유의한 차이점은 12-하이드록시스테아르산의 양에 비해 아젤라산의 양이 감소했다는 것이었다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 2.89에서 3.71로 증가하였다. 최종 그리스 내의 화학량론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.11%(wt)이었다.

[0040] 그리스는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 점도가 약 600 SUS인 751.51g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이어서 7.47g의 아릴 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 혼합물은 온도가 180°F가 될 때까지 가변저항기 조절 전기 가열 맨틀을 사용하여 가열하였다. 이어서 155.26g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 이때, 43.37g의 수산화리튬 일수화물을 첨가하고, 혼합물을 190 내지 200°F의 범위로 가열하였다. 이어서 12.8g의 물을 첨가하였다. 혼합물을 30분 동안 반응시키고 이 동안 발포되었다. 산과 염기와의 반응이 명백하게 발생하지만 눈에 보이는 그리스 구조가 형성되지는 않았다. 30분 후에, 혼합물을 280 내지 290°F의 범위로 가열한 다음, 190 내지 200°F로 다시 냉각시켰다. 가열 맨틀을 제거하고 옥외에서 교반하여 냉각시켰다. 이어서 41.85g의 아젤라산 및 12.5g의 물을 첨가하였다. 배치를 30분 동안 교반한 후에 이를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 1시간 이상이 소요되었다. 목표 최고 온도 범위에 도달했을 때 5분 동안 유지하고, 가열 맨틀을 제거하고 배치를 옥외에서 혼합하고 230°F로 냉각시켰다. 이 냉각 기간 동안에, 그리스 구조가 형성되고 점차 무거워짐에 따라 131.23g의 동일한 파라핀계 기유를 첨가하고 완전히 혼합시켰다. 배치가 230°F에 도달하는 경우, 다시 한번 400 내지 410°F로 가열하고 5분 동안 유지하였다. 이어서 이전과 동일한 방식으로 냉각시켰다. 170°F로 냉각됨에 따라 배치는 계속 농후화되었다. 총 531.69g의 동일한 파라핀계 기유의 5개 이상의 분획을 첨가하여 혼합시켰다. 전체 배치는 두 겹이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통해 3회 통과시켰다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼합 주도가 301이었다. 적점은 580°F였다.

[0041] **실시예 4** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전 실시예 3의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조하였다. 단지 유의한 차이점은 12-하이드록시스테아르산이 반응하고 제1 가열(280 내지 290°F) 및 냉각 주기가 완료된 후 배치를 단지 390 내지 400°F로 한번 가열하였다는 것이다. 그러나, 이러한 가열 및 냉각 주기는 의도적으로 더 느린 속도로 수행되어 최고 온도로 가열하는 데 3시간이 소요되고 최고 온도에서 170°F로 냉각되는 데 2시간

이 소요되었다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.71이었다. 최종 그리스 내의 화학량론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.12%(wt)이었다.

[0042] 그리스는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 점도가 약 600 SUS인 761.09g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이어서 7.57g의 아릴 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 혼합물은 온도가 180°F가 될 때까지 가변저항기 조절 전기 가열 맨틀을 사용하여 가열하였다. 이어서 155.25g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 이때, 43.37g의 수산화리튬 일수화물을 첨가하고, 혼합물을 190 내지 200°F의 범위로 가열하였다. 이어서 12.8g의 물을 첨가하였다. 혼합물을 30분 동안 반응시키고 이 동안 발포되었다. 산과 염기와의 반응이 명백하게 발생하지만 눈에 보이는 그리스 구조가 형성되지는 않았다. 30분 후에, 혼합물을 280 내지 290°F의 범위로 가열하였다. 이에는 약 45분이 소요되었다. 이어서 배치를 190 내지 200°F로 다시 냉각시켰다. 가열 맨틀을 제거하고 옥외에서 교반하여 냉각시켰다. 이어서 41.86g의 아젤라산 및 12.9g의 물을 첨가하였다. 배치를 30분 동안 교반한 후에 이를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 약 3시간이 소요되었다. 목표 최고 온도 범위에 도달했을 때 15분 동안 유지하고, 가변저항기를 낮춰 상기 배치를 서서히 냉각시켰다. 약 2시간 후에 배치가 170°F에 도달하였다. 이 시간 동안 총 196.97g의 동일한 파라핀계 기유의 2개 이상의 분획을 상기 배치에 첨가하였다. 날이 늦었기 때문에, 가열 맨틀을 제거하고 혼합을 중지하였다. 다음날 아침, 배치를 혼합하고 170°F(이것은 가열/냉각 주기를 추가로 고려하지 않음)로 다시 가열하였다. 상기 그리스의 무게로 인해 총 235.24g의 동일한 파라핀계 기유의 2개 이상의 분획을 첨가하였다. 전체 배치는 두 잭이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통해 3회 통과시켰다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼합 주도가 300이었다. 적점은 567°F였다.

[0043] 미반응 성분(첨가된 물을 포함하지 않음)의 합계 및 시험 데이터에 기초한 실시예 1 내지 4의 조성물을 표 2에 제공한다.

표 2

실시예 1 내지 4 의 요약

실시예	1	2	3	4
600 SUS 파라핀계 기유 %	84.16	85.86	85.08	82.79
12- 하이드록시스테아르산 %	9.33	8.33	9.34	10.77
수산화리튬 일수화물%	2.84	2.53	2.61	3.01
아젤라산 %	3.23	2.88	2.52	2.90
아릴 아민 산화방지제 %	0.45	0.40	0.45	0.53
12- 하이드록시스테아르산 -아젤라산의 비 (wt/wt)	2.89	2.89	3.71	3.71
12- 하이드록시스테아르산 이 첨가되는 온도, °F	180	180	180	180
LiOH 가 첨가되는 온도, °F	180	180	180	180
LiOH 및 12- 하이드록시스테아르산 의 첨가 순서	12- 하이드록시스 테아르산 먼저	12- 하이드록시스 테아르산 먼저	12- 하이드록시스 테아르산 먼저	12- 하이드록시스 테아르산 먼저
물 및 LiOH 의 첨가 순서	LiOH 먼저	LiOH 먼저	LiOH 먼저	LiOH 먼저
12- 하이드록시스테아르산 및 아젤라산이 거의 동시에 첨가되었는가?	아니오	아니오	아니오	아니오
아젤라산의 첨가 전에 280-290°F로 가열하고 냉각시켰는가?	예	예	예	예

[0044]

실시예	1	2	3	4
400-410°F로의 가열 횟수는?	1	2	2	1
가열/냉각 주기 총 횟수는?	2	3	3	2
최대 공정 온도로의 가열 속도	온화함	온화함	온화함	느림 (3 시간)
최대 공정 온도로부터 어떻게 냉각시켰는가?	공기 중에서	공기 중에서	공기 중에서	느림 (2 시간)
최종 그리스 내의 % 과량의 LiOH	0.06	0.05	0.11	0.12
비혼화 주도	277	280	297	299
60 회 스트로크 혼화 주도	280	284	301	300
적점, °F	503	581	580	567
적점, °C	262	305	304	297
25°C에서 2 시간 룰 안정성: 초기 혼화 주도	289	289	295	305
최종 혼화 주도	309	317	315	307
% 변화	6.9	9.7	6.8	0.7
150°C에서의 2 시간 룰 안정성: 초기 혼화 주도	289	289	295	305
최종 혼화 주도	315	313	311	287

[0045]

실시예	1	2	3	4
% 변화	9.0	8.3	5.4	-5.9

[0046]

[0047]

표 2의 데이터는 400°F까지의 1회 이상의 가열 주기가 사용될 때 종래 기술의 상태와 마찬가지로 이들 종래 기술의 리튬 복합 베이스 그리스의 적점이 양호함을 입증한다. 3회의 총 가열 및 냉각 주기(400°F로의 2회 주기 포함)가 있는 실시예 2 및 3에서, 적점은 약 480°F였다. 2회의 가열 주기(400°F로의 1회 주기 포함)가 사용되는 실시예 1 및 4에서, 적점은 총 가열 시간이 훨씬 더 긴 그리스 4에서 여전히 훨씬 더 높았다. 따라서, 그리스를 400°F로 가열하는 횟수와 총 온도-시간 가열 효과 둘 다가 적점을 개선하는 데 중요한 것으로 나타난다. 실시예 4의 더 긴 가열 및 냉각 시간은 전형적인 개방형 케틀 그리스 제조 장비에서 경험할 수 있는 것보다 더 가까울 수 있다. 이러한 4가지 그리스, 특히 실시예 4는 본 발명의 다양한 바람직한 양태에 따른 다음 실시예의 그리스에 대한 비교를 위한 기준으로 작용한다.

[0048]

실시예 5 - 마그네슘 설퍼네이트를 첨가한 것을 제외하고는 이전의 실시예 4의 전체 공정을 사용하여 리튬 복합

베이스 그리스를 제조했으며 다른 방법 변경사항은 하기 표 3에 나타난 바와 같다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.71이었다. 최종 그리스 내의 화학양론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.11%(wt)이었다.

[0049] 그리스는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 점도가 약 600 SUS인 745.84g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이어서 7.47g의 아릴 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 이어서 8.41g의 400 TBN 과염기성 마그네슘 설포네이트를 첨가하였다. 이는 미국 일련 번호 제15/593,792호에 기술된 것과 동일한 과염기성 마그네슘 설포네이트 "A" 이다. 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 이어서 43.36g의 수산화리튬 일수화물 및 25.0g의 물을 첨가하고, 혼합물을 180°F로 가열하였다. 이어서 155.25g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 거의 그 즉시 농후한 그리스 구조가 형성되었다. 이어서 41.86g의 아젤라산을 첨가하였다. 그리스 구조는 아젤라산이 용융되고 배치에 혼합되면 일관성 있게 시각적으로 부드럽게 된다. 배치의 온도를 190 내지 200°F로 조절하고 45분 동안 유지하였다. 이어서 상기 배치를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 약 3시간이 소요되었다. 목표 최고 온도 범위에 도달했을 때 15분 동안 유지하고, 가변저항기를 낮춰 상기 배치를 2시간에 걸쳐 서서히 냉각시켰다. 이 시간 동안에 총 251.43g의 동일한 파라핀계 기유의 2개 이상의 분획을 상기 배치에 첨가하였다. 날이 늦었기 때문에, 가열 맨틀을 제거하고 혼합을 중지하였다. 다음날 아침, 배치를 혼합하고 170°F로 다시 가열하였다. 상기 그리스의 무게로 인해, 총 283.00g의 동일한 파라핀계 기유의 3개 이상의 분획을 첨가하였다. 전체 배치는 두 겹이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통해 3회 통과시켰다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼합 주도가 283이었다. 적점은 625°F였다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 약 20이었다. 이 비는 일반적으로 리튬 복합 증주제 시스템이 형성됨에 따라 처음에 첨가되는 12-하이드록시스테아르산 및 과염기성 설포네이트의 양에 의해 결정된다. 이에 대한 유일한 예외는 본 발명의 일부로서 첨가된 과염기성 설포네이트만이 초기 증주제 형성 반응이 일어난 후, 예를 들면, 최고 온도에 도달 한 후 그리고 냉각이 시작된 후에 단지 과염기성 설포네이트가 첨가된 후에 첨가될 때이다.

[0050] **실시예 6** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전의 실시예 5의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조되었다. 단지 유의한 차이점은 과염기성 마그네슘 설포네이트 A의 양이 실시예 5에서 사용된 양의 약 절반이었다는 것이었다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.72였다. 최종 그리스 내의 화학양론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.11%(wt)이었다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼합 주도가 287이었다. 적점은 602°F였다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 약 40이었다.

[0051] **실시예 7** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전의 실시예 5의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조되었다. 단지 유의한 차이점은 과염기성 마그네슘 설포네이트 A의 양이 실시예 5에서 사용된 양의 약 2배였다는 것이었다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.71이었다. 최종 그리스 내의 화학양론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.12%(wt)이었다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼합 주도가 303이었다. 적점은 613°F였다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 약 10이었다.

[0052] **실시예 8** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전의 실시예 5의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조되었다. 단지 차이점은 400 내지 410°F의 최고 온도로 3시간 가열한 후에, 혼합 보울을 제거하고 배치의 수동 교반과 함께 분쇄된 얼음의 큰 용기에서 가장자리(rim)에 거의 담그었다는 것이었다. 이것은 배치의 온도가 10분 내에 240°F로 감소되도록 급속 냉각을 야기했다. 이때, 상기 혼합 보울을 다시 믹서 내에 위치시키고, 배치를 혼합하고 가공하였다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.71이었다. 최종 그리스 내의 화학양론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.11%(wt)이었다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼합 주도가 299였다. 적점은 580°F였다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 약 20이었다.

[0053] **실시예 9** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전의 실시예 5의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조되었다. 단지 차이점은 과염기성 마그네슘 설포네이트 A를 초기에 첨가하지 않았지만, 배치가 최고 온도에 도달하고 255°F로 냉각시킨 후라는 것이었다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.71이었다. 최종 그리스 내의 화학양론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.12%(wt)이었다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 약 20이었다.

[0054] 그리스는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 점도가 약 600 SUS인 748.18g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이어서 7.54g의 아릴 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 이어서 43.36g의 수산화리튬 일수화물 및 25.0g의 물을 첨가하고, 혼합물을 180°F로 가열하였다. 이어서 155.25g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시

키고, 혼합물에 혼합시켰다. 이어서 41.85g의 아젤라산을 첨가하였다. 배치의 온도를 190 내지 200°F로 조절하고 45분 동안 유지하였다. 배치는 일관성 있게 액체를 유지하였다. 이어서 상기 배치를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 약 3시간이 소요되었다. 목표 최고 온도 범위에 도달했을 때 15분 동안 유지하고, 가변저항기를 낮춰 상기 배치를 2시간에 걸쳐 서서히 냉각시켰다. 배치가 255°F의 온도에 도달하는 경우, 7.70g의 400 TBN 과염기성 마그네슘 설포네이트 A를 첨가하였다. 배치는 이 시간까지 현저하게 농후해져서, 총 381.43g의 동일한 파라핀계 기유의 3개 이상의 분획을 상기 배치에 첨가하였다. 날이 늦었기 때문에, 가열 맨틀을 제거하고 혼합을 중지하였다. 다음날 아침, 배치를 혼합하고 170°F로 다시 가열하였다. 상기 그리스의 무게로 인해, 총 122.69g의 동일한 파라핀계 기유의 2개 이상의 분획을 첨가하였다. 전체 배치는 두 겹이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통해 3회 통과시켰다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼화 주도가 283이었다. 적점은 580°F였다.

[0055] **실시예 10** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전의 실시예 5의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조되었다. 단지 유의한 차이점은 초기 증주제 반응 후의 가열 및 냉각 속도가 실시예 1 내지 3의 그리스에서 수행된 것과 동일하다는 것이었다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.70이었다. 최종 그리스 내의 화학양론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.10%(wt)이었다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 약 20이었다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼화 주도가 290이었다. 적점은 623°F였다.

[0056] **실시예 11** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전의 실시예 5의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조되었다. 단지 유의한 차이점은 아젤라산의 양이 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비가 5.78이 되는 양으로 감소되었다는 것이었다. 수산화리튬의 양은 또한 비례적으로 감소되어 최종 그리스 내의 화학양론적 과량의 수산화리튬은 0.11%(wt)를 유지하였다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼화 주도가 293이었다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 약 20이었다. 적점은 610°F였다.

[0057] 미반응 성분(첨가된 물을 포함하지 않음)의 합계 및 시험 데이터에 기초한 실시예 5 내지 11의 조성물을 표 3에 제공한다. 비교가 쉽도록 실시예 4도 포함시킨다.

표 3

실시예 4 내지 11의 요약

실시예	4	5	6	7	8	9	10	11
600 SUS 파라핀계 기유 %	82.79	83.32	83.61	81.6 0	83.41	84.76	84.76	83.71
과염기성 마그네슘 설포네이트 A	0.00	0.55	0.24	1.05	0.49	0.50	0.50	0.55
12- 하이드록시스테아 르산%	10.77	10.10	10.11	10.8 6	10.08	9.22	9.22	10.80
수산화리튬 일수화물%	3.01	2.82	2.82	3.03	2.81	2.58	2.58	2.53
아젤라산 %	2.90	2.72	2.72	2.93	2.72	2.49	2.49	1.87
아릴 아민 산화방지제 %	0.53	0.49	0.49	0.53	0.49	0.45	0.45	0.54
12- 하이드록시스테아 르산-아젤라산의 비(wt/wt)	3.71	3.71	3.72	3.71	3.71	3.71	3.70	5.78
마그네슘 설포네이트에 대한 12- 하이드록시스테아 르산의 비(wt/wt)	NA	18.4	42.1	10.3	20.6	18.5	18.4	19.6
12- 하이드록시스테아 르산이 첨가되는 온도, °F	180	180	180	180	180	180	180	180
LiOH 가 첨가되는 온도, °F	180	75	75	75	75	75	75	75
LiOH 및 12- 하이드록시스테아 르산의 첨가 순서	12- 하이드 록시스 테아르 산 먼저	LiOH 먼저	LiOH 먼저	LiOH 먼저	LiOH 먼저	LiOH 먼저	LiOH 먼저	LiOH 먼저

[0058]

실시예	4	5	6	7	8	9	10	11
물 및 LiOH 의 첨가 순서	LiOH 먼저	H ₂ O 먼저	H ₂ O 먼저	H ₂ O 먼저	H ₂ O 먼저	H ₂ O 먼저	H ₂ O 먼저	H ₂ O 먼저
12- 하이드록시스테아 르산 및 아젤라산이 거의 동 시에 첨가되었는가?	아니오	예	예	예	예	예	예	예
아젤라산 첨가 전에 280-290°F로 가열하고 냉각시켰는가?	예	아니오	아니오	아니 오	아니오	아니 오	아니 오	아니 오
400-410°F로의 가열 횟수는?	1	1	1	1	1	1	1	1
가열/냉각 주기 총 횟수는?	2	1	1	1	1	1	1	1
최대 공정 온도로의 가열 속도	느림 (3 시 간)	느림 (3 시 간)	느림 (3 시 간)	느림 (3 시 간)	느림 (3 시 간)	느림 (3 시 간)	온화 함	느림 (3 시 간)
최대 공정 온도로부터의 어떻게 냉각시켰는가?	느림 (2 시 간)	느림 (2 시 간)	느림 (2 시 간)	느림 (2 시 간)	매우 빠름 (얼음)	느림 (2 시 간)	공기 중에 서	느림 (2 시 간)
언제 마그네슘 설포네이트를 첨가했나?	NA	초기에	초기에	초기 에	초기에	거의 말미 에	초기 에	초기 에
최종 그리스 내의 % 과량의 LiOH	0.12	0.11	0.11	0.12	0.11	0.12	0.10	0.11
60 회 스트로크 혼화 주도 300 을 기준으로 한 % LiOH 일수화물	3.01	2.66	2.70	3.06	2.80	2.43	2.49	2.47
비혼화 주도	299	282	277	295	293	277	286	284

[0059]

실시예	4	5	6	7	8	9	10	11
60 회 스트로크 혼화 주도	300	283	287	303	299	283	290	293
적점, °F	567	625	602	613	580	580	623	610
적점, °C	297	329	317	323	304	304	328	321
25°C에서 2 시간 를 안정성: 초기 혼화 주도	305	285	289	297	301	287	285	299
최종 혼화 주도	307	323	325	323	315	301	295	303
% 변화	0.7	13.3	12.5	8.8	4.7	4.9	3.5	1.3
150°C에서 2 시간 를 안정성: 초기 혼화 주도	305	285	289	297	301	287	285	299
최종 혼화 주도	287	311	305	317	295	277	293	297
% 변화	-5.9	9.1	5.5	6.7	-2.0	-3.5	2.8	-0.7

[0060]

[0061]

알 수 있는 바와 같이, 실시예 5 내지 11의 그리스의 적점이 모두 실시예 4의 그리스보다 우수하거나 그 이상이었다. 사실, 실시예 5 내지 11의 그리스의 적점은 실시예 1 내지 4의 그리스 전부보다 우수하거나 그 이상이었다(표 2). 또한 실시예 4의 그리스 (및 실시예 1 내지 3의 그리스)는 2개 이상의 가열 및 냉각 주기를 가지며 각 증주제 산 첨가 사이에 가열 및 냉각 주기를 갖는 2종의 증주제 산을 별도로 첨가하였음을 주목한다. 실시예 5 내지 11의 그리스는 단지 하나의 가열 및 냉각 주기를 가지며, 둘 다 증주제 산을 거의 동시에 첨가하였고, 산 첨가 사이에 어떠한 중간 가열 또는 냉각은 없었다. 이는 상대적으로 소량의 과염기성 마그네슘 설포네이트의 사용이 적점의 손실을 겪지 않고 두 증주제 산이 동시에 첨가되는 것이 필요한 하나의 가열 및 냉각 주기를 가능하게 한다는 것을 입증한다. 실시예 9를 표 3의 다른 그리스와 비교함으로써, 초기 증주제 반응, 최고 가열 온도 및 냉각 후에 과염기성 마그네슘 설포네이트를 첨가하는 것이 초기 증주제 반응 전에 첨가하는 것과 유사한 이점을 여전히 제공하는 것으로 보인다.

[0062]

증주제 일드는 60회 스트로크 혼화 주도 값에 비해 최종 그리스 내의 수산화리튬 일수화물의 %를 조사함으로써 질적으로 결정할 수 있다. 증주제 산 둘 다 수산화리튬에 의해 완전히 중화되기 때문에, 낮은 수산화리튬 일수화물 농도는 더 낮은 증주제 농도와 관련이 있다. 또한, 수산화리튬 일수화물 비용이 극히 높기 때문에 수산화리튬 일수화물 농도를 사용하는 것이 적절하다. 증주제 농도(수산화리튬 일수화물 농도로 나타냄)와 주도 값 사이의 통상적인 반비례 관계를 사용함으로써, 수산화리튬 일수화물 %의 추정된 값은 실시예 4의 그리스와 동일한 값(300)으로 혼화 주도를 야기하기 위해 다소의 기유가 사용된 경우 각각의 그리스가 갖는 것에 대해 결정될 수 있다. 이러한 추정된 수산화리튬 농도는 표 3에 제공되어 있다. 알 수 있는 바와 같이, 모든 실시예 5 내지 11의 그리스는 실시예 7을 제외하고는 실시예 4의 그리스와 비교하여 현저히 개선된 증주제 일드였고, 이는 어떠한 다른 그리스보다 더 높은 농도의 과염기성 마그네슘 설포네이트 A가 사용되었다. 실시예 7의 증주제 일

드를 기준으로, 너무 많이 과염기성 마그네슘 설퍼네이트 A를 사용하면 적점이 여전히 높을지라도 증주제 일드가 감소될 수 있는 것으로 나타난다.

[0063] 또한, 실시예 11의 그리스는 12-하이드록시스테아르산에 비해 아젤라산이 훨씬 더 낮은 수준일지라도 종래 기술에 근거한 실시예 1 내지 4의 그리스 중 어느 것보다 높은 적점을 가졌으며, 이는 12-하이드록시스테아르산/아젤라산 비 값에 의해 입증됨을 주목한다. 이것은 단순한 리튬 비누 그리스다 높은 적점을 부여하는 아젤라산이기 때문에 특히 중요하다. 과염기성 마그네슘 설퍼네이트의 사용은 2개의 증주제 성분의 보다 효율적인 상호작용을 용이하게 하는 것으로 보이므로, 아젤라산이 덜 사용되더라도 아젤라산의 적점 강화력(enhancing power)을 확대시킨다. 실시예 11의 그리스의 증주제 일드는 또한 수산화리튬 일수화물의 조정된 %로 나타낸 바와 같이 탁월하였다.

[0064] 실시예 5와 비교하여 실시예 8의 결과를 조사하면, 그리스의 최고 온도로부터의 급냉은 어떠한 추가적인 이점도 부여하지 않는다는 것이 명백하다. 이는 최적의 증주제 일드 및 적점이 이러한 급냉을 필요로 하는 특수 장비 또는 공정 단계에 의존하지 않는다는 것을 의미한다. 유사하게는, 실시예 10과 실시예 5의 비교는 다양한 가열 및 냉각 속도를 사용하는 경우 높은 적점을 얻을 수 있음을 나타낸다.

[0065] 물 안정성 데이터로 표시되는 전단 안정성은 모든 그리스가 이 테스트에서 수용가능한 성능을 가짐을 나타낸다. 아젤라산의 상대적 수준이 가장 낮은 실시예 11의 그리스는 이와 관련하여 특히 우수하였다.

[0066] **실시예 12** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전의 실시예 11의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조되었다. 단지 유의한 차이점은 이 그리스가 증주제 산 둘 다를 완전히 중화시키는 데 필요한 것보다 10%(wt) 적은 수준으로 감소된 수산화리튬의 양을 가졌다는 것이었다. 이전의 모든 실시예는 모든 산을 완전히 중화시키는 데 필요한 것보다 약간의 화학양론적 과량의 수산화리튬을 가졌다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 5.78이었다. 이 그리스는 최고 온도에 도달하고 냉각된 시점에서 그리스가 눈에 띄게 부드럽다는 점에서 이전 그리스와는 현저하게 다르게 거동하였다. 첨가된 초기 기유가 모두 필요하였다: 추가의 기유를 첨가하지 않았다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼화 주도가 294였다. 적점은 620°F였다.

[0067] 수산화리튬이 이 실시예 12의 그리스에서 화학양론적으로 요구되는 화학양론적 값 이하로 의도적으로 감소되었기 때문에, 수산화리튬 일수화물의 %를 사용하는 것은 상대적 증주제 일드를 결정하기 위한 유효한 파라미터가 아니다. 그러나, 12-하이드록시스테아르산 및 아젤라산의 %가 사용될 수 있다. 이 실시예 12의 그리스의 경우, % 12-하이드록시스테아르산은 15.26였고; % 아젤라산은 2.64였다. 이들 값을 실시예 11의 그리스(실시예 12와 비교하여 60회 스트로크 혼화 주도가 거의 동일했음)에 대해 표 3의 값과 비교하면, 이 실시예 12의 그리스의 증주제 일드는 실시예 11보다 훨씬 낮았다는 것이 명백하다. 이러한 결과는 매우 중요하다. 과염기성 마그네슘 설퍼네이트 및 수산화리튬의 수성 분산액이 2개의 복합 산이 첨가될 때 존재하는 경우, 산은 수산화리튬과 반응하여 모든 첨가된 산과 완전히 반응하는 충분한 수산화리튬이 존재하는 한 본질적으로 본래 그대로의 과염기성 마그네슘 설퍼네이트의 기본 성분이 잔류함을 나타낸다. 이것이 사실이 아니라면, 실시예 11(약간의 화학양론적 과량의 수산화리튬이 존재하는 경우)과 실시예 12(필요한 경우의 수산화리튬이 단지 90%인 경우) 사이에 증주제 일드에 있어 이러한 큰 차이가 없을 것이다. 그렇더라도, 실시예 12의 그리스의 적점은 탁월하고, 실시예 11보다 적은 수산화리튬(고가의 성분임)을 사용하였다. 따라서, 또 다른 바람직한 양태에 따라, 화학양론적 양보다 적은 수산화리튬을 사용하여 설퍼 네이트 개질된 리튬 그리스를 제조한다.

[0068] **실시예 13** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전 실시예 5의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조하였다. 단지 유의한 차이점은 400 TBN 과염기성 망간 설퍼네이트 A 대신 400 TBN 과염기성 칼슘 설퍼네이트가 사용되었다는 것이었다. 상기 400 TBN 칼슘 설퍼네이트는 '406 특허에 정의된 바와 같은 불량한 품질의 과염기성 칼슘 설퍼네이트이었다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.71이었다. 최종 그리스 내의 화학양론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.12%(wt)이었다.

[0069] 그리스는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 약 600 SUS의 점도를 갖는 746.85g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이어서 7.63g의 아릴 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 이어서 7.76g의 400 TBN 과염기성 칼슘 설퍼네이트를 첨가하였다. 상기 400 TBN 칼슘 설퍼네이트는 불량한 품질의 과염기성 칼슘이었다. 상기 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 이어서 43.35g의 수산화리튬 일수화물 및 25.14g의 물을 첨가하고, 상기 혼합물을 180°F로 가열하였다. 이어서 155.24g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 거의 그 즉시, 농후한 그리스 구조가 형성되었다. 이어서 41.86g의 아젤라산을 첨가하였다. 그리스 구조는 아젤라산이 용융되고 배치에 혼합되면 일관성 있게 시각적으로 부드럽게 되었다. 상기 배치의 온도를 190 내지 200°F로 조정하고, 45분 동안 유지하

였다. 이어서 상기 배치를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 약 3시간이 소요되었다. 목표 최고 온도에 도달했을 때, 15분 동안 유지하고, 가변저항기를 낮춰 상기 배치를 2시간에 걸쳐 서서히 냉각시켰다. 이 시간 동안, 총 305.93g의 동일한 파라핀계 기유의 3개 이상의 분획을 상기 배치에 첨가하였다.

[0070] 날이 늦었기 때문에, 가열 맨틀을 제거하고 혼합을 중지하였다. 다음날 아침, 상기 배치를 혼합하고, 170°F로 다시 가열하였다(상기 배치를 가공 중 심야 휴식에 이어 혼합되게 하기 위한 재가열일 뿐이므로, 이는 또 다른 가열/냉각 주기로 간주되지 않는다). 상기 그리스의 무게로 인해, 176.89g의 동일한 파라핀계 기유를 첨가하였다. 전체 배치는 두 겹이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통해 3회 통과시켰다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼합 주도가 279였다. 적점은 600°F였다. 최종 그리스 내의 수산화리튬 일수화물 농도는, 이전 실시예의 그리스에서와 같이 계산하여 (물의 중량을 제외하고, 모든 비반응된 성분의 중량을 기준으로 하여) 2.92%였다. 상기 결과는, 과염기성 칼슘 설포네이트가, 본 발명의 다양한 바람직한 양태에 따른 개선된 리튬 복합 그리스의 제조 및 생산에 관하여 과염기성 망간 설포네이트와 동일한 이점을 제공하는 능력을 갖는 것을 보여주기 때문에 놀랍다.

[0071] **실시예 14** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전 실시예 13의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조하였다. 단지 유의한 차이점은 이러한 그리스는 이전 실시예 13의 그리스와 같이 동일한 불량한 품질의 과염기성 칼슘 설포네이트의 약 20배 이상을 사용했다는 점이다. 이는 제조 공정 동안에 동일한 양의 기유가 첨가되었다면, 과염기성 칼슘 설포네이트의 최종 농도가 약 10%(wt)이었을 것임을 의미하였다. 실시예 13의 그리스보다 적은 기유가 이러한 그리스에 첨가되었기 때문에, 최종 생성물 내의 과염기성 칼슘 설포네이트의 농도는 12.41%였다. 유사하게는, 최종 그리스 생성물 내의 화학량론적 과량의 수산화리튬량은 0.14%(wt)였다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.71이었다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 1.0이었다.

[0072] 배치는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 약 600 SUS의 점도를 갖는 660.31g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이어서 7.92g의 아릴 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 이어서 150.69g의 400 TBN 과염기성 칼슘 설포네이트를 첨가하였다. 상기 400 TBN 칼슘 설포네이트는 미국 특허 제9,458,406호에 정의된 것과 같은 불량한 품질의 과염기성 칼슘 설포네이트였다. 상기 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 이어서 43.35g의 수산화리튬 일수화물 및 25.02g의 물을 첨가하고, 상기 혼합물을 180°F로 가열하였다. 이어서 155.25g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 이어서 41.89g의 아젤라산을 첨가하였다. 과염기성 설포네이트가 사용된 이전의 수산화리튬 베이스 그리스 실시예와 달리, 이러한 그리스의 그리스 구조는 아젤라산이 용융되고 배치에 혼합되면 일관성 있게 부드럽게 되지 않았다. 대신, 계속 농후화되었다. 상기 배치의 온도를 190 내지 200°F로 조정하고, 45분 동안 유지하였다. 이 시간 동안, 총 191.15g의 동일한 파라핀계 기유의 3개의 분획이 첨가되어 상기 배치는 충분히 무거워졌다.

[0073] 이어서 배치를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 약 3시간이 소요되었다. 이러한 가열 단계 동안 배치가 약 280°F에 도달하면, 이는 서서히 부드러워지기 시작하였다. 시간에 따라 배치는 300°F에 도달하였고, 이는 식별 가능한 그리스 구조를 갖지 않는 액체였다. 시간에 따라 배치는 약 360°F에 도달하였고, 주요한 발포 층이 발달되었다. 이를 최고 온도까지 계속 유지하였다. 목표 최고 온도에 도달했을 때, 가변저항기를 낮춰 상기 배치를 2시간에 걸쳐 170°F로 서서히 냉각시켰다. 배치는 이의 그리스 구조를 회복하지 않았다. 170°F에서 최종 액상 혼합물의 분획을 두 겹이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통해 3회 통과시켰다. 상기 혼합물은 액체를 유지했고, 상기 밀링 공정에 의해 크게 농후화되지는 않았다. 초기 그리스 구조를 거의 손실했다. 이 실시예는 10%(wt) 과량의 과염기성 칼슘 설포네이트를 사용하고/사용하거나 과염기성 칼슘 설포네이트에 대한 12-하이드록시스테아르산의 비를 1 이하로 사용하는 것은 충분한 그리스 구조의 형성의 실패를 야기할 수 있다는 것을 입증한다. 따라서, 사용된 과염기성 칼슘 설포네이트의 양이 10% 미만이고, 과염기성 칼슘 설포네이트에 대한 12-하이드록시스테아르산의 비가 1을 초과해야 하는 것이 바람직하다. 이러한 비 계산에 사용된 과염기성 설포네이트의 양은 전형적으로 증주제 형성 반응이 발생하기 전에 첨가된 양일 것이다. 하지만, 과염기성 설포네이트가 이때 첨가되지 않고, 증주제 형성이 발생한 이후에(예를 들어 최고 온도로 가열한 후 및 냉각이 개시된 이후) 첨가되는 경우, 이러한 비를 계산하기 위해 사용된 과염기성 설포네이트의 양은 이러한 공정에서의 이후 시점에 첨가된 양일 것이다.

[0074] **실시예 15** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전 실시예 14의 그리스와 본질적으로 동일하게 제조하였다. 실시예 14의 그리스와 유사하게, 이러한 그리스는 동일한 다량의 과염기성 칼슘 설포네이트(상기 실시예 13의 그리스와 같이 동일한 불량한 품질의 과염기성 칼슘 설포네이트의 약 20배 이상)를 사용했다. 이는 실시예 13

의 그리스에서 사용된 동일한 양의 기유가 제조 공정 동안 첨가되었다면, 본 실시예 15에서의 과염기성 칼슘 설페이트의 최종 농도가 약 10%(wt)이었을 것임을 의미하였다. 유사하게는, 동일한 양의 기유가 제조 공정 동안 첨가되었다면, 최종 그리스 내의 화학량론적 과량의 수산화리튬량은 0.11%(wt)이었을 것이다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.71이었다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설페이트의 중량/중량 비는 1.0이었다. 본 실시예 15의 그리스와 상기 실시예 14의 그리스간의 단지 유의한 차이점은 본 그리스가 '406 발명에 정의된 바와 같은 양호한 품질의 과염기성 칼슘 설페이트를 사용했다는 점이다.

[0075]

그리스는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 약 600 SUS의 점도를 갖는 662.07g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이어서 7.61g의 아릴 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 이어서 150.88g의 400 TBN 과염기성 칼슘 설페이트를 첨가하였다. 상기 400 TBN 칼슘 설페이트는 미국 특허 제9,458,406호에 정의된 바와 같은 양호한 품질의 과염기성 칼슘 설페이트였다. 상기 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 이어서 43.35g의 수산화리튬 일수화물 및 24.98g의 물을 첨가하고, 상기 혼합물을 180°F로 가열하였다. 이어서 155.27g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 이전 실시예 14의 그리스와 유사하게, 그 즉시에는 아무 일도 발생하지 않았다. 하지만, 혼합 약 5분 후 농후한 그리스 구조가 갑자기 형성되었다. 이어서 41.87g의 아젤라산을 첨가하였다. 다시, 이전 실시예 14의 그리스와 유사하게, 본 그리스 구조는 아젤라산이 용융되고 배치에 혼합되면 일관성 있게 부드럽게 되지 않았다. 대신, 계속 농후화되었다. 상기 배치의 온도를 190 내지 200°F로 조정하고, 45분 동안 유지하였다. 이 시간 동안, 총 347.37g의 동일한 파라핀계 기유의 4개의 분획이 첨가되어 상기 배치는 충분히 무거워졌다. 이어서 상기 배치를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 약 3시간이 소요되었다. 이러한 가열 단계 동안, 배치가 약 280°F에 도달하면, 이는 서서히 부드러워지기 시작하였다. 시간에 따라 배치는 340°F에 도달하였고, 이는 식별 가능한 그리스 구조를 거의 갖지 않거나 전형 갖지 않는 액체였다. 하지만, 이전 실시예 14의 배치와는 상이하게, 최고 온도로 가열되는 동안 발포체가 나타나지 않았다. 목표 최고 온도에 도달하면, 가변저항기를 낮춰 상기 배치를 2시간에 걸쳐 170°F로 서서히 냉각시켰다. 시간에 따라 배치는 300°F에 도달하였고, 이의 그리스 구조의 일부를 회복하기 시작하였다. 상기 그리스가 170°F에 도달했을 때, 매우 부드러워진 모습의 그리스가 되었다. 이러한 그리스의 분획을 두 겹이 0.001인치로 설정된 3개의 물 밀을 통해 3회 통과시켰다. 이러한 밀링된 그리스의 조성 및 비혼화 주도를 하기 표 4에 제공한다.

표 4

실시예 15의 요약

실시예	15
600 SUS 파라핀계 기유 %	71.67
과염기성 칼슘 설포네이트 (양호한 품질)	10.71
12-하이드록시스테아르산 %	11.02
수산화 리튬 일수화물 %	3.03
아젤라산 %	2.97
아릴 아민 산화방지제 %	0.54
12-하이드록시스테아르산-아젤라산의 비 (wt/wt)	3.71
망간 설포네이트에 대한 12-하이드록시스테아르산의 비 (wt/wt)	1.0
12-하이드록시스테아르산이 첨가됐을 때의 온도, °F	180
LiOH가 첨가되는 온도, °F	75
LiOH 및 12-하이드록시스테아르산의 첨가 순서	LiOH 우선
물 및 LiOH의 첨가 순서	H ₂ O 우선
12-하이드록시스테아르산 및 아젤라산이 거의 동시에 첨가되었는가?	예
아젤라산의 첨가 전 280 내지 290°F로 가열하고 냉각시켰는가?	아니오
400 내지 410°F로의 가열 횟수는?	1

[0076]

실시예	15
최대 가공 온도로의 가열 속도	느림 (3 시간)
최대 공정 온도로부터 어떻게 냉각시켰는가?	느림 (2 시간)
비혼화 주도	367

[0077]

[0078]

이러한 그리스의 비혼화 주도는 NLGI 0번 등급을 따른다. 이러한 주도의 그리스는 일반적으로 매우 낮은 온도에서 적점 컵에서 빠져나가기 때문에, 적점은 측정하지 않았다. 본 실시예는, 다양한 조성인 경우 양호한 품질과 불량한 품질의 과염기성 칼슘 설포네이트 간의 거동에 차이가 있음을 입증한다. 불량한 품질의 과염기성 칼

습 설포네이트를 사용한 상기 실시예 14와 달리, 본 실시예 15는 %(wt) 과염기성 설포네이트가 약 10.0이고, 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 비가 1.0인 경우에도 그리스를 야기했다. 하지만, 상기 그리스는 매우 연성이었다. 이러한 그리스의 푸리에 변환 적외분광(FTIR) 스펙트럼이, 양호한 품질의 과염기성 칼슘 설포네이트로부터의 탄산칼슘이 거의 전체적으로 이의 본래 비정질 형태로 존재함을 보이는 것도 주목해야만 한다. 겨우 측정 가능한 극소량의 결정성 탄산칼슘으로의 전환만이 존재했지만, 이는 형성된 연성 그리스 구조에 기여하기에는 불충분했다.

[0079] 또한, 사용된 수산화리튬 일수화물 및 과염기성 칼슘 설포네이트의 양을 포함하여, 실시예 15와 같은 이러한 그리스의 비용은 매우 높을 것이다. 누군가 이러한 것과 유사하지만 (예를 들어 NLGI 2번과 같이) 보다 단단한 주도를 갖는 그리스를 제조하기 원하는 경우, 요구되는 보다 많은 양의 리튬 복합 증주제가 비용을 또한 높게 할 것이다.

[0080] **실시예 16** - 또 다른 리튬 복합 베이스 그리스는 이전 실시예 15의 그리스와 동일하게 제조하였다. 단지 유일한 차이점은 400 TBN 과염기성 칼슘 설포네이트 대신, 400 TBN 망간 설포네이트 A를 사용했다는 점이다. 이는 실시예 13의 그리스에서 사용된 동일한 양의 기유가 제조 공정 동안 첨가되었다면, 본 실시예 16에서의 과염기성 망간 설포네이트의 최종 농도가 약 10%(wt)이었을 것임을 의미하였다. 유사하게는, 동일한 양의 기유가 제조 공정 동안 첨가되었다면, 최종 그리스 내의 화학량론적 과량의 수산화리튬량은 0.11%(wt)이었을 것이다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 3.71이었다. 12-HSA/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 1.0이었다.

[0081] 배치는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 약 600 SUS의 점도를 갖는 661.58g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이어서 7.71g의 아릴 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 이어서 151.29g의 400 TBN 과염기성 망간 설포네이트 A를 첨가하였다. 상기 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 이어서 43.35g의 수산화리튬 일수화물 및 25.04g의 물을 첨가하고, 상기 혼합물을 180°F로 가열하였다. 이어서 155.26g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 이전 실시예 15의 그리스와 유사하게, 그 즉시에는 아무 일도 일어나지 않았다. 하지만, 혼합 약 5분 후에도 반응의 시각적 징후가 여전히 발생하지 않았다. 이어서 41.87g의 아젤라산을 첨가하였다. 거의 그 즉시, 혼합기에서의 배치의 높이가 높아지기 시작하면서 발포가 시작되었다. 또 다른 10분 후, 상기 발포체가 가라앉았고, 그리스 구조가 분명해졌다. 상기 배치의 온도를 190 내지 200°F로 조정하고, 45분 동안 유지하였다. 이 시간 동안, 총 267.21g의 동일한 파라핀계 기유의 5개의 분획이 첨가되어 상기 배치는 충분히 무거워졌다. 이어서 상기 배치를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 약 3시간이 소요되었다. 이러한 가열 단계 동안, 배치가 약 280°F에 도달하면, 이는 서서히 부드러워지기 시작하였다. 시간에 따라 배치는 340°F에 도달하였고, 이는 식별 가능한 그리스 구조를 거의 갖지 않거나 전형 갖지 않는 액체였다. 하지만, 이전 실시예 14의 배치와는 상이하게, 최고 온도로 가열되는 동안 발포체가 나타나지 않았다. 목표 최고 온도에 도달하면, 가변저항기를 낮춰 상기 배치를 2시간에 걸쳐 170°F로 서서히 냉각시켰다. 상기 배치는 그리스 구조를 포함하지 않고 매우 얇게 유지됐다. 두 갭이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통한 반복된 통과는 생성물을 농후화하지 못했다. 의미있는 그리스 구조가 형성되지 않았다.

[0082] 실시예 14 내지 16은, 칼슘 설포네이트, 망간 설포네이트, 또는 이들의 배합물인 사용된 과염기성 설포네이트의 양이, 바람직하게는 (물의 중량을 제외하고) 그리스 성분의 10중량% 미만의 양이고, 과염기성 설포네이트에 대한 12-하이드록시스테아르산(또는 다른 모노카복실산)의 비가 1을 초과함을 나타낸다.

[0083] **실시예 17** - 리튬 복합 베이스 그리스는 이전 실시예 11과 동일하게 제조하였다. 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 5.75였다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 24.9였다. 이러한 베이스 그리스의 칭량된 분획을, 적절한 크기의 스틸 캔에 다양한 첨가제의 칭량된 분획들과 함께 배치하였다. 이러한 혼합물을 스틸 스페츨라를 사용하여 손으로 잘 혼합했다. 이어서 상기 혼합물을 212°F로 유지되는 강제 공기 대류 오븐에 배치하였다. 상기 스틸 캔을 주기적으로 제거하고, 그리스 혼합물을 스틸 스페츨라를 사용하여 손으로 교반하였다. 상기 교반된 그리스 혼합물의 온도가 170°F였을 때, 두 갭이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통해 3회 통과시켰다. 최종 밀링된 그리스의 화학량론적 과량의 수산화리튬의 양은 0.10%(wt)였다. 이러한 그리스의 최종 조성 및 시험 성질들은 하기 표 5에 제공된다.

표 5

실시예 17의 요약

실시예	17
600 SUS 파라핀계 기유 %	72.11
과염기성 망간 설포네이트 A	0.39
12-하이드록시스테아르산 %	9.72
수산화 리튬 일수화물 %	2.29
아젤라산 %	1.69
알케닐 아미드 보레이트	0.50
아릴 아민 산화방지제 %	0.39
아연 디알킬 디티오카바메이트	2.50
아연 디알킬 디티오포스페이트	0.20
아실레이트-기반 공중합체	0.20
탄산 칼슘	5.00
무수 황산 칼슘	5.00
12-하이드록시스테아르산-아젤라산의 비 (wt/wt)	5.75
망간 설포네이트에 대한 12-하이드록시스테아르산의 비(wt/wt)	24.9
12-하이드록시스테아르산이 첨가됐을 때의 온도, °F	180
LiOH 가 첨가되는 온도, °F	75
LiOH 및 12-하이드록시스테아르산의 첨가 순서	LiOH 우선
물 및 LiOH 의 첨가 순서	H ₂ O 우선

[0084]

실시예	17
12-하이드록시스테아르산 및 아젤라산이 거의 동시에 첨가되었는가?	예
아젤라산의 첨가 전에 280 내지 290°F로 가열하고 냉각시켰는가?	아니오
400 내지 410°F로 가열 횟수는?	1
최대 공정 온도로의 가열 속도	느림(3 시간)
최대 공정 온도로부터 어떻게 냉각시켰는가?	느림(2 시간)
비혼화 주도	281
혼화 60 스트로크 주도	285
적점 , °F	591
적점 , °C	311
동판 부식 24 시간, 100°C	1A/1B
원추 오일 분리, 24 시간, 100°C	1.6
원추 오일 분리, 24 시간, 150°C	2.2
4 구 마모, mm	0.43
4 구 EP, 용접 하중, kg	620
25°C에서 2 시간 롤 안정성:	
초기 혼화 주도	285
최종 혼화 주도	299
시험 후 적점 , °F	581
% 변화	4.9
150°C에서 2 시간 롤 안정성:	
초기 혼화 주도	285
최종 혼화 주도	291

실시예	17
시험 후 적점 , °F	580
% 변화	2.1

식품 첨가물 등급의 탄산칼슘 및 무수 황산칼슘은 식품 등급 순도의 것이었고, 5마이크론 미만의 평균 입자 크기를 가졌다. 알 수 있는 바와 같이, 실시예 17의 그리스는 우수한 적점, 전단 안전성, 오일 분리 성질들, 극압/내마모(EP/AW) 성질들을 가졌고, 150°C에서 시험되는 경우에도 구리에 대하여 불활성이었다. 표 5의 시험 데이터는, 본 발명의 바람직한 양태의 조성 및 방법이 리튬 복합 베이스 그리스로 제한되지 않으며, 고성능용으로 형성된, 가공되고 첨가된 그리스에 완전히 적용 가능함을 입증한다. 낮은 수준의 수산화리튬 일수화물, 12-하이드록시스테아르산/아젤라산의 훨씬 더 바람직한 비, 및 실시예 1 내지 4의 그리스에 비해 단 1회 뿐인 가열 및 냉각 주기의 사용은, 본 발명의 바람직한 조성 및 방법의 개선된 증주제 일드 및/또는 적점을 갖는 양호한 품질의 리튬 복합 그리스의 제공 능력을 재차 입증한다.

- [0088] 실시예 18 - 또 다른 리튬 복합 그리스가 제조되었다. 다시 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 5.78이었다. 12-하이드록시스테아르산/과염기성 설포네이트의 중량/중량 비는 24.8이었다. 최종 그리스 내의 화학량론적 과량의 수산화리튬량은 0.10%(wt)였다. 이러한 그리스는 400 TBN 과염기성 망간 설포네이트 대신, 400 TBN 과염기성 칼슘 설포네이트를 사용했다. 상기 400 TBN 칼슘 설포네이트는 이전 실시예 15의 그리스에서 사용된 것과 동일한 양호한 품질의 과염기성 칼슘 설포네이트였다.
- [0089] 그리스는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 약 600 SUS의 점도를 갖는 642.53g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이후, 6.01g의 아틸 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 이어서 7.64g의 400 TBN 과염기성 칼슘 설포네이트를 첨가하였다. 상기 400 TBN 칼슘 설포네이트는 '406 특허에 정의된 바와 같은 양호한 품질의 과염기성 칼슘 설포네이트였다. 상기 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 이어서 44.56g의 수산화리튬 일수화물 및 25.06g의 물을 첨가하고, 상기 혼합물을 180°F로 가열하였다. 이어서 189.60g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 거의 그 즉시, 농후한 그리스 구조가 형성되었다. 이어서 32.86g의 아젤라산을 첨가하였다. 그리스 구조는 아젤라산이 용융되고 배치에 혼합되면 일관성 있게 시각적으로 부드럽게 되었다. 상기 배치의 온도를 190 내지 200°F로 조정하고, 45분 동안 유지하였다. 이어서 상기 배치를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 약 3시간이 소요되었다. 목표 최고 온도에 도달했을 때 15분 동안 유지하고, 가변저항기를 낮춰 상기 배치를 2시간에 걸쳐 서서히 냉각시켰다. 이 시간 동안 상기 배치는 계속하여 점차 무거워졌다.
- [0090] 상기 배치가 290°F에 도달하면, 148.50g의 동일한 파라핀계 기유를 첨가하였다. 상기 배치가 250°F에 도달하면, 75.01g의 탄산칼슘 및 75.18g의 무수 칼슘 설포네이트를 첨가하였다. 상기 탄산칼슘 및 무수 칼슘 설포네이트는 식품 등급 순도의 것이었고, 5마이크론 미만의 평균 입자 크기를 가졌다. 배치가 계속하여 점차 무거워져감에 따라, 총 273.13g의 동일한 기유의 3개의 분획을 첨가하였다. 상기 배치가 200°F에 도달했을 때, 다음 첨가제들을 첨가하였다: 7.56g의 알케닐 보레이트화된 아미드; 4.57g의 황화된 폴리이소부틸렌; 3.05g의 아연 디알킬 디티오포스페이트; 37.47g의 아연 디알킬 디티오카바메이트; 3.07g의 아실레이트-기반 공중합체; 및 100°C에서 4cSt의 점도를 갖는 15.24g의 폴리알파올레핀(PAO). 날이 늦었기 때문에, 가열 맨틀을 제거하고 혼합을 중지하였다. 다음날 아침, 상기 배치를 혼합하고, 170°F로 다시 가열하였다. 상기 그리스의 무게로 인해, 총 176.69g의 동일한 파라핀계 기유의 2개 이상의 분획을 첨가하였다. 전체 배치는 두 겹이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통해 3회 통과시켰다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼합 주도가 277이었다. 적 점은 557°F였다. 최종 그리스 내의 수산화리튬 일수화물의 농도는, 이전 실시예의 그리스에서와 같이 계산하여 2.55%였다.
- [0091] 실시예 19 - 또 다른 리튬 복합 그리스는 이전 실시예 18의 그리스와 유사하게 제조되었다. 주요한 차이점은 이러한 그리스는 동일한 양호한 품질의 400 TBN 과염기성 칼슘 설포네이트를 사용할 뿐만 아니라, 소량의 과염기성 망간 설포네이트 A도 사용했다는 점이다. 다시, 아젤라산에 대한 12-하이드록시스테아르산의 중량/중량 비는 5.77이었다. 12-하이드록시스테아르산/총 과염기성 설포네이트(칼슘 및 망간)의 중량/중량 비는 18.9였다. 최종 그리스 내의 화학량론적 과량의 수산화리튬량은 0.12%(wt)였다.
- [0092] 그리스는 다음과 같이 제조되었다: 100°F에서 약 600 SUS의 점도를 갖는 641.17g의 용매 중성 그룹 1 파라핀계 기유를 개방형 혼합 용기에 첨가하였다. 이후, 6.23g의 아틸 아민 산화방지제를 첨가하고, 유성 혼합 패들을 사용하여 혼합을 시작하였다. 이어서 7.79g의 400 TBN 과염기성 칼슘 설포네이트를 첨가하였다. 상기 400 TBN 칼슘 설포네이트는 미국 특허 제9,458,406에 정의된 바와 같은 양호한 품질의 과염기성 칼슘 설포네이트였다. 이어서 2.23g의 과염기성 망간 설포네이트 A를 첨가하였다. 상기 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 이어서 44.53g의 수산화리튬 일수화물 및 25.04g의 물을 첨가하고, 상기 혼합물을 180°F로 가열하였다. 이어서 189.57g의 12-하이드록시스테아르산을 첨가하고, 용융시키고, 혼합물에 혼합시켰다. 거의 그 즉시, 농후한 그리스 구조가 형성되었다. 이어서 32.85g의 아젤라산을 첨가하였다. 그리스 구조는 아젤라산이 용융되고 배치에 혼합되면 일관성 있게 시각적으로 부드럽게 되었다. 상기 배치의 온도를 190 내지 200°F로 조정하고, 45분 동안 유지하였다. 이어서 상기 배치를 400 내지 410°F로 가열하였다. 이 가열 단계를 완료하는데 약 3시간이 소요되었다. 이러한 가열 단계 동안, 상기 배치는 계속하여 점차 무거워졌다.
- [0093] 상기 그리스의 온도가 325°F에 도달하면, 또 다른 42.26g의 동일한 파라핀계 기유를 첨가하였다. 목표 최고 온도에 도달하면 15분 동안 유지하고, 가변저항기를 낮춰 상기 배치를 2시간에 걸쳐 서서히 냉각시켰다. 이 시간 동안, 상기 배치는 계속하여 점차 무거워졌다. 상기 배치가 290°F에 도달하면, 총 114.57g의 동일한 기유의 2개의 분획을 첨가하였다. 상기 배치가 250°F에 도달하면, 75.04g의 탄산칼슘 및 75.03g의 무수 칼슘 설포네이트를 첨가하였다. 상기 탄산칼슘 및 무수 칼슘 설포네이트 둘 다는 5마이크론 미만의 평균 입자 크기를

가졌다. 상기 배치가 200°F에 도달하면, 다음 첨가제들을 첨가하였다: 7.50g의 알케닐 보레이트화된 아미드; 4.66g의 황화된 폴리이소부틸렌; 3.05g의 아연 디알킬 디티오포스페이트; 37.52g의 아연 디알킬 디티오키바메이트; 3.21g의 아실레이트-기반 공중합체; 및 100°C에서 4cSt의 점도를 갖는 15.63g의 폴리알파올레핀(PAO). 또 다른 99.10g의 동일한 기유를 첨가하고, 혼합시켰다. 날이 늦었기 때문에, 가열 맨틀을 제거하고 혼합을 중지하였다. 다음날 아침, 상기 배치를 혼합하고, 170°F로 다시 가열하였다. 또 다른 29.99g의 동일한 파라핀계 기유를 첨가하였다. 전체 배치는 두 겹이 0.001인치로 설정된 3개의 롤 밀을 통해 3회 통과시켰다. 최종 밀링된 그리스는 60회 스트로크 혼화 주도가 285였다. 적점은 535°F였다. 최종 그리스 내의 수산화리튬 일수화물의 농도는, 이전 실시예의 그리스에서와 같이 계산하여 2.96%였다.

[0094] 본원 명세서에 참조에 의해 포함되는 '265 및 '406 특허 및 미국 특허 출원 제14/990,473호, 제15/130,422호, 제15/593,792호, 제15/593,839호, 및 제15/593,912호에 개시된 바와 같이 과염기성 칼슘 설포네이트 그리스 및 과염기성 칼슘 망간 설포네이트 그리스를 제조하기 위한 다양한 성분 및 방법론은, 본 발명의 다양한 바람직한 양태에 따라 과염기성 설포네이트로 개질된 리튬 카복실레이트 그리스 제조에 유용할 수 있다.

[0095] 본원 명세서에서 사용되는 % 또는 부로 정의된 성분량은, 첨가된 물 중량을 제외하고, 첨가된 전체 성분의 전체 중량에 대한 첨가된 상기 성분의 중량으로의 양이다. 모든 주도 시험은 윤활 그리스 제조에서 일반적으로 사용되는 ASTM D217 또는 D1403에 따라 완료되었다. 유사한 방식으로, 본원 명세서에 사용되는 그리스의 "적점"은, 윤활 그리스 제조에서 일반적으로 사용되는 표준 적점 시험 ASTM D2265를 사용하여 수득한 값을 나타내야만 한다. 본원 명세서에 개시된 바와 같은 4구(Four Ball) EP 시험은 ASTM D2596을 나타내야만 한다. 본원 명세서에 개시된 바와 같은 4구 마모 시험은 ASTM D2266을 나타내야만 한다. 본원 명세서에 개시된 바와 같은 원추 오일 분리 시험(Cone Oil Separation test)은 ASTM D6184를 나타내야만 한다. 본원 명세서에 개시된 바와 같은 롤 안정성 시험은 ASTM D1831을 나타내야만 한다. 당해 기술분야의 숙련가는, 본원 명세서에 포함된 실시예를 포함하는 본 명세서에 대하여, 조성물을 제조하기 위한 조성 및 방법론에 대한 수정 및 변경이 본 발명의 범위 내에서 행해질 수 있으며, 본원 명세서에 개시된 본 발명의 범위가, 본 발명의 발명자가 법적으로 권리를 부여한 청구된 청구항의 가장 넓은 해석에 의해서만 제한되는 것을 의도함을 이해할 것이다.