



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월04일

(11) 등록번호 10-2119233

(24) 등록일자 2020년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 141/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10M 141/10 (2013.01)

C10M 2203/1025 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7015060

(22) 출원일자(국제) 2013년11월15일

심사청구일자 2018년10월10일

(85) 번역문제출일자 2015년06월05일

(65) 공개번호 10-2015-0084905

(43) 공개일자 2015년07월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/073951

(87) 국제공개번호 WO 2014/076240

국제공개일자 2014년05월22일

(30) 우선권주장

1260933 2012년11월16일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP08176579 A\*

JP10046177 A

KR1020100008262 A

KR1019950014276 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

토탈 마케팅 서비스

프랑스 에프-92800 뷔도 꾸르 미셀레 24

(72) 발명자

트라일, 올리비에

프랑스 에프-75020 파리, 1 루 드 라 꾸르 드 누

발라드, 제호르

프랑스 에프-75017 파리, 79 에비뉴 니엘

드보르, 미카엘

프랑스 에프-69230 생-즈니-라발, 18 알레 헨리

페르미기어

(74) 대리인

특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 윤활유 조성물

### (57) 요약

본 발명은 높은 폴리브덴 함량을 가지며 폴리브덴을 포함하는 적어도 두 개의 화합물의 결합물을 포함하는 윤활유 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C10M 2205/04* (2013.01)  
*C10M 2207/26* (2013.01)  
*C10M 2209/084* (2013.01)  
*C10N 2010/04* (2020.05)  
*C10N 2010/12* (2020.05)  
*C10N 2030/06* (2013.01)  
*C10N 2030/54* (2020.05)  
*C10N 2030/70* (2020.05)  
*C10N 2040/25* (2020.05)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 하나의 기유(base oil), 적어도 하나의 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물(molybdenum dithiocarbamate compound) 및 적어도 하나의 몰리브덴 디티오포스페이트 화합물(molybdenum dithiophosphate compound)을 포함하는 윤활유 조성물로서,

- 상기 몰리브덴 디티오포스페이트 화합물 및 상기 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 상기 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 1000~2500질량ppm이며, 및
- 상기 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 상기 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 500~900질량ppm인, 윤활유 조성물.

#### 청구항 2

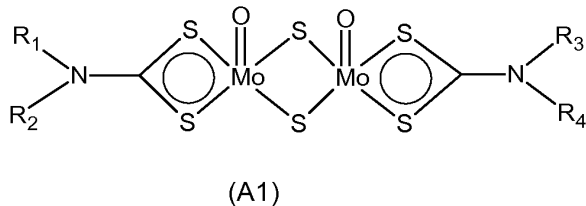
제 1항에 있어서,

상기 몰리브덴 디티오포스페이트 화합물 및 상기 몰리브덴 디티오카바메이트에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 상기 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 1100~2000질량ppm인, 윤활유 조성물.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

다음의 화학식(A1)의 적어도 하나의 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물을 포함하며:



$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는 동일하거나 다르며, 단독으로 4~18개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기(alkyl group)를 나타내는, 윤활유 조성물.

#### 청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 화학식(A1)의 적어도 하나의 대칭형 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물(symmetrical molybdenum dithiocarbamate compound)을 포함하며,

상기 화학식(A1)에서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 그룹이 동일한, 윤활유 조성물.

#### 청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 화학식(A1)의 적어도 하나의 비대칭형 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물(asymmetrical molybdenum dithiocarbamate compound)을 포함하며,

상기 화학식(A1)에서,

$R_1$  및  $R_2$ 그룹은 동일하고;

$R_3$  및  $R_4$ 그룹이 동일하며; 및

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>그룹은 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>그룹과 다른, 윤활유 조성물.

#### 청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 화학식(A1)의 상기 적어도 하나의 대칭형 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물 및 상기 화학식(A1)의 상기 적어도 하나의 비대칭형 몰리브덴 디티오카바메이트를 포함하는, 윤활유 조성물.

#### 청구항 7

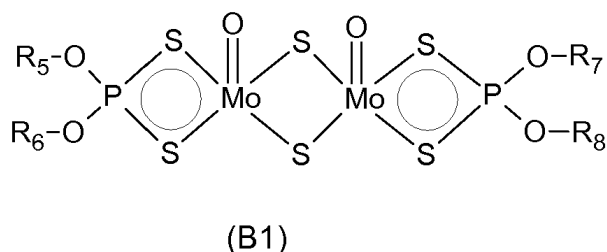
제 1항에 있어서,

상기 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 상기 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 500질량ppm 이상 및 800질량ppm 이하인, 윤활유 조성물.

#### 청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 몰리브덴 디티오포스페이트 화합물은 일반식으로서 다음의 화학식(B1)을 포함하며:



R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>는 동일하거나 다르며, 단독으로 4~18개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내는, 윤활유 조성물.

#### 청구항 9

제 1항에 있어서,

세제(detergents), 내마모 첨가제(anti-wear additives), 극압 첨가제(extreme-pressure additives), 산화방지제(antioxidants), 점도 지수를 향상시키는 폴리머, 유동점 개선제(pour point improvers), 분산제(dispersants), 소포제(anti-foaming agents), 증점제(thickeners) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는, 윤활유 조성물.

#### 청구항 10

제 1항에 있어서,

100℃에서 표준 ASTM D445에 따라 측정된, 상기 윤활유 조성물의 동점도(kinematic viscosity)는 4~25cSt인, 윤활유 조성물.

#### 청구항 11

제 1항에 있어서,

140 이상의 점도 지수(viscosity index)를 가지는, 윤활유 조성물.

#### 청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 엔진 오일.

#### 청구항 13

차량의 연료 소모를 감소시키는, 제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 따른 윤활유 조성물을 이용하는 방법.

#### 청구항 14

베어링(bearings), 기어(gears) 또는 유니버설 조인트(universal joints)의 마찰에 의한 에너지 손실을 감소시키는, 제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 따른 윤활유 조성물을 이용하는 방법.

#### 청구항 15

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 따른 윤활유 조성물과 기계 부품을 접촉시키는 적어도 하나의 단계를 포함하는, 기계 부품의 마찰에 의한 손실을 감소시키는 방법.

#### 청구항 16

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 따른 윤활유 조성물과 차량 엔진의 기계 부품을 접촉시키는 적어도 하나의 단계를 포함하는, 차량의 연료 소모를 감소시키는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 명은 윤활유 분야에 관한 것이다, 특히, 본 발명은 높은 몰리브덴 함량을 가지며 다른 화학적 타입(chemical type)의 몰리브덴을 포함하는 적어도 두 개의 화합물의 결합물을 포함하는 윤활유 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 우수한 연료 경제성 및 우수한 저장 안정성을 동시에 가진다. 또한, 본 발명은 기계 부품을 윤활하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 기계 부품의 마찰에 의한 에너지 손실을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 연료 소모를 감소시키기 위한 윤활유 조성물의 용도는 본 발명의 다른 주제에 있다.

#### 배경 기술

[0002] 자동차의 전세계적 확산에 의하여 전 세기 말은 세계적으로 온난화, 오염, 안전 및 천연 자원의 이용, 특히 매장된 석유량의 감소에 관한 문제점을 발생시켰다.

[0003] 교토 의정서(Kyoto protocol)가 제정됨에 따라, 오염물 방출 및 연료 소모를 감소시키는 자동차를 생산하기 위하여 자동차 산업에서 환경을 보호하는 새로운 기준이 요구되었다. 그 결과, 차량의 엔진에 대한 기술적 제한이 점점 더 엄격해졌다: 특히 차량 엔진은 높은 온도에 더욱 더 빨리 도달하고, 더욱 더 적은 연료를 소모해야 한다.

[0004] 자동차용 엔진 윤활유의 특성은 오염물의 배출 및 연료 소모에 영향을 미친다. 에너지 절약 또는 "연료-에코(fuel-eco)"라 불리는, 자동차 엔진용 윤활유는 이러한 신규 요건을 갖추기 위하여 개발되었다. 윤활유 조성물의 에너지 성능의 개선은 특히 마찰 개질제(friction modifiers) 및 폴리머(polymers)와 같은 특정 첨가제를 혼합하여 얻어질 수 있고, 폴리머는 기유(base oils)로 점도 지수(viscosity index)를 향상시킨다.

[0005] 마찰 개질제 중에서, 몰리브덴을 함유하는 유기금속 화합물(organometallic compounds)이 보통 이용된다. 윤활유 조성물이 우수한 항 마찰 특성을 가지기 위하여 충분한 양의 몰리브덴이 존재해야 한다. 상기 유기금속 화합물 중에서, 몰리브덴 디알킬티오카바메이트(molybdenum dialkylthiocarbamate, 약자 Mo-DTC로 본 출원서에서 참고된)가 몰리브덴의 소스로서 종종 이용된다. 그러나, 상기 화합물은 윤활유 조성물이 매우 높은 원소 몰리브덴의 함량을 가질 때, 침전물(sediments)의 형성을 야기하는 단점을 가진다. 상기 화합물의 낮은 용해성은 윤활유 조성물의 특성, 특히 이들의 점도를 변화시키거나 손상시킨다. 현재, 너무 점성이거나 충분히 점성을 가지지 않는 조성물은 작동 온도에 도달할 때, 차량 부품의 이동, 엔진의 쉬운 작동 개시 및 엔진의 보호에 영향을 주어, 결국 연료 소모를 증가시킨다.

[0006] 윤활유 조성물에 Mo-DTC를 가용화시키기 위한 다른 시도가 수행되었다. 예를 들어, 다른 크기의 탄화수소 함유기(hydrocarbon-containing groups)을 가지는 디알킬아민(dialkylamines)으로부터 얻어진, 비대칭형(asymmetrical) Mo-DTC 화합물의 이용은 EP0719851에서 알려져있다. 비대칭형 화합물, 특히 Mo-DTC 화합물과 결합한 비대칭형 화합물은 높은 점도 지수(VI)를 가지는 윤활유 조성물에 대한 특히 Mo-DTC로부터 기원한 몰리브덴의 용해성을 향상시킬 수 있다.

[0007] EP 0 757 093는 Mo-DTC 및/또는 Mo-DTP를 포함할 수 있는 윤활유 조성물을 기술한다. 그러나, 상기 출원서는

Mo-DTC 및 Mo-DTP에 의해 제공된 700ppm을 초과하는 몰리브덴의 양이 조성물의 안정성에 관한 문제점을 야기할 수 있어서 높은 몰리브덴 함량을 가지는 윤활유 조성물의 형성을 방지하는 것을 기술의 숙련자에게 설명한다.

### 발명의 내용

- [0008] 연료 소모량이 증가함에 따라, 높은 몰리브덴 함량과 동시에 저장 안정성 및 향상된 연료 경제성을 가지는 윤활유 조성물을 형성할 필요성이 아직 존재한다. "높은 몰리브덴 함량"이 본 발명의 목적 내에 있음에 따라, 윤활유 조성물은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 적어도 1000ppm(ppm = parts per million)의 전체 몰리브덴 질량을 가진다. 본 발명의 목적은 상술된 모든 단점 또는 일부를 극복하는 윤활유 조성물을 공급하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 형성하기 수월한 윤활유 조성물을 공급하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 에너지를 절약하는 윤활 방법을 공급하는 것이다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 적어도 하나의 기유, 적어도 하나의 몰리브덴 디티오카바메이트(molybdenum dithiocarbamate; Mo-DTC) 화합물 및 적어도 하나의 몰리브덴 디티오포스페이트(molybdenum dithiophosphate; Mo-DTP) 화합물을 포함하는 윤활유 조성물에 있으며, Mo-DTP 화합물 및 Mo-DTC 화합물에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 1000~2500질량ppm(ppm by mass)이며, Mo-DTC 화합물에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 정확히 900질량ppm미만이다.
- [0012] "윤활유 조성물"이 본 발명의 목적 내에 있음에 따라, 윤활유 조성물을 의미하나 그리스(grease)는 아니다. 사실상, 그리스(greases)에서, 첨가제는 용해되지 않으나 비누에 의해 형성된 섬유 조직에 분산된다. Mo-DTC의 용해성 문제는 용해성이 필수적인 특히 모터 오일에서 발생함에 따라, Mo-DTC의 용해성 문제는 발생하지 않는다. 따라서, 본발명에 따른 윤활유 조성물은 그리스가 아니다.
- [0013] 놀랍게도, 본 출원인은 1000~2500ppm이며 Mo-DTC 화합물을 포함하는 몰리브덴 함량을 가지는 윤활유 조성물에서, 적어도 하나의 Mo-DTP 화합물의 첨가가 Mo-DTC 화합물을 용해할 수 있으며 동시에 상기 조성물의 연료 절약 특성을 향상시킬 수 있는 것을 발견하였다. 그러나, Mo-DTC 화합물에 의해 제공된 Mo의 양은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 윤활유 조성물의 정확히 900ppm 미만 이어야 한다.
- [0014] 따라서, 본 발명은 높은 몰리브덴 함량을 가지는 윤활유 조성물을 형성할 수 있으며, 상기 윤활유 조성물에서, Mo-DTC 화합물은 용해가능하며, 즉 침전물을 형성하거나 흐리게 하지 않고 윤활유 조성물에 용해될 수 있다.
- [0015] 바람직하게, Mo-DTC 화합물은 0~200℃, 바람직하게 10~150℃, 더 바람직하게 20~100℃, 특히 바람직하게 40~80℃의 온도에서, 윤활유 조성물에 용해된다.
- [0016] 바람직하게, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 특히 0℃의 온도에서의 저장을 위한 우수한 저장 능력을 가진다.
- [0017] 바람직하게, 높은 몰리브덴 함량을 가지는 윤활유 조성물에서 적어도 하나의 Mo-DTC 화합물 및 적어도 하나의 Mo-DTP 화합물의 결합은 엔진이 쉬고있거나 높은 속도로 구동될 때 연료를 절약시킬 수 있다.
- [0018] 실시예에서, 윤활유 조성물은 적어도 하나의 기유, 적어도 하나의 Mo-DTC 화합물 및 적어도 하나의 Mo-DTP 화합물로 필수적으로 구성되며, 윤활유 조성물에서, Mo-DTP 화합물 및 Mo-DTC 화합물에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 1000~2500질량ppm이며, Mo-DTC 화합물에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 정확히 900질량ppm 미만에 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물
- [0020] 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물(molybdenum dithiocarbamate compounds; Mo-DTC compound)은 하나 이상의 리간드(ligands)에 결합된 금속 핵(metal nucleus)으로부터 형성된 복합체(complexes)이며, 상기 리간드는 알킬 디티오카바메이트 그룹(alkyl dithiocarbamate group)이다. 이러한 화합물은 기술의 숙련자에게 잘 알려져 있다.
- [0021] 실시예에서, 본 발명에 따른 조성물에 이용된 Mo-DTC 화합물은 Mo-DTC 화합물의 전체 질량에 대하여, 1~40질량%, 바람직하게 2~30질량%, 더 바람직하게 3~28질량%, 특히 더 바람직하게 4~15질량%의 몰리브덴을 포함할 수 있다.
- [0022] 실시예에서, 본 발명에 따른 조성물에 이용된 Mo-DTC 화합물은 Mo-DTC 화합물은 Mo-DTC 화합물의 전체 질량에

대하여, 1~40질량%, 바람직하게 2~30질량%, 더 바람직하게 3~28질량%, 특히 더 바람직하게 4~15질량%의 황(sulphur)을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명에 이용된 Mo-DTC 화합물은 핵이 2개의 몰리브덴 원자(소위 이량체(dimeric) Mo-DTC)를 가지며 핵이 3개의 몰리브덴 원자(소위 삼량체(trimeric) Mo-DTC)를 가지는 화합물로부터 선택될 수 있다.

[0024] 삼량체 Mo-DTC 화합물은 화학식  $Mo_3S_kL_n$ 에 대응한다:

[0025] - k는 적어도 4, 바람직하게 4~10, 바람직하게 4~7의 정수를 나타내고,

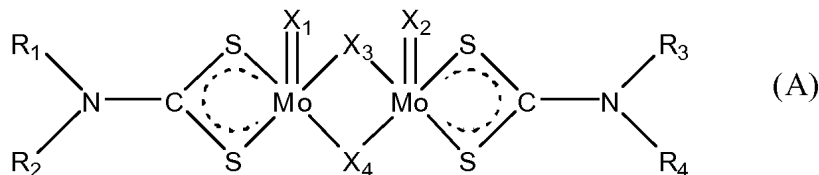
[0026] - n은 1~4의 정수이며,

[0027] - L은 1~100개의 탄소 원자, 바람직하게 1~40개의 탄소 원자, 바람직하게 3~20개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 디티오카바메이트 그룹이다.

[0028] 삼량체 화합물의 예로서, 출원 번호 WO 98/26030 및 US 2003/022954에 나타냈듯이 화합물 및 이들의 제조 과정이 언급될 수 있다.

[0029] 바람직하게, 본 발명에 따른 윤활유 조성물에 이용된 Mo-DTC 화합물은 이량체 Mo-DTC 화합물이다. 이량체 Mo-DTC 화합물의 예시로서, 출원 번호 EP 0 757 093, EP 0 719 851, EP 0 743 354 또는 EP 1 013 749에 나타냈듯이 화합물 및 이들의 제조 공정이 언급될 수 있다.

[0030] 일반적으로, 이량체 화합물은 화학식(A)의 화합물에 대응한다:



[0031]

[0032] 화학식(A)에서,

[0033] -  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는 동일하거나 다르며, 단독적으로 알킬기(alkyl groups), 알케닐기(alkenyl groups), 아릴기(aryl groups), 사이클로알킬기(cycloalkyl groups) 또는 사이클로알케닐기(cycloalkenyl groups)로부터 선택된 탄화수소 함유기(hydrocarbon-containing group)를 나타내고,

[0034] -  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  및  $X_4$ 는 동일하거나 다르며, 단독적으로 산소 원자(oxygen atom) 또는 황 원자(sulphur atom)를 나타낸다.

[0035] 본 발명의 목적 내에서, 알킬기는 1~24개의 탄소 원자를 포함하는, 선형(linear) 또는 분지형(branched) 탄화수소 함유기를 말한다. 실시예에 있어서, 알킬기는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 이소프로필(isopropyl), n-부틸(n-butyl), 이소-부틸(iso-butyl), tert-부틸(tert-butyl), n-펜틸(n-pentyl), 이소-펜틸(iso-pentyl), 네오펜틸(neopentyl), 헥실(hexyl), 헵틸(heptyl), 옥틸(octyl), 노닐(nonyl), 데실(decyl), 운데실(undecyl), 도데실(dodecyl), 트리데실(tridecyl), 이소트리데실(isotridecyl), 테트라데실(tetradecyl), 헥사데실(hexadecyl), 스테아릴(stearyl), 아이코실(icosyl), 도코실(docosyl), 테트라코실(tetracosyl), 트리아콘틸(triacontyl), 2-에틸헥실(2-ethylhexyl), 2-부틸옥틸(2-butyloctyl), 2-부틸데실(2-butyldecyl), 2-헥실옥틸(2-hexyloctyl), 2-헥실데실(2-hexyldecyl), 2-옥틸데실(2-octyldecyl), 2-헥실도데실(2-hexyldodecyl), 2-옥틸도데실(2-octyldodecyl), 2-데실테트라데실(2-decyltetradecyl), 2-도데실헥사데실(2-dodecylhexadecyl), 2-헥사데실옥타데실(2-hexadecyloctadecyl), 2-테트라데실옥타데실(2-tetradecyloctadecyl), 미리스틸(myristyl), 팔미틸(palmityl) 및 스테아릴(stearyl)에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된다.

[0036] 본 발명의 목적 내에서, 알케닐기는 적어도 하나의 이중 결합 및 2~24개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 탄화수소 함유기를 의미한다.

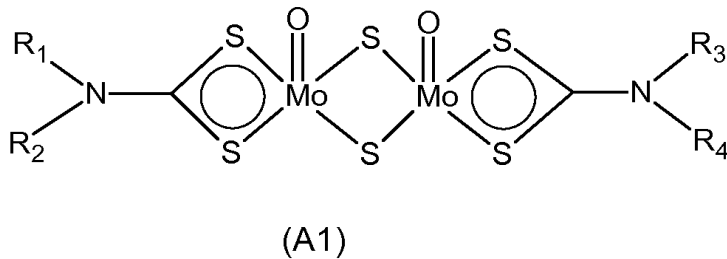
[0037] 알케닐기는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 프로페닐(propenyl), 부테닐(butenyl), 이소부테닐(isobutenyl), 펜테닐(pentenyl), 이소펜테닐(isopentenyl), 헥세닐(hexenyl), 헵테닐(heptenyl), 옥테닐(octenyl), 노네닐(nonenyl), 데세닐(decenyl), 운데세닐(undecenyl), 도데세닐(dodecenyl), 테트라데세닐(tetradecenyl), 올레

익(oleic)으로부터 선택될 수 있다.

- [0038] 본 발명의 목적 내에서, 아릴기는 폴리사이클릭 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon) 또는 알킬기에 의해 치환되거나 치환되지 않은 방향족기(aromatic group)이다. 아릴기는 6~24개의 탄소 원자를 포함한다. 아릴기는 예를 들어 페닐(phenyl), 톨루일(toluyyl), 크실릴(xylyl), 큐멘일(cumenyl), 메시틸(mesityl), 벤질(benzyl), 페네틸(phenethyl), 스티릴(styryl), 신나밀(cinnamyl), 벤즈히드릴(benzhydryl), 트리틸(trityl), 에틸페닐(ethylphenyl), 프로필페닐(propylphenyl), 부틸페닐(butylphenyl), 펜틸페닐(pentylphenyl), 헥실페닐(hexylphenyl), 헵틸페닐(heptylphenyl), 옥틸페닐(octylphenyl), 노닐페닐(nonylphenyl), 데실페닐(decylphenyl), 운데실페닐(undecylphenyl), 도데실페닐(dodecylphenyl), 페닐페닐(phenylphenyl), 벤틸페닐(benzylphenyl), 페닐-스티렌(phenyl-styrene), p-큐밀페닐(p-cumylphenyl) 및 나프틸(naphthyl)일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 목적 내에서, 사이클로알킬기 및 사이크로알케닐기는 비제한적으로, 사이클로펜틸기(cyclopentyl groups), 사이클로헥실기(cyclohexyl groups), 사이클로헵틸기(cycloheptyl groups), 메틸사이클로펜틸기(methylcyclopentyl groups), 메틸사이클로헥실기(methylcyclohexyl groups), 메틸사이클로헵틸기(methylcycloheptyl groups), 사이클로펜테닐기(cyclopentenyl groups), 사이클로헥세닐기(cyclohexenyl groups), 사이클로헵테닐기(cycloheptenyl groups), 메틸사이클로펜테닐기(methylcyclopentenyl groups), 메틸사이클로헥세닐기(methylcyclohexenyl groups)를 포함한다. 사이클로알킬기 및 사이클로알케닐기는 3~24개의 탄소 원자를 포함할 수 있다.
- [0040] 바람직하게,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는 동일하거나 다르며, 단독적으로 4~18개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기 또는 2~24개의 탄소 원자를 포함하는 알케닐기를 나타낸다.
- [0041] 실시예에 있어서,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  및  $X_4$ 는 동일할 수 있으며, 황 원자일 수 있다.
- [0042] 실시예에 있어서,  $X_1$  및  $X_2$ 는 황 원자를 나타낼 수 있고,  $X_3$  및  $X_4$ 는 산소 원자를 나타낼 수 있다.
- [0043] 실시예에 있어서,  $X_1$  및  $X_2$ 는 산소 원자를 나타낼 수 있고,  $X_3$  및  $X_4$ 는 황 원자를 나타낼 수 있다.
- [0044] 실시예에 따라, Mo-DTC 화합물의 산소 원자 개수에 대한 황 원자의 개수의 비율은  $1/3(1/3)$ ~ $3/1(3/1)$ 일 수 있다.
- [0045] 실시예에 있어서, 화학식(A)의 Mo-DTC 화합물은 적어도 하나의 대칭형 Mo-DTC 화합물, 적어도 하나의 비대칭형 Mo-DTC 화합물 및 이들의 결합물로부터 선택될 수 있다.
- [0046] 대칭형 Mo-DTC 화합물은  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$  그룹이 동일한 화학식(A)의 Mo-DTC 화합물을 의미한다.
- [0047] 비대칭형 Mo-DTC 화합물은  $R_1$  및  $R_2$  그룹이 동일하고  $R_3$  및  $R_4$  그룹이 동일하며  $R_1$  및  $R_2$  그룹이  $R_3$  및  $R_4$  그룹과 다른 화학식(A)의 화합물을 의미한다.
- [0048] 바람직하게, Mo-DTC 화합물은 적어도 하나의 대칭형 Mo-DTC 화합물 및 적어도 하나의 비대칭형 Mo-DTC 화합물의 혼합물이다.
- [0049] 본 발명의 실시예에 있어서, 동일한  $R_1$  및  $R_2$ 는 5~15개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이며,  $R_1$  및  $R_2$ 과 다른 동일한  $R_3$  및  $R_4$ 는 5~15개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타낸다.
- [0050] 바람직한 실시예에 따라, 동일한  $R_1$  및  $R_2$ 는 6~10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내며,  $R_3$  및  $R_4$ 는 10~15개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타낸다.
- [0051] 다른 바람직한 실시예에 따라, 동일한  $R_1$  및  $R_2$ 는 10~15개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내며,  $R_3$  및  $R_4$ 는 6~10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타낸다.
- [0052] 다른 바람직한 실시예에 있어서, 동일한  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는 5~15개의 탄소 원자, 바람직하게 8~13개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타낸다.
- [0053] 바람직하게, Mo-DTC 화합물은 화학식 A의 화합물로부터 선택된다:
- [0054] -  $X_1$  및  $X_2$ 는 산소 원자이며,



- [0055] -  $X_3$  및  $X_4$ 는 황 원자를 나타내고,
- [0056] -  $R_1$ 은 8개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기 또는 13개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내며,
- [0057] -  $R_2$ 은 8개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기 또는 13개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내고,
- [0058] -  $R_3$ 은 8개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기 또는 13개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내며,
- [0059] -  $R_4$ 은 8개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기 또는 13개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타낸다.
- [0060] 따라서, 바람직하게, Mo-DTC 화합물은 화학식(A1)의 화합물로부터 선택된다:



- [0061] .
- [0062] 화학식(A1)에서,
- [0063]  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$  그룹은 화학식(A)에 정의된바와 같다.
- [0064] 바람직하게, Mo-DTC 화합물은
- [0065] -  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 가 8개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내는 화학식(A1)의 Mo-DTC 화합물;
- [0066] -  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 가 13개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내는 화학식(A1)의 Mo-DTC 화합물;
- [0067] -  $R_1$  및  $R_2$ 가 13개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내고  $R_3$  및  $R_4$ 가 8개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내는 화학식(A1)의 Mo-DTC 화합물; 및/또는
- [0068] -  $R_1$  및  $R_2$ 가 8개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내고  $R_3$  및  $R_4$ 가 13개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내는 화학식(A1)의 Mo-DTC 화합물;의 혼합물이다.
- [0069] Mo-DTC 화합물의 예로서, Molyvan L, Molyvan 807 또는 Molyvan 822(R.T Vanderbilt Company) 또는 Sakura-lube 200, Sakura-lube 165, Sakura-lube 525 또는 Sakura-lube 600(Adeka)가 언급될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 조성물에 이용된 Mo-DTC 화합물은 특히 제한 및 혼합된 윤활 조건으로 마찰 계수를 감소시킬 수 있다. 특정 이론에 구속되지 않고, 이러한 화합물은 낮은 전단 강도를 가지는 감마재 필름(antifricition film)을 형성하기 위하여, 금속 표면위에 흡착된다.
- [0071] 본 발명의 실시예에 따라, 조성물에서 Mo-DTC 화합물(들)에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여, 500질량ppm이상일 수 있으며, 800질량ppm이하, 바람직하게 700질량ppm이하, 더 바람직하게 600질량ppm이하일 수 있다.
- [0072] 윤활유 조성물에 대하여 Mo-DTC 화합물(들)에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 ISO NFT 60106 방법을 이용하여 측정될 있다.
- [0073] 몰리브덴 디티오포스페이트 화합물
- [0074] 몰리브덴 디티오포스페이트(Mo-DTP)은 하나 이상의 리간드에 결합된 금속 핵에 의해 형성된 복합체이며, 리간드는 알킬 디티오포스페이트 그룹이다. 이러한 화합물은 기술의 숙련자에게 잘 알려져있다.
- [0075] 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 조성물에서 이용된 Mo-DTP화합물은 Mo-DTP화합물의 전체 질량에 대하여 1~40질량%, 바람직하게 2~30질량%, 더 바람직하게 3~28질량%, 더 바람직하게 4~15질량%, 바람직하게 5~12질량%의 황

을 포함할 수 있다.

[0076] 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 조성물에 이용된 Mo-DTP화합물은 Mo-DTP화합물의 전체 질량에 대하여, 1~10질량%, 바람직하게 2~8질량%, 더 바람직하게 3~5질량%의 인을 포함할 수 있다.

[0077] 본 발명에 이용된 Mo-DTP화합물은 2 개의 몰리브덴 원자(소위 이량체 Mo-DTP)를 포함하는 구조의 화합물 및 3개의 몰리브덴 원자(소위 삼량체 Mo-DTP)를 포함하는 구조의 화합물로부터 선택될 수 있다.

[0078] 삼량체 Mo-DTP화합물은 다음의  $Mo_3S_kL_n$  화학식에 대응하며:

[0079] - k는 적어도 4, 바람직하게 4~10, 바람직하게 4~7의 정수를 나타내고,

[0080] - n은 1~4의 정수이며,

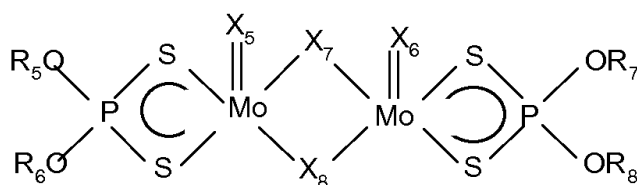
[0081] - L은 1~100개의 탄소 원자, 바람직하게 1~40개의 탄소 원자, 바람직하게 3~20개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 디티오카바메이트 그룹이다.

[0082] 본 발명에 따른 삼량체 Mo-DTP화합물의 예로서, 출원 번호 WO 98/26030 및 US 2003/022954에 기술되었듯이 화합물 및 이들의 제조 방법이 언급될 수 있다.

[0083] 바람직하게, 본 발명에서 이용된 Mo-DTP화합물은 이량체 Mo-DTP화합물이다.

[0084] 이량체 Mo-DTP화합물의 예로서, 출원 번호 EP 0 757 093 또는 EP 0 743 354에 기술되었듯이 화합물이 언급될 수 있다.

[0085] 일반적으로, 이량체 Mo-DTCs는 다음의 화학식(B)에 대응한다:



(B)

[0086]

[0087] 상기 화학식(B)에서,

[0088] -  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  및  $R_8$ 은 동일하거나 다르며, 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 사이클로알킬기 또는 사이클로알케일기로부터 선택된 탄화수소 함유기를 나타내며,

[0089] -  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  및  $X_8$ 은 동일하거나 다르며, 독립적으로 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.

[0090] 실시예에 따라,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  및  $R_8$ 은 동일하거나 다르며, 독립적으로 4~18개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기 또는 2~24개의 탄소 원자를 포함하는 알케닐기를 나타낸다.

[0091] 실시예에 따라,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  및  $X_8$ 은 동일할 수 있고, 황 원자일 수 있다.

[0092] 다른 실시예에 따라,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  및  $X_8$ 은  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  및  $X_8$ 은 동일할 수 있고, 산소 원자일 수 있다.

[0093] 다른 실시예에 있어서,  $X_5$  및  $X_6$ 는 황 원자를 나타낼 수 있고,  $X_7$  및  $X_8$ 는 산소 원자를 나타낼 수 있다.

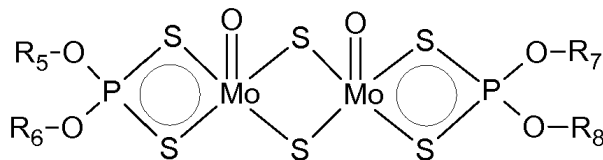
[0094] 다른 실시예에 있어서,  $X_5$  및  $X_6$ 는 산소 원자를 나타낼 수 있고,  $X_7$  및  $X_8$ 는 황 원자를 나타낼 수 있다.

[0095] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라, Mo-DTP 화합물은 상기 화학식(B)의 화합물로부터 선택되며, 상기 화학식(B)에서,

[0096] -  $X_5$  및  $X_6$ 는 산소 원자이며,

[0097] -  $X_7$  및  $X_8$ 는 황 원자를 나타내고,

- [0098] - R<sub>5</sub>은 4~12개, 바람직하게 6~10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내며,
- [0099] - R<sub>6</sub>은 4~12개, 바람직하게 6~10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내고,
- [0100] - R<sub>7</sub>은 4~12개, 바람직하게 6~10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타내며,
- [0101] - R<sub>8</sub>은 4~12개, 바람직하게 6~10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타낸다.
- [0102] 바람직하게, Mo-DTP 화합물은 화학식(B)의 화합물로부터 선택되며, 상기 화학식(B)에서,
- [0103] - X<sub>5</sub> 및 X<sub>6</sub>는 산소 원자이며,
- [0104] - X<sub>7</sub> 및 X<sub>8</sub>는 황 원자를 나타내고,
- [0105] - R<sub>5</sub>은 에틸헥실기(ethylhexyl group)를 나타내며,
- [0106] - R<sub>6</sub>은 에틸헥실기(ethylhexyl group)를 나타내고,
- [0107] - R<sub>7</sub>은 에틸헥실기(ethylhexyl group)를 나타내며,
- [0108] - R<sub>8</sub>은 에틸헥실기(ethylhexyl group)를 나타낸다.
- [0109] 바람직하게, Mo-DTP화합물은 다음의 화학식(B1)의 화합물로부터 선택된다:



(B1)

- [0110]
- [0111] 상기 화학식(B1)에서,
- [0112] R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 화학식(B)에서 나타난 바와 같다.
- [0113] Mo-DTP화합물의 예로서, Molyvan L(R.T Vanderbilt Company) 또는 Sakura-lube 300, Sakura-lube 310G(Adeka)가 언급될 수 있다.
- [0114] 실시예에 있어서, Mo-DTC 화합물 및 Mo-DTP화합물에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여, 적어도 1100질량ppm, 바람직하게 적어도 1200질량ppm, 바람직하게 적어도 1300질량ppm, 바람직하게 적어도 1400질량ppm, 바람직하게 적어도 1500질량ppm이다.
- [0115] 바람직하게, Mo-DTC 화합물 및 Mo-DTP화합물에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여, 적어도 1000~2500질량ppm, 바람직하게 적어도 1100~2000질량ppm, 바람직하게 적어도 1200~1800질량ppm, 바람직하게 적어도 1300~1500질량ppm이다.
- [0116] Mo-DTC 화합물과 결합하여, 본 발명의 조성물에 이용된 Mo-DTP화합물은 특히 우수한 저장 능력을 가지며 동시에 연료 절약 특성을 유지하거나 향상시키는 윤활유 조성물을 얻을 수 있다.
- [0117] 윤활유 조성물에서 Mo-DTP화합물(들)에 의해 제공된 몰리브덴의 양은 ISO NFT 60106 방법을 이용하여 측정될 수 있다.
- [0118] 윤활유 조성물에서 몰리브덴의 전체 양은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여, 바람직하게 1000~2000ppm, 바람직하게 1400~2000ppm이다.
- [0119] 윤활유 조성물에서 몰리브덴의 전체 양은 ISO NFT 60106 방법에 따라 측정된다.
- [0120] 윤활유 조성물에서의 전체 몰리브덴 양 및 Mo-DTC 화합물 및 Mo-DTP화합물에 의해 제공된 몰리브덴 양 사이의

차이는 몰리브덴을 포함하는 다른 화합물로부터 기원하며, 윤활유 조성물에 존재한다.

[0121] 본 발명에 따른 Mo-DTC 화합물 및 Mo-DTP 화합물과 다른 몰리브덴을 포함하는 화합물의 예로서, 출원서 EP 2 078 745에 기술된 화합물이 언급될 수 있다.

[0122] 본 발명에 따른 Mo-DTC 화합물 및 Mo-DTP 화합물과 다른 몰리브덴을 포함하는 화합물의 예로서, 몰리브덴계 숙신 이미드 복합체(molybdenum-based succinimide complexes)가 언급될 수 있다.

[0123] 기유

[0124] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 API(American Petroleum Institute) 분류법 또는 이의 유럽 분류법: ATIEL (Association Technique de l'Industrie Europeenne des Lubricants) 분류법 또는 이들의 결합법에 따라 그룹 I~V의 기유로부터 선택될 수 있는 적어도 하나의 기유를 포함한다.

[0125] 기유 또는 기유의 혼합물은 천연 기원 또는 합성 기원의 기유일 수 있다.

[0126] 기유 또는 기유의 혼합물은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여, 적어도 50%, 바람직하게 적어도 60%, 더 바람직하게 적어도 70%, 더 바람직하게 적어도 80%일 수 있다.

[0127] 하기의 표는 API 분류법(Publication API No.1509 Engine Oil Licensing and Certification System appendix E, 14th Edition, December 1996)에 따른 기유의 그룹을 나타낸다.

표 1

|  | 포화된 탄화수소 함량                    | 황 함량    | 점도 지수(VI)     |
|--|--------------------------------|---------|---------------|
| 그룹 I 미네랄 오일  | < 90%                          | > 0.03% | 80 ≤ VI < 120 |
| 그룹 II 수소첨가분해 오일 (Hydrocracked oils)                  | ≥ 90%                          | ≤ 0.03% | 80 ≤ VI < 120 |
| 그룹 III 수소첨가분해 오일 또는 수소 이성화 오일(hydro-isomerized oils) | ≥ 90%                          | ≤ 0.03% | ≥ 120         |
| 그룹 IV  | (PAO) 폴리알파올레핀                  |         |               |
| 그룹 V   | I~IV의 기유에 포함되지 않은 에스테르 및 다른 기유 |         |               |

[0129] 그룹 I~V의 오일은 식물성, 동물성 또는 미네랄 기원의 오일일 수 있다. 미네랄로서 참조된 기유는 용매 추출(solvent extraction), 탈아스팔트화(deasphalting), 용매 탈왁스화(solvent dewaxing), 수소화처리(hydrotreating), 수소첨가분해(hydrocracking) 및 수소이성화(hydroisomerization), 수소화피니싱(hydrofinishing)과 같은 정제 방법에 따른 원유의 대기압 및 진공 증류에 의해 얻어진 모든 타입의 기유이다.

[0130] 본 발명에 따른 조성물의 기유는 타르복실산 및 알코올의 특정 에스테르 또는 폴리알파올레핀 같은 합성 오일일 수 있다. 본 발명에 따른 조성물에 존재할 수 있는 중 폴리알파올레핀(heavy polyalphaolefins)과 구별되는, 기유로서 이용된 폴리알파올레핀은 예를 들어 4~32개의 탄소 원자를 가지는 모노머(예를 들어, 옥텐(octene), 데센(decene))로부터 선택될 수 있고, (국제 표준 ASTM D445에 따라 측정된) 100℃에서 1.5~15cSt의 점도를 가진다.

[0131] 합성 오일 및 미네랄 오일의 혼합물이 이용될 수 있다.

[0132] 바람직하게, 본 발명에 따른 조성물은 국제 표준 ASTM D445에 따라 측정된, 100℃에서, 4~25cSt, 바람직하게 5~22cSt, 더 바람직하게 5~13cSt의 동점도(kinematic viscosity)(KV100)를 얻기 위하여 형성된다.

[0133] 바람직하게, 본 발명에 따른 조성물은 140이상, 바람직하게 150이상, 더 바람직하게 160이상의 점도 지수 VI를 가지기 위하여 형성된다.

[0134] 본 발명의 목적은 오일, 바람직하게 본 발명에 따른 윤활유 조성물을 포함하는 엔진 오일에 있다.

[0135] 또한, 윤활유 조성물에 존재하는 모든 특성 및 성능을 본 발명에 따른 오일에 적용된다.

[0136] 실시예에 따라, 본 발명에 따른 오일은 국제 표준 ASTM 445에 따라 측정된 100℃(KV100)에서 5.6~12.5cSt의 동

점도에 의해 특징화된, SAEJ300 분류법에 따라 OW-20 및 5W-30 등급일 수 있다.

- [0137] 다른 실시예에 따라, 본 발명에 따른 오일은 국제 표준 ASTM D2230에 따라 측정된, 130이상, 바람직하게 150이상, 더 바람직하게 160이상의 점도 지수에 의해 특징화될 수 있다.
- [0138] 엔진 오일을 형성하기 위하여, 0.3% 미만의 황 함량을 가지는 기유, 예를 들어 그룹 III의 미네랄 오일 및 바람직하게 그룹 IV의 황을 함유하지 않는 합성 기유 또는 이들의 혼합물이 바람직하게 이용될 수 있다.
- [0139] 다른 첨가제
- [0140] 실시예에 따라, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 적어도 하나의 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제는 내마모 첨가제(anti-wear additives), 극압 첨가제(extreme-pressure additives), 산화방지제(antioxidants), 과염기성 세제(overbased detergents) 또는 비과염기성 세제(non-overbased detergents), 점도 지수를 향상시키는 폴리머, 유동점 개선제(pour point improvers), 분산제(dispersants), 소포제(anti-foaming agents), 증점제(thickeners) 및 이들의 혼합물에 의해 형성된 그룹으로부터 형성될 수 있다.
- [0141] 첨가제(들)은 단독 도입될 수 있고 및/또는 첨가제 패키지에 포함될 수 있다. 선택된 첨가제(들)의 첨가는 윤활유 조성물의 용도에 의존한다. 이러한 첨가제 및 윤활유 조성물의 목적에 의존하는 이들의 용도는 기술의 숙련자에게 잘 알려져있다.
- [0142] 본 발명의 실시예에 따라, 첨가제(들)은 엔진 오일로서 이용하는데 적합하다.
- [0143] 실시예에 있어서, 윤활유 조성물은 적어도 하나의 내마모 첨가제, 적어도 하나의 극압 첨가제 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 내마모 첨가제 및 극압 첨가제는 표면에 흡착되는 보호 필름을 형성하여 마찰 표면을 보호한다. 내마모 첨가제의 종류는 특히 엔진 오일용 윤활유 조성물에 이용된 종류, 즉, 금속 알킬티오포스페이트, 특히 아연 알킬티오포스페이트 및 더 바람직하게 아연 디아킬티오포스페이트 또는 ZnDTP와 같은, 인 함유 첨가제 및 황 함유 첨가제일 수 있다. 바람직한 화합물은 화학식  $Zn((SP(S)(OR_9)(OR_{10}))_2)$ 이며,  $R_9$  및  $R_{10}$ 은 동일하거나 다르며, 독립적으로 바람직하게 1~18개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타낸다. 또한, 아민 포스페이트(amine phosphates)는 본 발명에 따른 윤활유 조성물에 이용될 수 있는 내마모 첨가제이다. 그러나, 첨가제에 의해 제공된 인은 이러한 첨가제가 애쉬(ashes)를 발생시킴에 따라 자동차용 촉매 시스템에 악영향을 미친다. 이러한 악영향은 예를 들어 폴리실라이드, 특히 황 함유 올레핀과 같이 인을 제공하지 않는 첨가제로 아민 포스페이트를 부분적으로 치환하여 최소화된다.
- [0144] 실시예에 있어서, 특히 엔진 적용을 위하여, 내마모 첨가제 및 극압 첨가제는 오일의 전체 질량에 대하여 0.01~6질량%, 바람직하게 0.05~4질량%, 바람직하게 0.1~2질량%의 오일로 존재할 수 있다.
- [0145] 본 발명의 실시예에 있어서, 윤활유 조성물은 적어도 하나의 추가 마찰 개질제를 포함할 수 있다. 추가 마찰 개질제 첨가제는 금속 성분 또는 애쉬-프리 화합물(ash-free compound)을 제공하는 화합물일 수 있다. 금속 원소를 제공하는 화합물 중에서, (Mo-DTC 화합물 또는 Mo-DTP 화합물과 다른) Mo, Sb, Sn, Fe, Cu 및 Zn과 같은 전이 금속 복합체가 언급될 수 있으며, 이들의 리간드는 산소, 질소, 황 또는 인 원자를 포함하는 탄화수소 함유 화합물일 수 있다. 애쉬-프리 마찰 개질제는 유기 기원이며, 지방산의 모노에스테르(monoesters) 및 폴리올(polyols), 알콕실화 아민(alkoxylated amines), 알콕실화 지방 아민(alkoxylated fatty amines), 지방 에폭사이드(fatty epoxides), 붕산화 지방 에폭사이드(borated fatty epoxides); 지방 아민(fatty amines) 또는 지방산의 글리세롤 에스테르(glycerol esters)로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 목적 내에서, "지방"은 10~24개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 함유기를 말한다.
- [0146] 실시예에 따라, 추가 마찰 개질제 첨가제는 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여, 0.01~2질량%, 바람직하게 0.1~1.5질량%의 윤활유 조성물의 레벨로 존재할 수 있다.
- [0147] 엔진 적용을 위한 실시예에 있어서, 추가 마찰 개질제 첨가제는 엔진 오일의 전체 질량에 대하여, 0.01~5질량%, 바람직하게 0.1~2질량%의 엔진 오일의 레벨로 존재할 수 있다.
- [0148] 실시예에 있어서, 윤활유 조성물은 적어도 하나의 산화 방지제 첨가제를 포함할 수 있다. 산화 방지제 첨가제는 가동중에 오일의 저하를 느리게 하며, 오일의 저하는 특히 슬러지 같은 침전물을 형성하거나 오일의 점도를 증가시킨다. 특히, 산화 방지제 첨가제는 라디칼 저해제(radical inhibitors) 또는 하이드로퍼옥사이드 파괴제(hydroperoxide destroyers)로서 작용한다. 보통 이용되는 산화 방지제 중에서, 페놀 타입 또는 아민 타입의 산화 방지제가 언급될 수 있다. 이러한 첨가제 중 몇몇, 예를 들어 인 함유 첨가제 및 황 함유 첨가제는 애쉬를



발생시킬 수 있다. 페놀성 산화 방지제는 애쉬-프리일 수 있거나, 천연 또는 염기성 금속염의 형상일 수 있다. 일반적으로, 페놀성 산화 방지제는 예를 들어, 두 개의 하이드록실기가 서로에 대하여 오소 위치(ortho position) 또는 파라 위치(para position)에 있을 때 또는 페놀이 적어도 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기에 의해 치환될 때, 입체 장애 하이드록실기(sterically hindered hydroxyl group)를 함유하는 화합물이다. 아민 화합물은 선택적으로 페놀성 산화방지제와 결합하여 이용될 수 있는 다른 클래스의 산화방지제이다. 일반적인 실시예는 화학식  $R_{11}R_{12}R_{13}N$ 의 방향족 아민이며,  $R_{11}$ 은 지방족기(aliphatic group) 또는 선택적으로 치환된 방향족기를 나타내며,  $R_{12}$ 는 선택적으로 치환된 방향족기이고,  $R_{13}$ 은 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 화학식  $R_{14}S(O)_xR_{15}$ 의 그룹을 나타내며,  $R_{14}S(O)_xR_{15}$ 에서,  $R_{14}$ 는 알킬렌기 또는 알케닐렌기이며,  $R_{15}$ 는 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 나타내고,  $x$ 는 0, 1 또는 2의 정수를 나타낸다. 황화 알킬 페놀(Sulphurized alkyl phenols) 또는 이들의 알칼리(alkali) 또는 알칼리 토금속염(alkaline-earth metal salts) 또한 산화 방지제로 이용될 수 있다. 산화 방지제의 다른 클래스에는 오일에 용해되는 구리 함유 화합물, 예를 들어, 구리 티오포스페이트(copper thiophosphates) 또는 구리 디티오포스페이트(copper dithiophosphates), 구리염 및 카르복실산의 염, 디티오카바메이트, 술포네이트, 페네이트, 구리 아세틸아세토네이트가 있다. 숙신산 또는 무수물의 구리 I 및 II 염이 이용될 수 있다.

- [0149] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 기술의 숙련자에게 알려진 산화 방지 첨가제의 모든 타입을 포함할 수 있다.
- [0150] 바람직하게, 애쉬-프리 산화 방지제가 이용된다.
- [0151] 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 0.5~2중량%의 적어도 하나의 산화 방지제를 포함할 수 있다.
- [0152] 실시예에 따라, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 세제 첨가제를 포함할 수 있다. 세제 첨가제는 특히 산화 및 연소의 부산물을 용해하여 금속 부품의 표면에 침전물이 형성되는 것을 감소시킨다. 본 발명에 따른 윤활유 조성물에 이용될 수 있는 세제는 기술의 숙련자에게 잘 알려져있다. 윤활유 조성물의 형성에 보통 이용되는 세제는 긴 친유성 탄화수소 함유 사슬(long lipophilic hydrocarbon-containing chain) 및 친수성 헤드(hydrophilic head)를 포함하는 음이온성 화합물일 수 있다. 일반적으로, 결합된 양이온은 알칼리 또는 알칼리 토금속의 금속 양이온이다. 바람직하게, 세제는 페네이트의 염 뿐만 아니라 카르복실산, 술포네이트, 살리실레이트, 나프테네이트의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염으로 부터 선택된다. 알칼리 또는 알칼리 토금속은 바람직하게 칼슘, 마그네슘, 소듐 또는 바륨(barium)이다. 이러한 금속염은 대략 화학양론적 양 또는 그 초과량(화학양론적 양보다 많은 양)의 금속을 포함할 수 있다. 화학양론적 양보다 많은 양일 경우, 세제는 과염기성 세제로 생각된다. 과염기성 특성을 가지는 세제를 제공하는 과잉 금속(excess metal)은 예를 들어 오일에 용해되지 않는, 예를 들어 카보네이트, 하이드록사이드, 옥살레이트, 아세테이트, 글루타메이트, 바람직하게 카모네이트의 금속 염의 형상으로 존재한다.
- [0153] 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여, 2~4중량%의 세제를 포함할 수 있다.
- [0154] 실시예에 따라, 윤활유 조성물은 점도 지수를 향상시키는 적어도 하나의 폴리머를 포함할 수 있다. 점도 지수를 향상시키는 폴리머는 특히 다등급 오일(multigrade oils)을 형성하기 위하여, 높은 온도에서 우수하게 낮은 온도 성능 및 최소 점도를 보장할 수 있다.
- [0155] 이러한 화합물 중에서, 수소화 또는 비 수소화된, 폴리머 에스테르, 올레핀 코폴리머(olefin copolymers; OCP), 스티렌, 부타디엔 또는 이소프렌의 호모폴리머 또는 코폴리머 및 폴리메타크릴레이트(polymethacrylates; PMA)가 언급될 수 있다.
- [0156] 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여, 점도 지수를 향상시키는, 1~15질량%의 폴리머를 포함할 수 있다.
- [0157] 엔진 적용을 위한 실시예에서, 본 발명에 따른 엔진 오일은 엔진 오일의 전체 질량에 대하여 0.1~10질량%, 바람직하게 0.5~5질량%, 바람직하게 1~2질량%의 점도 지수를 향상시키는 폴리머를 포함한다.
- [0158] 실시예에 따라, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 적어도 하나의 유동점 강하제(pour point depressant) 첨가제를 포함할 수 있다. 유동점 강하제 첨가제는 특히 파라핀 결정체의 형성을 느리게 하여, 오일의 저온 특성을 향상시킨다. 유동점 강하게 첨가제의 예로서, 알킬 폴리메타크릴레이트(alkyl polymethacrylates), 폴리아크릴레이트(polyacrylates), 폴리아릴아미드(polyarylamides), 폴리알킬페놀(polyalkylphenols), 폴리알킬나프탈렌

(polyalkylnaphthalenes), 알킬화 폴리스티렌(alkylated polystyrenes)이 언급될 수 있다.

- [0159] 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 적어도 하나의 분산제 첨가제를 포함할 수 있다. 특히, 분산제는 부유물의 유지 및 윤활유가 이용될 때 형성되는 산화 부산물로 이루어진 불용성 고체 오염물질의 제거를 보장한다. 분산제 첨가제는 숙신이미드, PIB(폴리이소부텐) 숙신이미드, 만니히 베이스(Mannich bases)로부터 선택될 수 있다.
- [0160] 실시예에 따라, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 5~8질량%의 분산제를 포함할 수 있다.
- [0161] **부품**
- [0162] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 적어도 하나의 기계 부품 또는 하나의 기계 유닛, 특히, 베어링, 기어, 유니버설 조인트(universal joints), 트랜스미션, 피스톤/링/라이너 시스템(pistons/rings/liners system), 캠축(camshafts), 클러치, 수동 또는 자동 기어 박스, 로커 아암(rocker arms), 크랭크케이스(crankcases) 등을 윤활시킬 수 있다.
- [0163] 본 발명의 목적은 기계 부품의 마찰에 의한 에너지 손실을 감소시키는 방법에 있으며, 상기 방법은 본 발명에 따른 윤활유 조성물과 기계 부품을 접촉시키는 적어도 하나의 단계를 포함한다.
- [0164] 또한, 윤활유 조성물에 존재하는 모든 특성 및 성능은 본 발명에 따른 기계 부품의 마찰에 의한 에너지 손실을 감소시키는 방법에 적용된다.
- [0165] 또한, 본 발명의 목적은 차량의 연료 소모를 감소시키는 방법에 있으며, 상기 방법은 차량의 엔진의 적어도 하나의 기계적 부품을 본 발명에 따른 윤활유 조성물에 접촉시키는 적어도 하나의 단계를 포함한다.
- [0166] 또한, 윤활유 조성물에 존재하는 모든 특성 및 성능은 본 발명에 따른 차량의 연료 소모를 감소시키는 방법에 적용된다.
- [0167] 또한, 본 발명의 목적은 차량의 연료 소모를 감소시키는 본 발명에 따른 윤활유 조성물에 용도에 있다.
- [0168] 또한, 윤활유 조성물에 존재하는 모든 특성 및 성능은 본 발명에 따른 차량의 연료 소모를 감소시키는 용도에 적용된다.
- [0169] 차량은 2-행정 또는 4-행정 내연 기관을 포함할 수 있다.
- [0170] 엔진은 표준 가솔린 또는 디젤로 공급되는 가솔린 엔진 또는 디젤 엔진일 수 있다. "표준 가솔린" 또는 "표준 디젤"은 본 발명의 의미 내에서, (예를 들어 석유와 같은) 미네랄 기원의 오일을 정제한 후 얻어진 연료로 공급되는 엔진을 의미한다. 또한, 엔진은 알토올 기반의 연료 또는 바이오디젤 연료와 같은 재생가능한 물질로부터 기원한 오일 기반의 연료로 공급되는 개질된 가솔린 엔진 또는 디젤 엔진일 수 있다.
- [0171] 차량은 자동차, 오토바이, 트럭, 건설 장비, 배와 같은 경량 차량일 수 있다.
- [0172] 또한, 본 발명의 목적은 금속 부품, 바람직하게 베어링, 기어 또는 유니버설 조인트의 마찰에 의한 에너지 손실을 감소시키는 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0173] 또한, 윤활유 조성물에 존재하는 모든 특성 및 성능은 본 발명에 따른 금속 부품의 마찰에 의한 에너지 손실을 감소시키는 용도에 적용된다.
- [0174] 본 발명의 다른 목적 및 이들의 수행은 다음의 예를 참고하여 더 잘 이해될 것이다. 이러한 예는 제한하지 않고, 예시로서 주어진다.
- [0175] **예시**
- [0176] 윤활유 조성물 A 및 B(비교) 및 윤활유 조성물 C, D 및 E(본 발명에 따른)이 다음의 성분으로부터 제조된다:
- [0177] - 100℃에서 4.18cSt의 동점도(국제 표준 ASTM D445에 따라 측정된)를 가지는 그룹 III의 기유,
- [0178] - Shellvis®에서 Shell까지 수소 함유 스티렌/이소프렌 스타 폴리머(styrene/isoprene star polymer; SV)인, 점도 지수를 향상시키는 폴리머,
- [0179] - Viscoplex 3-200(Evonik RohMax) 명으로 판매된 폴리메타크릴레이트(PMA)인, 점도 지수를 향상시키는 폴리머,

- [0180] - 카르복실레이트/술포네이트 세제, PIB 숙신이미드 타입의 분산제, ZnDTP 타입의 내마모 첨가제 및 디페닐아민 타입의 산화방지제(Irganox L57(Chemtura) 명 하에 판매된)의 혼합물을 포함하는 첨가제 패키지,
- [0181] - Sakura-lube 525(Adeka) 하에 판매된 10질량%의 Mo를 포함하는 몰리브덴 디티오카바메이트 화합물, 및
- [0182] - Sakura-lube 300(Adeka) 하에 판매된 9중량%의 Mo를 포함하는 몰리브덴 디티오포스페이트 화합물.
- [0183] 검사된 윤활유 조성물의 다른 성분의 질량%는 하기의 표 2에 주어진다.

표 2

|                          | A (비교) | B (비교) | C (본 발명) | D (본 발명) | E (본 발명) |
|--------------------------|--------|--------|----------|----------|----------|
| 기유                       | 82.57  | 81.87  | 81.76    | 81.79    | 81.17    |
| 첨가제 패키지                  | 9.33   | 9.33   | 9.33     | 9.33     | 9.33     |
| PMA                      | 5.5    | 5.5    | 5.5      | 5.5      | 5.5      |
| SV                       | 1.8    | 1.8    | 1.8      | 1.8      | 1.8      |
| MoDTC                    | 0.8    | 1.5    | 0.5      | 0.7      | 0.7      |
| MoDTP                    | -      | -      | 1.11     | 0.88     | 1.5      |
| 총                        | 100    | 100    | 100      | 100      | 100      |
| 조성물에서 측정된 Mo의 전체 양 (ppm) | 850    | 1500   | 1500     | 1500     | 2000     |

- [0185] 안정성 검사
- [0186] 검사되는 100g의 윤활유 조성물이 담겨진 밀봉된 유리 플라스크는 0℃온도에서 냉장고에 보관된다. 1주일 후, 윤활유 조성물의 시각적 모습이 관찰된다.
- [0187] 조성물이 깨끗하고 플라스크 하부에 침전물이 형성되지 않은 경우, 조성물은 안정적인 것으로 생각된다. 조성물이 뿌옇고 및/또는 플라스크 하부에 침전물이 형성된 경우 윤활유 조성물은 불안정한 것으로 생각된다.
- [0188] 결과는 하기의 표 3에 나타낸다.

표 3

|  | 조성물 | 안정성 |
|--|-----|-----|
| 850 ppm Mo (MoDTC)                         | A   | Yes |
| 1500 ppm Mo (MoDTC)                        | B   | No  |
| 1500 ppm Mo (500 ppm MoDTC/1000 ppm MoDTP) | C   | Yes |
| 1500 ppm Mo (700 ppm MoDTC/800 ppm MoDTP)  | D   | Yes |
| 2000 ppm Mo (700 ppm MoDTC/1300 ppm MoDTP) | E   | Yes |

- [0190] 상기 결과는 우수한 안정성을 가지는 본 발명에 따른 윤활유 조성물을 나타낸다.
- [0191] 연료 경제성 검사
- [0192] 본 검사는 구동 엔진 검사 벤치(driven engine test bench)를 이용한다.
- [0193] 3L V6 페트룰 엔진 검사 벤치는 다음으로 구동된다:
- [0194] - 다음의 타겟 허가 사이클(target homologation cycles)을 나타내는, 50~80℃의 엔진 오일 또는 물 온도의 범위: NEDC(오염물 배출에 대한 유럽 측정 사이클에 대응하는) 및 JC08(오염물 배출에 대한 참고의 일본 측정 사이클에 대응하는),
- [0195] - 타겟 허가 사이클을 나타내는 500~3000rpm의 엔진 속도 범위.



- [0196] 본 검사는 검사 수단으로 가능한 성향을 관찰하고 참조 오일에 대하여 절약 레벨을 측정하기 위하여 참조 오일과의 비교를 포함한다.
- [0197] 참조 오일은 엔진의 이용을 위해 제조사에 의해 추천된 상용 0W20 ILSAC GF4 오일이다.
- [0198] 마찰 절약은 정의된 범위의 작동 조건을 통해 참조 오일에 대한 마찰 절약의 50~80℃에서의 평균으로서 표 4에 표시된다.
- [0199] 두 개의 조성물 사이의 0.4%의 차이가 이러한 조성물의 연료 경제 특성을 상당히 구별시키는 것으로 추정되었다.

표 4

[0200]

| 조성물 | Mo<br>(ppm)                 | 아이들링(I<br>dling)<br>550/800<br>rpm | 저속<br>800/1600<br>rpm | 고속<br>1600/2400 rpm | 안정성 |
|-----|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------|-----|
| A   | 850ppm Mo (MoDTC)           | 0.0%<br>(Ref)                      | 0.0%<br>(Ref)         | 0.0%<br>(Ref)       | Yes |
| B   | 1500ppm Mo (MoDTC)          | 1.9%                               | 1.1%                  | 0.7%                | No  |
| C   | 1500ppm Mo<br>(MoDTC/MoDTP) | 3.9%                               | 1.9%                  | 0.9%                | Yes |

[0201] 상기 결과는 우수한 연료 경제 특성 뿐만 아니라 우수한 안정성 특성을 가지는 본 발명에 따른 윤활유 조성물을 나타낸다.

[0202] 이러한 연료 절약은 엔진이 아이들링 속도, 즉 80℃에서 550~800의 분당 회전수(revolutions per minute; rpm)로 전환될 때 뿐만 아니라 엔진이 고속, 즉 80℃에서 1600~2400의 분당 회전수로 전환될 때 얻어진다.