



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년11월23일
<i>C10M 159/00</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0648792
	(24) 등록일자	2006년11월15일

(21) 출원번호	10-2000-0019490	(65) 공개번호	10-2000-0071686
(22) 출원일자	2000년04월14일	(43) 공개일자	2000년11월25일
심사청구일자	2005년02월24일		

(30) 우선권주장 9908771.0 1999년04월17일 영국(GB)

(73) 특허권자 인피늄 인터내셔널 리미티드
영국 옥세스 13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 밀튼 힐 피오 박스 1

(72) 발명자 던아드리안
영국에스엔77알엔옥스포드셔파링돈어펄톤크레이븐커먼22

(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 고영수

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 유허유 조성물

(57) 요약

본 발명은 다량의 유허유, 및 소량의 하기 첨가제 (a), (b), 및 (c1) 및/또는 (c2)성분들을 포함하는 선박용 디젤 엔진용 유허유 조성물에 관한 것이다:

(a) 유허성(oil-soluble) 무회 분산제;

(b) 2종 이상의 상이한 계면활성제와 같은 1종 이상의 계면활성제로부터 유도된 계면활성제 시스템을 포함하고, 상기 계면활성제중 1종이 살리실레이트인 유허성 과염기화 금속 세제; 및

(c1) 황-함유 또는 페놀계 또는 이들 둘다의 제 1 유허성 산화방지제, 및/또는

(c2) 유허성 방향족 아민 산화방지제.

특허청구의 범위

청구항 1.

조성물의 총 질량을 기준으로 50 질량% 초과인 윤활유, 및 이것과 혼합하거나 여기에 첨가함으로써 포함되거나 제공되는, 조성물의 총 질량을 기준으로 50 질량% 미만의 하기 첨가제 (a), (b), 및 (c1) 또는 (c2) 또는 (c1)과 (c2) 둘다를 포함하며, 총 염기수(total base number, TBN)가 10 이상이고, 점도 지수가 90 이상인 선박용 디젤 엔진용 윤활유 조성물:

(a) 유용성(oil-soluble) 무회 분산제;

(b) 1종 이상의 계면활성제로부터 유도되고 그 중 1종이 살리실레이트인 계면활성제 시스템을 포함하는 유용성 과염기화 금속 세제; 및

(c1) 황-함유 또는 페놀계 유용성 산화방지제 또는 이들 둘다, 또는 (c2) 유용성 방향족 아민 산화방지제, 또는 (c1) 및 (c2) 모두.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

세제의 TBN이 200 내지 600인 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

세제가 칼슘 화합물인 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

계면활성제의 1종 이상이 페네이트인 조성물.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

세제가 황화 칼슘 알킬 페네이트와 칼슘 알킬 살리실레이트의 과염기화 혼합물을 포함하는 착체인 조성물.

청구항 6.

제 4 항에 있어서,

세제가 칼슘 알킬 페네이트와 칼슘 알킬 살리실레이트의 혼합물을 황화시킨 후 과염기화시킨 혼합물인 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

황-함유 산화방지제가 무회 황화 알킬페놀인 조성물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

방향족 아민 산화방지제가 알킬화 2급 아민인 조성물.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 청구된 바와 같은 윤활유 조성물을 엔진에 공급함을 포함하는, 선박용 디젤 엔진을 윤활시키는 방법.

청구항 10.

제 1 항에 정의된 바와 같은 첨가제 (a), (b), 및 (c1) 또는 (c2) 또는 (c1)과 (c2) 둘다를 사용하여 선박용 디젤 엔진용 윤활유 조성물의 점도 증가에 대한 저항성을 증대시키는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

선박용 디젤 엔진이 트렁크 피스톤 엔진인 방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

TBN이 20 이상인 조성물.

청구항 13.

제 1 항에 있어서,

점도 지수가 100 이상인 조성물.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

점도 지수가 105 이상인 조성물.

청구항 15.

제 1 항에 있어서,

계면활성제 시스템이 2종 이상의 상이한 계면활성제로부터 유도된 것인 조성물.

청구항 16.

제 2 항에 있어서,

세제의 TBN이 250 내지 600인 조성물.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

세제의 TBN이 300 내지 600인 조성물.

청구항 18.

제 9 항에 있어서,

선박용 디젤 엔진이 트렁크 피스톤 엔진인 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 선박용 윤활유 조성물, 특히 사용시 점도 증가에 대한 저항성을 개선시키기 위해 트렁크 피스톤 엔진 및 크로스-헤드 엔진 둘다에 대해 선박용 디젤 윤활제로 사용하기 위한 윤활유 조성물에 관한 것이다.

"선박용"이란 용어는 엔진을 수상 수송수단에 사용되는 것으로 제한하지 않으며; 당 분야에서 이해하고 있듯이, 동력을 발생시키기 위해 사용된 것과 같은 전술한 유형의 육상용 엔진을 포함한다.

크로스-헤드 엔진 및 트렁크 피스톤 엔진용 윤활유는 공지되어 있으며, 이들의 성능을 개선시키기 위한 첨가제로 무회 분산제 및 과염기화 세제를 포함하는 것은 공지되어 있다. 국제 특허 출원 제 PCT/EP97/0269 호는 상기와 같은 용도를 위해 계면활성제로서 살리실레이트를 포함하고 있는 세제를 기술하고 있다.

그러나, 상기 세제를 함유하는 윤활제를 사용하는 경우, 산화성 분해로 인해 시간이 경과함에 따라 점도가 상승하는 문제가 발생하였다. 실제로, 상기 윤활제는 엔진 제조업자가 받아들이기 어렵게 만들 정도로 점도를 상승시킬 수 있으며, 그에 따라 의도한 목적에 부적합할 수 있다. 본 발명은 윤활제에 한정된 산화방지제를 사용함으로써 이러한 문제를 해결하였다. 놀랍게도, 본 발명에서는 윤활제에 한정된 산화방지제를 사용함으로써, 정상 점도 증가가 일어날 것으로 보통 예상되는 윤활제의 의도한 사용 기간 동안 윤활제 점도를 허용적인 수준으로 안정하게 일정기간 보장할 수 있음을 발견하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 윤활제를 사용하는 동안 일반적으로 발생하는 점도 증가에 대해 저항성이 개선된 선박용 디젤 엔진용 윤활유 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성

따라서, 본 발명의 제 1 태양은 다량의 윤활유, 및 이것과 혼합되거나 여기에 첨가함으로써 포함되거나 제공되는 소량의 하기 첨가제 (a), (b), 및 (c1) 또는 (c2), 또는 (c1) 및 (c2) 둘다를 포함하며, 총 염기수(total base number, TBN)가 10 이상, 예를 들어 20 이상이고, 점도 지수가 90 이상, 바람직하게는 100 이상, 더욱 바람직하게는 105 이상인 선박용 디젤 엔진용 윤활유 조성물에 관한 것이다:

(a) 유용성(oil-soluble) 무회 분산제;

(b) 2종 이상의 상이한 계면활성제와 같은 1종 이상의 계면활성제로부터 유도된 계면활성제 시스템을 포함하고, 상기 계면활성제중 1종이 살리실레이트인 유용성 과염기화 금속 세제; 및

(c1) 황-함유 또는 페놀계 또는 이들 둘다의 제 1 유용성 산화방지제 또는

(c2) 유용성 방향족 아민 산화방지제, 또는 (c1) 및 (c2) 모두.

본 발명의 제 2 태양은 본 발명의 제 1 태양에 정의된 바와 같은 첨가제 (a), (b), 및 (c1) 또는 (c2), 또는 (c1) 및 (c2) 둘다를 포함하는 선박용 디젤 엔진용 윤활유 조성물의 점도 증가에 대한 저항성을 증가시키기 위해, 상기 첨가제들을 사용하는 것에 관한 것이다.

본 발명의 제 3 태양은 본 발명의 제 1 태양에 따른 윤활유 조성물을 엔진에 공급하는 것을 포함하는, 트렁크 피스톤 엔진과 같은 선박용 디젤 엔진을 윤활시키는 방법에 관한 것이다.

본원에서 사용한 바와 같은 "다량"이란 용어는 조성물의 50 질량%를 초과하는 양을 의미한다.

본원에서 사용한 바와 같은 "소량"이란 용어는 조성물에 존재하는 첨가제 또는 첨가제들의 활성 성분으로 판단하여, 이들 첨가제 각각에 대해 그리고 이들 첨가제 모두의 총 질량%에 대해 조성물의 50 질량% 미만임을 의미한다.

본원에서 사용한 바와 같은 "포함한다" 또는 "포함하는"이란 용어, 또는 이들의 동족어는 언급한 특징, 단계, 정수 또는 성분의 존재를 구체적으로 기술하기 위해 사용하지만, 하나 이상의 다른 특징, 단계, 정수, 성분 또는 그룹의 존재나 이들을 첨가할 수 있다는 사실을 배제하는 것은 아니다.

"TBN"(총 염기수)는 ASTM D2896에 따라 측정하며, 점도 지수는 ASTM D2270에 정의된 바와 같다.

본 발명의 특징을 이제 보다 상세히 논의하고자 한다.

선박용 디젤 엔진

본 발명의 윤활유 조성물은 엔진 속도 100 내지 1,500 rpm, 예를 들면 300 내지 1,000 rpm 및 실린더당 브레이크 마력 (brake horse-power, BHP) 50 내지 3,000, 바람직하게는 100 내지 2,000을 갖는 4-스트로크(stroke) 트렁크 피스톤 엔진에 사용하기에 적합할 수 있다. 엔진은 또한 속도 40 내지 200 rpm, 바람직하게는 60 내지 120 rpm 및 실린더당 BHP 500 내지 10,000을 갖는 2-스트로크 크로스-헤드 엔진일 수 있다. 트렁크 피스톤 엔진이 바람직하다.

윤활 조성물

윤활 조성물의 TBN은 20 이상, 예를 들면 30 내지 70과 같이 20 내지 100의 범위내에 있는 것이 바람직하다. 윤활 조성물의 점도 지수는 90 이상, 예를 들면 95 이상, 특히 110 이상인 것이 바람직하다.

윤활 조성물의 100℃에서의 동적 점도(ASTM D445에 따라 측정)는, 예를 들면 $10 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ 이상, 바람직하게는 $12 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ 이상, 더욱 바람직하게는 13 내지 $30 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, 예를 들면 13 내지 $25 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ 범위내에 있다.

윤활유

윤활유는 크로스-헤드 엔진 또는 트렁크 피스톤 엔진을 윤활시키는데 적합한 임의의 오일일 수 있다. 윤활유는 적합하게는 동물유, 식물유 또는 광유일 수 있다. 윤활유는 나프텐계, 파라핀계 또는 이들의 혼합유와 같은 석유계 윤활유가 적합하다. 다르게는 합성 윤활유를 윤활유로 사용할 수 있다. 합성 윤활유로는 디-옥틸 아디페이트, 디-옥틸 세바케이트 및 트리-데실 아디페이트와 같은 디에스테르, 또는 중합체성 탄화수소 윤활유, 예를 들면 액체 폴리이소부텐 및 폴리-알파 올레핀을 포함하는 합성 에스테르 윤활유가 적합하다. 광유를 사용하는 것이 통상적이다. 윤활유는 일반적으로 조성물의 60 질량%를 초과하여, 전형적으로는 70 질량%를 초과하여 포함될 수 있으며, 전형적으로 윤활유의 100℃에서의 동적 점도는 2 내지 $40 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, 예를 들면 3 내지 $15 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ 이고, 점도 지수는 80 내지 100 , 예를 들면 90 내지 95 이다.

또다른 유형의 윤활유로는 가수소분해유(hydrocracked oil)를 들 수 있는데, 이것은 정제 공정에서 추가로 고온 및 중간 압력에서 수소의 존재하에 중간 및 중질 증류분으로 분해된 윤활유이다. 전형적으로 가수소분해유의 100℃에서의 동적 점도는 각각 2 내지 $40 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, 예를 들면 3 내지 $15 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ 이고, 점도 지수는 100 내지 110 , 예를 들면 105 내지 108 이다.

본원에서 사용한 바와 같은 "브라이트스톡(brightstock)"이란 용어는 일반적으로 100℃에서의 동적 점도가 28 내지 $36 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ 인 진공 잔류물로부터 얻은 용매 추출된, 아스팔트 제거 제품인 기저유를 말하며, 이들은 조성물의 질량을 기준으로 전형적으로 30 질량% 미만, 바람직하게는 20 질량% 미만, 더욱 바람직하게는 15 질량% 미만, 가장 바람직하게는 10 질량% 미만, 예를 들면 5 질량% 미만의 비율로 사용된다.

(a) 무회 분산제

분산제란 주기능이 고체 및 액체 오염물질을 현탁액 상태로 보유함으로써 오염물질을 비활성화 상태로 만들어 슬러지(sludge) 침착물을 감소시키는 동시에 엔진의 침착물을 감소시키는 윤활 조성물용 첨가제를 말한다. 따라서, 예를 들면, 분산제는 윤활제를 사용하는 중에 산화에 의해 발생된 유물용성 물질을 현탁액 상태로 유지시켜, 슬러지가 응집하여 엔진의 금속 부품상에 침전 또는 침착하는 것을 방지한다.

"무회"란 금속을 함유하여 회분을 형성하는 분산제와는 달리, 연소시 회분을 실질적으로 형성하지 않는 비금속성 유기 분산제를 의미한다. 무회 분산제는, 예를 들어 O, P 또는 N 원자가 혼입되어 극성이 유도되는 극성 헤드를 갖는 장쇄 탄화수소를 포함한다. 탄화수소는 유용성을 제공하는, 예를 들면 탄소수 40 내지 500 의 친유성 그룹이다. 따라서, 무회 분산제는 분산될 입자와 회합할 수 있는 작용 그룹을 갖는 유용성 중합체성 탄화수소 주쇄를 포함할 수 있다. 전형적으로, 분산제는 종종 가교 그룹에 의해 중합체 주쇄에 결합된 아민, 알콜, 아마이드 또는 에스테르 극성 잔기를 포함한다. 무회 분산제는, 예를 들면 장쇄 탄화수소-치환된 모노카복실산 및 디카복실산 또는 이들의 무수물의 유용성 염, 에스테르, 아마노-에스테르, 아마이드, 이미드 및 옥사졸린; 장쇄 탄화수소의 티오카복실레이트 유도체; 폴리아민이 탄화수소 주쇄에 직접 결합된 장쇄 지방족 탄화수소; 및 미국 특허 제 3,442,808 호에 기술된 바와 같은, 장쇄 치환된 페놀을 포름알데하이드 및 폴리알킬렌 폴리아민과 축합시켜 생성된 만니히(Mannich) 축합 생성물로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

유용성 중합체성 탄화수소 주쇄는 전형적으로 올레핀 중합체 또는 폴리엔이며, 특히 다수 몰량의(즉, 50 몰%보다 큰) C_2 내지 C_{18} 올레핀(예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 펜텐, 옥텐-1, 스티렌), 전형적으로는 C_2 내지 C_5 올레핀을 포함하는 중합체이다. 유용성 중합체성 탄화수소 주쇄는 단독중합체(예를 들면, 폴리프로필렌 또는 폴리이소부틸렌) 또는 둘 이상의 상기 올레핀의 공중합체(예를 들면, 에틸렌과, 프로필렌 또는 부틸렌과 같은 알파-올레핀의 공중합체, 또는 2개의 상이한 알파-올레핀의 공중합체)일 수 있다. 기타 공중합체로는 공중합체 단량체의 소수 몰량, 예를 들면 1 내지 10 몰%가 α, ω -디엔, 예를 들면 C_3 내지 C_{22} 비공액 디올레핀(예를 들면, 이소부틸렌과 부타디엔의 공중합체, 또는 에틸렌, 프로필렌 및 1,4-헥사디엔 또는 5-에틸리덴-2-노르보넨의 공중합체)인 공중합체를 들 수 있다. 폴리에폭사이드와 같은 이중중합체 뿐 아니라 유럽 특허출원 제 490454 호에 기술된 바와 같은, 수평균 분자량(Mn)이 전형적으로 700 내지 5000인 어택틱 프로필렌 올리고머(oligomer)를 또한 사용할 수 있다.

바람직한 유형의 올레핀 중합체로는 C_4 정제 스트림을 중합시켜 제조할 수 있는 것과 같은 폴리부텐, 구체적으로는 폴리이소부텐(PIB) 또는 폴리-n-부텐을 들 수 있다. 기타 바람직한 유형의 올레핀 중합체로는 각각 고도의(예를 들면, 30%보다 큰) 말단 비닐리덴 불포화도(예를 들면, 국제 특허 공개 공보 제 WO 94/13709 호에 기재되어 있음)를 갖는 알파-올레핀 단독중합체, 알파-올레핀 공중합체, 및 에틸렌 알파-올레핀(EAO)을 들 수 있으며, 분산제를 제공하기 위해 이들을 작용화 및 아미노화시킬 수 있다.

분산제로는, 예를 들어 고 분자량 하이드로카빌-치환된 숙신산의 유도체와 같은 장쇄 탄화수소-치환된 카복실산의 유도체를 들 수 있다. 주목할만한 분산제 군으로는, 예를 들면 상기 산(또는 유도체)과, 질소 함유 화합물, 유리하게는 폴리에틸렌 폴리아민과 같은 폴리아민을 반응시켜 제조한 탄화수소-치환된 숙신이미드가 있다. 폴리아민을 알케닐 숙신산 무수물과 반응시켜 생성된 반응 생성물이 특히 바람직하며, 이들은, 예를 들면 미국 특허 제 3,202,678 호, 제 3,154,560 호, 제 3,172,892 호, 제 3,024,195 호, 제 3,024,237 호, 제 3,219,666 호 및 제 3,216,936 호 및 벨기에 특허 제 66,875 호에 개시되어 있으며, 물성을 개선시키기 위해 후처리, 예를 들면 붕소화(예를 들면, 미국 특허 제 3,087,936 호 및 제 3,254,025 호에 개시되어 있음), 불소화 및 옥실화시킬 수 있다. 예를 들면, 아실 질소-함유 분산제를 산화 붕소, 할로겐화 붕소, 붕산 및 붕산 에스테르로 구성된 군에서 선택된 붕소 화합물로 처리하여 붕소화시킬 수 있다.

(b) 과염기화 금속 세제

세제는 엔진에서 피스톤 침착물, 예를 들면 고온 와니스 및 라커 침착물이 형성되는 것을 감소시키는 첨가제로서, 산 중화 특성을 가지는 것이 통상적이며, 미분된 고형물을 현탁액 상태로 유지시킬 수 있다. 대부분의 세제는 때때로 계면활성제로도 부르는 산성 유기 화합물의 금속염인 금속 "비누"를 기초로 한다.

세제는 긴 소수성 미부를 갖는 극성 헤드를 포함하는 것이 일반적이며, 극성 헤드는 산성 유기 화합물의 금속염을 포함한다. 산화물 또는 수산화물과 같은 과량의 금속 화합물을 이산화 탄소와 같은 산성 기체와 반응시켜 금속 염기(예를 들면, 탄산염) 마이셀(micell)의 외층으로서 중화된 세제를 포함하는 과염기화 세제를 수득함으로써 다량의 금속 염기를 포함한다. 본 발명의 과염기화 세제의 TBN은 200 내지 600, 바람직하게는 250 내지 600, 특히 300 내지 600일 수 있다.

살리실레이트에 더하여 사용할 수 있는 계면활성제로는 설포네이트, 페네이트, 황화 페네이트, 티오포스포네이트 및 나프테네이트, 및 기타 유용성 카복실레이트를 들 수 있다. 황화 페네이트가 바람직하다. 금속으로는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 예를 들면 나트륨, 칼륨, 리튬, 칼슘 및 마그네슘을 들 수 있으며, 칼슘이 바람직하다.

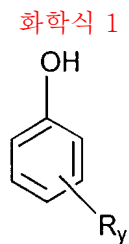
과염기화 금속 화합물의 계면활성제 시스템을 위한 계면활성제는, 예를 들면 방향족 고리상의 치환체로서 하이드로카빌 그룹을 1개 이상 함유하는 것이 바람직하다. 본원에서 사용한 바와 같은 "하이드로카빌"이란 용어는 관련 작용 그룹이 주로 수소와 탄소 원자로 구성되며, 탄소 원자에 의해 분자의 나머지 부위에 결합되는 것을 의미하나, 그룹의 실질적인 탄화수소 특성을 손상시키지 않는 비율로 기타 원자 또는 그룹들이 존재하는 것을 배제하지 않는다. 유리하게는, 본 발명에 따라 사용할 수 있는 계면활성제의 하이드로카빌 그룹은 선형이거나 분지화될 수 있는 지방족 그룹, 바람직하게는 알킬 또는 알킬렌 그룹, 특히 알킬 그룹이다. 계면활성제의 총 탄소수는 적어도 원하는 유용성을 제공하기에 충분해야 한다.

본 발명에 따라 사용된 살리실레이트 계면활성제는 황화되지 않거나 황화될 수 있으며, 화학적으로 개질될 수 있고/있거나 페네이트에 대해 하기에서 논의할 추가의 치환체를 함유할 수 있다. 하이드로카빌-치환된 살리실산을 황화시키기 위해 하기에 기술한 것과 유사한 공정을 또한 사용할 수 있으며, 이것은 당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 살리실산은 콜브-슈미트 공정(Kolbe-Schmitt process)에 의해 페녹사이드를 카복실화하여 제조하는 것이 전형적이며, 이 경우 비카복실화 페놀과의 혼합물(보통 회석제중의)로 수득하는 것이 일반적이다.

본 발명에 따라 상기 살리실레이트로부터 유도될 수 있는 유용성 살리실산에서 바람직한 치환체는 페놀에 대한 하기 논의에서 R로 표시한 치환체이다. 알킬-치환된 살리실산에서, 알킬 그룹은 5 내지 100, 바람직하게는 9 내지 30, 특히 14 내지 20의 탄소 원자를 함유하는 것이 유리하다.

본 발명에 사용하기 위한 페네이트 계면활성제는 황화되지 않거나, 바람직하게는 황화될 수 있다. 추가로, 페네이트는 1개 이상의 하이드록실 그룹(예를 들면, 알킬 카테콜) 또는 축합된 방향족 고리(예를 들면, 알킬 나프톨)를 함유하는 것 및 예를 들어 알킬렌-가교형 및 만니히 염기-축합형 및 살리게닌형의 화학 반응에 의해 개질된 것(염기성 조건하에서 페놀과 알데하이드의 반응에 의해 생성된 것)을 포함한다.

페네이트 계면활성제의 기초가 되는 페놀은 하기 화학식 1에서 유도된 것이 바람직할 수 있다:

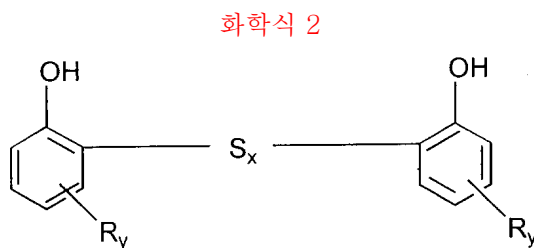


상기 식에서,

R은 하이드로카빌 그룹을 나타내고, y는 1 내지 4를 나타낸다.

y가 1보다 클 때, 하이드로카빌 그룹은 같거나 상이할 수 있다.

페놀은 종종 황화된 형태로 사용된다. 황화 하이드로카빌 페놀은 전형적으로 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다:



상기 식에서,

x는 일반적으로 1 내지 4이다. 일부 경우에, 2개 이상의 페놀 분자가 S_x 가교에 의해 연결될 수 있다.

상기 화학식들에서, R로 나타낸 하이드로카빌 그룹은 유리하게는 탄소수 5 내지 100, 바람직하게는 5 내지 40, 특히 9 내지 12이고, 오일에서의 적절한 가용성을 보장하기 위해 모든 R 그룹의 평균 탄소수가 약 9 이상인 알킬 그룹이 유리하다. 바람직한 알킬 그룹으로는 노닐(트리프로필렌) 그룹을 들 수 있다.

이하에서는, 하이드로카빌-치환된 페놀을 편리하게 알킬 페놀로 부를 것이다.

황화 페놀 또는 페네이트를 제조할 때 사용하기 위한 황화제로는 알킬 페놀 단량체 그룹 사이에 $-(S)_x-$ 가교 그룹(이때, x는 1 내지 약 4가 일반적이다)을 도입시키는 임의의 화합물 또는 원소일 수 있다. 따라서, 황 원소 또는 그의 할로겐화물, 예를 들면 황 이염화물 또는 더욱 바람직하게는 황 일염화물을 사용하여 반응을 수행할 수 있다. 황 원소를 사용하는 경우, 50 내지 250°C, 바람직하게는 100°C 이상의 온도에서 알킬 페놀 화합물을 가열함으로써 황화 반응을 수행할 수 있다. 황 원소를 사용하여 전술한 바와 같이 가교 그룹 $-(S)_x-$ 의 혼합물을 수득하는 것이 전형적이다. 황 할로겐화물을 사용하는 경우, -10 내지 120°C, 바람직하게는 60°C 이상의 온도에서 알킬 페놀을 처리함으로써 황화 반응을 수행할 수 있다. 반응은 적절한 희석제의 존재하에 수행될 수 있다. 희석제로는 실질적으로 불활성인 유기 희석제, 예를 들면 광유 또는 알칸을 포함하는 것이 유리하다. 어떤 경우에도, 반응은 실질적인 반응을 수득하기에 충분한 시간 동안 수행한다. 황화제 1당량 당 알킬 페놀 물질 0.1 내지 5 몰을 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다.

황화제로 황 원소를 사용하는 경우, 염기성 촉매, 예를 들면 수산화 나트륨 또는 유기 아민, 바람직하게는 헤테로환상 아민(예를 들면, 모르폴린)을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

황화 공정의 상세한 사항은 당해 분야의 숙련자들에게 잘 알려져 있다.

제조 방식과는 무관하게, 과염기화 금속 화합물을 제조할 때 유리하게 사용되는 황화 알킬 페놀은 일반적으로 희석제 및 미반응 알킬 페놀을 포함하며, 황화 알킬 페놀의 질량을 기준으로 일반적으로는 2 내지 20, 바람직하게는 4 내지 14, 가장 바람직하게는 6 내지 12 질량%의 황을 함유한다.

전술한 바와 같이, 본원에서 사용한 바와 같은 "페놀"이란 용어는, 예를 들면 알데하이드와 만나히 염기-축합된 페놀의 화학 반응에 의해 개질된 페놀을 포함한다.

페놀을 개질시킬 수 있는 알데하이드는, 예를 들면 포름알데하이드, 프로피온알데하이드 및 부티르알데하이드를 포함한다. 바람직한 알데하이드로 포름알데하이드를 들 수 있다. 사용하는데 적합한 알데하이드-개질된 페놀은, 예를 들면 미국 특허 제 5,259,967 호에 개시되어 있다.

만나히 염기-축합된 페놀은 페놀, 알데하이드 및 아민을 반응시켜 제조한다. 적합한 만나히 염기-축합된 페놀의 예는, 예를 들어 영국 특허 제 2,121,432 호에 개시되어 있다.

일반적으로, 페놀은 전술한 것 이외의 다른 치환체를 함유할 수 있으나, 이러한 치환체들은 페놀의 계면활성을 크게 손상시키지 않아야 한다. 이러한 치환체의 예로는 메톡시 그룹 및 할로젠 원자를 들 수 있다.

세제는, 예를 들면 황화 칼슘 알킬 페네이트와 칼슘 알킬 살리실레이트의 과염기화 혼합물을 포함하는 착체일 수 있으며, 예를 들어 페네이트와 살리실레이트 계면활성제 군이 과염기화 공정중에 혼합된 하이브리드 물질(hybrid material)일 수 있다.

하이브리드 물질의 특정 예로는 하기 (i) 내지 (iv)의 물질이 포함된다:

(i) 1종 이상의 계면활성제가 페놀 또는 그의 유도체이고, 나머지 계면활성제 또는 1종 이상의 다른 계면활성제가 페놀 계면활성제 이외의 계면활성제인 2종 이상의 계면활성제로부터 유도될 수 있는, 바람직하게는 이로부터 유도되는 계면활성제 시스템을 포함하며, 본원에 기술된 바와 같이 측정된 상기 계면활성제 시스템중의 페놀의 비율이 10 질량% 이상이고, TBN : 계면활성제(%) 비(하기에 정의함)가 10 이상인 과염기화 칼슘 세제.

TBN : 계면활성제(%)의 비와는 무관하게, 상기 계면활성제 시스템중의 페놀의 비율은 20 질량% 이상, 바람직하게는 40 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 45 질량% 이상, 예를 들면 50 내지 90 질량%의 범위이다. 페놀의 비율과는 무관하게, TBN : 계면활성제(%)의 비는 11 이상, 바람직하게는 14 이상, 더욱 바람직하게는 16 이상, 특히 19 이상, 더욱 특별히 21 이상, 예를 들면 25 이상, 예를 들면 30 이상, 또는 40 이상이다.

(ii) 1종 이상의 계면활성제가 살리실산 또는 그의 유도체이고, 나머지 계면활성제 또는 1종 이상의 다른 계면활성제가 살리실산 계면활성제 이외의 계면활성제인 2종 이상의 계면활성제로부터 유도될 수 있는, 바람직하게는 이로부터 유도되는 계면활성제 시스템을 포함하며, 본원에 기술된 바와 같이 측정된 상기 계면활성제 시스템중의 살리실산의 비율이 10 질량% 이상이고, TBN : 계면활성제(%)의 비(하기에 정의함)가 10 이상인 과염기화 칼슘 세제.

TBN : 계면활성제(%)의 비와는 무관하게, 상기 계면활성제 시스템중의 살리실산의 비율은 20 질량% 이상, 바람직하게는 30 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 45 질량% 이상, 예를 들면 50 내지 90 질량%의 범위이다. 살리실산의 비율과는 무관하게, TBN : 계면활성제(%)의 비는 11 이상, 바람직하게는 14 이상, 더욱 바람직하게는 16 이상, 유리하게는 18 이상, 특히 19 이상, 더욱 특별히 21 이상, 예를 들면 25 이상, 예를 들어 30 이상, 또는 40 이상이다.

(iii) 페놀과 설펜산으로부터 유도될 수 있는, 바람직하게는 이로부터 유도되는 계면활성제 시스템을 포함하며, 본원에 기술된 바와 같이 측정된 상기 계면활성제 시스템중의 페놀 대 설펜산의 비율이 15 질량% : 85 질량% 내지 95 질량% : 15 질량%; 바람직하게는 30 질량% : 70 질량% 내지 70 질량% : 30 질량%; 특히 40 질량% : 60 질량% 내지 60 질량% : 40 질량%의 범위내에 있고, TBN : 계면활성제(%)의 비(하기에 정의함)가 15 이상, 바람직하게는 17 이상, 특히 19 이상인 과염기화 칼슘 세제.

(iv) 페놀, 살리실산 및 설펜산으로부터 유도될 수 있는, 바람직하게는 이로부터 유도되는 계면활성제 시스템을 포함하며, 본원에 기술된 바와 같이 측정된 상기 계면활성제 시스템중의 페놀 대 살리실산 대 설펜산의 비율이 5 내지 90 질량% : 5

내지 90 질량% : 20 내지 80 질량%; 바람직하게는 20 내지 80 질량% : 20 내지 80 질량% : 10 내지 50 질량%; 더욱 바람직하게는 30 내지 50 질량% : 25 내지 50 질량% : 15 내지 35 질량%이고, TBN : 계면활성제(%)의 비(하기에 정의함)가 10 이상, 바람직하게는 12 이상, 특히 14 이상인 과염기화 칼슘 세제.

바람직하게는, 하이브리드 물질의 TBN은 330 이상, 예를 들면 350 이상, 더욱 바람직하게는 400 이상, 가장 바람직하게는 400 내지 600의 범위, 예를 들면 500 이하이다.

전형적으로, 윤활 조성물중의 과염기화 금속 화합물의 양은 활성 성분을 기초로 하여 0.5 질량% 이상, 특히 조성물의 질량을 기초로 하여 0.5 내지 20 질량%, 예를 들면 2 내지 12, 즉 2 내지 7 질량%이다.

과염기화 칼슘 세제중의 계면활성제의 백분율 및 계면활성제 시스템중의 개별 계면활성제, 예를 들면 페놀의 백분율은 하기에 나타낸 방법으로 측정된 백분율이다.

1. 과염기화 세제의 투석

공지된 양(A g, 대략 20 g)의 액체 과염기화 칼슘 세제 화합물(기타 윤활유 첨가제가 실질적으로 없음)을 20 시간 동안 시간당 3 내지 4회의 속도로 n-헥산 사이펀(siphon)을 이용하여 석슬렛(Soxhlet) 추출기(높이 150 mm x 내경 75 mm)내의 막을 통해 투석시킨다. 막은 샘플의 모든 금속 함유 물질을 실질적으로 보유하고, 샘플의 모든 나머지 물질을 실질적으로 통과시키는 것이어야 한다. 적합한 막의 예로는 미국 뉴욕주 10105 뉴욕에 소재한 카터 월라스 인코포레이티드(Carter Wallace Inc.)의 분할 회사인 카터스 프로덕츠(Carters Products)에서 등록상표 트로얀스(Trojans)로 공급하는 고무 검막이다. 투석 단계를 완료할 때 얻어진 투석물 및 잔류물을 증발 건조시키고, 이어서, 임의의 잔류 휘발성 물질을 진공 오븐에서 제거한다(1 토르 미만 또는 약 130 Pa 미만에서 100℃). 건조시킨 잔류물의 질량(g)을 B로 표시한다. 액체 샘플중의 과염기화 세제 물질의 백분율(C)은 하기 수학적 식 1에 따라 구한다:

$$\text{수학식 1} \\ C = \frac{B}{A} \times 100\%$$

투석 기법에 대한 배경 정보에 대해서는 아모스(Amos, R.) 및 알바우(Albaugh, E.W.)의 문헌["Chromatography in Petroleum Analysis", Altgelt, K.H. and Gouw, T.H., Eds, pages 417 to 422, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1979]에 나와있다.

2. TBN : 총 계면활성제(%) 비의 측정

25 체적%의 염산(sp. gr. 1.18) 200 ml 이상을 ASTM D3712의 섹션 8.1.1에서 사용하는 것을 제외하고는 ASTM D3712의 섹션 8.1 내지 8.1.2에 규정된 바와 같이, 공지된 양(D g, 약 10 g)의 건조 잔류물을 가수분해시킨다. 사용된 염산의 양은 과염기화 세제 잔류물을 유기 물질(계면활성제) 및 무기 물질(칼슘-함유 물질, 예를 들면 염화 칼슘)로 산성화/가수분해시키기에 충분해야 한다. 에테르 추출물을 합하여 무수 황산 나트륨을 통과시킴으로써 건조시킨다. 황산 나트륨을 깨끗한 에테르로 행구고, 에테르 용액을 합하여 증발 건조(약 110℃에서)시켜 가수분해된 잔류물을 수득한다. 건조시킨 가수분해 잔류물의 질량(g)을 E로 표시한다.

원래 액체 과염기화 세제중의 총 계면활성제의 백분율(Y) 및 TBN : 총 계면활성제(%) 비(X)를 하기 수학적 식 2 및 3으로 구한다:

$$\text{수학식 2} \\ Y = \frac{E}{D} \times C$$

$$\text{수학식 3} \\ X = \frac{\text{액체 과염기화 세제의 TBN}}{Y}$$

X를 측정할 때 주의할 점은 유리 형태(즉, 염 또는 기타 유도체 형태가 아님)의 계면활성제의 질량을 사용한다는 것이다.

3. 계면활성제 시스템중의 개별 계면활성제(유리 형태)의 측정

하기에 기술하는 기법은 가수분해 형태의 개별 계면활성제를, 과염기화 세제로부터 유도된 가수분해된 계면활성제 혼합물로부터 분리하는 것이다. 하기에 나타낸 바와 같이, 각각의 개별 계면활성제의 비율은 가수분해된 계면활성제 혼합물중의 가수분해 형태의 개별 계면활성제의 질량 비율이다. 따라서, 예를 들면, 과염기화된 세제가 칼슘 페네이트/설포네이트/살리실레이트 계면활성제 시스템을 함유하는 경우, 계면활성제 시스템중의 개별 계면활성제의 비율을 각각 페놀, 설포산 및 살리실산의 비율로 표시한다.

개별 계면활성제의 비율은 하기 방법에 의해 측정할 수 있다.

전술한 바와 같이 수득한, 공지된 양(F g, 약 1 g)의 건조시킨 가수분해 잔류물을 60 내지 100 US 메쉬의 플로리실(Florisil)을 충전시킨 450 x 25 mm(내경)의 프리트 유리 칼럼 위에 놓는다. 플로리실은 CAS 넘버 8014-97-9를 갖는 마그네슘 실리케이트이다. 극성을 증가시키는 7개의 용매, 즉 헵탄, 사이클로헥산, 톨루엔, 에틸 에테르, 아세톤, 메탄올 및 마지막으로, 클로로포름 50 체적%, 이소프로판올 44 체적% 및 암모니아 용액(sp. gr. 0.88) 6 체적%의 혼합물 각각의 250 ml 부분을 칼럼에 용출시킨다. 각각의 분획을 모으고, 증발 건조시키고, 생성된 잔류물을 칭량한 후 분석하여 분획에 함유된 양(G^1 , G^2 , G^3 ... g) 및 계면활성제(들)의 특성을 측정한다.

분획(또는 가수분해된 잔류물)의 분석은, 예를 들면 당해 분야의 숙련자들에게 공지된 크로마토그래피, 분광분석법 및/또는 적정(색 지시자 또는 전위차법) 기법을 사용하여 수행할 수 있다. 과염기화 세제가 설포네이트 계면활성제 및 살리실레이트 계면활성제를 함유하는 경우, 이들 계면활성제를 가수분해하여 얻은 설포산 및 살리실산은 일반적으로 칼럼으로부터 함께 용출된다. 이 경우 및 이들을 함유하는 혼합물중의 설포산의 비율을 측정하는 것이 필요한 다른 경우에, 혼합물중의 설포산의 비율은 엠티(Epton)의 문헌[Trans. Far. Soc. April 1948, 226]에 기술된 방법에 의해 측정할 수 있다.

상기 방법에서, 가수분해된 형태의 특정 계면활성제의 질량(g, H^1 로 표시함)은 이를 함유하는 분획(들)으로부터 측정하며, 따라서 원래의 과염기화 세제의 계면활성제 시스템중의 상기 계면활성제의 비율은 하기 수학적 식 4로 나타낸다.

$$\text{수학적 식 4} \\ \frac{H^1}{F} \times 100\%$$

계면활성제 시스템에 기초한 개별 계면활성제(유리 형태, 즉 염이나 기타 유도체 형태가 아님)의 백분율(질량 기준)은 출발 물질로 사용된 계면활성제의 비율로부터 예측할 수 있으나, "반응 성분"의 백분율은 각각의 계면활성제 출발 물질에 대해 공지되어 있다. 이어서 액체 과염기화 생성물중의 총 계면활성제(유리 형태)의 백분율을 예상할 수 있으며, TBN : 계면활성제(%)의 비를 측정할 수 있다. 본원에서 사용한 바와 같은, "반응 성분"이란 용어는 금속 칼슘과 회합하는 계면활성제의 질량%를 말한다.

또다른 태양에서, 세제는 예를 들면 칼슘 알킬 페네이트와 칼슘 알킬 살리실레이트의 혼합물을 황화시킨 후 과염기화시킨 혼합물을 포함할 수 있으며, 유럽 특허 출원 제 750,659 호에 기술되어 있는 것, 즉 황화시키고 과알칼리화시킨 알칼리 토 알킬살리실레이트-알킬페네이트형의 윤활유용 세제-분산 첨가제를 예로 들 수 있고, 이들은 하기 a) 내지 c)를 특징으로 한다:

- a) 상기 알킬살리실레이트-알킬페네이트의 알킬 치환체는 탄소수 12 내지 40, 바람직하게는 18 내지 30의 선형 알킬 35 중량% 내지 85 중량%, 및 탄소수 9 내지 24 및 바람직하게는 12의 분지쇄 알킬 최대 65 중량%를 갖는다.
- b) 알킬살리실레이트-알킬페네이트 혼합물중의 알킬살리실레이트의 비율은 22 몰% 이상 및 바람직하게는 25 몰% 이상이다.
- c) 전체 알킬살리실레이트-알킬페네이트에 대한 알칼리 토 염기의 몰 비율은 1.0 내지 3.5이다.

(c1) 황-함유 또는 페놀계 유용성 산화방지제

황-함유 산화방지제(화합물)의 예로는 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₂ 알킬 측쇄를 갖는 알킬페놀티오에스테르의 알칼리 토금속 염, 칼슘 노닐페놀 설파이드, 무회 유용성 페네이트 및 황화 페네이트, 인산-황화(phosphosulfurized) 또는 황화 탄화수소, 인 에스테르 및 기타 황-함유 몰리브덴-함유 화합물을 들 수 있다. 황-함유 산화방지제의 기타 예로는 디하이드로카빌 디티오포스페이트 또는 디하이드로카빌 디티오키바메이트 화합물의 금속 염이 있으며, 여기서 금속은 Zn, Mn, Ni, Al, 1족 금속 및 2족 금속으로 구성된 군에서 선택된다. 기타 황-함유 화합물은 유럽 특허 출원 제 699 759 호에 기술된 것, 예를 들면 오일, 지방 또는 폴리올레핀의 황화물을 포함하며, 여기서 2개 이상의 황 원자를 갖는 황 그룹은 연합되어 분자 구조내에 함께 결합된다. 예를 들면, 황화 고래유, 황화 피넨유, 황화 대두유, 황화 폴리올레핀, 황화 에스테르, 디알킬 디설파이드, 디알킬 폴리설파이드, 디벤질 디설파이드, 디3급 부틸 디설파이드, 폴리올레핀 폴리설파이드, 비스-알킬 폴리설파이드 티아디아졸과 같은 티아디아졸형 화합물 및 황화 페놀을 들 수 있다.

상기 화학식 2로 나타낸 바와 같이 페네이트 계면활성제의 제조와 관련하여 전술한 황화 알킬 페놀이 특히 바람직하다.

페놀형 산화방지제는 당해 분야에 공지된 것을 포함한다.

(c2) 방향족 아민 산화방지제

적합한 방향족 아민-함유 산화방지제로는, 예를 들면 1개 이상의 아민 질소 원자에 직접 결합된 1개 이상의 방향족 그룹을 갖는 방향족 아민을 들 수 있다. 2급 방향족 아민, 특히 동일한 아민 질소 원자에 2개의 방향족 그룹이 결합된 아민이 바람직하나, 기타 방향족 아민을 사용하는 것을 배제하지 않는다. 아민은 1개 이상의 방향족 그룹, 예를 들면 2개 이상의 방향족 그룹을 함유할 수 있다. 2개의 방향족 그룹이 존재하는 경우, 이들 모두는 동일한 아민 질소에 직접 결합되는 것이 바람직하다. 2개의 방향족 그룹이 공유 결합 또는 원자 또는 그룹(예를 들면, 산소 또는 황 원자, 또는 -CO-, -SO₂- 또는 알킬렌 그룹)에 의해 결합된 화합물을 사용할 수 있다. 탄화수소가 바람직한 방향족 고리는 치환되지 않거나, 또는 알킬, 사이클로알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아실, 아실아미노, 하이드록시 및 니트로 그룹으로 구성된 군에서 선택된 1개 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 아민-함유 알킬-치환된 방향족 탄화수소 고리가 바람직하며, 특히 2개의 알킬-치환된 페닐 그룹을 함유하는 것이 바람직하다. 바람직한 N-아릴 아민은 나프틸아민이며, 특히 알킬 치환된 디페닐아민(여기서, 알킬 그룹은 동일하거나 상이하며 탄소수 1 내지 28을 갖는다)을 포함하는 디페닐아민이다. 기타 질소-함유 산화방지제, 예를 들어 페노티아진형 화합물을 또한 사용할 수 있다.

본 발명에서 정의한 첨가제와 다른 기타의 공지된 첨가제를 본 발명의 윤활유 조성물에 혼입시킬 수 있다. 이러한 첨가제로는 예를 들면 분산제; 세제, 예를 들면 단일 또는 혼합된 세제 시스템; 녹 방지제; 내마모제; 산화방지제; 부식 억제제; 마찰 개질제 또는 마찰 감소제; 유동점 강하제; 소포제; 점도 개질제; 및 계면활성제를 들 수 있다.

이들은 당해 분야에 공지된 비율로 혼입시킬 수 있다.

TPEO(트렁크 피스톤 엔진 오일)용 첨가제의 전형적인 비율은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

[표 1]

첨가제	활성 성분*의 질량%	활성 성분*의 질량%
	(넓은 범위)	(바람직한 범위)
세제(들)	0.5 - 15	2 - 7
분산제(들)	0.5 - 5	1 - 3
내마모제(들)	0.1 - 1.5	0.5 - 1.3
산화방지제	0.1 - 3	0.5 - 1.5
녹 방지제	0.03 - 0.15	0.05 - 0.1
유동점 강하제	0.03 - 0.15	0.05 - 0.1
광유 또는 합성 기저유	잔량	잔량
*활성 성분의 질량%는 최종 오일을 기준으로 한다		

MDCL(선박용 디젤 실린더 윤활제)용 첨가제의 전형적인 비율은 하기 표 2에 나타난 바와 같다:

[표 2]

첨가제	활성 성분*의 질량% (넓은 범위)	활성 성분*의 질량% (바람직한 범위)
세제(들)	1 - 25	3 - 12
분산제(들)	0.5 - 5	1 - 3
내마모제(들)	0.1 - 1.5	0.5 - 1.3
산화방지제	0.1 - 5	0.5 - 3
유동점 강하제	0.03 - 0.15	0.05 - 0.1
광유 또는 합성 기저유	잔량	잔량
*활성 성분의 질량%는 최종 오일을 기준으로 한다		

다수의 첨가제가 사용되는 경우, 필수적이지는 않지만, 첨가제를 포함하는 하나 이상의 첨가제 패키지 또는 농축물을 제조하는 것이 바람직할 수 있으며, 이로써 여러 가지 첨가제를 기저유에 동시에 첨가하여 윤활유 조성물을 제조할 수 있다. 첨가제 패키지(들)를 윤활유에 용해시키는 것은 용매에 의해 또는 온화한 가열과 혼합을 동시에 수행하여 촉진시킬 수 있으나, 필수적인 것은 아니다. 첨가제 패키지(들)는 첨가제 패키지(들)를 예정된 양의 기본 윤활제와 혼합할 때 최종 배합물에 원하는 농도를 제공하고/하거나 의도한 기능을 수행하기에 적절한 양의 첨가제(들)를 함유하도록 제형화하는 것이 전형적이다. 따라서, 본 발명에 따른 성분 a)와 b)를 소량의 기저유 또는 다른 상용성 용매, 및 기타 원하는 첨가제와 함께 혼합하여, 예를 들어 2.5 내지 90, 바람직하게는 5 내지 75, 가장 바람직하게는 8 내지 60 질량% 함량의 활성 성분을 함유하고, 적절한 비율의 첨가제와 잔량의 기저유를 포함하는 첨가제 패키지를 제조할 수 있다(이때, 상기 질량%는 첨가제 패키지를 기초로 한다).

최종 배합물은 첨가제 패키지(들) 약 5 내지 40 질량%를 함유하는 것이 전형적이며, 나머지는 기저유이다.

본원에 사용한 바와 같은 "활성 성분"이란 용어는 회색되지 않은 첨가제 물질을 말한다.

본원에서 사용한 바와 같은 "유용성" 또는 "유분산성"이란 용어는 화합물 또는 첨가제가 오일에 반드시 전체적으로 가용성, 용해성, 혼화성이거나 현탁될 수 있음을 의미하는 것은 아니다. 그러나, 이들은 예를 들면 오일이 사용되는 환경에서 의도한 효과를 발휘하기에 충분할 정도로 오일에 가용성이거나 또는 안정하게 분산될 수 있음을 의미한다. 또한, 기타 첨가제의 추가 혼입은, 경우에 따라, 다량의 특정 첨가제의 혼입을 허용할 수도 있다.

본 발명의 윤활 조성물은 혼합하기 전후에 화학적으로 동일하게 남아있을 수 있거나 남아있을 수 없는 개별(즉, 별도) 성분들을 포함한다.

본 발명을 하기 실시예를 참조로 하여 설명하나, 본 발명은 어떠한 방식으로든 하기 실시예로 제한되지 않는다.

실시예

성분

실시예에 사용된 성분들은 다음과 같다.

과염기화 금속 세제:

X - 계면활성제인 페놀, 설폰산 및 살리실산의 과염기화 칼슘염(페네이트/설포네이트/살리실레이트)은 다음과 같이 제조했다.

온도를 약 20℃로 유지하면서 톨루엔(490 g), 메탄올(330 g), 물(30 g) 및 150N 희석 오일(22 g)을 반응기에 도입시키고 혼합했다. 교반하면서, 수산화 칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (150 g)을 첨가하고, 혼합물을 40℃로 가열했다. 이런 식으로 수득한 슬러리에 하기에 규정한 바와 같은, 페놀 계면활성제(127 g), 설펜산 계면활성제(98 g) 및 톨루엔(100 g)의 40℃에서 유지시킨 혼합물을 첨가한 후, 추가량(50 g)의 톨루엔을 가했다. 또한, 하기에 열거한 바와 같은 살리실산 계면활성제(172 g)를 혼합물에 도입시켰다.

계면활성제를 수산화 칼슘으로 중화시킨 후, 실질적으로 모든 이산화 탄소가 반응 혼합물에 흡수되어 염기성 물질을 형성하는 속도로 이산화 탄소(62 g)를 혼합물에 주입하면서, 혼합물의 온도를 약 28℃로 낮추고 약 28℃에서 유지시켰다. 이어서, 온도를 60 분에 걸쳐 60℃로 상승시킨 후, 혼합물을 30 분에 걸쳐 약 28℃의 온도로 냉각시켰다. 28℃에서, 추가량의 수산화 칼슘(122 g)을 가하고, 이산화 탄소(62 g)를 투입했다. 이러한 2차 탄산화 단계후, 온도를 90 분에 걸쳐 60℃로 상승시켰다.

후속 단계로, 극성 용매를 유거시키고, 생성물을 여과시켜 침전물을 제거했다. 이어서 잔류 휘발 물질을 유거시키고 희석 오일(122 g)을 첨가했다.

상기 제조시에 사용된 페놀은 황 일염화물, 및 3차 노닐(트리프로필렌) 페놀(주로 파라 치환됨)과 3차 디노닐 페놀(주로 2,4-치환됨)(활성 성분 = 84; 반응 성분 = 40)의 65/35(질량 기준) 블렌드로부터 합성된 황화 알킬 페놀이요; 상기 제조시에 사용된 설펜산은 분자 질량 683(활성 성분 = 96; 반응 성분 = 84)을 갖는 SO_3 (액체 SO_2 중의)로부터 유도된 알킬 벤젠 설펜산이며; 상기 제조시에 사용된 살리실산은 알킬 살리실산(활성 성분 = 98; 반응 성분 = 70)이다.

분산제:

P - 폴리이소부테닐 숙신산 무수물 - 폴리아민 반응 생성물.

산화 방지제:

Q - 노닐 페닐 설파이드

R - 노닐 치환된 디페닐아민

기타 성분:

S - C_8 일차 알콜과 C_4 이차 알콜로 제조한 아연 디알킬디티오포스페이트(ZDDP)

T - C_8 일차 알콜로부터 제조한 아연 디알킬디티오포스페이트(ZDDP)

U - 유화 억제제

윤활 조성물 및 시험

선박용 디젤 윤활유로서의 윤활 조성물은 상기에서 정의한 바와 같은 기본원료인 성분 X와 성분 P 내지 U를 혼합하여 제조했다. 승온에서 블렌딩시켜 혼합시켰다. 조성물은 X 11.4 질량%; Q 7.5 질량%; R 7.5 질량%; P 2.22 질량%를 함유하였다.

주기적으로 윤활 조성물의 샘플을 얻어 선박용 디젤 엔진을 윤활시키기 위해 조성물을 사용하는 동안 방법 ASTM D445에 따라 100℃에서 동적 점도를 측정함으로써 윤활 조성물을 시험했다. 시험은 2개의 상이한 중간 속도의 트렁크 피스톤 선박용 디젤 엔진에서 수행했다.

결과

시험에서 얻은 결과를 하기 표 3에 나타내었으며, 여기서 점도는 100℃에서 mm^2s^{-1} 로 표시하였다.

[표 3]

엔진	초기 점도	최대 점도	시험 기간(시)	점도 증가율(%)
와트실라 (Wartsila) 8L46	13.5	14.22	4,500	5.33
MAN B+W 7L48/60	14.0	14.61	3,000	4.36

상기 결과로부터 상기 유형의 엔진에서 예상할 수 있는 것에 필적하는 매우 적은 점도 증가가 나타남을 알 수 있다. 엔진 제조업자가 설정한 허용 한도는 약 30%의 증가이다.

본 발명을 실행할 때, 세제로서 2-하이드록시벤젠 설폰산으로부터 유도되거나 또는 칼슘 염 형태의 알크아릴 에탄산으로부터 유도된 계면활성제 시스템, 및/또는 산화방지제로서 아연 디하이드로카빌 디티오포스페이트(ZDDP)를 사용할 수 있다는 사실에 주목해야 한다.

발명의 효과

본 발명에 의해, 윤활제를 사용하는 동안 일반적으로 발생하는 점도 증가에 대해 저항성이 개선된 선박용 디젤 엔진용 윤활유 조성물을 수득할 수 있다.