



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월09일

(11) 등록번호 10-2154097

(24) 등록일자 2020년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 141/06 (2006.01) C10M 171/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C10M 141/06 (2013.01)
C10M 171/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7032959

(22) 출원일자(국제) 2014년04월18일

심사청구일자 2019년03월04일

(85) 번역문제출일자 2015년11월18일

(65) 공개번호 10-2016-0018490

(43) 공개일자 2016년02월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/058013

(87) 국제공개번호 WO 2014/170485

국제공개일자 2014년10월23일

(30) 우선권주장

1353561 2013년04월19일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

US20050090410 A1*

US20080161213 A1*

US20090203563 A1

US20110152142 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

토탈 마케팅 서비스

프랑스 에프-92800 뷔도 꾸르 미셀레 24

(72) 발명자

보우페트, 알랭

프랑스 에프-69440 딸뤼에, 210베 루 드 라 베자스

(74) 대리인

특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 17 항

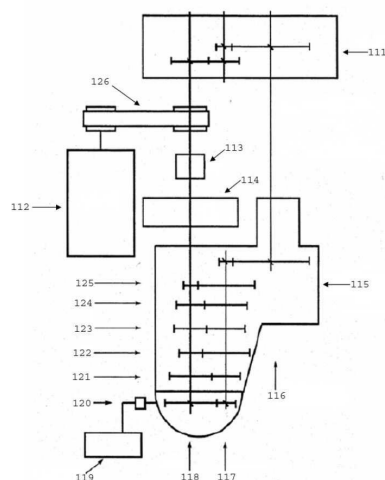
심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 금속 나노 입자 기반 윤활유 조성물

(57) 요약

본 발명은 고분자량의 분산제 및 금속 나노 입자를 포함하는 윤활유 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 우수한 안정성 및 우수한 내박리성을 동시에 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10M 2207/2805 (2013.01)

C10M 2207/2835 (2013.01)

C10M 2209/084 (2013.01)

C10M 2215/064 (2013.01)

C10M 2215/28 (2013.01)

C10N 2010/04 (2020.05)

C10N 2010/06 (2020.05)

C10N 2010/08 (2020.05)

C10N 2010/10 (2020.05)

명세서

청구범위

청구항 1

윤활유 조성물로서,

적어도 하나의 기유(base oil);

2000달톤(Daltons) 이상의 중량 평균 분자량(weight-average molecular weight)을 가지고, 상기 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 0.1~10중량%인 적어도 하나의 분산제; 및

윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 0.01~2중량%인 금속 나노 입자(metal nanoparticles);를 포함하며,

상기 분산제는 적어도 하나의 숙신이미드기(succinimide group)를 포함하는 화합물로부터 선택되고,

상기 금속 나노 입자는 다층 구조(multilayer structure) 또는 시트 구조(sheet structure)를 가지는 동심 다면체(concentric polyhedrons)이고,

금속 나노 입자는 화학식 MX_n 으로 표시되며, 상기 M은 전이 금속을 나타내고, X는 칼코젠을 나타내며, 전이 금속 M의 산화 상태에 의존하여 $n = 2$ 또는 $n = 3$ 인 윤활유 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자를 이루는 금속은 텅스텐(tungsten), 몰리브덴(molybdenum), 지르코늄(zirconium), 하프늄(hafnium), 백금(platinum), 레늄(rhenium), 티타늄(titanium), 탄탈륨(tantalum), 니오븀(niobium), 아연(zinc), 세륨(cerium), 알루미늄(aluminium), 인듐(indium) 및 주석(tin)으로 형성된 그룹으로부터 선택되는, 윤활유 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 , ZrS_2 , $ZrSe_2$, HfS_2 , $HfSe_2$, PtS_2 , ReS_2 , $ReSe_2$, TiS_3 , ZrS_3 , $ZrSe_3$, HfS_3 , $HfSe_3$, TiS_2 , TaS_2 , $TaSe_2$, NbS_2 , $NbSe_2$ 및 $NbTe_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 윤활유 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자의 중량은 상기 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 0.05~2중량%인, 윤활유 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노 입자의 평균 크기는 5~600nm인, 윤활유 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 분산제는 적어도 하나의 치환된 숙신이미드기를 포함하는 화합물 또는 적어도 두 개의 치환된 숙신이미드

기를 포함하는 화합물로부터 선택되며,

상기 숙신이미드기는 질소 원자를 가지는 상기 숙신이미드기의 탄소 함유 정점(carbon-containing vertex)에서 폴리아민기(polyamine group)에 연결되는, 윤활유 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 분산제의 중량 평균 분자량은 2000~15000달톤인, 윤활유 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 분산제의 수평균 분자량(number-average molecular weight)은 1000달톤 이상인, 윤활유 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 기유는 폴리 알파 올레핀(poly alpha olefins) 또는 에스테르(esters)로부터 선택되는, 윤활유 조성물.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 윤활유 조성물은 고분자 점도 지수 향상제(polymeric viscosity index improvers) 및 산화방지제(antioxidants) 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 추가 첨가제를 더 포함하며,

상기 고분자 점도 지수 향상제는 에틸렌(ethylene) 및 알파-올레핀 코폴리머(alpha-olefin copolymers)로부터 선택되는, 윤활유 조성물.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 추가 첨가제는 디알킬페닐아민(dialkylphenylamines), 페놀성 산화방지제(phenolic antioxidants) 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 산화방지제인, 윤활유 조성물.

청구항 14

제 1항 내지 제 5항, 제 7항 내지 제 9항, 제 11항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 따른 윤활유 조성물을 포함하는 트랜스미션 오일(transmission oil).

청구항 15

제 1항 내지 제 5항, 제 7항 내지 제 9항, 제 11항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 따른 윤활유 조성물의 용도를 포함하는, 기어박스(gearboxes) 또는 차축(axles)을 윤활하기 위한 프로세스.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 기어 박스는 수동 기어박스(manual gearbox)인, 프로세스.

청구항 17

제 1항 내지 제 5항, 제 7항 내지 제 9항, 제 11항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 따른 윤활유 조성물의 용도를 포함하는, 기계 부품의 박리를 감소시키기 위한 프로세스.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 기계 부품은 기어 박스(gearbox)인, 프로세스.

청구항 19

조성물의 전체 중량에 기초하여 1~15중량%인 텅스텐 디설파이드 나노입자(tungsten disulphide nanoparticles); 및

2000달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지고 조성물의 전체 중량에 기초하여 5~99중량%인 적어도 하나의 분산제;를 포함하고,

상기 분산제는 적어도 하나의 숙신이미드기(succinimide group)를 포함하는 화합물로부터 선택되는 첨가제 농축 타입(additive-concentrate type)의 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 윤활유 분야 및 특히 차량용 윤활유 분야, 특히 자동차 트랜스미션 부품(motor vehicle transmission components)용 윤활유 분야에 적용될 수 있다. 본 발명은 금속 나노 입자를 포함하는 윤활유 조성물에 관한 것이다. 더 특히, 본 발명은 높은 중량 평균 분자량(weight-average molecular weight)을 가지는 분산제 및 금속 나노 입자를 포함하는 윤활유 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 우수한 안정성 및 우수한 내박리성(anti-flaking)을 동시에 가진다.

[0002] 또한, 본 발명은 이러한 윤활유 조성물을 이용하여 기계 부품의 박리를 감소시키는 방법에 관한 것이다.

[0003] 또한, 본 발명은 높은 중량 평균 분자량을 가지는 분산제 및 금속 나노 입자를 포함하는 첨가 농축 타입의 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 자동차 트랜스미션 부품은 높은 부하 및 높은 속도 하에 작동된다. 따라서, 이러한 트랜스미션 부품용 오일은 마모 및 피로로부터 부품을 보호하고 특히 박리 현상으로부터 기어 티스(gear teeth)를 보호하는데 효과적이어야 한다.

[0005] 마모 현상은 움직이는 부품들 사이에서 마찰이 발생하는 동안 표면에서 금속의 침식 및 마멸에 대응하는 것이다.

[0006] 박리 현상은 마모 현상과는 차이가 있다. 박리 현상은 피로 때문의 부품을 저하시키는 것이며, 긴 노화 시간, 이전에 눈에 보이는 저하 후에 발생한다. 이러한 현상은 표면 아래 특정 깊이에서 균열이 시작됨에 따라 발생하고, 이러한 균열이 퍼져서 수직 균열이 표면에 발생할 때 갑자기 단편이 벗겨지는 것으로 알려져있다.

[0007] 이러한 현상은 적합한 형상의 부품에 의해 접촉 응력을 감소시키고 점착을 피하는 동안 마찰을 감소시켜 방지할 수 있다. 윤활유는 윤활유 첨가제의 물리화학적 반응성 때문에 이러한 예방 방법에 포함된다.

[0008] 황-, 인-, 인/황- 또는 붕산 함유 내마모 첨가제 및 극압 첨가제가 박리로부터 트랜스미션 오일을 보호하는 것으로 알려져있다. 또한, 다른 첨가제들은 부품 내부 균열의 전파에 긍정적인거나 부정적인 영향을 미칠 수 있으며, 따라서 박리 현상에 영향을 미칠 수 있다.

[0009] 수동 기어박스(gearboxes)에서, 싱크로나이저(synchronizers)의 존재는 추가적인 응력을 유도한다. 사실상, 이러한 부품들은 콘(cone) 및 링(ring) 장치를 포함하며, 이들의 사이에서 마찰은 사전에 제어되어야 한다. 따라서, 마찰은 기어를 동기화하는데 충분해야 하지만, 콘 및 링이 풀어질 수 있어서, 싱크로나이저를 차단할 위험이 있다.

[0010] 또한, 마찰 레벨(friction level)이 부품 형상에 적합하지 않는 경우, 마모가 콘-링 어셈블리에 발생한다.

[0011] 마찰 레벨은 기어 박스용 오일로 마찰 개질제를 첨가하여 조정될 수 있다.

- [0012] 따라서, 수동 기어 박스용 오일에서, 내마모 첨가제, 극압 첨가제 및 마찰 개질제가 공존하며, 이들 모두 부품의 표면에서의 활성 및 잠재적으로 마찰 레벨 및 박리 현상에 대한 효과를 가진다.
- [0013] 특히, 이러한 오일의 내마모 특성을 향상시키기 위하여, 유기인- 및/또는 유기황- 및/또는 유기인/황-함유 내마모 및 극압 화합물과 유기몰리브덴 타입의 마찰 개질 화합물을 포함하는 윤활유 조성물을 제조하는 법이 알려져 있다.
- [0014] 기계 부품, 특히 엔진 부품을 윤활하는데 유용한 다른 화합물들을 기술하였다.
- [0015] 윤활유 조성물에서 나노 입자, 특히 금속 나노 입자의 용도를 기술하였다. 따라서, WO 2007/035626는 특히 리튬(lithium), 칼륨(potassium), 나트륨(sodium), 구리(copper), 마그네슘(magnesium), 칼슘(calcium), 바륨(barium) 또는 이들의 혼합물에 기반한 금속 나노 입자를 포함하는 윤활유 조성물을 기술하였다.
- [0016] US2011/0152142 A1는 적어도 하나의 기유, 적어도 하나의 분산제 및 결정(crystals) 형상의 금속 하이드록사이드의 나노 입자를 포함하는 조성물을 개시하였다. 상기 조성물은 연소 기관을 윤활하고 연소 동안 형성된 산을 중화하는데 이용된다.
- [0017] US2006/0100292 A1는 적어도 하나의 기유, 적어도 하나의 분산제 및 결정 형상의 금속 하이드록사이드의 나노 입자가 혼합되는 그리스(grease)를 제조하는 방법을 기술하였다. 상기 방법은 거품 형성을 억제하고 환경적 위험을 감소시키며 반응 시간을 줄이는 이점을 가진다.
- [0018] US2009/0203563는 과염기성 또는 중성 세제를 제조하는 방법을 기술하였다. 상기 방법은 적어도 하나의 기유, 적어도 하나의 분산제 및 결정 형상의 금속 하이드록사이드의 나노 입자를 포함하는 조성물로 계면 활성제(surfactant) 및 유기 매체(organic medium)를 이용하였다.
- [0019] WO2011/081538 A1는 몰리브덴 디설파이드(molybdenum disulphide) 및 텅스텐 디설파이드(tungsten disulphide)의 입자를 제조하는 방법을 기술하며, 상기 방법은 글루로 덮여진 플레이트 사이에 몰리브덴 디설파이드 및 텅스텐 디설파이드의 혼합물을 통과시키고 압축시키는 단계로 구성되었다. WO2011/081538 A1는 윤활유 조성물을 기술하지 않았다.
- [0020] CN 101691517에는 분산제 및 텅스텐 디설파이드 나노 입자를 포함하며, 엔진의 서비스 수명을 향상시키며 연소 소모를 감소시킬 수 있는 엔진 오일을 기술하였다. 그러나, 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 함량은 15~34%이다. 이러한 함량은 조성물을 불안정하게 할 수 있음에 따라, 윤활유 조성물, 특히 트랜스미션용 윤활유 조성물과 양립할 수 없다. 따라서, 특히 자동차의 트랜스미션 부품에 대한 오일의 내박리성 특성에 관한 표시가 상기 CN 101691517에 주어지지 않는다.
- [0021] EP 1 953 196는 금속 나노 입자, 특히 유기 용매에서 및 PIBSA(폴리이소부틸 숙신 무수물(polyisobutenyl succinic anhydride)) 타입의 고분자 분산제의 존재 하에, 아연, 지르코늄, 세륨, 티타늄, 알루미늄, 인디움 또는 주석에 기반한 금속 산화물의 분산을 기술하였다. 그러나, 상기 EP 1 953 196는 윤활유 조성물의 분야에 관련하지 않으며, 특히 적어도 하나의 기유 및 금속 나노 입자를 포함하는 윤활유 조성물을 개시하지 않았다. 상기 EP 1 953 196에 언급된 유기 용매는 윤활 특성을 가지지 않는다. 또한, 상기 유기 용매는 수행 온도(implementation temperature)가 100℃ 이상인 윤활유 적용에서 양립될 수 없는 100℃ 미만의 인화점(flash point)을 가진다. 또한, 특히 자동차의 트랜스미션 부품에 대한 기계 부품의 내박리성 특성에 관한 표시가 상기 EP 1 953 196에 주어지지 않는다.
- [0022] 따라서, 안정하고 절감시킬수 있거나 특히 트랜스미션 부품, 더 특히 기어 박스에서 박리 현상을 제거할 수 있는 윤활유 조성물, 특히 자동차용 윤활유 조성물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 충분한 마찰 특성을 유지하는 동안 우수한 내박리성을 가지는, 윤활유 조성물, 특히 자동차용 윤활유 조성물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 목적은 일부 또는 모든 상술된 단점을 극복하는 윤활유 조성물을 제공하는 것이다.
- [0025] 본 발명의 다른 목적은 안정한 윤활유 조성물을 제공하고 쉽게 이용하는 것이다.
- [0026] 본 발명의 다른 목적은 특히 기계 부품, 더 특히 자동차의 트랜스미션 부품의 박리 현상을 감소시킬 수 있는 윤활 방법을 제공하는 것이다.

발명의 내용

- [0027] 따라서, 본 발명의 주제는 적어도 하나의 기유, 2000 달톤(Daltons) 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 적어도 하나의 분산제 및 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 0.01~2중량%의 함량을 가지는 금속 나노 입자를 포함하는 윤활유 조성물에 있으며, 상기 금속 나노 입자는 시트(sheets)에서 또는 다층 구조(multilayer structure)를 가지는 동심 다면체(concentric polyhedrons)이다.
- [0028] 본 발명에 따라, 분산제의 중량 평균 분자량은 표준 ASTM D5296에 따라 결정된다.
- [0029] 놀랍게다, 출원인은 적어도 하나의 기유 및 금속 나노 입자를 포함하는 윤활유 조성물에서 2000 달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 분산제가 존재하여 윤활유 조성물의 안정성을 향상시킬 뿐 아니라 상기 조성물에 매우 우수한 내박리성을 주는 것을 발견하였다.
- [0030] 따라서, 본 발명은 감소된 함량의 금속 나노 입자를 포함하며, 우수한 내박리성을 가지는 윤활유 조성물을 제조할 수 있다.
- [0031] 바람직하게, 본 발명에 따른 윤활유 조성물을 이용하여, 금속 나노 입자가 기계 부품에 및 더 특히 자동차의 트랜스미션 부품으로 잔여 증착할 위험이 상당히 감소되거나 제거될 수도 있다.
- [0032] 바람직하게, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 향상된 저장 안정성뿐 아니라 변하지 않거나 매우 약하게만 변하는 점도를 가진다.
- [0033] 실시예에서, 윤활유 조성물은 필수적으로 적어도 하나의 기유, 2000 달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 적어도 하나의 분산제 및 적어도 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 0.01~2중량%인 금속 나노 입자로 이루어진다.
- [0034] 또한, 본 발명은 상술된 윤활유 조성물을 포함하는 트랜스미션 오일에 관한 것이다.
- [0035] 또한, 본 발명은 기어박스 또는 차축(axles), 바람직하게 자동차의 기어박스, 바람직하게 수동 기어박스를 윤활하기 위한, 상술된 윤활유 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0036] 또한, 본 발명은 적어도 상술된 윤활유 조성물과 기계 부품을 접촉시키는 단계를 포함하는, 기계 부품의, 바람직하게 트랜스미션 부품의, 바람직하게 기어 박스의 또는 차축의 박리를 감소시키는 공정에 관한 것이다.
- [0037] 또한, 본 발명은 2000 달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 적어도 하나의 분산제 및 텅스텐 디설파이드 나노 입자를 포함하는 첨가제 농축 타입의 조성물에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 모의 기어박스(111), 전기 모터(112), 토크 미터(torque meter, 113), 토크 생성 장치(114), 테스트되는 토크를 포함하는 기어박스(115), 차동기(differential, 116), 출력 샤프트(output shaft, 116), 입력 샤프트(input shaft, 118), 박편 형성 검출 시스템(119), 5단 기어(fifth gear, 120), 후진 기어(reverse gear, 121), 4단 기어(122), 3단 기어(123), 2단 기어(124), 1단 기어(125) 및 드라이브 벨트(126)를 포함하는 폐쇄 루프 파워 순환 벤치(closed-loop power circulation bench)를 나타내는 도.
- 도 2는 본 발명에 따른 조성물로 폐쇄 루프 파워 순환 벤치를 600시간 테스트한 후의 기어박스 하우징의 포토그래프.
- 도 3은 본 발명에 따르지 않은 조성물로 폐쇄 루프 순환 벤치를 400시간 테스트한 후의 기어박스 하우징의 포토그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

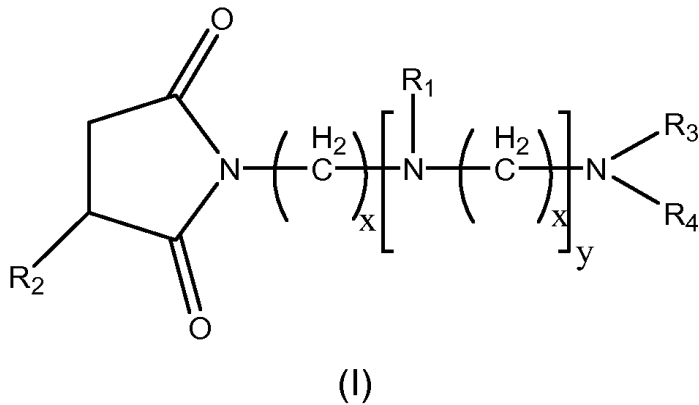
- [0039] 하기에 주어진 퍼센트(percentages)는 활성제(active ingredient)의 질량 퍼센트(%)에 대응한다.
- [0040] 금속 나노 입자
- [0041] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 0.01~2중량%의 함량인 금속 나노 입자를 포함한다.
- [0042] 금속 나노 입자는 특히 금속 입자, 일반적으로 고체를 의미하며, 금속 나노 입자의 평균 크기는 600nm 이하이다.

- [0043] 바람직하게, 금속 나노 입자는 나노 입자의 전체 질량에 대하여, 적어도 80질량%의 적어도 하나의 금속 또는 적어도 80질량%의 적어도 하나의 금속 합금 또는 적어도 80질량%의 적어도 하나의 금속, 특히 전이 금속, 칼코겐화물(chalcogenide)로 이루어진다.
- [0044] 바람직하게, 금속 나노 입자는 나노 입자의 전체 질량에 대하여, 적어도 90질량%의 적어도 하나의 금속 또는 적어도 90질량%의 적어도 하나의 금속 합금 또는 적어도 90질량%의 적어도 하나의 금속, 특히 전이 금속 칼코겐화물로 이루어진다.
- [0045] 바람직하게, 금속 나노 입자는 나노 입자의 전체 질량에 대하여, 적어도 99질량%의 적어도 하나의 금속 또는 적어도 99질량%의 적어도 하나의 금속 합금 또는 적어도 99질량%의 적어도 하나의 금속, 특히 전이 금속, 칼코겐화물로 이루어지며, 남은 1%는 불순물로 이루어진다.
- [0046] 바람직하게, 형성된 금속 나노 입자의 금속은 텅스텐(tungsten), 몰리브덴(molybdenum), 지르코늄(zirconium), 하프늄(hafnium), 백금(platinum), 레늄(rhenium), 티타늄(titanium), 탄탈륨(tantalum), 니오븀(niobium), 아연(zinc), 세륨(cerium), 알루미늄(aluminium), 인듐(indium) 및 주석(tin)으로 형성된 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0047] 금속 나노 입자는 구 형상, 박막 형상, 섬유 형상, 튜브 형상 및 풀러렌 타입(fullerene-type) 구조 형상을 가질 수 있다.
- [0048] 바람직하게, 본 발명에 따른 조성물에 이용된 금속 나노 입자는 풀러렌-타입(또는 풀러렌형) 구조를 가지는 고체 금속 나노 입자이며, 화학식 MX_n 로 표현되고, 상기 M은 전이 금속이며, X는 칼코겐화물을 나타내고, 전이 금속 M의 산화 상태(oxidation state)에 의존하여 $n=2$ 또는 $n=3$ 이다.
- [0049] 바람직하게, M은 텅스텐, 몰리브덴, 지르코늄, 하프늄, 백금, 레늄, 티타늄, 탄탈륨 및 니오븀에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된다.
- [0050] 더 바람직하게, M은 몰리브덴 및 텅스텐에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된다.
- [0051] 더 바람직하게, M은 텅스텐이다.
- [0052] 바람직하게, X는 산소, 황, 셀레늄 및 텔루르(tellurium)에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된다.
- [0053] 바람직하게, X는 황 또는 텔루르(tellurium)로부터 선택된다.
- [0054] 더 바람직하게, X는 황이다.
- [0055] 바람직하게, 본 발명에 따른 금속 나노 입자는 MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 , ZrS_2 , $ZrSe_2$, HfS_2 , $HfSe_2$, PtS_2 , ReS_2 , $ReSe_2$, TiS_3 , ZrS_3 , $ZrSe_3$, HfS_3 , $HfSe_3$, TiS_2 , TaS_2 , $TaSe_2$, NbS_2 , $NbSe_2$ 및 $NbTe_2$ 에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된다.
- [0056] 바람직하게, 본 발명에 따른 금속 나노 입자는 WS_2 , WSe_2 , MoS_2 및 $MoSe_2$, 바람직하게 WS_2 및 MoS_2 , 바람직하게 WS_2 에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된다.
- [0057] 바람직하게, 본 발명에 따른 나노 입자는 풀러렌-타입 구조를 가진다.
- [0058] 용어 풀러렌(fullerene)은 탄소 원자로 이루어진, 폐쇄된 볼록 다면체 나노 구조체(closed convex polyhedron nanostructure)를 말한다. 풀러렌은 가교된 육각형 고리의 시트(sheets)로 이루어진 그래파이트와 유사하며, 구조체가 평평해지는 것을 방지하는 오각형 및 가끔 칠각형 고리를 포함한다.
- [0059] 풀러렌 타입 구조체의 연구는 이 구조체가 탄소 함유 물질로 제한되지 않으나 특히 칼코겐화물 및 전이 금속을 포함하는 나노 입자의 경우, 시트의 형상으로 모든 물질의 나노 입자에 생성될 수 있는 것을 나타내었다. 이러한 구조체는 탄소 풀러렌과 유사하며, 무기 풀러렌 또는 풀러렌 타입 구조체(또는 "무기 풀러렌형 물질(Inorganic Fullerene-like materials)", 또는 "IF")로 불린다. 풀러렌 타입 구조체는 특히 Tenne, R., Margulis, L., Genut M. Hodes, G. Nature 1992, 360, 444에 의해 기술되었다. EP 0580 019는 특히 풀러렌 타입 구조체 및 이들의 합성 방법을 기술하였다.
- [0060] 금속 나노 입자는 구형의 폐쇄된 구조체이며, 거의 완전히 이용된 합성 공정에 의존한다. 본 발명에 따른 나노 입자는 다층 구조 또는 시트 구조를 가지는 동심 다면체(concentric polyhedrons)이다. 즉, "어니언(onion)"

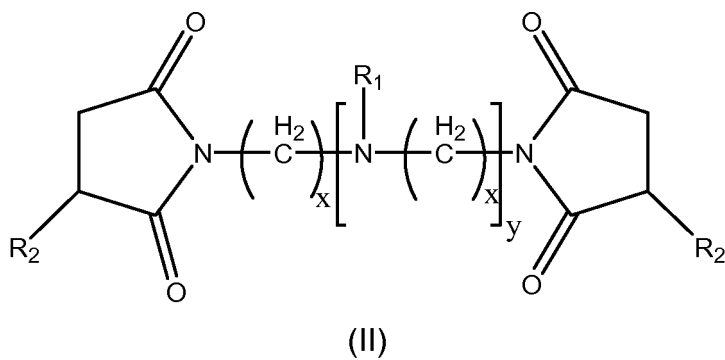
또는 "중첩된 다면" 구조체로 간주된다.

- [0061] 다층 구조 또는 시트 구조를 가지는 동심 다면체는 더 특히 실질적으로 구형 다면체를 의미하며, 동심 다면체의 다른 층들은 동일한 중심을 가지는 복수의 구 형상을 조성한다.
- [0062] 본 발명에 따른 나노 입자의 다층 구조 또는 시트 구조는 특히 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM)에 의해 측정될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 실시예에서, 금속 나노 입자는 2~500층, 바람직하게 20~200층, 바람직하게 20~100층을 포함하는 다층 금속 나노 입자이다.
- [0064] 본 발명에 따른 나노 입자의 층의 개수는 특히 투과 전자 현미경에 의해 측정될 수 있다.
- [0065] 본 발명에 따른 금속 나노 입자의 평균 크기는 5~600nm, 바람직하게 20~400nm, 바람직하게 50~200nm이다. 본 발명에 따른 금속 나노 입자의 크기는 투과 전자 현미경 또는 고해상도 투과 전자 현미경(high resolution transmission electron microscopy)에 의해 얻어진 이미지를 이용하여 측정될 수 있다. 입자의 평균 크기는 투과 전자 현미경 포토그래프에 보이는 적어도 50개의 고체 입자의 크기를 측정하여 결정될 수 있다. 고체 입자의 측정된 크기의 분포 히스토그램의 중간 값은 본 발명에 따른 윤활유 조성물에 이용된 고체 입자의 평균 크기이다.
- [0066] 본 발명의 실시예에서, 본 발명에 따른 1차 금속 나노 입자의 평균 직경은 10~100nm, 바람직하게 30~70nm이다.
- [0067] 본 발명에 따른 나노 입자의 평균 직경은 특히 투과 전자 현미경에 의해 측정도리 수 있다.
- [0068] 바람직하게, 금속 나노 입자의 중량은 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 0.05~2중량%, 바람직하게 0.1~1중량%, 바람직하게 0.1~0.5중량%이다.
- [0069] 본 발명에 따른 금속 나노 입자의 예로서, 나노물질(Nanomaterials)사에 의해 판매된 제품 NanoLub 기어 오일 농축물(NanoLub Gear Oil Concentrate)은 천연 오일 또는 PAO(폴리 알파 올레핀, Poly Alfa Olefin) 타입의 오일에서 텅스텐 디설파이드의 다층 나노 입자의 분산제의 형상으로 존재한다.
- [0070] 분산제
- [0071] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 2000 달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 적어도 하나의 분산제를 포함한다.
- [0072] 본 발명에 따라, 분산제의 중량 평균 분자량은 표준 ASTM D5296에 따라 결정된다.
- [0073] 본 발명의 의미 내에서 분산제는 더 특히 금속 나노 입자가 부유하는 것을 유지시키는 임의의 화합물이다.
- [0074] 본 발명의 실시예에서, 분산제는 적어도 하나의 숙신이미드기, 폴리올레핀, 올레핀 코폴리머(OCP), 적어도 하나의 스티렌 유닛을 포함하는 코폴리머, 폴리아크릴레이트 또는 이들의 유도체를 포함하는 화합물로부터 선택될 수 있다.
- [0075] 유도체는 상술한대로 적어도 하나의 그룹 또는 폴리머 사슬을 포함하는 임의의 화합물을 의미한다.
- [0076] 바람직하게, 본 발명에 따른 분산제는 적어도 하나의 숙신이미드기를 포함하는 화합물로부터 선택된다.
- [0077] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 분산제는 적어도 하나의 치환된 숙신이미드기를 포함하는 화합물, 적어도 두 개의 치환된 숙신이미드기를 포함하는 화합물로부터 선택될 수 있으며, 상기 숙신이미드기는 질소 원자를 가지는 상기 숙신이미드기의 정점에서 폴리아민기(polyamine group)에 연결된다.
- [0078] 본 발명의 의미 내에서 치환된 숙신이미드기는 적어도 하나의 탄소 함유 정점은 8~400개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 함유기로 치환된 숙신이미드기를 의미한다.
- [0079] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 분산제는 폴리이소부틸렌 숙신이미드-폴리아민(polyisobutylene succinimide-polyamines)으로부터 선택된다.

[0080] 바람직하게, 분산제는 화학식(I)의 치환된 숙신이미드 또는 화학식(II)의 치환된 숙신이미드이다:



[0081]



[0082]

[0083] · x는 1~10의 정수, 바람직하게 2, 3, 4, 5 또는 6이며;

[0084] · y는 2~10의 정수이고;

[0085] · R₁은 수소 원자, 2~20개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬기, 2~20개의 탄소 원자를 포함하는 헤테로알킬기 및 O, N 및 S, 2~20개의 탄소 원자를 포함하는 하이드록시알킬기 또는 -(CH₂)_x-O-(CH₂)_x-OH 그룹 으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로원자이며;

[0086] · R₂은 8~400개의 탄소 원자, 바람직하게 50~200개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬기, 8~400개의 탄소 원자, 바람직하게 50~200개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 8~400개의 탄소 원자, 바람직하게 50~200개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 아릴알킬기 또는 8~400개의 탄소 원자, 바람직하게 50~200개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬아릴기이고;

[0087] · R₃ 및 R₄은 동일하거나 다르며, 각각 1~25개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬기, 1~12개의 탄소 원자를 포함하는 알콕시기, 2~6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌기, 2~12개의 탄소 원자를 포함하는 수산화된 알킬렌기(hydroxylated alkylene group) 또는 2~12개의 탄소 원자를 포함하는 아민화된 알킬렌기이다.

[0088] 바람직하게, 분산제는 화학식(I)의 치환된 숙신이미드 또는 화학식(II)의 치환된 숙신이미드이며, 상기 화학식에서 R₂는 폴리이소부틸렌기이다.

[0089] 더 바람직하게, 분산제는 화학식(II)의 치환된 숙신이미드이며, 상기 화학식(II)에서 R₂는 폴리이소부틸렌기이다.

[0090] 더 바람직하게, 분산제는 화학식(II)의 치환된 숙신이미드이며:

[0091] · R₁은 -(CH₂)_x-O-(CH₂)_x-OH기 이고,

[0092] · R₂은 폴리이소부틸렌기이며,

- [0093] · x는 2이고,
- [0094] · y는 5이다.
- [0095] 바람직하게, 본 발명에 따른 분산제는 2000~15000 달톤, 바람직하게 2500~10000 달톤, 바람직하게 3000~7000 달톤의 중량 평균 분자량을 가진다.
- [0096] 바람직하게, 분산제는 또한 1000 달톤, 바람직하게 1000~5000 달톤 이상, 더 바람직하게 1000~5000 달톤, 더 바람직하게 1800~3500 달톤, 바람직하게 1800~3000 달톤의 수평균 분자량(number-average molecular weight)을 가진다.
- [0097] 본 발명에 따라, 분산제의 수평균 분자량은 표준 ASTM D5296에 따라 결정된다.
- [0098] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 2000 달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 분산제의 함량은 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 0.1~10중량%, 바람직하게 0.1~5중량%, 바람직하게 0.1~3중량%이다.
- [0099] 본 발명에 따른 분산제의 예로서 Oronite사의 OLOA 13000가 언급될 수 있다.
- [0100] 다른 화합물
- [0101] 기유(Base oils)
- [0102] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 이들을 이용하는데 적합한 윤활유 베이스, 미네랄, 합성 또는 천연, 동물성 또는 식물성 타입을 포함할 수 있다.
- [0103] 본 발명에 따른 윤활유 조성물에 이용된 기유 또는 오일은 단돈 또는 혼합하여, 하기에 요약한대로 API 분류법 (또는 ATIEL 분류법에 따른 이들의 등가물)에 정의된 등급에 따라 그룹 I~V의 합성 미네랄 또는 합성 기원의 오일 일 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 이용된 윤활유 조성물에 이용된 기유 또는 오일은 ATIEL 분류법에 따라 그룹 VI의 합성 기원의 오일로부터 선택될 수 있다. API 분류법은 2012년 9월 American Petroleum Institute 1509 "Engine oil Licensing and Certification System" 17th edition에 정의되었다.

표 1

[0104]	포화물 함량	황 함량	점도 지수 (VI)
그룹 I 미네랄 오일	< 90 %	> 0.03 %	$80 \leq VI < 120$
그룹 II 가수소분해 오일 (Hydrocracked oils)	≥ 90 %	2 0.03 %	$80 \leq VI < 120$
그룹 III 가수소 분해 또는 수소-이성질화 오일(hydro-isomerized oils)	≥ 90 %	2 0.03 %	≥ 120
그룹 IV	폴리 알파 올레핀 (Poly Alpha Olefins; PAO)		
그룹 V	에스테르 및 그룹 I~V의 베이스에 포함되지 않은 다른 베이스		
그룹 VI*	폴리 인터널 올레핀 (Poly Internal; PIO)		

- [0105] * ATIEL 분류법에 한함
- [0106] 본 발명에 따른 미네랄 기유는 용매 추출, 탈아스팔트화, 용매 탈락성, 수소화 처리, 가수소 분해 및 수소 이성질화, 수소화피니싱(hydrofinishing)과 같은 정제 작용에 의해 원유(crude oil)의 대기 증류 및 진공 증류에 의해 얻어진 임의의 타입의 베이스를 포함한다.
- [0107] 또한, 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 기유는 폴리 알파 올레핀(PAO) 또는 카르복실산 및 알코올의 특정 에스테르, 특히 폴리올 에스테르와 같은 합성 오일일 수 있다.
- [0108] 기유로서 이용된 폴리 알파 올레핀은 예를 들어 4~32개의 탄소 원자(예를 들어, 옥텐, 데센)를 가지는 모노머로부터 얻어지며, 표준 ASTM D445에 따라 측정된 1.5~15 cSt의 100℃에서의 점도를 가진다. 합성 또는 미네랄 오일의 혼합물이 이용될 수 있다.
- [0109] 기어박스 특히 자동차 기어박스, 특히 수동 기어박스에서 이용하는데 적합한 특성, 특히 점도, 점도 지수, 황 함량, 산화 내성을 가져야 하는 것을 제외하고 본 발명에 따른 윤활유 조성물을 생성하는 특정 윤활유 베이스의

이용에 제한이 있다.

- [0110] 바람직하게, 기유는 150℃ 이상, 바람직하게 170℃ 이상, 더 바람직하게 190℃ 이상의 인화점을 가진다.
- [0111] 바람직하게, API 분류법(또는 ATIEL 분류법에 따른 이들의 등가물)의 그룹 I의 베이스, 그룹 II의 베이스, 그룹 III의 베이스, 그룹 IV의 베이스, 그룹 V의 베이스 및 이들의 혼합물에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된다. 또한, 기유는 ATIEL 분류법의 그룹 VI의 베이스로부터 선택될 수 있다.
- [0112] 본 발명의 실시예에서, 기유는 API 분류법의 그룹 III의 베이스, 그룹 IV의 베이스, 그룹 V의 베이스 및 이들의 혼합물에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된다.
- [0113] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 기유는 API 분류법의 그룹 IV 및 그룹 V의 베이스의 혼합물이다.
- [0114] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 기유는 폴리 알파 올레핀(PAO) 및 에스테르, 바람직하게 폴리올 에스테르 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0115] 본 발명의 더 바람직한 실시예에서, 기유는 적어도 하나의 폴리 알파 올레핀 및 적어도 하나의 에스테르, 바람직하게 폴리올 에스테르의 혼합물이다.
- [0116] 본 발명의 실시예에서, 기유 또는 기유들은 윤활유 조성물의 전체 질량에 대하여 적어도 50질량%, 바람직하게 적어도 60질량% 또는 적어도 70질량%를 나타낼 수 있다. 일반적으로, 기유 또는 기유들은 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 75~99.89중량%를 나타낸다.
- [0117] 바람직하게, 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 표준 ASTM D445에 따라 측정된 100℃에서의 점도는 분류법 SAE J 306에 따라 4~41 cSt, 바람직하게 4.1~32.5 cSt이다.
- [0118] 바람직한 등급은 등급 SAE 75W 및 SAE 140, 특히 등급 SAE 75W, SAE 75W-80 및 SAE 75W-90 사이에 포함된 모든 등급에 있다.
- [0119] 바람직하게, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 (표준 ASTM 2270에 따라 측정된)95 이상의 점도 지수(VI)를 가진다.
- [0120] 바람직한 실시예에서, 본 발명의 주제는 본 발명에 따른 윤활유 조성물을 포함하는 트랜스미션 오일에 있다.
- [0121] 윤활유 조성물에 있는 모든 특징 및 선호는 본 발명에 따른 트랜스 오일에 적용된다.
- [0122] 추가 첨가제
- [0123] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 트랜스미션 오일의 조성물로 이용하는데 적합한 임의의 타입의 첨가제, 예를 들어 응용하는데 필요한 정상시의 함량에 존재하는, 단독 또는 혼합하여 이용되는 추가 분산제, 고분자 점도 지수 향상제, 산화방지제, 부식 방지제, 마찰 개질제 또는 발포 방지제(anti-foaming agents)로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0124] 추가 분산제는 2000 달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 분산제와 다른 분산제로부터 선택된다.
- [0125] 이러한 추가 분산제는 특히 부유물의 유지 및 윤활유 조성물이 이용될 때 형성되는 산화 및 연소 잔여물(그을음(soots))의 부산물로 이루어진 불용성 고체 오염물질을 제거할 수 있다.
- [0126] 본 발명의 실시예에서, 추가 분산제는 2000 달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 화학식 (I) 또는 (II)의 화합물과 다른 숙신이미드(succinimides) 또는 만니히 베이스(Mannich bases)에 의해 형성된 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0127] 실시예에서, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 또한 고분자 점도 지수 향상제, 산화 방지제 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 추가 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0128] 고분자 점도 지수 향상제는 본 발명에 따른 분산제와 다른 폴리머들로부터 선택될 수 있다.
- [0129] 고분자 점도 지수 향상제는 전단 안정성 폴리머(shear-stable polymers)의 그룹, 바람직하게 에틸렌(ethylene) 및 알파-올레핀 코폴리머(alpha-olefin copolymers), 특히 에틸렌/프로필렌 코폴리머(ethylene/propylene copolymers)로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0130] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 추가 첨가제는 에틸렌 및 알파-올레핀 코폴리머로부터 선택된 고분자 점도 지수 향상제이다.

- [0131] 산화 방지제는 아민 함유 산화방지제, 바람직하게 디페닐아민(diphenylamines), 특히 옥타디페닐아민(octadiphenylamines)과 같은 디알킬페닐아민(dialkylphenylamines), 페닐-알파-나프틸 아민(phenyl- α -naphthyl amines), 페놀성 산화방지제(디부틸하이드록시톨루엔 BHT 및 유도체) 또는 황 함유 산화방지제(황화된 페네이트)로부터 선택될 수 있다.
- [0132] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 추가 첨가제는 단독으로 이용된 디알킬페닐아민, 페놀성 산화방지제 및 이들의 혼합물로부터 선택된 산화방지제이다.
- [0133] 마찰 개질제는 본 발명에 따른 금속 나노 입자와 가른 금속 원소(metallic elements)를 제공하는 화합물 또는 애쉬 프리 화합물(ash-free compound)일 수 있다. 금속 원소를 제공하는 화합물 중에서, Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn와 같은 전이 금속의 복합체, 예를 들어 몰리브덴 디티오카바메이트 또는 디티오포스페이트가 언급될 수 있으며, 이들의 리간드(ligands)는 산소, 질소, 황 또는 인 원자를 포함하는 탄화수소 함유 화합물일 수 있다. 애쉬 프리 마찰 개질제는 유기 기원이며, 지방산 및 폴리올의 모노에스테르, 알콕실화 아민(alkoxylated amines), 알콕실화 지방 아민(alkoxylated fatty amines), 아민 포스페이트(amine phosphates), 지방 알코올(fatty alcohols), 지방 에폭사이드(fatty epoxides), 붕산화 지방 에폭사이드(borated fatty epoxides), 지방 아민(fatty amines) 또는 지방산의 글리세롤 에스테르(glycerol esters)로부터 선택될 수 있다. "지방(fatty)"은 본 발명의 의미 내에서 8~24개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 함유 그룹을 의미한다.
- [0134] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 추가 첨가제는 단독 또는 혼합하여 이용되는, 몰리브덴 디티오마바메이트, 아민 포스페이트 및 지방 알코올로부터 선택된 마찰 개질제이다.
- [0135] 부식 방지제(anti-corrosion additives)는 페놀 유도체, 특히 에톡실화 페놀 유도체로부터 선택될 수 있으며, 오쏘 위치(ortho position)에서 알킬기로 치환된다. 부식 억제제는 디메르캅토티아디아졸 유도체(dimercaptothiadiazole derivatives)일 수 있다.
- [0136] 본 발명의 더 바람직한 실시예에서, 추가 첨가제는 에틸렌/알파-올레핀 코폴리머(ethylene/ α -olefin copolymers), 특히 에틸렌/프로필렌 코폴리머(ethylene/propylene copolymers)에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된 산화방지제 및 고분자 점도 지수 향상제의 혼합물을 포함한다.
- [0137] 본 발명의 더 바람직한 실시예에서, 추가 첨가제는 에틸렌 및 알파-올레핀 코폴리머로부터 선택된 아민 함유 산화방지제, 페놀성 산화방지제 및 고분자 점도 지수 향상제의 혼합물을 포함한다.
- [0138] 본 발명의 실시예에서, 질량비(금속 나노 입자:분산제)는 1/50~10/1, 바람직하게 1/50~5/1, 더 바람직하게 1/30~5/1, 더 바람직하게 1/10~5/1이다.
- [0139] 본 발명의 주제는 다음을 포함하는 윤활유 조성물에 있다:
- [0140] - 50~99.89%의 적어도 하나의 기유;
- [0141] - 0.01~2%의 금속 나노 입자; 및
- [0142] - 0.1~10%의, 2000달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 적어도 하나의 분산제.
- [0143] 기유, 금속 나노 입자 및 분산제에 대하여 상술한 모든 특성 및 선호도는 위의 윤활유 조성물에 적용된다.
- [0144] 실시예에서, 본 발명의 주제는 다음을 포함하는 윤활유 조성물에 있다:
- [0145] - 50~99.79%의 적어도 하나의 기유;
- [0146] - 0.01~2%의 금속 나노 입자;
- [0147] - 0.1~10%의, 2000달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 적어도 하나의 분산제; 및
- [0148] - 0.1~10%, 바람직하게 2~5%, 특히 3.5%의 적어도 하나의 첨가제.
- [0149] 기유, 금속 나노 입자 및 분산제에 대하여 상술한 모든 특성 및 선호도는 위의 윤활유 조성물에 적용된다.
- [0150] 실시예에서, 본 발명의 주제는 필수적으로 다음으로 이루어지는 윤활유 조성물에 있다:
- [0151] - 50~99.9%의 적어도 하나의 기유;
- [0152] - 0.01~2%의 금속 나노 입자; 및

- [0153] - 0.1~10%의, 2000달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 적어도 하나의 분산제.
- [0154] 기유, 금속 나노 입자 및 분산제에 대하여 상술한 모든 특성 및 선호도는 위의 윤활유 조성물에 적용된다.
- [0155] 실시예에서, 본 발명의 주제는 필수적으로 다음으로 이루어지는 윤활유 조성물에 있다:
- [0156] - 50~99.79%의 적어도 하나의 기유;
- [0157] - 0.01~2%의 금속 나노 입자;
- [0158] - 0.1~10%의, 2000달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 적어도 하나의 분산제; 및
- [0159] - 0.1~10%, 바람직하게 2~5%, 특히 3.5%의 적어도 하나의 첨가제.
- [0160] 기유, 금속 나노 입자 및 분산제에 대하여 상술한 모든 특성 및 선호도는 위의 윤활유 조성물에 적용된다.
- [0161] 또한, 본 발명의 주제는 다음을 포함하는 첨가제 농축 타입의 조성물에 있다:
- [0162] - 1~15%의 텅스텐 디설파이드 나노 입자; 및
- [0163] - 5~99%의, 2000달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 적어도 하나의 분산제.
- [0164] 텅스텐 디설파이드 나노 입자 및 분산제에 대하여 상술한 모든 특성 및 선호도는 위의 윤활유 조성물에 적용된다. 바람직하게, 텅스텐 디설파이드 나노 입자는 플러렌 타입 구조를 가진다.
- [0165] 또한, 본 발명은 다음을 포함하는 첨가제 농축 타입의 조성물에 관한 것이다:
- [0166] - 1~15%의 텅스텐 디설파이드 나노 입자; 및
- [0167] - 15~89%의, 2000달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 적어도 하나의 분산제; 및
- [0168] - 10~59%의 적어도 하나의 추가 첨가제.
- [0169] 텅스텐 디설파이드 나노 입자, 분산제 및 추가 첨가제에 대하여 상술한 모든 특성 및 선호도는 위의 윤활유 조성물에 적용된다. 바람직하게, 텅스텐 디설파이드 나노 입자는 플러렌 타입 구조를 가진다.
- [0170] 본 발명의 실시예에서, 적어도 하나의 기유는 본 발명에 따른 윤활유 조성물을 얻기 위하여 본 발명에 따른 첨가제 농축 타입의 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게, 기유는 API 분류법의 그룹 III의 기유, 그룹 IV의 기유, 그룹 V의 기유 및 이들의 혼합물에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된 기유이다.
- [0171] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 기유는 API 분류법의 그룹 IV 및 그룹 V의 기유의 혼합물이며, 바람직하게 기유는 폴리 알파 올레핀(PAO) 및 이들의 에스테르 및 혼합물로부터 선택된다. 본 발명의 더 바람직한 실시예에서, 기유는 적어도 하나의 폴리 알파 올레핀 및 적어도 하나의 에스테르, 바람직하게 폴리올 에스테르의 혼합물이다.
- [0172] 부품
- [0173] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 적어도 하나의 기계 또는 기계 구성품, 특히 베어링(bearings), 기어(gears), 유니버설 조인트(universal joints), 트랜스미션(transmissions), 피스톤/링/라이너 시스템(pistons/rings/liners system), 캠축(camshafts), 클러치(clutch), 수동 또는 자동 기어박스, 차축(axles), 로커 아암(rocker arms), 하우징(housings) 등을 윤활시킬 수 있다.
- [0174] 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 트랜스미션, 클러치, 수동 및 자동 기어박스, 바람직하게 수동 기어박스의 기계 부품 또는 기계 구성품을 윤활시킬 수 있다.
- [0175] 또한, 본 발명의 주제는 기계 부품, 바람직하게 트랜스미션 부품, 바람직하게 기어박스 또는 차축의 박리를 감소시키는 공정에 있으며, 상기 공정은 상술 첨가제 농축 타입의 조성물로부터 얻어지거나 상술한 윤활유 조성물과 기계 부품을 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0176] 윤활유 조성물에 대하여 나타낸 모든 특징 및 선호도는 본 발명에 따른 기계 부품의 박리를 감소시키는 공정에 적용된다.
- [0177] 또한, 본 발명의 주제는 기어박스 또는 차축, 바람직하게 자동차의 기어박스의 윤활을 위한, 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 용도에 있다.

- [0178] 바람직한 실시예에서, 본 발명은 자동차의 수동 기어박스의 윤활을 위한, 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0179] 또한, 윤활유 조성물에 대하여 나타낸 모든 특징 및 선호도는 본 발명에 따른 기어박스를 윤활하기 위한 용도에 적용된다.
- [0180] 또한, 본 발명의 주제는 기계 부품, 바람직하게 트랜스미션 부품, 더 바람직하게 기어박스 또는 차축의 박리를 감소시키기 위한, 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 용도에 있다.
- [0181] 바람직한 실시예에서, 본 발명은 수동 기어박스의 박리를 감소시키기 위한, 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 용도에 있다.
- [0182] 윤활유 조성물에 대하여 나타낸 모든 특징 및 선호도는 본 발명에 따른 박리를 감소시키는 용도에 적용된다.
- [0183] 본 발명의 다른 주제 및 이들의 구현은 다음의 예시를 참조하여 더 자세히 이해될 것이다. 이러한 예시는 본 발명을 제한하지 않고 지표로서 주어진다.
- [0184] 실례:
- [0185] 실례 1: 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 안정성 평가
- [0186] 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 안정성은 시간이 지남에 따른 조성물의 상등액 상(supernatant phase)에서 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 농도를 모니터링하여 측정된다.
- [0187] 따라서, 다른 윤활유 조성물은 다음의 화합물로부터 제조된다:
- [0188] - 그룹 III의 기유;
- [0189] - 오일의 활성 물질에서 20% 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 혼합물(Nanomaterials 사에서 판매한 NanoLub Gear Oil Concentrate);
- [0190] - 분산제 1: 1921 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 중량 평균 분자량 및 1755 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 수평균 분자량을 가지는 PIB 숙신이미드 타입의 분산제;
- [0191] - 분산제 2: 1514 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 중량 평균 분자량 및 1328 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 수평균 분자량을 가지는 PIB 숙신이미드의 분산제;
- [0192] - 분산제 3: 1132 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 중량 평균 분자량 및 1046 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 수평균 분자량을 가지는 숙신이미드 에스테르 타입의 분산제;
- [0193] - 분산제 4: 6370 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 중량 평균 분자량 및 2850 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 수평균 분자량을 가지는 PIB 숙신이미드 타입의 본 발명에 따른 분산제(Oronite사의 OLOA 13000); 및
- [0194] - 분산제 5: 3085 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 중량 평균 분자량 및 1805 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 수평균 분자량을 가지는 PIB 숙신이미드 타입의 본 발명에 따른 분산제.
- [0195] 다른 조성물 $L_1 \sim L_5$ 이 표2에 기술된다: 나타낸 퍼센트는 질량 퍼센트(%)에 대응한다.

표 2

[0196]

조성물	L_1 (비교예)	L_2 (비교예)	L_3 (비교예)	L_4 (본 발명)	L_5 (본 발명)
그룹 III의 기유	89	89	89	89	89
텅스텐 디설파이드 나노 입자(NanoLub Gear Oil Concentrate)	1	1	1	1	1
분산제 1	10				
분산제 2		10			
분산제 3			10		
분산제 4				10	
분산제 5					10

- [0197] 각각의 조성물 $L_1 \sim L_5$ 는 아래의 순서에 따라 제조된다:
- [0198] - 분산제를 첨가하는 단계;
- [0199] - 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 분산액을 첨가하는 단계;
- [0200] - 1시간 동안 자석 교반시키는 단계;
- [0201] - 기유를 첨가하는 단계;
- [0202] - 1시간 동안 60~70℃로 가열 교반 하는 단계;
- [0203] - 가열 없이 밤새 교반하는 단계(약 16시간); 및
- [0204] - 15분 동안 초음파 목욕(ultrasound bath)시키는 단계.
- [0205] 각각의 조성물 $L_1 \sim L_5$ 의 상등액 상에서 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 시간에 따른 농도를 모니터링하는 프로토콜은 다음으로 정의된다:
- [0206] i) 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 함량의 함수로서 흡광도를 나타내는 $t = 0h$ 에서의 교정 곡선;
- [0207] ii) 15분 동안 초음파 배쓰(ultrasound bath)에서 교반한 후 조성물의 다른 질량의 3~4개의 샘플;
- [0208] iii) 20ml의 사이클로헥산의 첨가;
- [0209] iv) 흡광도의 측정(490nm에서의 파장);
- [0210] v) (샘플 질량, 조성물에서 나노 입자의 초기 농도, 첨가된 사이클로헥산의 부피 및 사이클로헥산의 밀도로부터 측정된)텅스텐 디설파이드 나노입자의 농도의 함수로서 흡광도 곡선을 도표화; 따라서 형성된 곡선은 테스트되는 조성물의 표준 직선 특성을 나타내는 직선이며;
- [0211] vi) 테스트-튜브의 배치, 100ml의 조성물 및 주위 분위기에서의 저장;
- [0212] vii) 중량화된 질량을 샘플링 및 20ml의 사이클로헥산의 첨가;
- [0213] viii) 흡광도의 측정(490nm에서의 파장);
- [0214] ix) 표준 직선에 기반하여 상등액 상에서 나노 입자의 농도 측정;
- [0215] x) 일정한 시간 간격에서 단계 vi)~ix)를 반복하여, 시간의 함수로서 상등액상에서의 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 농도를 측정할수 있다.
- [0216] 결과는 표 3에 요약되며, 상등액 상에서 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 질량 농도에 대응하며; 결과는 질량%로 표시된다.
- [0217] 퍼센트가 높아지면 결과 값은 1에 가까워지며, 윤활유 조성물에서 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 분산이 우수하면, 윤활유 조성물의 안정성이 우수하다.

표 3

	9 ~ 15 d	29 ~ 35 d	49 ~ 55 d	100 d 이상
L_1	0.01	0.01	0	0
L_2	0.06	0.03	0.01	0.01
L_3	0.14	0.01	0.02	0.01
L_4	0.77	0.75	0.61	0.34
L_5	0.96	0.69	0.79	0.28

[0219] d = 일(day)

[0220] 결과는 0.2중량%의 텅스텐 디설파이드 나노입자 및 2000달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 분산제를 포함

하는 본 발명 L₄ 및 L₅에 따른 윤활유 조성물이 0.2중량%의 텅스텐 디설파이드 나노입자 및 2000달톤 미만의 중량 평균 분자량을 가지는 분산제를 포함하는 윤활유 조성물에 대하여 안정성이 향상되는 것을 나타내었다.

[0221] 본 발명의 L₄ 및 L₅에 따른 윤활유 조성물에 대한 안정성은 시간에 따라 지속되나 다른 조성물 L₁, L₂ 및 L₃의 안정성은 지속되지 않는 것을 알수 있다.

[0222] 실례 2: 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 마찰 특성의 평가

[0223] 윤활유 조성물의 마찰 특성으로, 텅스텐 디설파이드 나노 입자 및 2000달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 분산제의 결합물의 영향은 Cameron-Plint TE-77 타입의 왕복 마찰계(reciprocating tribometer)를 이용하여 Cameron Plint Friction laboratory 테스트에 의해 측정된다.

[0224] 따라서, 두 개의 윤활유 조성물은 다음의 화합물로부터 제조된다:

[0225] - 기유 1: 8mm²/s의 100℃에서 측정된 동점도를 가지는 폴리-알파-올레핀 PAO 8 타입의 기유;

[0226] - 기유 2: 폴리올 에스테르(Croda사의 Priolube 3970);

[0227] - 폴리머 1: 에틸렌/프로필렌 코폴리머(Mitsui Chemicals사의 Lucant HC600);

[0228] - 폴리머 2: 폴리 알파 올레핀(Exxon사의 Spectrasyn 1000);

[0229] - 실리콘 함유 소포제(anti-foaming agent);

[0230] - 오일의 활성 성분으로서 20% 텅스텐 디설파이드 나노입자의 혼합물(Nanomaterials가 판매한 NanoLub Gear Oil Concentrate);

[0231] - 분산제: 6370 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 중량 평균 분자량 및 2850 Da의 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 수평균 분자량을 가지는 PIB 숙신이미드 타입의 본 발명에 따른 분산제(Oronite사의 OLOA 13000);

[0232] - 마찰 개질제: 몰리브덴 디티오카바메이트(Vanderbilt의 Molyvan 855); 및

[0233] - 아민화 산화방지제 및 페놀성 산화방지제 혼합물을 포함하는 첨가제 패키지 1(Lubrizol사의 Anglamol 2198).

[0234] 다른 윤활유 조성물 L₆ ~ L₇는 표 4에 기술되며; 나타낸 퍼센트는 질량 퍼센트(%)에 대응한다.

표 4

[0235]

조성물	L ₆ (비교예)	L ₇ (본 발명)
기유 1	62.95	61.95
기유 2	15	15
폴리머 1	10	10
폴리머 2	5	5
소포제	0.05	0.05
텅스텐 디설파이드 나노입자(Nanomaterials사의 NanoLub Gear Oil Concentrate)		2
분산제		2
마찰 개질제	0.5	0.5
첨가제 패키지 1	6.5	3.5
표준 ASTM D445에 따라 측정된 100° C에서의 동점도 (mm ² /s)	14.5	14.5

[0236] 조성물 L₆은 트랜스 미션 및 특히 자동차 기어 박스를 윤활하기 위해 일반적으로 이용되는 윤활유 조성물이다.

[0237] 조성물 L₆ 및 L₇의 100℃에서의 동점도는 상기 두 개의 조성물을 비교하기 위하여 특히 기유 1의 함량에 의해 동일하게 조정될 수 있다.

[0238] 각각 조성물의 마찰 계수는 Cameron-Plint TE-77 타입의 왕복 마찰계를 이용하여 Cameron Plint Friction

laboratory 테스트에 의해 평가된다. 테스트 벤치는 테스트되는 윤활유 조성물에 담지된 실린더-온-플랫 마찰계 (cylinder-on-flat tribometer)로 구성된다. 마찰 계수는 수직력(normal force)에 대한 접선력을 측정하여 테스트 동안 모니터링된다. 100mm의 길이 및 7mm의 길이를 가지는 실린더(SKF 100C6)는 테스트되는 윤활유 조성물에 담지된 강철 플랫에 적용되며, 윤활유 조성물의 온도는 각각의 테스트에서 설정된다. 사인과 왕복 운동은 결정된 주파수로 적용된다. 각각의 측정은 테스트 동안 100초 간격으로 수행된다.

[0239] 각각의 조성물 L₆ 및 L₇에 대하여 다른 온도, 부하 및 속도로 이루어진 평균 마찰 계수 값은 표 5에 나타내어진다.

표 5

[0240]

	L ₆ (비교예)	L ₇ (본 발명)
60° C에서 평균 마찰 계수	0.087	0.082
100° C에서 평균 마찰 계수	0.089	0.104
650 MPa의 부하 하에 평균 마찰 계수	0.072	0.078

[0241] 60° C에서의 평균 마찰 계수는 300~650MPa의 다른 부하 및 70~550mm/s의 다른 속도 하에 측정된다.

[0242] 100° C에서의 평균 마찰 계수는 300~650MPa의 다른 부하 및 70~550mm/s의 다른 속도 하에 측정된다.

[0243] 640MPa에서의 평균 마찰 계수는 60~140° C의 다른 온도 및 70~550mm/s의 다른 속도 하에 측정된다.

[0244] 결과는 윤활유 조성물에서 본 발명에 따른 텅스텐 디설파이드 나노입자 및 2000달톤 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 분산제의 결합물의 존재가 상기 조성물의 마찰 특성을 변경시키지 않거나 약간만 변경시키는 것을 나타낸다.

[0245] 실례 3: 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 내박리성 평가

[0246] 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 내박리성은 폐쇄 루프 파워 순환 벤치로 테스트를 수행하여 평가된다.

[0247] 따라서, 표 6에 기술된 본 발명에 따른 윤활유 조성물 L₈ 및 본 발명에 따르지 않는 조성물 L₉이 제조되며; 나타낸 퍼센트는 질량 퍼센트(%)에 대응한다.

표 6

[0248]

조성물	L ₈ (본 발명)	L ₉ (비교예)
기유 1	62.45	62.45
기유 2	15	15
폴리머 1	10	10
폴리머 2	5	5
소포제	0.05	0.05
텅스텐 디설파이드 나노입자(Nanomaterials사의 NanoLub Gear Oil Concentrate)	2	
분산제	2	
첨가제 패키지 1	3.5	3.5
첨가제 패키지 2		4

[0249] 기유 1 및 기유 2, 폴리머 1 및 폴리머 2, 소포제, 분산제 및 첨가제 패키지 1은 실례 2에 기술한 바와 동일하다.

[0250] 첨가제 패키지 2(Lubrizol사의 Anglamol 2190)는 마찰 개질제로서 아연 디티오포스페이트를 포함한다.

[0251] 폐쇄 루프 파워 순환 벤치는 도 1에 나타내어진다.

[0252] Renault JR5 기어박스는 파워 순환 루프에 설치되며 토션(torsion) 시스템에 의해 부하 하에 배치되고, 기어박

스는 3단 기어에 결합된다.

- [0253] 기계는 기어박스 인풋에서 148 N.m의 토크 하에 300rpm의 회전 속도를 얻기 위하여 전기 모터를 이용하여 작동된다.
- [0254] 평가 기준 및 평가되는 임계치 부분(critical part)은 출력 샤프트의 구동 피니언(drive pinion)이다.
- [0255] 기어박스는 해체(dismantling) 및 시각적 스코어링(visual scoring) 후, 약 150시간의 일정한 간격으로 검사된다. 시각적 스코어링은 구동 피니언의 티스(teeth)로 박편의 존재를 모니터링하고 작동 동안 기어박스가 박리되는 것을 검출하기 위하여 연속 진동 모니터링하는 "크라이슬러(Chrysler)" 스코어링 시스템을 이용하여 수행된다.
- [0256] "크라이슬러" 스코어링 시스템은 테스트 후 구동 피니언의 티스의 상태를 표시한다. 피니언의 각각의 티스는 박리되는지를 모니터링 하기 위해 검사되며, 스코어는 각각의 박리 정도에 따라 할당된다.
- [0257] 스코어링 시스템은 다음으로 정의된다:
- [0258] - 투스의 박리 표면(Flaking Surface; FS)가 0mm^2 인 경우, Score = 0
- [0259] - $FS \leq 1\text{mm}^2$ 인 경우, Score = 0.4
- [0260] - $1 < FS \leq 3\text{mm}^2$ 인 경우, Score = 1.3
- [0261] - $3 < FS \leq 7\text{mm}^2$ 인 경우, Score = 4
- [0262] - $7 < FS \leq 16\text{mm}^2$ 인 경우, Score = 12
- [0263] - $16 < FS < 36\text{mm}^2$ 인 경우, Score = 36
- [0264] - $FS \geq 36\text{mm}^2$ 인 경우, Score = 108
- [0265] 전체 스코어는 다음의 식: $0.4 \times A + 1.3 \times B + 4 \times C + 12 \times D + 36 \times E + 108 \times F$ 에 기반하며, A, B, C, D, E 및 F는 하나 및 동일한 피니언으로 동일한 저하 레벨로 티스의 수를 나타낸다.
- [0266] 진동 모니터링은 테스트 단편에 가까운 가속도계를 배치시키는 단계 및 작동 동안 진동의 정도를 표시하는 단계로 이루어진다. 부품이 저하되는 경우, 진동 강도는 증가한다. 따라서, 장치를 멈추게 하고 티스에 박편이 생기는지를 확인하기 위한 한계값(threshold)으로 설정하기에 충분하다.
- [0267] 윤활유에 연결되지 않은 피니언의 저하를 방지하기 위하여, 샤프트 베어링(shaft bearings) 및 3단 기어 피니언은 일반적으로 매 150시간 마다 바뀐다.
- [0268] 테스트는 최대 12mm^2 의 박편이 관찰될 때 및/또는 80mm^2 의 전체 박리된 표면이 관찰될 때 및/또는 312시간 후에 박리되지 않을 때 정지된다.
- [0269] 윤활유 조성물 L₈로 얻어진 테스트 결과는 다음에 있다:
- [0270] - 테스트는 기어 박스에서 어떠한 부품의 변경 없이 및 구동 피니언 또는 3단 기어 피니언 둘 중 하나에 조금의 박리 현상이 관찰되는 바 없이 600시간 동안 이루어지며,
- [0271] - 텅스텐 디선파이드 나노입자의 과잉 증착은 하우징에서 관찰되지 않았다.
- [0272] 윤활유 조성물 L₉에 대한 테스트는 125시간 후에 정지되었고, 몇몇 박편이 관찰되었다.
- [0273] 실례 4: 본 발명에 따른 윤활유 조성물의 이용 후 안정성 특성의 평가
- [0274] 폐쇄 루프 파워 순환 벤치를 테스트한 후, 본 발명에 따른 조성물에 포함된 나노 입자의 증착 위험도가 측정된다.
- [0275] 따라서, 표 7에 기술된, 본 발명에 따른 윤활유 조성물 L₁₀ 및 본 발명에 따르지 않는 조성물 L₁₁이 제조되며, 나타난 퍼센트는 질량 퍼센트(%)에 대응한다.

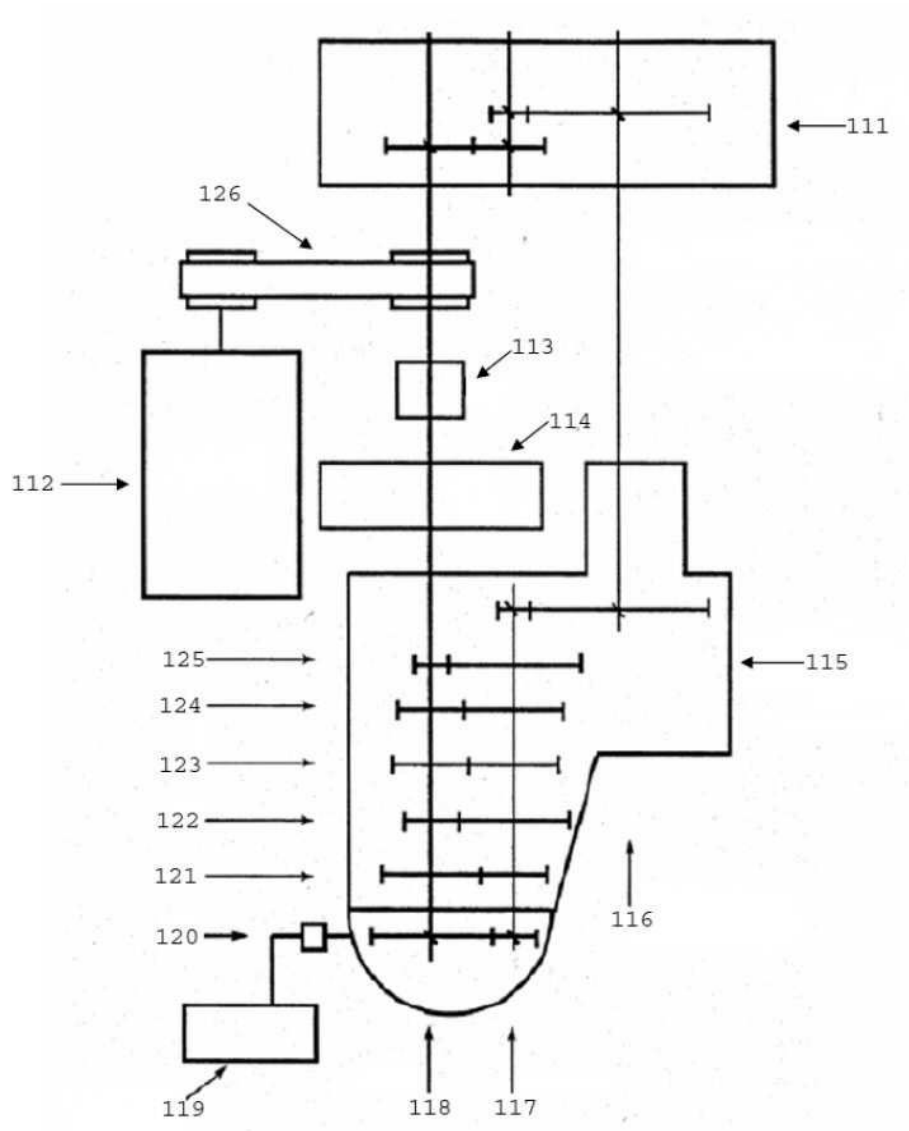
표 7

Compositions	L ₁₀ (본 발명)	L ₁₁ (비교예)
기유 1	60.45	62.45
기유 2	15	15
폴리머 1	10	10
폴리머 2	5	5
소포제	0.05	0.05
텅스텐 디설파이드 나노 입자(Nanomaterials사의 NanoLub Gear Oil Concentrate)	4	4
분산제	2	
첨가제 패키지 1	3.5	3.5

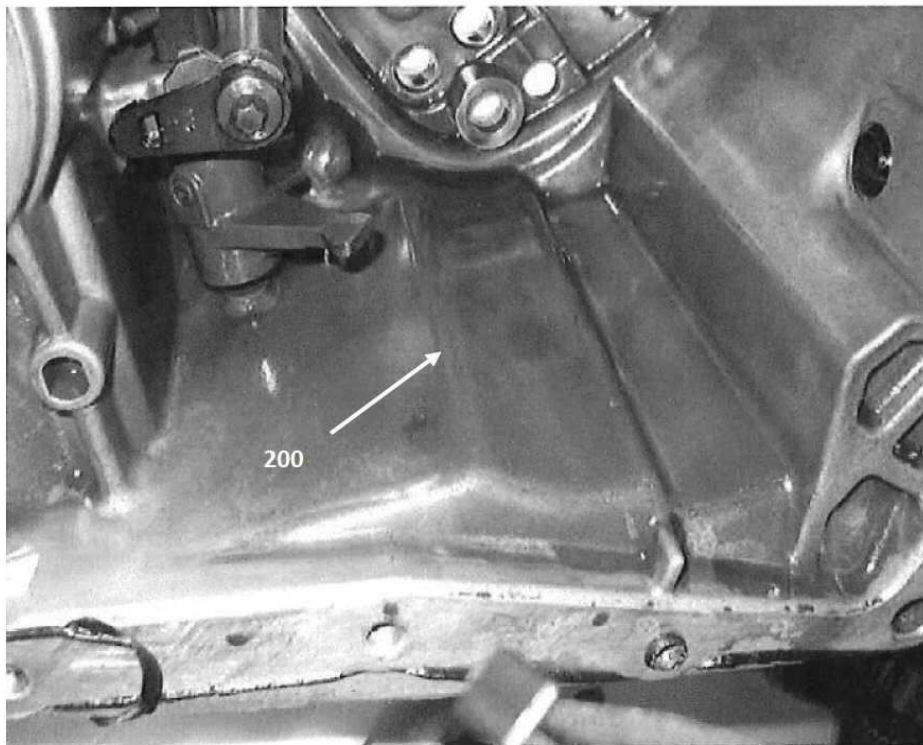
- [0276]
- [0277] 기유 1 및 기유 2, 폴리머 1 및 폴리머 2, 소포제, 분산제 및 첨가제 패키지 1은 실례 2에 기술한 바와 동일하다.
- [0278] 테스트 조건은 실례 3에 기술한 바와 동일하다.
- [0279] 도 2는 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 과잉 증착물(200)이 본 발명에 따른 조성물 L₁₀로 테스트한 후 하우징에서 관찰되지 않는 것을 나타내었다.
- [0280] 조성물 L₁₁에 대하여, 도 3은 조성물 L₁₁로 테스트한 후, 하우징에서의 텅스텐 디설파이드 나노 입자의 과잉 증착물(300)을 나타내며, 따라서 베어링 또는 싱크로나이저(synchronizers)의 윤활된 홀(holes)을 막을 위험성을 줄 수 있다.
- [0281] 따라서, 실례는 본 발명에 따른 윤활유 조성물이 만족스러운 마찰 감소 특성을 유지하는 동안 시간이 지남에 따른 우수한 안정성 및 우수한 내박리성을 가지는 것을 나타내었다.

도면

도면1



도면2



도면3

