



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0109877
 (43) 공개일자 2008년12월17일

(51) Int. Cl.
C10M 169/02 (2006.01) *C10M 105/02* (2006.01)
F15B 21/00 (2006.01) *C10N 40/08* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7025860
 (22) 출원일자 2008년10월22일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년10월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/052492
 국제출원일자 2007년03월16일
 (87) 국제공개번호 WO 2007/107506
 국제공개일자 2007년09월27일
 (30) 우선권주장
 06111569.7 2006년03월22일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
헬 인터내셔널 리써취 마트사피지 비.브이.
 네델란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐
 반 바일란드틀란 30
 (72) 발명자
닐 폴커 클라우스
 독일 21107 함부르크 호헤-샤르-슈트라쎬 36
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 기능성 유체 조성물

(57) 요약

본 발명은, (a) 총 유압 유체 조성물에 대하여 70 ~ 99.99 중량% 의 쉽게 생분해가능한 베이스 오일 조성물, 및 (b) 상기 총 유압 유체 조성물에 대하여 0.01 ~ 30 중량% 의 양으로 점도 지수 개선제를 포함하는 유체 조성물로서, 상기 베이스 오일 조성물은 (i) 80 중량% 초과와 파라핀 함량과 98 중량% 초과와 포화물 함량을 가지며, n, n+1, n+2, n+3 및 n+4 의 탄소원자를 갖는 일련의 이소-파라핀을 포함하며, 여기서 n 은 15 ~ 35 이고, 또한 100 °C 에서 최대 5.5 mm²/sec 의 동점도를 갖는, 80 ~ 100 중량% 의 베이스 오일 또는 베이스 스톱, 및 (ii) 상기 베이스 오일 조성물에 따라 계산된, 0 ~ 20 중량% 의 다가수산기 화합물의 에스테르를 포함하며, 상기 유압 유체 조성물은 50 ~ 1000 의 범위에서 점도 지수, 및 -30 °C 이하의 유동점을 갖는 유체 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 총 유압 유체 조성물에 대하여 70 ~ 99.99 중량% 의 쉽게 생분해가능한 베이스 오일 조성물, 및
- (b) 상기 총 유압 유체 조성물에 대하여 0.01 ~ 30 중량% 의 양으로 점도 지수 개선제를 포함하는 유체 조성물로서,

상기 베이스 오일 조성물은

(i) 80 중량% 초과와 파라핀 함량과 98 중량% 초과와 포화물 함량을 가지며, n, n+1, n+2, n+3 및 n+4 의 탄소 원자를 갖는 일련의 이소-파라핀을 포함하며, 여기서 n 은 15 ~ 35 이고, 또한 100 °C 에서 최대 5.5 mm²/sec 의 동점도를 갖는, 80 ~ 100 중량% 의 베이스 오일 또는 베이스 스톱, 및

(ii) 상기 베이스 오일 조성물에 따라 계산된, 0 ~ 20 중량% 의 폴리히드록시 화합물의 에스테르를 포함하며, 상기 유압 유체 조성물은 50 ~ 1000 의 범위에서 점도 지수와 -30 °C 이하의 유동점을 갖는 유체 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 점도 지수는 100 ~ 600 의 범위에 있는 유체 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 적어도 80 °C 의 인화점을 갖는 유체 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 40 °C 에서 적어도 7 mm²/sec 의 동점도를 갖는 유체 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점도 개선제는 5 ~ 15 중량% 의 양으로 존재하는 유체 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 점도 개선제는 폴리메틸메타크릴레이트 중합체를 포함하는 유체 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 5 ~ 10 중량% 의 양으로 포화 환형 탄화수소를 더 포함하는 유체 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에스테르 성분은 10 개에 달하는 탄소원자를 갖는 1 ~ 4 분기 또는 선형 지방산을 갖는 펜타에리트리톨의 펜타에리트리톨 에스테르인 유체 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 유체를 포함하는 충격 흡수재.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 유체를 포함하는 유압 시스템.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 따른 충격 흡수재 및/또는 유압 시스템을 포함하는 차량.

청구항 12

충격 흡수재 또는 유압 시스템용 생분해성 유체로서, 제 1 항 내지 제 9 항에 따른 유압 유체의 용도.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 기능성 유체 조성물에 관한 것이다. 더 상세하게는, 본 발명은 충격 흡수재 유체 또는 유압 유체로서 유용한 유체 조성물에 관한 것이며, 또한 차량용으로 그 유체와 서스펜션 시스템을 포함하는 충격 흡수재, 그리고 유체를 포함하는 유압 시스템에 관한 것이다.

배경기술

<2> WO-A-2004/053030에는 베이스 스톱 또는 베이스 오일, 및 적어도 1 개의 첨가제를 포함하는 기능성 유체, 그리고 자동차 트랜스미션 유체 (여기서는 ATF 유체로 더 언급됨)로서의 그 용도가 기재되어 있다. 이 공보에 따르면, 베이스 오일은 약 130 이상의 점도 지수; -10°C의 유동점, 및 -30°C에서 약 1.2 이하의 이론상의 낮은 온도 점도에 대해 측정된 비를 가지며, 측정된 점도는 냉각-크랭크-케이스 시뮬레이터 점도이고, 이론상의 점도는 동일한 온도에서 월터-맥콜 방정식으로 계산되며, 상기 베이스 스톱 또는 베이스 오일은 IV족 베이스 스톱 또는 베이스 오일이 아니다. 기재된 조성물의 단점은 이러한 제형의 한정된 생분해성이다. 다른 단점은, 기재된 고 파라핀계 베이스 오일은 낮은 온도에서 점도 개선제와 같은 첨가제와 제한된 융합성만을 가지므로, 이러한 유체의 유용성을 해치는 것이다.

<3> FR-A-2501224에는 폴리알파올레핀 중합체 블렌드 및 네오폐리올의 복합 에스테르 기재의 유압 유체가 개시되어 있으며, 이는 예컨대 WO-A-01/57166에 개시된 바와 같이 파라핀계 블렌드와 비교하여 아주 낮은 생분해성을 갖는다.

<4> ATF 또는 충격 흡수재 유체는 예컨대 차 부품의 폐기 또는 대체시 또는 사용된 유체가 교체되는 경우, 토양 및/또는 지면 그리고 지하수와 접촉할 수 있다. 따라서, 만족스러운 성능, 특히 낮은 온도에서 점도 지수 개선제와 충분히 높은 융합성을 제공하면서, 높은 생분해성을 갖는 특정 기능성 베이스 오일 조성물을 제형하는 것이 요구된다. 더욱이, 낮은 온도에서 아주 낮은 점도 및 높은 융합성을 갖는 기능성 베이스 오일 조성물이 필요하다.

발명의 상세한 설명

- <5> 따라서, 본 발명은
- <6> (a) 총 유압 유체 조성물에 대하여 70 ~ 99.99 중량%의 쉽게 생분해가능한 베이스 오일 조성물, 및
- <7> (b) 상기 총 유압 유체 조성물에 대하여 0.01 ~ 30 중량%의 양으로 점도 지수 개선제를 포함하는 유체 조성물로서,
- <8> 상기 베이스 오일 조성물은
- <9> (i) 80 중량% 초과 파라핀 함량과 98 중량% 초과 포화물 함량을 가지며, n, n+1, n+2, n+3 및 n+4의 탄소 원자를 갖는 일련의 이소-파라핀을 포함하며, 여기서 n은 15 ~ 35이고, 또한 100°C에서 최대 5.5 mm/sec의 동점도를 갖는, 80 ~ 100 중량%의 베이스 오일 또는 베이스 스톱, 및
- <10> (ii) 상기 베이스 오일 조성물에 따라 계산된, 0 ~ 20 중량%의 다가수산기 화합물의 에스테르를 포함하며,
- <11> 상기 유압 유체 조성물은 50 ~ 1000의 범위에서 점도 지수, 및 -30°C 이하의 유동점을 갖는 유체 조성물에 관한 것이다.
- <12> 본 출원인은, 베이스 오일 조성물이 그 높은 점도 지수에도 불구하고 여전히 생분해가능하므로, 본 발명에 따른 조성물이 높은 생물학적 생분해성을 제공하는 것을 발견하였다. 동시에, 그 조성물은 특히 낮은 온도에서 점도 개선제와 높은 융합성을 갖는 것으로 밝혀졌다.
- <13> 베이스 오일 또는 베이스 스톱의 성분 (i)은, 80 중량% 초과 파라핀 함량 및 98 중량% 초과 포화물 함량을 가지고, n, n+1, n+2, n+3 및 n+4 탄소원자 (여기서 n은 15 ~ 35임)를 갖는 일련의 이소-파라핀을 포함하는

파라핀계 베이스 오일이다. 바람직하게는, 베이스 오일 (i) 은 n, n+1, n+2, n+3 및 n+4 탄소원자 (여기서 n 은 19 ~ 35 임) 를 갖는 일련의 이소-파라핀을 포함한다.

- <14> IP386 으로 측정된 베이스 오일의 포화물 함량은 98 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과, 보다 더 바람직하게는 99.5 중량% 초과이다.
- <15> 베이스 오일 성분 (i) 은 바람직하게는 40°C 에서 동점도가 1 ~ 200 mm²/sec, 더욱 바람직하게는 1 ~ 50 mm²/sec, 보다 더 바람직하게는 1 ~ 15 mm²/sec, 가장 바람직하게는 1 ~ 10 mm²/sec이다.
- <16> 베이스 오일 성분 (i) 은 적절하게는 100°C 에서의 동점도가 5.5 mm²/sec 미만, 바람직하게는 4 mm²/sec 미만, 더 바람직하게는 1 ~ 3.5 mm²/sec, 더욱 더 바람직하게는 1 ~ 3.3 mm²/sec, 가장 바람직하게는 3 mm²/sec 미만일 수 있다. 베이스 오일의 유동점은 바람직하게는 -30°C 미만이다.
- <17> 바람직하게는, 본 발명에 따른 유체 조성물은 100 ~ 600 의 점도 지수를 갖는다. 더 바람직하게는, 본 발명에 따른 유체 조성물은 40°C 에서 동점도는 7 mm²/sec 이상이다.
- <18> ASTM D92 로 측정된 베이스 오일 (i) 의 인화점은 120°C 초과, 또는 140°C 초과일 수 있다. 베이스 오일의 인화점은 오일의 용도에 따라 좌우된다. 본 출원인은 청구된 베이스 오일의 인화점이 미네랄 오일 유도의 베이스 오일에 비해 유리하게 높다는 것을 발견하였다. 바람직하게는, 유체 조성물의 인화점은 80°C 이상이다.
- <19> 베이스 오일 또는 베이스 스톱 (i) 에서 n, n+1, n+2, n+3 및 n+4 탄소원자를 갖는 연속하는 일련의 이소-파라핀의 함량 및 존재는 장 탈착/장 이온화 (FD/FI) 기술에 의해 측정가능하다. 이 기술에서, 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC) 법 IP368/01 (여기서 이동상으로서 상기 방법에서 설명하듯이 헥산 대신에 펜탄을 사용함) 을 이용함으로써 오일 시료를 우선 극성 (방향족) 상 및 비극성 (포화물) 상으로 분리한다. 이어서 포화물 및 방향족 분획물을 장 탈착/장 이온화 (FD/FI) 계면을 갖춘 Finnigan MAT90 질량분석기를 이용하여 분석하는데, 여기서 FI ("소프트" 이온화 기술) 를 이용하여 탄소수 및 수소 결핍에 의해 탄화수소 유형을 결정한다. 질량 분석에 있어서 화합물의 유형 분류는 형성되는 특징적인 이온에 의해 결정되고, 통상적으로 "z 개" 로 분류된다. 이는 모든 탄화수소 종에 대한 일반적으로 주어진다: C_nH_{2n+2z}. 포화물 상을 방향족 상과 별도로 분석하므로, 동일한 화학량론 또는 n-개를 갖는 상이한 이소-파라핀의 함량을 측정할 수 있다. 질량 분석기의 결과를 시판중인 소프트웨어 (poly 32; Sierra Analytics LLC 로부터 입수 가능, 3453 Dragoon Park Drive, Modesto, California GA95350 USA) 를 이용하여 처리함으로써 각 탄화수소 유형의 상대 비율을 결정한다.
- <20> 상술한 바와 같이 연속적인 이소-파라핀계 시리즈를 갖는 베이스 오일 성분 (i) 은 바람직하게는 파라핀계 왁스의 수소화이성질화에 의해 얻어지며, 이후 바람직하게는 용매 또는 촉매성 탈왁스와 같은 일종의 탈왁스 처리를 한다. 상기 파라핀계 왁스는 슬랙 왁스일 수 있다. 더욱 바람직하게 파라핀계 왁스는, 그 순도 및 고 파라핀계 함량으로 인해 피셔-트롭시로 유도된 왁스이다. 본원에 기재된 피셔-트롭시 왁스로부터 유도된 베이스 오일은 본원에서 피셔-트롭시 유도 베이스 오일이라 부른다. 예컨대 상술한 피셔-트롭시 유도 베이스 오일을 제조하는데 이용가능한 피셔-트롭시 공정의 예로는, 이른바 Sasol 사의 상업적인 슬러리 상 증류(Slurry Phase Distillate) 기술, Shell Middle Distillate Synthesis 공정 및 "AGC-21" Exxon Mobil 공정이 있다. 이들 및 기타 공정은, 예를 들어, EP-A-776959, EP-A-668342, US-A-4943672, US-A-5059299, WO-A-9934917 및 WO-A-9920720 에 더 상세히 설명되어 있다. 통상적으로 이러한 피셔-트롭시 합성 생성물은 1 ~ 100, 심지어는 100 초과인 탄소원자를 갖는 탄화수소를 포함한다. 그 탄화수소 생성물은 노말 파라핀, 이소-파라핀, 산화 생성물 및 불포화 생성물을 포함한다. 베이스 오일이 목적하는 이소-파라핀계 생성물 중 하나일 경우, 비교적 중질의 피셔-트롭시 유도 공급물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 상기 비교적 중질의 피셔-트롭시 유도 공급물은 30 개 이상의 탄소원자를 갖는 화합물을 30 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 55 중량% 이상 포함한다. 추가로 피셔-트롭시 유도 공급물의 60 이상의 탄소원자를 갖는 화합물과 30 ~ 59 탄소원자를 갖는 화합물의 중량비는 바람직하게는 0.2 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.4 이상이며, 가장 바람직하게는 0.55 이상이다. 바람직하게, 피셔-트롭시 유도 공급물은 ASF-알파 값 (Anderson-Schulz-Flory 사슬 연장 인자) 이 0.925 이상, 바람직하게는 0.935 이상, 더욱 바람직하게는 0.945 이상, 보다 더 바람직하게는 0.955 이상인 C₂₀⁺ 분획물을 포함한다. 상기 피셔-트롭시 유도 공급물은 상술한 바와 같이 비교적 중질의 피셔-트롭시 생성물을 산출하는 임의의 공정으로 얻을 수 있다. 모든 피셔-트롭시 공정이 그와 같은 중질의 생성물을 산출하는 것은 아니다. 적절한 피셔-트롭시 공정의 예는 WO-A-9934917 에 기재되어 있다.

- <21> 피셔-트롭시로 유도된 생성물은 황 및 질소 함유 화합물을 함유하지 않거나 매우 조금 함유한다. 이는 거의 불순물을 함유하지 않은 합성 기체를 이용하는 피셔-트롭시 반응으로부터 유도된 생성물의 경우에 통상적이다. 황 및 질소 수준은 일반적으로 검출 한계 미만으로, 그 한계는 현재 황의 경우 5 mg/kg 이고 질소의 경우 1 mg/kg 이다.
- <22> 본 방법은 일반적으로 피셔-트롭시 합성, 수소화이성질화 단계 및 선택적으로 유동점 감소하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 수소화이성질화 단계 및 임의로 유동점 감소하는 단계는 다음과 같이 수행한다:
- <23> (a) 피셔-트롭시 생성물을 수소화분해/수소화이성질화하는 단계,
- <24> (b) 단계 (a) 의 생성물을 하나 이상의 증류 연료 분획물 및 베이스 오일 또는 베이스 오일 중간 분획물로 분리하는 단계.
- <25> 단계 (b) 에서 얻어진 베이스 오일의 점도 및 유동점이 목적인 바와 같다면, 추가 공정이 필요하지 않고, 상기 오일은 본 발명의 베이스 오일로서 사용할 수 있다. 필요하다면, 베이스 오일 중간체 분획물의 유동점이 단계 (c) 에서 용매에 의해 또는 단계 (b) 에서 얻어진 오일의 촉매성 탈왁스에 의해 추가로 감소시켜 바람직한 낮은 유동점을 갖는 오일을 얻을 수 있다. 목적하는 베이스 오일의 점도는 중간체 베이스 오일 분획물 또는 탈왁스 오일로부터 증류를 통해, 요구되는 점도에 해당하는 적합한 비등 범위의 생성물을 단리함에 따라 얻을 수 있다. 증류는 진공 증류 공정이 적합할 수 있다.
- <26> 단계 (a)의 수소화전환/수소화이성질화는 수소 및 촉매의 존재하에 바람직하게 수행되며, 일부가 하기에 더욱 상세하게 기재되는, 이 반응에 적합한 촉매는 종래 기술의 하나로 공지된 것에서 선택될 수 있다. 촉매는 대체로 종래 기술에 공지된 임의 촉매로 파라핀계 분자를 이성질화하는데 적합한 것일 수 있다. 일반적으로 적합한 수소화전환/수소화이성질화 촉매는 내화성 산화물 담체, 예를 들어 비결정 실리카 알루미늄(ASA), 알루미늄, 불화 알루미늄, 분자체(molecular sieves)(제올라이트) 또는 이의 2 종 이상의 혼합물상에 지지된 수소화 성분을 포함하는 것이다. 본 발명에 있어서, 수소화전환/수소화이성질화 단계에 적용되는 바람직한 촉매의 한가지 유형은 수소화 성분으로서 백금 및/또는 팔라듐을 포함하는 수소화전환/수소화이성질화 촉매이다. 비결정 실리카-알루미늄(ASA) 담체상에 지지된 백금 및 팔라듐을 포함하는 수소화전환/수소화이성질화 촉매가 매우 바람직하다. 백금 및/또는 팔라듐은 담체의 총질량에 대해 원소로서 측정하여 적합하게 0.1 ~ 5.0 중량%이고, 더욱 바람직하게 0.2 ~ 2.0중량% 의 양으로 존재한다. 백금과 팔라듐이 둘다 존재한다면, 팔라듐에 대한 백금의 중량비는 광범위하게 다양할 수 있지만 적합하게는 0.05 ~ 10의 범위내, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 5 범위이다. ASA 촉매에 적합한 귀금속의 예로는 예를 들어, WO-A-9410264 및 EP-A-0582347에 기재되어 있다. 기타 적합한 귀금속계 촉매, 예를 들어, 불화 알루미늄 담체상에 백금은 예를 들어, US-A-5059299 및 WO-A-9220759에 기재되어 있다.
- <27> 적합한 수소화전환/수소화이성질화 촉매의 두번째 유형은 수소화 성분으로서 하나 이상의 VIB족 금속, 바람직하게는 텅스텐 및/또는 몰리브덴, 및 하나 이상의 VIII족 비귀금속, 바람직하게는 니켈 및/또는 코발트를 포함하는 것이다. 양쪽 금속 모두는 산화물, 설파이드 또는 이의 조합으로서 존재될 것이다. VIB족 금속은 담체의 총중량에 대하여, 원소로서 측정하여, 바람직하게는 1 ~ 35 중량% 의 양, 더욱 바람직하게는 5 ~ 30 중량% 의 양으로 존재한다. VIII족 비귀금속은 담체의 총중량에 대하여, 원소로서 측정하여, 바람직하게 1 ~ 25 중량% 의 양, 더욱 바람직하게 2 ~ 15 중량% 의 양으로 존재한다. 특히 적합하게 알려진 이 유형의 수소화전환 촉매는 불화 알루미늄에 지지된 니켈 및 텅스텐을 포함하는 촉매이다.
- <28> 상기 비귀금속계 촉매는 바람직하게 이의 설파이드화 형태로 사용된다. 사용시 촉매의 설파이드화 형태를 유지하기 위해, 일부 황이 공급물에 존재하는 것이 필요하다. 공급물내에 황이 바람직하게는 10 mg/kg 이상 이고, 더욱 바람직하게는 50 ~ 150 mg/kg 존재한다.
- <29> 비-설파이드화 형태로 사용할 수 있는 바람직한 촉매는 산성 지지체에 지지된, 구리와 같은 IB족 금속과 결합한 철, 니켈과 같은 VIII족 비귀금속을 포함한다. 구리는 바람직하게는 파라핀의 메탄으로의 수소분해를 억제 하기 위해 존재한다. 촉매는 수분 흡수에 의해 측정된 공극 부피가 0.35 ~ 1.10 ml/g 인 범위가 바람직하고, BET 질소 흡수에 의해 측정된 표면적이 200 ~ 500 m²/g 이 바람직하고, 벌크 밀도는 0.4 ~ 1.0 g/ml를 가진다. 촉매 지지체는 바람직하게 비결정 실리카-알루미늄이고, 여기서 알루미늄은 5 ~ 96 중량% 의 넓은 범위내이고, 바람직하게는 20 ~ 85 중량% 의 범위내로 존재한다. SiO₂로서 실리카 함량은 바람직하게 15 ~ 80 중량%이다. 또한, 지지체는 알루미늄, 실리카, IVA족 금속 산화물, 및 여러 유형의 클레이, 마그네시아 등, 바람직하게 알루미늄 또는 실리카와 같은 바인더를 소량, 예를 들어, 20 ~ 30 중량% 포함할 수 있다.

- <30> 비결정 실리카-알루미나 마이크로스피어의 제조는 문헌 (Ryland, Lloyd B., Tamele, M. W., 및 Wilson, J.N., Cracking Catalysts, *Catalysis*: volume VII, Ed. Paul H. Emmett, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960, pp. 5-9)에 기재되어 있다.
- <31> 촉매는 용액으로부터 금속을 지지체에 공-함침, 100 ~ 150 °C 에서 건조, 200 ~ 550 °C 에서 공기중에서 소성 함으로써 제조한다. VIII족 금속은 약 15 중량% 이하의 양으로, 바람직하게 1 ~ 12 중량% 로 존재하는 반면, IB족 금속은, 통상적으로 VIII족 금속에 대해 더 소량, 예를 들어, 1: 2 ~ 약 1: 20 중량비로 존재한다.
- <32> 통상적인 촉매는 하기와 같이 나타낸다:
- | | | |
|------|--|-----------------------------|
| <33> | Ni, 중량% | 2.5 ~ 3.5 |
| <34> | Cu, 중량% | 0.25 ~ 0.35 |
| <35> | Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 중량% | 65 ~ 75 |
| <36> | Al ₂ O ₃ (바인더) 중량% | 25 ~ 30 |
| <37> | 표면적 | 290 ~ 325 m ² /g |
| <38> | 공극 부피(Hg) | 0.35 ~ 0.45 ml/g |
| <39> | 벌크 밀도 | 0.58 ~ 0.68 g/ml |
- <40> 적합한 수소화전환/수소화이성질화 촉매의 또 다른 분류는 수소화 성분으로서 하나 이상의 VIII족 금속 성분, 바람직하게는, Pt 및/또는 Pd를 적합하게 포함하는 분자체 유형의 물질에 기초한 것이다. 이어서, 적합한 제올라이트 및 기타 알루미노실리케이트 물질은 제올라이트 베타 (Zeolite beta), 제올라이트 Y, Ultra Stable Y, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, MCM-68, ZSM-35, SSZ-32, 페리어라이트, 모테나이트 및 SAPO-11 및 SAPO-31 와 같은 실리카-알루미노포스페이트를 포함한다. 적합한 수소화전환/수소화이성질화 촉매의 예로는 WO-A-9201657 에 기재되어 있다. 이들 촉매의 조합 또한 가능하다. 매우 적합한 수소화전환/수소화이성질화 공정은 제올라이트 베타 또는 ZSM-48 계 촉매를 사용하는 제 1 단계와 ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, MCM-68, ZSM-35, SSZ-32, 페리어라이트, 모테나이트 계 촉매를 사용하는 제 2 단계를 포함하는 것이다. 제 2 단계의 촉매 중에서는 바람직하게 ZSM-23, ZSM-22, 및 ZSM-48 이 바람직하다. 이의 공정의 예로는 US-A-20040065581 에 기재되어 있고, 이는 백금 및 제올라이트 베타를 포함하는 제 1 단계 촉매 및 백금 및 ZSM-48를 포함하는 제 2 단계 촉매를 포함하는 공정을 개시하고 있다. 이러한 공정은 추가의 탈락스 단계를 필요로 하지 않는 베이스 오일을 생성할 수 있다.
- <41> 피셔-트롭시 생성물을 먼저 상기 기재된 실리카-알루미나 담체를 포함하는 비결정 촉매를 이용한 제 1 수소화이성질화 단계를 실시하고 이어서, 분자체를 포함하는 촉매를 이용한 제 2 수소화이성질화 단계를 실시하는 조합은 또한 본 발명에 사용되는 베이스 오일을 제조하는데 바람직한 공정으로서 확인되었다. 가장 바람직하게는 제 1 및 제 2 수소화이성질화 단계를 일련의 흐름으로 수행한다. 더욱 바람직한 이의 두 단계가 상기 비결정 및/또는 결정 촉매의 층을 포함하는 단일 반응기에서 수행한다.
- <42> 단계 (a) 에서, 공급물은 승온 및 고압에서, 촉매 존재하에 수소와 접촉한다. 온도는 통상적으로 175 ~ 380 °C 범위이고, 바람직하게 250 °C 초과와 범위이고, 더욱 바람직하게는 300 ~ 370 °C 의 범위일 것이다. 압력은 통상적으로 10 ~ 250 bar이고 바람직하게는 20 ~ 80 bar의 범위일 것이다. 수소는 기체 공간 속도시간이 100 ~ 10000 NI/1/hr, 바람직하게는 500 ~ 5000 NI/1/hr으로 공급될 것이다. 탄화수소 공급물은 중량 공간 속도시간이 0.1 ~ 5 kg/1/hr, 바람직하게 0.5 kg/1/hr 초과, 더욱 바람직하게 2 kg/1/hr 미만으로 제공될 것이다. 탄화수소 공급물에 대한 수소비는 100 ~ 5000 NI/kg의 범위이고 바람직하게 250 ~ 2500 NI/kg 범위일 것이다.
- <43> 단계 (a) 에서 매 패스당 반응하는 370 °C 초과에서 비등하는 공급물의 370 °C 미만에서 비등하는 분획물로의 전환율은, 중량 % 로 20 중량% 이상, 바람직하게는 25 중량% 이상이나 바람직하게는 80 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 65 중량% 이하이다. 상기 정의된 바와 같이 사용된 공급물은 단계 (a)로 공급된 총 탄화수소 공급물이며, 따라서 또한, 단계 (b)에서 얻을 수 있는 고온 비등 분획물의 임의의 선택적인 재순환물이다.
- <44> 단계 (b) 에서, 단계 (a) 의 생성물을 바람직하게는 하나 이상의 증류 원료 분획물 및 목적하는 점성을 갖는 베

이스 오일 또는 베이스 오일 전구체 분획물로 분리된다. 유동점이 목적 범위에 있지 않다면, 베이스 오일의 유동점은 탈왁스 단계 (c), 바람직하게 촉매성 탈왁스로 추가로 저하된다. 이러한 실시형태에 있어서, 다른 이점은 단계 (a) 의 생성물의 더 넓은 비등 분획물을 탈왁스하는 것일 수 있다. 그 결과 탈왁스된 생성물부터 베이스 오일 및 원하는 점도를 갖는 오일을 증류를 통해 유리하게 분리할 수 있다. 탈왁스는 바람직하게 참고문헌으로 참조된 WO-A-02070629에 기재된 바와 같이 촉매성 탈왁스로서 수행된다. 탈왁스 단계 (c) 로의 공급물의 최종 비등점은 단계 (a) 의 생성물의 최종 비등점이거나 필요하다면 그 이하일 수 있다.

<45> 본 출원인은, 100°C 에서 1 ~ 5.5 mm²/sec 동점도를 갖는 낮은 점도 베이스 오일에서, 그 오일의 생분해성은 ISO 14593 ("수성 매체에서 유기 화합물의 극한의 호기성 세균의 생분해성의 평가"로 칭함) 에 따라서 쉽게 생분해 가능한 것으로 평가되는 것을 발견했다. 피셔-트롭시 유도 베이스 오일은 예컨대 EP A-876446 또는 WO-A-01/57166 에 기재된 바와 같이 양호한 생분해성 특성을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 상기 공보에서, 생분해가능성은 설득력이 다소 부족한 CEC-L-33-T-82 및 OECD 310B 시험을 이용하여 측정되었다. 본 출원인은 피셔-크롭쉬 생성물로부터 유도되고, EP A-876446 에 개시된 베이스 오일의 특성을 갖는 베이스 오일은 ISO 14593 에 공개된 더 정확한 시험 방법에 따라 항상 쉽게 생분해가능한 것은 아닌 것을 발견했다. CEC-L-33-T-82 시험, 및 이 시험의 더 최근 버전인 CEC L-33-A-93 은 ISO 14593에 의해 측정된 극한의 생분해성과 비교하며, 생분해성을 과대 평가하는 것으로 널리 알려져 있다.

<46> 더욱이, 평균 분자량의 증가로, 생분해성이 크게 감소되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 베이스 오일 성분 (i) 은 바람직하게는 100°C 에서부터 최대 5 mm²/sec, 더 바람직하게는 최대 4.5 mm²/sec, 더욱 바람직하게는 최대 4 mm²/sec, 더 더욱 바람직하게는 최대 3.5 mm²/sec, 가장 바람직하게는 최대 3 mm²/sec의 동점도를 갖는다. 이러한 베이스 오일 성분에 기초한 유체, 특히 100°C 에서부터 최대 3 mm²/sec 의 동점도를 갖는 베이스 오일 성분 (i) 에 기초한 유체는 유압 오일로서 유용한 것이 밝혀졌다.

<47> 더욱이, 낮은 온도에서, 첨가제 및 점도 개선제와의 용해성 및 점도에 관하여, 충격 흡수제 및 유압 유체를 위한 특정 요구조건은, 파라핀계 베이스 오일 또는 쉽게 생분해적으로 생분해가능한 에스테르 베이스 오일과 파라핀계 베이스 오일과의 조합을 토대로 하는 유체 조성물에 의해 얻을 수 있는 것이 밝혀졌다.

<48> 따라서, 에스테르 성분 (ii) 은 폴리히드록시 화합물의 에스테르이다. 이러한 에스테르는 오일 제형의 용해력을 개선하기 위해 유익할 수 있다. 적합한 에스테르 화합물은 에스테르화 조건 하에서, 지방족 단일, 이중 및/또는 다중 카르복실산과 이소-트리데실 알코올과의 반응에 의해 유도가능한 에스테르 화합물 (ii) 이다. 상기 에스테르 화합물의 예는 옥탄-1,8-이산, 2-에틸헥산-1,6 이산 및 도디케인-1,12-이산으로 된 이소트리데실 에스테르이다. 바람직하게는 에스테르 화합물은 펜타에리트리톨 (PET) 과 분기 또는 선형 지방산 (바람직하게는 최대 C10) 과의 에스테르화에 의해 형성된 이른바 펜타에리트리톨 테트라지방산 에스테르 (PET 에스테르) 이다. 에스테르는 분순물로서는 알코올 성분으로서 디-PET를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 유체 조성물의 에스테르 성분 (ii) 은 10 탄소원자까지 구비하는 1 ~ 4 의 분기 또는 선형 지방산을 갖는 펜타에리트리톨의 펜타에리트리톨 에스테르이다. 에스테르 성분 (ii) 은 베이스 오일 조성물에 기초하여, 바람직하게는 0 ~ 15 중량%, 더 바람직하게는 0 ~ 10 중량% 의 양으로 나타난다.

<49> 본 발명에 따른 유체 조성물은 베이스 오일 성분 (a) 으로서, 독자적으로 파라핀계 베이스 오일, 또는 파라핀계 베이스 오일과 상기된 바와 같은 에스테르의 조합물, 또는 다른 방법으로 다른 추가 베이스 오일과의 조합을 포함할 수 있다. 추가 베이스 오일은 적절하게는 총 유체 제형의 20 중량% 미만, 더 바람직하게는 10중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 5 중량% 미만을 포함한다. 이러한 베이스 오일의 예로는 미네랄계 파라핀 및 나프텐계 베이스 오일 및 합성 베이스 오일 (예를 들어, 폴리 알파 올레핀, 폴리 알킬렌 글리콜 등) 이 있다. 그 양은 얻어져야 하는 생분해성에 의해 한정된다. 바람직하게는, 포화 환형 탄화수소는 유체 조성물의 다른 성분의 저온 용해성을 개선하기 때문에, 유체 조성물은 총 유체 조성물에 대하여 5 ~ 10 중량% 의 양으로 포화 환형 탄화수소를 더 포함한다.

<50> 본 발명에 따른 유체 조성물은 0.01 ~ 30 중량% 의 양으로 점도 개선제 (b) 를 더 포함한다.

<51> 점도 지수 개선제 (IV 개선제, 점도 조절제, 또는 점도 개선제로도 알려짐) 는 고온 및 저온 작동성을 갖는 윤활제를 제공한다. 이러한 첨가제는 상승된 온도에서 진단 안정성과, 저온에서 수용가능한 점도를 부여한다. 적절한 점도 지수 개선제는 낮은 분자량 및 높은 분자량의 탄화수소 모두, 폴리에스테르, 및 점도 지수 개선제 분산제 (점도 지수 개선제와 분산제로서 기능함) 를 포함한다. 통상적으로 이러한 중합체의 분자량은 약 10,000 ~ 1,000,000, 더 바람직하게는 약 20,000 ~ 500,000, 더욱 바람직하게는 50,000 ~ 200,000 이다. 적절한 점도 지수 개선제의 예로는 중합체 및, 메타아크릴레이트, 부타디엔, 올레핀, 또는 알킬화 스티렌의 공

중합체가 있다. 점도 지수 개선제는 총 유체 조성물에 대하여, 0.01 ~ 30 중량%, 바람직하게는 0.01 ~ 25 중량%, 더 바람직하게는 0.01 ~ 20 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.1 ~ 18 중량%, 가장 바람직하게는 5 ~ 15 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

<52> 폴리이소부틸렌이 통상적으로 사용되는 점도 지수 개선제이다. 다른 적절한 점도 지수 개선제로는, 에틸렌과 프로필렌의 공중합체, 스티렌과 이소프렌의 수소화 블록 공중합체, 및 폴리아크릴레이트, 예를 들어 약 50,000 ~ 200,000 분자량의 스티렌-이소프렌 또는 스티렌-부타디엔계 중합체가 포함된다. 바람직하게는, 점도 지수 개선제는 폴리 메틸 메타크릴레이트 (또한 PMMA 라고도 불림), 즉 다양한 사슬 길이 메틸 및 알킬 메타크릴레이트의 공중합체를 포함한다. 따라서, 본 발명에 따른 유체 조성물은 폴리메틸메타크릴레이트 중합체를 포함하는 점도 개선제를 포함한다. 특히 바람직한 PMMA 점도 지수 개선제는 상업적으로 이용가능한 Viscoplex 점도 개선제 (Viscoplex 는 독일 Darmstadt 에 소재하는 Roehm GmbH & CO.KG, 의 상표임), 특히 Viscoplex 7-310 이다. 놀랍게도 PMMA 점도 지수 개선제는 본 발명에 따른 베이스 오일 조성물과의 용합성이 높고, 그와 동시에 다른 점도 개선제에 비해 저온에서 우수한 성능을 제공함이 발견되었다. 더욱이, PMMA 점도 지수 개선제는 전체 유체 조성물의 생분해성에 나쁜 쪽으로 영향을 미치지 않음이 발견되었다. 용합성은 폴리히드록시 성분 에스테르의 존재와 함께 그리고 100 °C 에서 3.5 mm/sec 미만의 점도를 갖는 베이스 오일로 증가한다. 이러한 조성물은 매우 높은 전체 성능 및 높은 생분해성을 부여한다.

<53> 유체 조성물은 예컨대 극성 및/또는 무극성 윤활제 베이스 오일과 같은 적어도 하나의 다른 부가적인 윤활제 성분, 및 예컨대 금속성 그리고 재없는 산화 방지제, 금속성 그리고 재없는 분산제, 금속성 및 재없는 세제, 부식 및 녹 방지제, 금속 비활성화제, 금속성 및 비금속성, 재가 적은 인-함유 그리고 인-불함유, 황-함유 그리고 황-불함유 내마모제, 금속성 및 비금속성 인-함유 그리고 인-불함유, 황-함유 그리고 황-불함유 극압 첨가제, 항경련제 (anti-seiaure agent), 유동점 강하제, 왁스 조절제, 점도 조절제, 시일 양립제 (seal compatibility agent), 마찰 조절제, 윤활제, 항염색제 (anti-staining agent), 발색제 (chromophric agent), 소포제, 향유화제 (이에 국한되지 않음) 와 같은 성능 첨가제, 및 통상적으로 사용되는 다른 첨가제 패키지를 유효한 양으로 포함하는 것이 바람직하다. 통상적으로 사용되는 많은 첨가제의 재고를 위해, D. Klamann 의 "윤활제와 관련된 제품 (Lubricants and Related Products)" (Verlag Chemie, Deerfield Beach, 플로리다; ISBN 0-89573-177-0) 및 M. W. Ranney의 "윤활 첨가제 (Lubricant Additives)" (Noyes Data Corporation of Parkridge 출판사, 뉴저지 1973년) 를 참조한다.

<54> 본 발명에 따른 조성물과 함께 사용되기에 바람직한 부가적인 내마모 첨가제는, 일반적으로 총 유체 조성물의 약 0.4 중량% ~ 약 1.4 중량%의 양으로 사용되는 금속 알킬티오포스페이트, 특히 아연 디알킬디티오포스페이트를 포함한다. 다른 바람직한 내마모 첨가제는 약 3 ~ 30 개, 더욱 바람직하게는 3 ~ 20 개의 탄소원자를 포함하는 황-함유 지방족, 아릴지방족 (arylaliphatic) 또는 지환형 올레핀 탄화수소와 같은 인-불함유 내마모 첨가제를 포함한다. 그리고, 더욱 바람직한 탄화수소 라디칼은 예컨대 US-A-4,941,984 에 개시된 것처럼 알킬 또는 알케닐 라디칼이다.

<55> 다른 바람직한 내마모 첨가제는, US-A-2,443,264; US-A-2,471,115; US-A-2,526,497; US-A-2,591,577; 및 US-A-3,770,854 에 개시된 것처럼, 티오포스포르스 산과 티오포스포르스 산 에스테르의 폴리설파이드, 및 포스포로티오닐 디설파이드를 포함한다. US-A-4,501,678 에 개시된 내마모 첨가제로서, 옥시몰리브텐 디이소프로필포스포로디티오에이트 설파이드와 같은 몰리브덴 화합물 및 디부틸 하이드로젠 포스페이트와 같은 포스포러스 에스테르와 조합된 비스(디부틸)티오카바모일과 같은 알킬-티오카바모일 화합물을 사용한다. US-A-4,758,362 는 개선된 내마모 및 극압 특성을 제공하기 위해 카르바메이트 첨가제의 사용을 개시한다. 내마모 첨가제로서 티오카르바메이트의 사용이 US-A-5,693,598 에 개시되어 있다. 글리세롤의 에스테르가 내마모제로서 사용될 수 있다. 예컨대, 모노-, 디- 및 트리-올레인산염, 모노-팔미트산염 및 모노-미리스테이트가 바람직하게 사용될 수 있다. US-A-5,034,141 은 개선된 내마모성을 나타내는 아연 디알킬디티오포스페이트, 티오디산토젠 화합물 및 금속 티오포스페이트의 조합을 개시하고 있다. US-A-5,034,142 는 아연 디알킬디티오포스페이트와 조합된 금속 알콕시옥시알킬잔테이트 및 디잔토젠 (dixanthogen) 화합물의 사용으로 내마모성을 향상시킬 수 있음을 개시하고 있다. 일반적으로, 내마모 첨가제는 유체 조성물의 총 중량에 기초하여 약 0.01 ~ 6 중량%, 바람직하게는 약 0.01 ~ 4 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

<56> 적절한 항산화제는 사용수명 동안 유체 조성물의 산화 열화를 지연시킨다. 그러한 열화로, 금속 표면에서의 침전, 슬러지 (sludge) 의 존재, 또는 유체의 점도 증가가 발생할 수 있다. 예컨대 Klamann 의 "윤활제 (Lubricants)" 그리고 US-A-4,798,684 및 US-A-5,084,197 에 기재된 것과 같이, 매우 다양한 적절한 산화 방지제가 공지되어 있다. 유용한 항산화제는 장애 (hindered) 페놀을 포함한다. 이 페놀계 항산화제는 재없

는 (금속-불포함) 페놀계 화합물 또는 특정 페놀계 화합물의 중성 또는 염기성 금속염일 수 있다. 일반적인 페놀계 항산화제 화합물은 입체장애 히드록실기를 포함하는 페놀인 장애 페놀이고, 이들은 히드록실기가 서로에 대해 *o*- 또는 *p*-위치에 있는 디히드록시 아릴 화합물의 유도체를 포함한다. 이러한 종류의 페놀계 물질의 예로, 2-*t*-부틸-4-헥틸 페놀; 2-*t*-부틸-4-옥틸 페놀; 2-*t*-부틸-4-도데실 페놀; 2,6-디-*t*-부틸-4-헥틸 페놀; 2,6-디-*t*-부틸-4-도데실 페놀; 2-메틸-6-*t*-부틸-4-헥틸 페놀; 및 2-메틸-6-*t*-부틸-4-도데실 페놀이 있다. 다른 유용한 장애 모노페놀계 항산화제는 예컨대 장애 2,6-디-알킬-페놀계 프로피온 에스테르 유도체를 포함할 수 있다.

<57> 또한, 비스-페놀계 항산화제가 유체 조성물에 유리하게 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 비페놀계 산화 방지제는 방향족 아민 항산화제를 포함하고, 이들은 홀로 또는 페놀계와 조합되어 사용될 수 있다. 비페놀계 항산화제의 일반적인 예로는, 질소 원자에서 지방족, 방향족 또는 치환된 방향족 그룹 치환기를 갖는 방향족 모노아민과 같이 알킬화된 그리고 알킬화되지 않은 방향족 아민이 포함된다. 일반적인 방향족 아민 항산화제는 적어도 약 6 개의 탄소원자에서 알킬 치환기를 갖는다. 지방족 기의 예로는, 헥실, 헥틸, 옥틸, 노닐, 및 데실이 포함된다. 일반적으로, 지방족 기는 약 14 개 이상의 탄소원자를 포함하지 않는다. 본 조성물에 유용한 일반적인 형태의 아민 항산화제는 디페닐아민, 페닐 나프틸아민, 페노티아진, 이미도디벤질 및 디페닐 페닐렌 디아민을 포함한다. 2 이상의 방향족 아민의 혼합물이 또한 유용하다. 또한, 중합체 아민 항산화제가 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 방향족 아민 항산화제의 특별한 예로, *p,p'*-디옥틸디페닐아민; *t*-옥틸-페닐-알파-나프틸아민; 페닐-엘파나프틸아민; 및 *p*-옥틸페닐-알파-나프틸아민이 있다. 황화 알킬 페놀 및 그의 알칼리 또는 알칼리토류 금속염이 또한 유용한 항산화제이다. 저급 과산화물 분해제가 항산화제로서 유용하다. 다른 적절한 항산화제의 종류는 오일 가용성 구리 화합물이다. 적절한 구리 항산화제의 예는 카르복실산의 구리 디히드로카르빌-티오 또는 디티오- 포스페이트, 및 구리염을 포함한다. 다른 적절한 구리염은 구리 디티아카르바메이트, 설펜에이트, 페네이트, 및 아세틸아세토네이트를 포함한다. 알케닐 숙신산 또는 무수물로부터 유도된 염기성, 중성, 또는 산성 구리 Cu (I) 및, 또는 Cu (II) 염이 특히 유용한 것으로 알려져 있다. 바람직한 항산화물은 장애 페놀, 아릴아민, 저급 과산화물 분해제 및 다른 관련 성분을 포함한다. 이러한 항산화제는 종류마다 개별적으로, 또는 서로 조합하여 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 약 0.01 ~ 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 ~ 2 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

<58> 첨가제로서 유용한 세정제는 단일 세정제 또는 혼성 또는 복합 세정제일 수 있다. 복합 세정제는 예컨대 US-A-6,034,039 에 기재된 바와 같이, 개별적인 재료를 블렌드할 필요 없이, 두 가지 세정제의 특징을 제공할 수 있다. 적절한 세정제는 분자의 긴 사슬의 친유성 부분 및 분자의 짧은 음이온 또는 소유성 부분을 포함하는 음이온 화합물을 포함한다. 세정제의 음이온 부분은 통상적으로 황산, 카르복실산, 인산, 페놀 또는 이들의 혼합물과 같은 유기산으로부터 유도된다. 반대 이온은 통상적으로 알칼리토류 금속 또는 알칼리 금속이다. 실질적으로 금속의 화학량론적 양을 포함하는 염은 중성 염으로서 기재되며, 0 ~ 80 의 총 베이스 수 (TBN, ASTM D2896 으로 측정) 를 갖는다. 바람직한 세정제는 설펜에이트, 설펜판트 (sulofante), 페네이트, 카르복실레이트, 포스페이트, 및 살리실레이트의 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속염을 포함한다. 적절한 알칼리 술폰산염은 통상적으로 약 9 ~ 약 80 개의 탄소 또는 그 이상의 탄소원자, 더 통상적으로는 약 16 ~ 60 개의 탄소원자를 포함한다. 이는 Klamann 의 유허제와 관련 제품, 그리고 상기 인용된 "유허 첨가제" (C. V. Smallheer 및 R. K. Smith 저, 오하이오, 클리블랜드 주 소재의 Lezius-Hiles Co.에 의해 출판 (1967)) 에 바람직하게 기재되어 있다. 알칼리토류 페놀레이트는 다른 유용한 세정제의 종류를 대표한다. 이러한 세정제는 알칼리토류 금속 수산화물 또는 산화물과 알킬 페놀 또는 황화 알킬페놀을 반응시킨 생성물이다. 유용한 알킬기는 직쇄 또는 분기 C1-C30 알킬기, 바람직하게는 C4-C20 알킬기를 포함한다. 적절한 페놀의 예는 이소부틸페놀, 2-에틸헥실페놀, 노닐페놀, 1-에틸데실페놀 등을 포함한다. 카르복실산의 금속염 또한 세정제로서 유용하다. 세정제의 다른 바람직한 종류는 모노알킬 내지 테트라알킬 살리실레이트를 포함하는 알칼리토류금속 살리실레이트이다 (여기서 알킬기는 1 ~ 30 개의 탄소원자를 가짐). 바람직하게는, 알칼리토류금속은 칼슘, 마그네슘, 또는 바륨이며, 칼슘이 가장 바람직하다. 세정제의 다른 유용한 종류는 알칼리토류금속 인산염을 포함한다. 통상적으로, 총 세정 농도는 총 유체 조성물에 따라 계산하면, 약 0.01 ~ 약 6 중량%이며, 바람직하게는 약 0.1 ~ 4 중량%이다. 더욱이, 비이온 세정제는 바람직하게는 유허 조성물에서 사용될 수 있다. 이러한 비이온 세정제는 제 없는 또는 제가 적은 화합물일 수 있으며, 이산 분자 화합물과, 올리고머 및/또는 중합체 화합물을 포함할 수 있다.

<59> 첨가제는 분산제를 더 포함할 수 있다. 적절한 분산제는 통상적으로, 비교적 고 분자량의 탄화수소 사슬에 부착된 극성기 (polar group) 를 포함한다. 극성기는 통상적으로 질소, 산소, 또는 인 중 적어도 하나의 원소를 포함한다. 통상적인 탄화수소 사슬은 약 50 ~ 400 탄소원자를 포함한다. 적절한 분산제는 페놀레

이트, 설펜네이트, 설펜퍼라이즈 페놀레이트, 살리실레이트, 나프테네이트, 스티어레이트, 카르바메이트, 및 티오 카르바메이트를 포함한다. 특히 유용한 분산제 종류는, 알케닐 사슬이 오일에서 가용성을 부여하는 분자의 친유성 부분을 구성하는 알케닐숙신 유도물이다. 알케닐 사슬은 US-A-3,172,892; US-A-3,2145,707; US-A-3,219,666; US-A-3,316,177; US-A-3,341,542; US-A-3,454,607; US-A-3,541,012; US-A-3,630,904; US-A-3,632,511; US-A-3,787,374; 및 US-A-4,234,435 에 기재된 폴리이소부틸렌기일 수 있다.

- <60> 적절한 분산제의 다른 종류는 US-A-3,036,003; US-A-3,200,107; US-A-3,254,025; US-A-3,275,554; US-A-3,438,757; US-A-3,454,555; US-A-3,565,804; US-A-3,413,347; US-A-3,697,574; US-A-3,725,277; US-A-3,725,480; US-A-3,726,882; US-A-4,454,059; US-A-3,329,658; US-A-3,449,250; US-A-3,519,565; US-A-3,666,730; US-A-3,687,849; US-A-3,702,300; US-A-4,100,082; US-A-5,705,458; 및 EP-A-471071 에 기재되어 있다.
- <61> 바람직하게는 탄화수소 치환기의 50 개 이상의 탄소원자를 갖는 탄화수소-치환 숙신산을 알킬렌 아민의 적어도 1 개의 등가물과 반응시켜 제조된 숙신이미드, 숙신네이트 에스테르, 또는 숙신네이트 에스테르 아미드와 같은, 히드로카르빌-치환 숙신산 화합물을 포함하는 다른 적절한 분산제가 특히 유용하다.
- <62> 더 바람직한 숙신 분산제는, 모노-숙신이미드, 비스-숙신이미드, 및/또는 모노-숙신이미드 및 비스-숙신이미드의 혼합물로부터 유도된 것을 포함하는 봉산 및 비봉산 숙신이미드를 포함하며, 히드로카르빌 숙신이미드는 약 500 ~ 약 5000 의 Mn 을 갖는 폴리이소부틸렌과 같은 알킬렌기로부터 유도된다. 다른 바람직한 분산제는 숙신산 에스테르 및 아미드, 알킬페놀폴리아민 마니히 부가물, 그들의 겹형 유도물, 및 다른 관련된 성분을 포함한다. 이러한 첨가제는 약 0.1 ~ 20 중량%, 바람직하게는 약 0.1 ~ 8 중량% 의 양으로 사용될 수 있다.
- <63> 다른 유용한 분산제는 저 분자량 내지 고 분자량의 범위로 올리고머 또는 중합체로서, 폴리에테르 화합물, 폴리 카보네이트 화합물, 및/또는 폴리카르보닐 화합물과 같은 산소-함유 화합물을 포함한다.
- <64> 마찰 조절제, 즉, 유체의 마찰 계수를 변경할 수 있는 재료 또는 화합물은 베이스 오일 성분과 조합하여 효과적으로 사용된다. 적합한 마찰 조절제는 W02004/053030 에 기재된 것과 같이, 금속이 알칼리, 알칼리토류 또는 전이금속군을 포함할 수 있는, 금속염 또는 금속-리간드 복합물을 포함할 수 있다.
- <65> 다른 유용한 첨가제는 유체가 유동하거나 흐를 수 있는 최소 온도를 낮추는 유동점 강하제를 포함한다. 예컨대, 적절한 유동점 강하제는 W02004/053030 에 기재된 것과 같이, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아릴아미드, 할로파라핀 왁스 및 방향족 화합물의 응축물, 비닐 카르복실레이트 중합체, 디알킬푸마레이트의 3량체, 지방산의 비닐 에스테르 및 알릴 비닐 에테르를 포함한다.
- <66> 적절한 부식 방지제는 티아디졸을 포함한다. 예컨대, US-A-2,719,125; US-A-2,719,126; 및 US-A-3,087,932 를 참조하면, 이는 약 0.01 ~ 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 ~ 1.5 중량% 의 양으로 사용될 수 있다. 적합한 시일 양립제는 유기 포스페이트, 방향족 에스테르, 방향족 탄화수소, 에스테르 (예컨대, 부틸벤질 프탈레이트), 및 폴리부테닐 숙신 무수물을 포함한다.
- <67> 이러한 첨가제는 약 0.01 ~ 3 중량% 의 양으로 사용될 수 있으며, 유체의 생분해성에 의해 한정된다.
- <68> 소포제는 유체 조성물에 유익하게 부가될 수 있다. 이러한 소포제는 안정적인 발포체 형성을 지연한다. 예컨대 폴리실록산과 같은 실리콘 및 유기 중합체는 통상적인 소포제이다. 소포제는 상용될 수 있으며, 항유화제와 같은 다른 첨가제와 함께 소량 (보통 이러한 첨가제의 조합은 1 중량% 미만임) 으로 사용될 수 있다.
- <69> 적절한 부식 방지제는 상기된 바와 같이 Klamann 에서 참조된다. 적절한 부식 방지제의 예는 아연 디티오포스페이트, 금속 페놀레이트, 염기성 금속 설펜네이트, 지방산 및 아민을 포함한다. 이러한 첨가제는 약 0.01 ~ 5 중량%, 바람직하게는 약 0.01 ~ 1.0 중량% 의 양으로 사용될 수 있다. 부가적인 첨가제의 종류가 본 발명의 유체 조성물에 더 사용될 수 있으며, 예컨대, 항유화제, 가용화제, 유동제, 착색제, 발색제 등과 같은 첨가제를 1 이상 포함할 수 있다. 각 첨가제는 개별적인 첨가제 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다.
- <70> 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 유체를 포함하는 충격 흡수제 및 유압 시스템, 그리고 충격 흡수제 및/또는 유압 시스템을 포함하는 차량, 및 충격 흡수제 또는 유압 시스템을 위한 생분해가능한 유체로서 청구항 1 ~ 9 에 따른 유압 유체의 용도에 관한 것이다. 충격 흡수제는 낮은 온도에서 이미 높은 반응값을 가지며, 또한 적용 모두는 높은 생분해성 및 우수한 저온 성능을 나타낸다.
- <71> 충격 흡수제 (때때로 댐퍼로 언급됨) 는 불시의 충격 임펄스를 고르게 하거나 감쇄시키고, 운동 에너지를 분산하기 위해 구성된 기계 장치이다. 충격 흡수제는 차량 또는 자전거의 서스펜션, 항공기 창륙 기어, 및 여러

가지 산업 기계를 위한 지지부의 중요한 부품이다. 큰 충격 흡수재는 또한 지진 손상 및 공진에 대한 구조의 민감성을 감소시키기 위해 건축 공학 및 토목 공학에서 사용된다. 이러한 충격 흡수재는, 지진 관련 개량물의 부품 또는 새로운 내진 구조물의 부품으로서 빌딩 또는 다리와 같은 구조에 적용될 수 있다. 이러한 적용으로, 운동을 억제하고 공진 에너지를 흡수하도록 하고 그렇지 않으면 과도한 운동과 그 결과로 구조 손상을 야기할 수 있다.

- <72> 충격 흡수재는 일반적으로 운동 에너지를 분산 될 수 있는 열 에너지로 전환하는 기능을 갖는다. 유압 충격 흡수재는 일반적으로 내측에 슬라이딩 피스톤을 갖는 실린더로 이루어진다. 실린더는 유체로 채워진다. 이러한 유체가 채워진 피스톤/실린더 조합물을 대스포트라고 한다. 예컨대, JP-A-2004-44643 에 기재된 바와 같은 자전거 포크 (fork) 와 같은 운송 차량, 또는 저전거 후륜 서스펜션, 승용차 또는 중장비 운송 차량 또는 항공기 착륙 기어에 있어서, 휠 서스펜션은 항상 코일 스프링, 판 스프링, 또는 토션 바와 같은 압력 탄성 수단과 대부분 조합되는 몇몇의 충격 흡수재를 포함한다. 이러한 스프링은 단지 내장 스프링으로서 충격 흡수재가 아니며, 또한 에너지를 분산 또는 흡수하지 않는다. 휠이 수평 운동에 들어가면, 스프링은 상하방향의 힘을 흡수하고, 이를 열로 전환한다. 예컨대, 휠의 타이어의 이력현상에 따라 충격 흡수재는 탄성없는 중량의 상하 운동을 완충하고, 효과적으로 휠의 뒤틀현상을 감쇄한다.
- <73> 이는, 내부 밸브와 같은 좁은 오리피스를 통한 충격 흡수재 유체의 유동으로 인해, 유체 마찰을 통해 운동 에너지를 열 에너지로 전환시켜 이루어진다. 본 발명에 따른 유체는 충격 흡수재 유체로서 사용되면, 저온 처리, 즉 저온에서 시작 직후의 처리를 개선하는 것으로 밝혀졌다.
- <74> 유압 시스템에서, 유체는 예컨대 항공기 조타와 착륙 기어의 제어시 폐쇄 시스템 내에서, 한 위치에서 다른 위치로 운동 에너지를 전달하는 역할을 한다. 본 발명에 따른 조성물은 특히, 저온에서도 점도 개선제와의 높은 융합성, 및 낮은 전단 손실로 인해 유압 유체로서 유용한 것이 밝혀졌다. 전단 손실은 전단을 통해 시간에 따른 점도 지수 개선제 효과의 손실을 나타내는 측정이다. 높은 전단 손실은 유체, 및 그로인한 충격 흡수재의 짧은 수명을 나타낸다.
- <75> 본 발명은 다음의 비한정적인 예에 의해 더 설명된다.

실시예

- <76> 예 1
- <77> 유사한 점도 지수 (표 1 참조) 를 갖는 본 발명에 따른 피셔-트롭시 유도 베이스 오일과 미네랄 오일 유도 베이스 오일의 블렌드가 제조되었다.

표 1: 사용된 베이스 오일의 특성

			피셔-트롭시 유도 베이스 오일	미네랄 베이스 오일 블렌드
Vk @ 100°C	D445	mm ² /sec	2.4	2.0
Vk @ 40°C	D445	mm ² /sec	7.9	7.1
밀도 @ 15°C	D4052	kg/m ³	803	870
VI	D2270		126	62
유동점	D5950	°C	-51	-50

- <80> 얻어진 블렌드는 충격 흡수재 유체 (표 2 참조) 로 제형되었고, 그후 다수의 시험 (표 3 참조) 이 가해졌다.
- <81> 동일한 점도 지수를 얻기위해 필요한 점도 개선제의 양은 비교예 기초의 미네랄 오일에서 더 높았다 (표 2 참조).

<82> 표 2: 충격 흡수재 유체

<83>

	예 1 (중량%)	비교예 (중량%)
제형		
피셔 트롭시 베이스 오일	96.83	-
미네랄 베이스 오일 블렌드	-	94.43
항산화제	0.20	0.20
점도 개선제	2.30	4.70
부식 방지제	0.37	0.37
착색제	0.3	0.3

<84> 표 3: 결과

특성	방법		예 1	비교예
밀도 @ 15 °C	DIN 51757		807	874,8
인화점 COC	DIN ISO 2592	°C	192	143
유동점	DIN ISO 3016	°C	-60	-63
동점도 @ -30 °C	DIN 51562	°C	274,4	684,9
동점도 @ 20 °C	DIN 51562	mm ² /s	17,2	22,9
동점도 @ 40 °C	DIN 51562	mm ² /s	9,1	11,5
동점도 @ 100 °C	DIN 51562	mm ² /s	2,82	3,32
역학 점도 @ 20 °C	계산	mm ² /s	13,9	19,9
점도 지수 VI	DIN ISO 2909		171	175
노약 증발 손실 -1h / 120 °C	DIN 51581	%m	0,6	0,4
동점도 @ 100 °C after test	DIN 51562	mm ² /s	2,75	2,82
전단 손실 (VKA/KRL 20 h/5000 N @ 60 °C)	DIN 51350-6	%	2,3	15,2

<85>

<86>

본 발명에 따른 피셔-트롭시에 기초한 충격 흡수재 제형은 미네랄 오일 유도 충격 흡수재 유체와 비교하여, 개선된 낮은 온도 성능, 높은 인화점, 및 전체적으로 낮은 전단력 손실을 갖는 것이 결과로부터 명백하다. 더욱이, 적은 점도 개선제가 요구된다.

<87>

폴리히드록시 에스테르 화합물, 특히 펜타에리트리톨의 에스테르 및 피셔-트롭시 유도 베이스 오일의 블렌드로 유사한 결과가 얻어졌다.

<88>

더욱이, 시간에 따른 전단 손실이 크게 감소하여 블렌드 및 충격 흡수재의 수명을 증가시킨다.

<89>

예 2: 베이스 오일 조성물의 생분해성

<90>

성분 (i) 및 성분 (ii) 을 포함하는 베이스 오일 조성물을 생분해성 시험하였다.

<91> 표 4: 생분해성

<92>

F - T 유도 베이스 오일	100	80
펜타에리트룰 테트라 지방산 에스테르 (C6 - C10)	-	20
28d 후 생분해 ([%], ISO 14593으로 측정됨)	60	63

<93> 표 4 에서, ISO 14593 으로 결정된 바와 같이, 성분 (i), 또는 성분 (i) 및 성분 (ii) 의 혼합물은 쉽게 생분해 될 수 있다는 것이 명백하다.