(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C10M 141/10
C10M 163/00

(45) 공고일자 2000년01월15일
(11) 등록번호 10-0237075
(24) 등록일자 1999년10월06일

(21) 출원번호 10-1996-0701292
(22) 출원일자 1996년03월13일
번역문제출일자 1996년03월13일
(86) 국제출원번호 PCT/GB 94/01974
(86) 국제출원일자 1994년09월09일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴
국내특허 : 캐나다 일본 대한민국 미국

(65) 공개번호 특1996-0705010
(43) 공개일자 1996년10월09일
(87) 국제공개번호 WO 95/07966
(87) 국제공개일자 1995년03월23일

(30) 우선권주장 93189280 1993년09월13일 영국(GB)

(73) 특허권자 엑손 리써치 앤드 엔지니어링 컴퍼니 나체만 제시카 알
미국 뉴저지주 07392-0390 플로램 파크 피오 박스 390 파크애비뉴180
(72) 발명자 아써턴 존 이안
영국 옥슨 오엑스8 1디떠블유 캐싱턴 얀턴로드 3 폭스웰 코트
(74) 대리인 목돈상, 목영동, 목선영

심사관 : 백승준

(54) 내마모 및 항산화 첨가제 조합을 포함한 윤활제 조성물

요약

엔진오일용 윤활제는 (i) 베이스 오일, (ii) (a) 유기-몰리브덴 화합물과 (b) 재없는 유기-인 화합물로 구성된 내마모 첨가제 조합, (iii) (d) 아민계 항산화제와 (e) 페놀계 항산화제로 구성된 항산화 첨가제 조합으로 구성되며 아민 항산화제:페놀 항산화제의 중량비는 1:1 보다 크며 1.5:1 ~ 20:1 이 선호된다. 내마모 첨가제 조합 (ii)은 아연 디알킬디티오포스페이트, 아연 디아릴디티오 포스페이트, 아연 알킬아릴디티오포스페이트, 아연 아릴알킬디티오 포스페이트 및 이의 혼합물에서 선택된 아연 티오포스페이트 화합물(C)를 더욱 포함한다.

명세서

[발명의 명칭]

내마모 및 항산화 첨가제 조합을 포함한 윤활제 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 내마모성을 주는 첨가제 조합물 및 항산화성을 주는 첨가제 조합물을 조합한 윤활제 조성물에 관한 것이다.

엔진오일과 같은 윤활유에 내마모 첨가제와 항산화제를 포함시키는 것은 잘 알려져 있다. 내연기관 내의 밸브 트레인(train)등에서 발견되는 것과 같이, 2개의 금속표면이 서로 마찰 할 때, 즉 경계 윤활 지대에서 발생하는 마모를 감소시키기 위해서 내마모 첨가제가 첨가된다. 마모는 금속부품의 작동수명을 감소시킬 뿐만 아니라 엔진 오일 슬러지 형성을 가속화시키는 금속오염물을 윤활유에 방출하는 결점을 갖게 한다. 내마모 첨가제는 금속표면상에 보호막을 제공하는 역할을 하는 것으로 생각된다. 항산화제는 슬러지 형성을 막기 위해 포함된다. 슬러지는 사용중인 윤활유의 복합 분해의 결과 엔진 내에 형성된다. 엔진 설계, 특히 크랭크케이스 블로우-바이 가스(crankcase blow-by gas)의 재순환, 연료의 질, 오일소모 및 차량작동, 특히 정지-주행 '도시'운전을 포함한 수많은 상호작용 인자가 분해를 일으키는 것으로 생각된다. 이들 인자의 총 효과는 오일의 산화성 분해를 일으키는 유해 오염물을 윤활유에 농축시켜 윤활성을 저하시키는 농후한 슬러지 오일을 생성시킨다. 이 농후한 오일은 유해효과를 주면서 엔진에 침전될 수도 있다.

분산 첨가제는 오일내의 오염물을 용해함으로써 슬러지 침전 감소에 효과적인 것으로 인식된다. 그러나 분산제는 오일의 초기 분해를 막기보다는 단지 슬러지의 낙하를 최소화 한다는 결점을 갖는다. 비록 분산작용이 중요할지라도 엔진마모 방지(금속오염물을 감소시키는)와 윤활제 산화방지(오일의 농후화를 감소시키는)의 조합은 슬러지 형성의 주인자인 오일의 분해를 최소화시킬 것이다. 그러므로 효과적인 내마모 및 항산화 첨가제의 식별은 고성능 엔진오일의 개발에 중요하다.

내마모성 및 항산화성을 모두 제공하는 공지 화합물은 아연 디알킬디티오포스페이트('ZDDP')이다. 일반적으로 ZDDP는 윤활유 총중량의 1~2중량% 수준으로 사용되어서 윤활제의 인함량이 대체로 0.05~0.15중량%, 아연함량이 0.1~0.2중량%가 되게 한다. 최근에 ZDDP의 아연에 의해 생성된 것과 같은 윤활제의 회분함량이 내연기관으로부터 나오는 배기가스의 입자성 방출물에 기여한다고 우려가 점점 증가하고 있다. 또

한 윤활제의 인은 촉매적 전환기(catalytic converter)에 사용되는 촉매를 오염시켜 촉매가 완전한 효과로 기능하는 것을 막는것으로 우려된다.

국제특허출원 공개 제 WO 95/07964 호 및 WO 95/07965 호에는 감소된 인 및 감소 또는 소멸된 아연 함량을 가진 내마모제가 기술되어 있다.

본 발명자는 본 특허출원에서 개시된 내마모 첨가제 혼합물과 특정 항산화제 조합물을 조합함으로써 항산화성이 향상될 수 있음을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 다음의 성분을 포함하는 첨가제 조합물 및 베이스 오일을 포함하는 윤활제 조성물을 제공한다:

(a) 유기-몰리브덴 화합물,

(b) 회분없는 유기-인 화합물,

(c) 아연 디알킬디티오포스페이트, 아연 디아릴디티오포스페이트, 아연 알킬아릴디티오포스페이트, 아연 아릴알킬디티오포스페이트 및 이의 혼합물에서 선택된 아연 티오포스페이트 화합물,

(d) 아민계 항산화제, 그리고

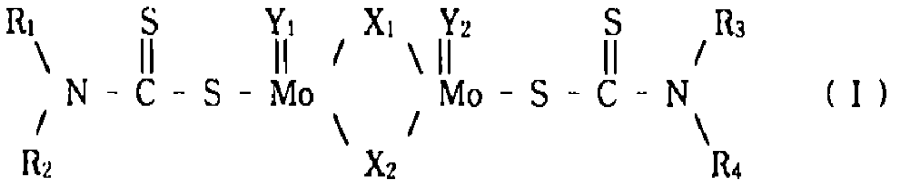
(e) 페놀계 항산화제

[상기에서, 유기-몰리브덴 화합물(a)의 양은 윤활제 조성물 내에 함유된 몰리브텐의 양이 0.001-0.5 중량%가 되게하는 양이고, 회분없는 유기-인 화합물(b) 및 아연 티오포스페이트 화합물의 양은 윤활제 조성물 내에 함유된 인의 양이 0.001-0.3 중량%가 되게하는 양이고, 회분없는 유기-인 화합물로부터 유도된 인 : 아연티오포스페이트 화합물로부터 유도된 인의 중량비는 10:1 내지 1: 20이고; 아민계 항산화제(d) 및 페놀계 항산화제(e)의 합계 양은 0.1-5.0 중량%이고 아민계 항산화제(d) : 페놀계 항산화제 (e)의 중량비는 1:1 보다 크고, 상기 중량%는 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 함].

본 발명은, 회분 및 인 수준을 낮추면서도 양호한 내마모성을 갖는 윤활제 조성물을 제공하고, 항산화제 조합의 아민 및 페놀 성분이 각각에 대한 특이적 범위의 비로 사용된다는 것을 조건으로 상기한 항산화제 첨가제 조합물을 사용함으로써 이러한 내마모 시스템과 향상된 산화 성능을 조합하는 장점을 갖는다.

유기-몰리브덴 화합물의 유기그룹은 카바메이트, 카르복실레이트, 크산테이트 및 이의 혼합물에서 바람직하게 선택되며, 이들 그룹은 히드로카르빌기 및/또는 하나이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다. 단, 선택된 유기그룹이 오일에 가용 또는 분산가능, 바람직하게는 가용인 유기-몰리브덴 화합물을 만들어야 한다.

유기그룹이 카바메이트인 경우, 유기- 몰리브덴 화합물은 몰리브덴 디카바메이트가 바람직하고, 다음식의 몰리브덴 디티오카바메이트가 더욱 바람직하다:



(I)

여기서, R_1, R_2, R_3및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자, C_1~C_{20}알킬기, C_6~C_{20} 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬기, 또는, 에스테르, 에테르, 알콜 또는 카르복실기를 포함한 C_3~C_{20}히드로카르빌기; 그리고 X_1, X_2, Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 황 또는 산소원자를 나타낸다.

R_1, R_2, R_3 및 R_4 각각에 적당한 그룹의 예로는 2-에틸헥실, 노닐페닐, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, t-부틸, n-헥실, n-옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 트리데실, 라우릴, 올레일, 리놀레일, 시클로헥실 및 페닐메틸이 있다. R_1~ R_4 는 각각 C_6~ C_{18} 알킬기가 바람직하고 C_{10}~C_{14} 가 더욱 바람직하다.

X_1 과 X_2 가 같고 Y_1 과 Y_2 가 같은 것이 바람직하다. X_1 과 X_2 둘다 황원자이고 Y_1 과 Y_2 둘다 산소원자인 것이 가장 바람직하다.

따라서 바람직한 구체예에서, 유기-몰리브덴 화합물은 황화 옥시몰리브덴 디티오카바메이트이며, 여기서 티오카바메이트 그룹은 C_{10}~C_{14} 알킬기를 포함한다. 이러한 화합물은 구매할 수 있으며 예컨대 R.T. Vanderbilt Company 에 의해 판매된다.

유기-몰리브덴 화합물의 유기그룹이 카르복실레이트인 경우에 C_1~C_{50} 카르복실레이트가 바람직하고 C_6~C_{18} 카르복실레이트가 더욱 바람직하다. 적당한 카르복실레이트의 예로는 2-에틸 헥사노에이트, 나프텐에이트 및 스테아레이트와 같은 옥토에이트가 있다. 이 화합물은 예컨대 몰리브덴 삼산화물을 적당한 조건하에서 적당한 카르복실산의 알칼리 금속염과 반응시킴으로써 제조된다.

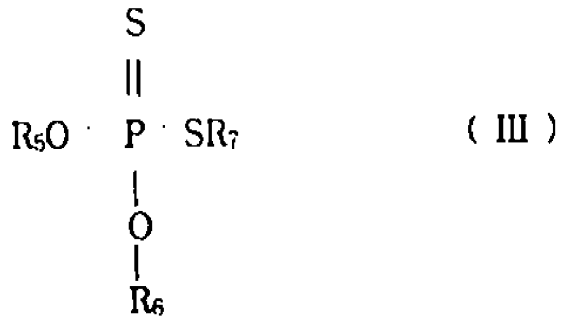
유기-몰리브덴 화합물의 유기그룹이 크산테이트인 경우 이 화합물은 바람직하게는 다음과 같은 식을 갖는다:

$Mo_2(ROCS_2)_4$ (II)

여기서 R 은 C_1 ~ C_{30} 히드로카르빌기, 바람직하게는 알킬기이다. 적당한 몰리브덴 크산테이트와 이의 제조방법의 예는 참고문헌으로 삽입된 유럽특허출원 EP-A-433025에 기술된다.

회분없는 유기-인 화합물은 본질적으로 금속이 없으며 바람직하게 황을 포함한다. 포스포로티오로티오네이트, 포스포로티오네이트 및 이의 혼합물이 바람직한 화합물이다.

포스포로티오로티오네이트는 다음 일반식을 가진다 :

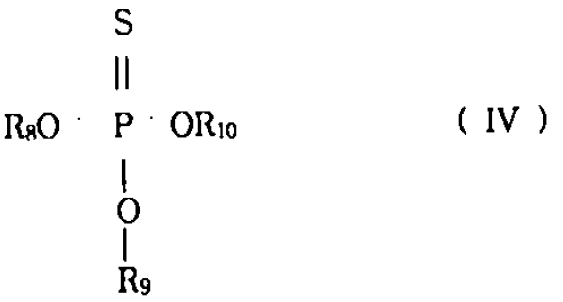


(III)

여기서 R_5, R_6 및 R_7은 각각 하나이상의 관능기 또는 헤테로원자로 치환되거나 비치환된, 가지형 또는 직쇄형인 히드로카르빌기를 나타낸다.

R_5 와 R_6 는 각각 C_1~C_{30} 알킬기이거나 C_6~ C_{30} 시클로알킬, 아릴, 아랄킬 또는 알킬아릴기가 바람직하다. R_7은 C_1~ C_{30} 알킬기, C_6~ C_{30} 시클로알킬, 아릴, 아랄킬 또는 알킬아릴기, 또는, 하나 이상의 카르복실산, 에스테르, 알콜, 에테르 또는 아민기, 또는 암모늄 이온, 바람직하게는 하나이상의 카르복실산을 포함하는 C_1~ C_{30} 히드로카르빌기이다. 구매할 수 있는 적당한 포스포로티오로티오네이트의 예로는 R.T. Vanderbilt Company 에 의해 공급된 VANLUBE 727, VANLUBE 7611 과 Ciba-Geigy 에 의해 공급된 IRGALUBE 63 과 Exxon Chemical Company 에 의해 공급된 ECA 6330 이 있다.

포스포로티오네이트는 다음의 일반식을 가진다 :

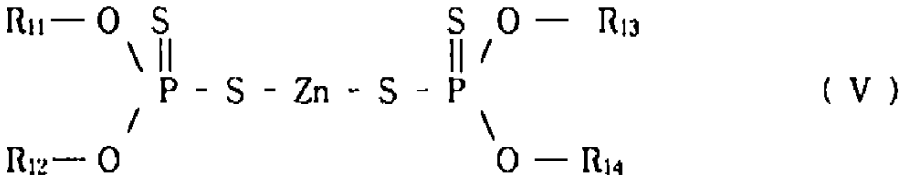


(IV)

여기서 R_8, R_9및 R_{10}은 각각 하나이상의 관능기 또는 헤테로원자로 치환되거나 비치환된, 가지형 또는 직쇄형인 히드로카르빌기를 나타낸다.

R_8 과 R_9 는 각각 C_1~ C_{30} 알킬기 또는 C_6~ C_{30} 시클로 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 알킬아릴기가 바람직하다. R_{10} 은 C_1~ C_{30} 알킬기 또는 C_6~ C_{30} 시클로알킬, 아릴, 아랄킬 또는 알킬아릴기, 또는, 하나 이상의 아민, 카르복실산, 에스테르, 알콜 또는 에테르기, 또는 암모늄이온, 바람직하게는 아민기나 암모늄 이온을 포함하는 C_1 ~ C_{30} 히드로카르빌기이다. 구매할 수 있는 적당한 포스포로티오네이트의 예로 Ciba-Geigy 에 의해 공급되는 IRGALUBE TPPT 가 있다.

아연 티오포스페이트 화합물(C)은 다음 일반식을 갖는다 :



(V)

여기서 R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소원자, C_1~ C_{20} 알킬기, C_6~ C_{26} 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬기, 또는, 에스테르, 에테르, 알콜 또는 카르복실기를 포함하는 C_3~ C_{20} 히드로카르빌기이다. R_{11}~ R_{14} 각각은 직쇄형 또는 가지형 C_2~ C_{18} 알킬기가 바람직하고 C_3 ~ C_8 알킬기가 더욱 바람

직하다. 이러한 화합물은 예컨대 Exxon Chemical Campany 에 의해 공급되며 구매할 수 있다.

본 발명에 따른 윤활제 조성물에 포함되는 각 내마모 첨가제 (a), (b)및 (c)의 양은 인과 아연의 양을 허용수준까지 감소시키면서 바람직한 내마모성 수준을 제공하는데 효과적인 양이다.

어떤 특정 이론에 제한되지는 않을지라도 유기-몰리브덴 화합물 (a)의 내마모성은 일반적으로 몰리브덴의 존재 때문이라고 생각된다. 따라서 윤활제 조성물에 포함될 유기-몰리브덴 화합물의 양을 결정할 때 먼저 바람직한 몰리브덴의 양을 결정할 필요가 있다. 윤활제 조성물에 포함된 몰리브덴의 양은 윤활제 조성물 총 중량의 0.001~0.5중량%이고, 0.005~0.2중량%가 바람직하고 0.01~0.05중량%가 가장 바람직하다. 이것에 해당하는 유기-몰리브덴의 양은 선택된 화합물의 종류에 달려있다.

유기-몰리브덴 화합물이 디티오카바메이트인 경우에 사용된 화합물의 양은 위 식(I)에 정의된 티오카바메이트기에 포함된 R그룹의 분자량에 달려있다. 그러나 대표적으로, 사용된 몰리브덴 디티오카바메이트의 양은 윤활제 조성물의 총 중량의 0.01~ 3.0중량%가 바람직하고 0.02~2.0중량%가 더욱 바람직하고 0.05 ~ 1.0중량%가 가장 바람직하다.

유기-물리브덴 화합물이 카르복실레이트인 경우에 사용된 화합물의 양은 선택된 카르복실기의 분자량에 달려있다. 예컨대 카르복실레이트가 2-에틸헥사노에이트인 경우에 사용된 몰리브덴 카르복실레이트의 양은 윤활제 조성물 총 중량의 0.005~2.5중량% 가 바람직하고 0.025~1.0중량% 가 더욱 바람직하고 0.05~0.25중량% 가 가장 바람직하다.

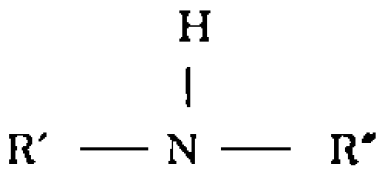
유기-물리브덴 화합물이 크산테이트인 경우에 사용된 화합물의 양은 크산테이트기에 포함된 알킬기 등의 히드로카르빌기의 분자량에 달려있다. 그러나 대체로 사용된 몰리브덴 크산테이트의 양으로 윤활제 조성물의 총 중량의 0.003~2.0중량%가 바람직하고 0.01- 0.7중량% 가 더욱 바람직하고 0.03~0.2중량%가 가장 바람직하다.

유사하게 회분없는 유기-인과 아연 티오포스페이트 화합물의 내마모성은 일반적으로 인의 존재 때문이라고 생각된다. 따라서 이 화합물의 포함량을 결정할 때 먼저 윤활제 조성물에서 바람직한 인의 양을 결정하는 것이 필요하다. 윤활제 조성물에 포함된 인의 총량은 윤활제 조성물 총 중량의 0.001~0.3중량%이고, 0.01~0.2중량%가 바람직하고 0.02~0.1중량% 가 가장 바람직하다.

이것에 해당하는 회분없는 유기-인 화합물과 아연 티오포스페이트 화합물의 양은 이들 화합물의 상대 비율과 선택된 구체화합물의 분자량에 달려있다. 그러나 대표적으로, 윤활제 조성물에 포함되는 회분없는 유기-인 화합물의 양은 윤활제 조성물 총 중량의 0.01~0.3중량%가 바람직하고, 0.05~2.0중량%가 더욱 바람직하고, 0.1~ 1.0중량%가 가장 바람직하고, 아연 티오포스페이트 화합물의 양은 윤활제 조성물 총 중량의 0.01~3.0중량%가 바람직하고 0.1- 2.0중량%가 더욱 바람직하고 0.2~1.0중량%가 가장 바람직하다.

윤활제 조성물에서 화합물 (a):(b):(c)의 비는 몰리브덴:인의 비를 1:50~100:1 로 하는것이 바람직하고, 10:1~20:1로 하는 것이 더욱 바람직하고, 1:1~10:1 로 하는 것이 가장 바람직하다. 회분없는 유기-인 화합물(b)로부터 유도된 인 : 아연 티오포스페이트 화합물 (c)로부터 유도된 인의 중량비는 10:1~1:20 이고, 5:1~1:15 이 바람직하고 1:1~1:10 이 가장 바람직하다.

아민계 항산화제로 방향족 아민이 바람직하고, 이차 방향족 아민이 더욱 바람직하다. 이러한 아민은 잘 알려져 있으며 오일에 가용이거나 오일에 분산가능하면 사용되는 아민 항산화제의 종류에 대한 특별한 제한은 없다. 다음식을 가지는 이차 아민이 바람직한 아민 항산화제이다:

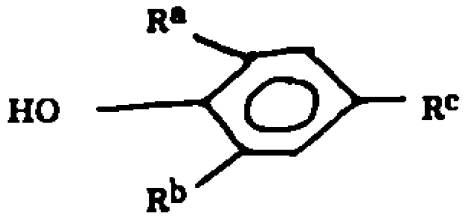


여기서 R' 과R'은 각각 치환된 또는 비치환된 C_1~ C_{20} 알킬기 또는 치환된 또는 비치환된 C_6~ C_{30} 시클로알킬, 아릴, 아랄킬 또는 알킬아릴기이다. 만약 치환된다면 치환체는 예컨대 알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아실, 아실아미노, 히드록실, 카르복실 또는 니트로기이다. R' 과 R' 각각은 치환된 또는 치환안된 알킬 또는 알킬아릴기가 바람직하다.

적당한 아민계 항산화제로 약 16개까지의 탄소원자를 가지는 하나 이상의 알킬 치환체를 가지는 알킬디페닐아민, 디페닐아민, 페닐- α-나프틸아민, 페닐-β-나프틸아민, 약 16개까지의 탄소원자를 가지는 하나 이상의 알킬 치환체를 가지는 페닐-α- 나프틸아민 또는 페닐-β-나프틸아민이 있다. 적당한 알킬 치환물의 예로 t-부틸, t-펜틸, 헥실, n-옥틸, t-옥틸, 노닐, 데실 및 도데실이 있다. 예컨대, Ciba-Geigy 에서 구할 수 있는 Irganox L06, Irganox L57, Irganox L74 과 R.T. Vanderbilt 에서 구입할 수 있는 Vanlube 81, Vanlube SL, Vanlube 848 및 Vanlube DND 과 Rhein-Chemie 에서 구입할 수 있는 ADDITIN M10277 과 Lubrizol 로부터 구입할 수 있는 Lubrizol 5150A 과 Uniroyal 로부터 구입할 수 있는 Naugalube 438L 및 Naugalube 680 과 같은 여러 이차 방향족아민 항산화제가 판매되고 있다.

페놀계 항산화제로 입체방해된 페놀이 바람직하다. 이러한 페놀계 화합물은 잘 알려져 있으며 오일에 가용이거나 오일에 분산가능 하다면 사용되는 페놀계 항산화제의 종류에 특별한 제한은 없다.

다음식과 같은 입체장해형 페놀이 바람직한 페놀계 항산화제이다:



여기서 R^a와R^b중 적어도 하나가 알킬기인 것을 조건으로하여 R^a 와 R^b 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C_1～ C_{24} 알킬기이며 ; R^c 는 수소원자 또는 다음식을 가지는 기이다.

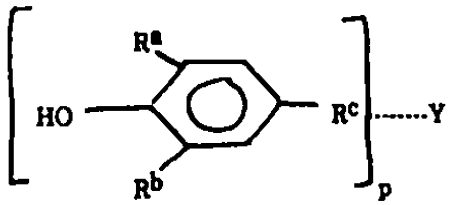
-- $(CH_2)n$--X

여기서 X는 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 시클로알킬기이며 하나 이상의 관능기 및/또는 헤테로원자로 치환될 수 있으며 n 은 1～24 의 정수이다.

R^a 및 R^b 모두 수소는 아닌 것을 조건으로하여 R^a 와 R^b 각각은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 펜틸, n-옥틸, t-옥틸, 노닐, 데실 및 도데실기에서 선택하는 것이 더욱 바람직하다.

R^c 는 $-(CH_2)_mCOOR^d$ 기 또는 $(CH_2)_mSCOOR^d$ 기(R^d 가 C_1～ C_{18} 알킬 또는 아릴기이고 m이 1～18의 정수)에서 선택되는 것이 더욱 바람직하다.

택일적으로, 페놀계 항산화제는 다음의 식을 가질 수 있다;



여기서 Y 는 탄소원자 또는 황원자와 같은 헤테로원자이며, R^a, R^b 및 R^c 는 상기에서 정의된 바와 같고, p 는 2～4 의 정수이며 실제 p 값은 Y 의 원자가에 달려있다.

적당한 페놀계 항산화제의 예로는 2,6-디-t-부틸페놀, 2,4,6-트리-t-부틸페놀, 2-t-부틸페놀, 4-메틸-2,6-디-t-부틸페놀, 2-메틸-6-t-부틸페놀, 2,4-디메틸-6-t-부틸페놀, 이들의 에스테르 및 황화 에스테르가 있으며, 여기서 에스테르기는 페놀 링의 파라위치에 치환된다. 많은 페놀계 항산화제를 구매할 수 있으며 예로는 Ciba- Geigy 의 Irganox 제품 L101, L108, L118, L130, L135, L107, L109 및 L115; Ethyl Corporation 의 Hitec 4701; Exxon Chemical Company 의 Parabar 441; 그리고 R.T. Vanderbilt Company 의 Vanlube 691C 가 있다.

본 발명에 따른 윤활제 조성물에서 페놀계 항산화제보다 아민 항산화제의 중량이 크도록 두종류의 항산화제의 중량비가 되어야 한다. 아민계 항산화제:페놀계 항산화제의 중량비로 1.5:1～20:1 이 바람직하고, 2:1～10:1 이 더욱 바람직하고, 3:1～5:1 이 가장 바람직하다. 일정범위의 온도와 조건에서 적절한 산화안정성을 보장하기 위해서 아민계 항산화제에 추가해서 적어도 페놀 항산화제 일부가 포함되는 것이 바람직하다. 또한 두성분은 적어도 어떤 조건하에서 상호 상승적으로 작동할 수 있어서 한성분만이 사용될 때보다 더 높은 활성을 갖는 것으로 생각되어진다. 비록 어떤 특별한 이론에 한정되지는 않을지라도 두 성분이 자유- 라디칼 산화 반응의 방해에 협력한다고 생각되어진다.

윤활제 조성물에 포함되는 항산화제 화합물의 양은 효과적인 항산화 작용을 제공할 양이어야 한다. 포함되는 페놀계 항산화제와 아민계 항산화제의 양은 윤활제 조성물 총 중량의 0.1-5.0중량%이고, 0.5～3.0중량%가 바람직하고, 0.8～ 1.5중량%가 가장 바람직하다.

따라서 포함되는 아민계 항산화제의 양은 윤활제 조성물의 총 중량의 0.05～4.8중량% 가 바람직하고, 0.3～2.7중량%가 더욱 바람직하고, 0.6～1.2중량%가 가장 바람직하고, 포함되는 페놀계 항산화제의 양은 0.01～2.5중량%가 바람직하고, 0.05～1.0중량%가 더욱 바람직하고, 0.1～0.5중량%가 가장 바람직하다.

본 발명에 따른 윤활제 조성물에서 사용되는 베이스 오일은 윤활제 용도에 적합한 어떤 베이스 오일이어도 좋다. 따라서 베이스 오일은 예컨대 종래의 정제 광유, 역청 또는 혈암으로부터 유도된 오일, 식물성 오일, 동물성 오일, 수소첨가분해된 오일, 합성오일, 또는 이들 오일의 두가지 이상의 흔합물일 수 있다. 합성오일의 예로 수소 이성질화된 파라핀, 폴리알파올레핀, 폴리부텐, 알킬벤젠, 폴리글리콜, 폴리을 에스테르나 2염기성 카르복실산 에스테르와 같은 에스테르, 알킬렌 옥시드 폴리머, 실리콘 오일이 있다. 베이스 오일의 점도는 용도에 달려 있으나 일반적으로 100℃ 에서 3～20cSt 범위에 있다.

내마모 첨가제 화합물 (a), (b) 및 (c)와 항산화 화합물 (d) 및 (e)가 베이스 오일에 직접 섞일 수 있으

나 이들 화합물의 베이스 오일로의 도입과 조작을 쉽게하기 위해서 운반 유체에 포함되는 첨가제 화합물이나 이들 화합물의 둘이상의 흔합물로 구성되는 첨가제 농축물 형태가 바람직하다. 따라서 또다른 측면에서 본 발명은 위에서 정의된 화합물 (a), (b), (c), (d) 및 (e)와 운반 유체(f)로 구성된 첨가제 농축물을 제공한다. 운반유체는 대표적으로는 오일이며 예컨대 상기한 베이스 오일에서 언급된 어떤 오일일 수 있다. 택일적으로, 오일은 나프타, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등과 같은 유기용매일 수도 있다. 운반유체는 윤활제 조성물의 베이스 오일과 혼합될 수 있어야 하나 그렇지 않은 경우 불활성인 것이 바람직하다. 일반적으로 농축물은 10~90중량%, 바람직하게는 30~70중량%의 첨가제 화합물을 포함하며 나머지는 운반유체이다. 본 발명에 따른 윤활제 조성물은 다른 첨가제를 포함할 수 있으며, 이들은 베이스 오일에 또다른 첨가제 농축물로서 직접 첨가되거나 내마모 및 항산화 첨가제의 농축물에 포함될 수도 있다. 예컨대 윤활제가 엔진 오일인 경우 포함될 수 있는 다른 첨가제로 하나 이상의 세제, 분산제, 부식 방지제, 극압제, 거품 방지제, 유동점 강하제 및 점도지수 증강제가 있다. 이러한 첨가제는 잘 알려져 있으며 적절한 첨가제 선택은 윤활유 배합분야의 숙련자에 의해서 용이하게 결정될 수 있다.

본 윤활제 조성물은 윤활될 부분이 마모를 받는 곳에서 사용될 수 있다. 특히 본 윤활제 조성물은 내연기관용 엔진오일로서 사용하기에 적합하다.

본 발명은 다음 실시예에 의해서 설명된다.

[실시예 1A]

종래의 정제 광유에 기초한 종래의 엔진오일 및 ZDDP 이외의 표준 엔진오일 첨가제를 포함하고 100℃ 에서 14cSt의 점도를 가지는 베이스케이스 오일에, 다음의 내마모 및 항산화제 첨가제를 첨가함으로써 엔진오일을 제제화시켰다:

(a) 0.2중량% MOLYVAN 822(= 0.01중량% Mo), R.T. Vanderbilt Company 에 의해서 공급되는 몰리브덴 디티오카바메이트;

(b) 0.8중량% ECA 6330(=0.025중량% P), Exxon Chemical Company 에 의해서 공급되는 포스포로티오네이트;

(c) 1.0중량% PARANOX 14(=0.075중량% P), Exxon Chemical Company 에 의해서 공급되는 ZDDP;

(d) 0.8중량% IRGANOX L57, Ciba-Geigy 에 의해서 공급되는 디알킬치환 디페닐아민; 그리고

(e) 0.2중량% IRGANOX L118, Ciba-Geigy 에 의해서 공급되는 2,6-디-t-부틸페놀의 에스테르 유도체.

[실시예 1B 및 1C]

아민계 항산화제 (d)와 페놀계 항산화제 (e)의 양이 다음과 같이 변했다는 점을 제외하여 두개의 또다른 엔진 오일을 마찬가지로 제제화시켰다:

실시예 1B : 0.5중량% (d) IRGANOX L57, 0.5중량% (e) IRGANOX L118

실시예 1C : 0.2중량% (d) IRGANOX L57, 0.8중량% (e) IRGANOX L118

모든 백분율은 완전히 제제화된 엔진오일의 총 중량에 대한 중량%이다.

그 결과 완전히 제제화된 엔진오일은 다음과 같이 산화 시험이 행해졌다:

40℃ 에서 운동점도(KV_{40})는 Haake PK100 점도계를 사용하여 측정되었다. 오일 250cm^3 를 40ppm 철(오일에 가용인 철촉매를 사용하여)과 함께 유리관 내에 두고 165℃ 로 가열시키고, 분당 1.7리터의 속도의 공기 흐름하에서 168시간동안 상기 온도를 유지시켰다. 이 오일의 KV_{40} 을 또다시 측정하여 오일의 점도 증가를 결정하였다. 점도 증가가 낮을수록 오일의 항산화성은 더 양호하다. 그 결과는 하기 테이블 1 에 주어진다.

비교목적으로, 내마모 첨가제 (a), (b) 및 (c)가 1.2중량% PARANOX 14 ZDDP(=0.1중량% P)로 대체되는 것을 제외하면 실시예 1A, 1B및 1C에 대해서 위에서 기술된 세가지 제제를 사용하여 또다른 한 세트의 엔진오일을 제제화시켰다. 이 엔진오일도 위에서 기술된 대로 산화 시험이 시행되고 그 결과는 역시 테이블 1 에 주어진다.

테이블 I

오일	점도 증가 %		
	페놀 항산화제 : 아민 항산화제의 중량비		
	4 : 1	1 : 1	1 : 4
베이스케이스 + 3 중내마모 첨가제	> 400	259	153
베이스케이스 + ZDDP	195	189	193

결과는 3성분 내마모 첨가제 조합이 사용될때 아민 항산화제: 페놀 항산화제 비율의 변경은 오일의 산화성에 상당한 영향을 미치며, 유일한 내마모 첨가제가 ZDDP 일때 비율의 변경은 영향을 미치더라도 극히 적다는 것을 보여준다. 아민계:페놀계의 비가 4:1 일때 3성분 내마모 첨가제 조합물을 포함한 윤활제는 양호한 항산화성이 얻어지나 아민 화합물: 페놀 화합물의 중량비가 1:1 이하일 때 이 성능은 얻어지지 않

는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음의 성분을 포함하는 첨가제 조합물 및 베이스 오일을 포함하는 윤활제 조성물: (a) 유기-몰리브덴 화합물, (b) 회분없는 유기-인 화합물, (C) 아연 디알킬디티오포스페이트, 아연 디아릴디티오포스페이트, 아연 알킬아릴디티오 포스페이트, 아연 아릴알킬디티오포스페이트 및 이의 혼합물에서 선택된 아연 티오포스페이트 화합물, (d) 아민계 항산화제, 그리고 (e) 페놀계 항산화제 [상기에서, 유기-몰리브덴 화합물(a)의 양은 윤활제 조성물 내에 함유된 몰리브텐의 양이 0.001-0.5 중량%가 되게하는 양이고; 회분없는 유기-인 화합물(b) 및 아연 티오포스페이트 화합물(c)의 양은 윤활제 조성물 내에 함유된 인의 양이 0.001-0.3 중량%가 되게하는 양이고, 회분없는 유기-인 화합물로부터 유도된 인 : 아연티오포스페이트 화합물로부터 유도된 인의 중량비는 10:1 내지 1: 20이고; 아민계 항산화제(d) 및 페놀계 항산화제(e)의 합계 양은 0.1-5.0 중량%이고 아민계 항산화제(d) : 페놀계 항산화제 (e)의 중량비는 1:1 보다 크고, 상기 중량%는 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 함].

청구항 2

제1항에 있어서, 아민계 항산화제:페놀계 항산화제의 중량비가 1.5:1~20:1 인 윤활제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 아민계 항산화제:페놀계 항산화제의 중량비가 3:1~5:1 인 윤활제 조성 물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유기-몰리브덴 화합물이 몰리브덴 디티오카바메이트인 윤활제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 회분없는 유기-인 화합물이 포스포로티오로티오네이트 또는 이의 혼합물인 윤활제 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활제 조성물에 포함된 유기-몰리브덴 화합물의 양은, 윤활제 조성물 내의 몰리브덴 양이 윤활제 조성물 총중량의 0.005~0.2중량% 가 되게하는 양인 윤활제 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활제 조성물에 포함된 아연 티오포스페이트와 회분없는 유기-인 화합물의 양은 윤활제 조성물 내의 인의 양이 윤활제 조성물 총중량의 0.01~0.2중량% 가 되게하는 양인 윤활제 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 회분없는 유기-인 화합물에서 유도된 인:아연 티오포스페이트에서 유도된 인의 중량비가 5:1~1:15 임을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활제 조성물에 포함된 아민계 항산화제의 양이 윤활제 조성물 총중량의 0.05중량% 이상, 4.8중량% 까지 및/또는 윤활제 조성물에 포함된 페놀계 항산화제 양이 윤활제 조성물 총중량의 0.01~2.5중량% 인 윤활제 조성물.

청구항 10

다음으로 구성된 첨가제 농축물: (a) 유기-몰리브덴 화합물, (b) 회분없는 유기-인 화합물, (C) 아연 디알킬디티오포스페이트, 아연 디아릴디티오포스페이트, 아연 알킬아릴디티오포스페이트, 아연 아릴알킬디티오포스페이트 및 이의 혼합물에서 선택된 아연티오포스페이트, (d) 아민계 항산화제, (e) 페놀계 항산화제, 및 (f) 운반유체 [상기에서, 유기-몰리브덴 화합물(a)의 양은 윤활제 조성물 내에 함유된 몰리브텐의 양이 0.001-0.5 중량%가 되게하는 양이고; 회분없는 유기-인 화합물(b) 및 아연 티오포스페이트 화합물의 양은 윤활제 조성물 내에 함유된 인의 양이 0.001-0.3 중량%가 되게하는 양이고, 회분없는 유기-인 화합물로부터 유도된 인 : 아연티오포스페이트 화합물로부터 유도된 인의 중량비는 10:1 내지 1: 20이고; 아민계 항산화제(d) 및 페놀계 항산화제(e)의 합계 양은 0.1-5.0 중량%이고 아민계 항산화제(d) : 페놀계 항산화제 (e)의 중량비는 1:1 보다 크고, 운반유체(f)의 양은 10-90 중량%이며, 상기 중량%는 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 함].