



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0045519
(43) 공개일자 2020년05월04일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 169/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C10M 169/04 (2013.01)
C10M 2201/066 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7008311</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년08월28일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년03월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2018/048272</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/046252
국제공개일자 2019년03월07일</p> <p>(30) 우선권주장
62/551,588 2017년08월29일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38</p> <p>(72) 발명자
발라수브라마니암 바수데반
미국 10924 뉴욕주 고센 힐 로드 69
데니보 키스
미국 10591 뉴욕주 테리타운 화이트 플레인스 로드 540
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 46 항

(54) 발명의 명칭 **변속기 윤활유 조성물**

(57) 요약

a) 합성 폴리-알파-올레핀 베이스 유체; b) 유기몰리브덴 마찰 조절제; c) 알킬포스포로티올레이트 및 히드로카르빌아민 마모방지 조합물; 및 d) 디히드로카르빌 디티오포스페이트 극압 첨가제 및 임의로 e) 구리 부식 억제제; f) 소포제; g) 가용화제; h) 중합체성 점도 지수 개선제; 및 i) 올리고머성 점도 조절제 중 하나 이상을 포함하는 윤활제 조성물은 변속기의 싱크로나이저에 사용하기에 매우 적합하다.

(52) CPC특허분류

C10M 2205/02 (2013.01)
C10M 2205/0285 (2013.01)
C10M 2205/04 (2013.01)
C10M 2205/06 (2013.01)
C10M 2207/10 (2013.01)
C10M 2207/282 (2013.01)
C10M 2209/084 (2013.01)
C10M 2209/103 (2013.01)
C10M 2215/04 (2013.01)

(72) 발명자

윌레 토마스

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

바그너 요헨

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 윤활제 조성물:

- a) 합성 폴리-알파-올레핀 베이스 유체;
- b) 유기몰리브덴 마찰 조절제;
- c) 알킬포스포로티올레이트 및 히드록시카르빌아민 마모방지 조합물; 및
- d) 디히드록시카르빌 디티오포스페이트 극압 첨가제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 약 C₈ 내지 약 C₁₆ 폴리-알파-올레핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 합성 폴리-알파-올레핀 베이스 유체를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리-1-옥텐, 폴리-1-데센, 폴리-1-도데센 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 합성 폴리-알파-올레핀 베이스 유체를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 4

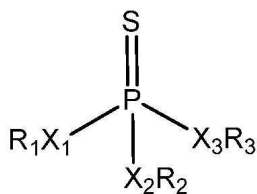
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기몰리브덴 디티오키르바메이트, 유기몰리브덴 디티오포스페이트, 몰리브덴 카르복실레이트 염, 몰리브덴-아민 착물, 몰리브덴 아민/알코올/아미드 착물, 몰리브덴 클러스터 화합물 및 몰리브덴 디설파이드로 이루어진 군으로부터 선택된 마찰 조절제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기몰리브덴 디티오키르바메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 마찰 조절제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 식의 알킬포스포로티올레이트를 포함하는 윤활제 조성물:



식 중,

R₁, R₂ 및 R₃ 은 각각 독립적으로 히드록시카르빌 또는 수소이고, R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 히드록시카르빌이고,

X₁, X₂ 및 X₃ 은 독립적으로 산소 또는 황이고; 예를 들어 각각의 X₁, X₂ 및 X₃ 은 산소이거나 각각 황이거나 X₁, X₂ 및 X₃ 중 2 개는 산소이고 다른 하나는 황이거나 또는 X₁, X₂ 및 X₃ 중 2 개는 황이고 다른 하나는 산소이다.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬렌 디아민, 예를 들어 N-히드록시카르빌 트리메틸렌 디아민, 예를 들어 N-올레일-트리메틸렌 디아민, N-탈로우-트리메틸렌 디아민 또는 N-코코-트리메틸렌 디아민으로 이루어

어진 군으로부터 선택된 히드로카르빌아민을 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 8

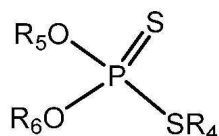
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 1 차 히드로카르빌아민, 예를 들어 C₄-C₃₀알킬아민 또는 C₈-C₂₀알킬아민, 예를 들어 n-헥실아민, n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 히드로카르빌아민을 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬포스포리티올레이트 및 히드로카르빌아민의 wt/wt 비가 약 1/9, 약 1/8, 약 1/7, 약 1/6, 약 1/5, 약 1/4, 약 1/3, 약 1/2 또는 약 1/1 내지 약 2/1, 약 3/1, 약 4/1, 약 5/1, 약 6/1, 약 7/1, 약 8/1 또는 약 9/1 인 윤활제 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 식의 디히드로카르빌 디티오포스페이트를 포함하는 윤활제 조성물:

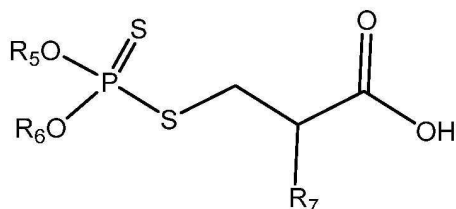


식 중,

R₄, R₅ 및 R₆ 은 각각 독립적으로 히드로카르빌이다.

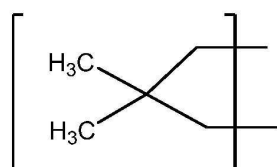
청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 식의 디히드로카르빌 디티오포스페이트를 포함하는 윤활제 조성물:



식 중,

R₅ 및 R₆ 은 독립적으로 C₃-C₁₈알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, C₉-C₁₀바이시클로알킬메틸, C₉-C₁₀트리시클로알킬메틸, 페닐 또는 C₇-C₂₄알킬페닐이고, 또는 함께 산소 원자에 결합되는 R₅ 및 R₆ 은



이고,

R₇ 은 수소 또는 메틸이고, 예를 들어 R₅ 및 R₆ 은 2-메틸프로필이고 R₇ 은 메틸이다.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM D445 에 따라 측정된, 100℃ 에서 약 9.0 mm²/s, 약 9.5, 약 10.0, 약 10.5, 약 11.0 또는 약 11.5 mm²/s 내지 약 12.0 mm²/s, 약 12.5, 약 13.0, 약 13.5, 약 14.0, 약

14.5 또는 약 15.0 mm²/s; 예를 들어, ASTM D445 에 따라 측정된, 100℃ 에서 약 10.0 mm²/s 내지 약 14.5 mm²/s, 약 11.0 mm²/s 내지 약 13.5 mm²/s 또는 약 11.5 mm²/s 내지 약 12.5 mm²/s 의 동점도를 갖는 윤활제 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 합성 베이스 유체가 총 조성물의 중량을 기준으로, 약 62 wt% (중량 백분율), 약 63, 약 64, 약 65, 약 66, 약 67, 약 68, 약 69, 약 70, 약 71, 약 72, 약 73, 약 74, 약 75 또는 약 76 wt% 내지 약 77, 약 78, 약 79, 약 80, 약 81, 약 82, 약 83, 약 84, 약 85, 약 86, 약 87 또는 약 88 wt% 인 윤활제 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기몰리브덴 마찰 조절제가 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.2 wt% 내지 약 1.0 wt% 또는 약 0.3 wt% 내지 약 0.7, 약 0.8 또는 약 0.9 wt%; 예를 들어 약 0.40 wt%, 약 0.41, 약 0.42, 약 0.43, 약 0.44, 약 0.45, 약 0.46, 약 0.47, 약 0.48, 약 0.49, 약 0.50 또는 약 0.51 wt% 내지 약 0.52, 약 0.53, 약 0.54, 약 0.55, 약 0.56, 약 0.57, 약 0.58, 약 0.59 또는 약 0.60 wt% 인 윤활제 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 마모방지 조합물이 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.2 wt% 내지 약 1.0 wt% 또는 약 0.3 wt% 내지 약 0.7, 약 0.8 또는 약 0.9 wt%; 예를 들어 약 0.40 wt%, 약 0.41, 약 0.42, 약 0.43, 약 0.44, 약 0.45, 약 0.46, 약 0.47, 약 0.48, 약 0.49, 약 0.50 또는 약 0.51 wt% 내지 약 0.52, 약 0.53, 약 0.54, 약 0.55, 약 0.56, 약 0.57, 약 0.58, 약 0.59 또는 약 0.60 wt% 인 윤활제 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 디히드로카르빌 디티오포스페이트 극압 첨가제가 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.2 내지 약 1.2 wt% 또는 약 0.3 wt% 내지 약 0.8, 약 0.9, 약 1.0 또는 약 1.1 wt%; 예를 들어 약 0.50 wt%, 약 0.51, 약 0.52, 약 0.53, 약 0.54, 약 0.55, 약 0.56, 약 0.57, 약 0.58, 약 0.59, 약 0.60 또는 약 0.61 wt% 내지 약 0.62, 약 0.63, 약 0.64, 약 0.65, 약 0.66, 약 0.67, 약 0.68, 약 0.69 또는 약 0.70 wt% 인 윤활제 조성물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, e) 구리 부식 억제제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.10 wt% 내지 약 0.60 wt% 또는 약 0.10 wt% 내지 약 0.40 또는 약 0.50 wt%; 예를 들어 약 0.10 wt%, 약 0.11, 약 0.12, 약 0.13, 약 0.14, 약 0.15, 약 0.16, 약 0.17, 약 0.18, 약 0.19 또는 약 0.20 wt% 내지 약 0.22, 약 0.23, 약 0.24, 약 0.25, 약 0.26, 약 0.27, 약 0.28, 약 0.29 또는 약 0.30 wt% 의 구리 부식 억제제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 티아졸, 트리아졸 및 티아디아졸로 이루어진 군으로부터 선택된 구리 부식 억제제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 옥틸트리아졸, 데실트리아졸, 도데실트리아졸, 2-메르캅토 벤조티아졸, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 2-메르캅토-5-히드로카르빌티오-1,3,4-티아디아졸, 2-메르캅토-5-히드로카르빌디티오-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(히드로카르빌티오)-1,3,4-티아디아졸 및 2,5-비스(히드로카르빌디티오)-1,3,4-티아디아졸로 이루어진 군으로부터 선택된 구리 부식 억제제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, f) 소포제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.10 wt% 내지 약 1.20 wt% 또는 약 0.20 wt% 내지 약 0.80, 약 0.90, 약 1.00 또는 약 1.10 wt%; 예를 들어 약 0.50 wt%, 약 0.51, 약 0.52, 약 0.53, 약 0.54, 약 0.55, 약 0.56, 약 0.57 또는 약 0.58 내지 약 0.59, 약 0.60 wt% 내지 약 0.61, 약 0.62, 약 0.63, 약 0.64, 약 0.65, 약 0.66, 약 0.67, 약 0.68, 약 0.69 또는 약 0.70 wt% 의 소포제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘 오일, 실리콘 수지, 실리콘 글리콜 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된; 예를 들어 폴리알킬실록산, 폴리아릴실록산, 폴리알콕시실록산, 폴리아릴옥시실록산, 플루오르화 폴리실록산 및 이의 혼합물을 포함하는 폴리유기실록산으로 이루어진 군으로부터 선택된 소포제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 24

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서, g) 가용화제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.10 wt% 내지 약 9.0 wt% 또는 약 2.0 wt% 또는 약 3.0 wt% 내지 약 7.0 또는 약 8.0 wt%; 예를 들어 약 4.0 wt%, 약 4.1, 약 4.2, 약 4.3, 약 4.4, 약 4.5, 약 4.6, 약 4.7, 약 4.8, 약 4.9 또는 약 5.0 wt% 내지 약 5.1, 약 5.2, 약 5.3, 약 5.4, 약 5.5, 약 5.6, 약 5.7, 약 5.8, 약 5.9 또는 약 6.0 wt% 의 가용화제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 26

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서, 유동점이 약 -45°C 이하, 예를 들어 -55°C 이하인 $\text{C}_4\text{-C}_{14}$ 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ α , ω -디-카르복실산의 디-알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 가용화제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 27

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서, $\text{C}_8\text{-C}_{13}$ 알카놀 아디페이트, 아젤레이트, 세바케이트 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 가용화제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 28

제 1 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 트리-메틸프로필 트리카프릴레이트, 디-이소데실 글루타레이트, 디-이소도데실 글루타레이트, 디-이소옥틸 아디페이트, 디-(2-에틸헥실) 아디페이트, 디-이소노닐 아디페이트, 디-이소데실 아디페이트, 디-(트리데실) 아디페이트, 디-프로필헵틸 아디페이트, 디-프로필아디페이트, 디-(2-에틸헥실) 세바케이트, 디-이소옥틸 세바케이트, 디-옥틸 아젤레이트, 디-이소옥틸 아젤레이트, 디-(2-에틸헥실) 아젤레이트, 디-이소옥틸 도데칸디에이트 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 가용화제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 29

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서, h) 중합제성 점도 지수 개선제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 30

제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.10 wt% 내지 약 9.0 wt% 또는 약 2.0 wt% 또는 약 3.0 wt% 내지 약 7.0 또는 약 8.0 wt%; 예를 들어 약 4.0 wt%, 약 4.1, 약 4.2, 약

4.3, 약 4.4, 약 4.5, 약 4.6, 약 4.7, 약 4.8, 약 4.9 또는 약 5.0 wt% 내지 약 5.1, 약 5.2, 약 5.3, 약 5.4, 약 5.5, 약 5.6, 약 5.7, 약 5.8, 약 5.9 또는 약 6.0 wt% 의 중합체성 점도 지수 개선제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 31

제 1 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 비닐피롤리돈/메타크릴레이트 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리부텐, 스티렌/아크릴레이트 공중합체 및 폴리에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체성 점도 지수 개선제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 32

제 1 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서, i) 올리고머성 점도 조절제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 33

제 1 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 1.0 wt% 내지 약 9.0 wt% 또는 약 2.0 wt% 또는 약 3.0 wt% 내지 약 7.0 또는 약 8.0 wt%; 예를 들어 약 4.0 wt%, 약 4.1, 약 4.2, 약 4.3, 약 4.4, 약 4.5, 약 4.6, 약 4.7, 약 4.8, 약 4.9 또는 약 5.0 wt% 내지 약 5.1, 약 5.2, 약 5.3, 약 5.4, 약 5.5, 약 5.6, 약 5.7, 약 5.8, 약 5.9 또는 약 6.0 wt% 의 올리고머성 점도 조절제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 34

제 1 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서, 올레핀 코-올리고머, 예를 들어 에틸렌 코-알파-올레핀 올리고머, 예를 들어 에틸렌-프로필렌 코-올리고머로 이루어진 군으로부터 선택된 올리고머성 점도 조절제를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 35

제 1 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 있어서, 용매, 힌더드 페놀계 산화방지제, 아민계 산화방지제, 금속 패시베이터, 방청제, 유동점 강하제, 분산제, 추가 소포제, 유화제, 추가 마찰 조절제, 추가 마모방지 첨가제, 세제 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 j) 추가 성분을 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 36

제 1 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.1 wt% 내지 약 21 wt%; 예를 들어 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.5 wt%, 약 1 wt%, 약 2, 약 3, 약 4, 약 5, 약 6, 약 7 또는 약 8 wt% 내지 약 9, 약 10, 약 15, 약 18, 약 19, 약 20 또는 약 21 wt% 의 추가 성분을 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 37

하기를 포함하는 윤활제 조성물:

- a) 합성 폴리-알파-올레핀 베이스 유체;
- b) 유기몰리브덴 마찰 조절제;
- c) 알킬포스포로티올레이트 및 히드로카르빌아민 마모방지 첨가제 조합물;
- d) 디히드로카르빌 디티오포스페이트 극압 첨가제; 및
- e) 구리 부식 억제제; 및/또는
- f) 소포제; 및/또는
- g) 가용화제; 및/또는
- h) 중합체성 점도 지수 개선제; 및/또는
- i) 올리고머성 점도 조절제; 및/또는

j) 추가 성분.

청구항 38

제 34 항에 있어서, 총 조성물의 중량을 기준으로 (총 조성물은 100% 임), 약 66.0 내지 약 84.0 wt% 의 a); 0.40 내지 약 0.60 wt% 의 b); 약 0.40 내지 약 0.60 wt% 의 c); 및 약 0.50 내지 약 0.70 의 d); 및/또는 약 0.10 내지 약 0.30 wt% 의 e); 및/또는 약 0.50 내지 약 0.70 wt% 의 f); 및/또는 약 4.0 내지 약 6.0 wt% 의 g); 및/또는 약 4.0 내지 약 6.0 wt% 의 h); 및/또는 약 4.0 내지 약 6.0 wt% 의 i); 및/또는 약 0.1 wt% 내지 약 21 wt% 의 j) 를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 39

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서, 용매, 힌더드 페놀계 산화방지제, 금속 패시베이터, 방청제, 유동점 강하제, 분산제, 추가 소포제, 유화제, 추가 마찰 조절제, 추가 마모방지 첨가제 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 추가 성분을 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 40

제 37 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.1 wt% 내지 약 21 wt%; 예를 들어 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 1 wt%, 약 2, 약 3, 약 4, 약 5, 약 6, 약 7 또는 약 8 wt% 내지 약 9, 약 10, 약 15, 약 18, 약 19, 약 20 또는 약 21 wt% 의 추가 성분을 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 41

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 따른 윤활제 조성물을 변속기의 싱크로나이저에 공급하는 것을 포함하는, 변속기의 싱크로나이저에서의 표면의 윤활 방법.

청구항 42

제 41 항에 있어서, 싱크로나이저가 물리브덴, 청동, 황동, 철, 탄소 및 강철로 이루어진 군으로부터 선택된 표면을 포함하는 변속기의 싱크로나이저에서의 표면의 윤활 방법.

청구항 43

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 따른 윤활제 조성물을 포함하는 변속기.

청구항 44

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 따른 윤활제 조성물을 포함하는 기어 박스.

청구항 45

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 따른 윤활제 조성물을 포함하는 차량.

청구항 46

제 1 항 내지 제 40 항 중 어느 한 항에 따른 윤활제 조성물을 포함하는 변속기를 포함하는 차량.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 8월 29일에 출원된 미국 가출원 제 62/551,588 호를 우선권 주장한다. 상기 출원의 내용은 그 전체가 참고로 포함된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 발명은 금속 싱크로메시 (synchromesh) 구성요소를 가진 개선된 성능을 갖는 변속기용의 개선된 윤활제에 관한 것이다.

배경 기술

- [0005] 최적화되지 않은 마찰을 전달하거나 구성요소의 높은 마모를 유발하는 많은 오일로는 변속기의 싱크로나이저(synchronizer) 부품에 문제가 발생하여 싱크로메시 손상과 기어 또는 베어링의 불량 또는 고장을 유발한다.
- [0006] 싱크로나이저는 모든 기어박스에서 좀더 중요한 구성요소 중 하나이다. 싱크로나이저 시스템의 주요 목표는 성능 향상, 변속힘 감소 및 기어 간 에너지 손실 최소화이다. 기계 시스템의 용량이 개선되고 다양한 설계 및 재료의 다양한 싱크로나이저가 도입되어 기존의 싱크로나이저 설계를 보다 효율적인 설계로 경제적으로 리엔지니어링할 수 있다. 변속기 윤활유를 위한 윤활제 및 첨가제는 이러한 설계가 싱크로나이저의 상호 작용하는 부품 사이에서 적절한 마찰을 유지하고 이들 부품이 마모되는 것을 방지할 수 있도록 재구성될 필요가 있다.
- [0007] 종래의 기어 오일 또는 변속기 오일은 윤활된 표면을 마모성 또는 부식성 마모로부터 적절히 보호하지 않는다.

발명의 내용

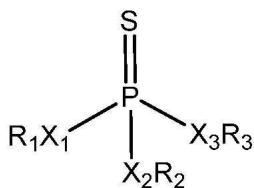
해결하려는 과제

- [0008] 따라서, a) 합성 폴리-알파-올레핀 베이스 유체; b) 유기몰리브덴 마찰 조절제; c) 알킬포스포로티올레이트 및 히드로카르빌아민 내마모성 조합물; 및 d) 디히드로카르빌 디티오포스페이트 극압 첨가제를 포함하는 윤활제 조성물이 기재된다.
- [0009] 윤활제 조성물은 유리하게는 e) 구리 부식 억제제; f) 소포제; g) 가용화제; h) 중합체성 점도 지수 개선제; 및 i) 올리고머성 점도 조절제 중 하나 이상을 함유할 수 있다.
- [0010] 윤활제 조성물을 변속기의 싱크로나이저에 공급하는 것을 포함하는, 변속기의 싱크로나이저에서의 표면의 윤활 방법이 또한 개시된다.

과제의 해결 수단

- [0011] 합성 폴리-알파-올레핀은 저점도 또는 고점도 유체를 포함하는, 그룹 IV 폴리-알파-올레핀 (PAO) 을 포함한다. 포함되는 것은 일반적으로 C_2 내지 약 C_{32} 알파올레핀, 예를 들어 C_8 내지 약 C_{16} 알파올레핀, 예컨대 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는 알파올레핀의 비교적 저 분자량의 수소화된 중합체 또는 올리고머를 포함하는 공지된 PAO 재료이다. 폴리-알파-올레핀의 예는 폴리-1-옥텐, 폴리-1-데센 및 폴리-1-도데센 뿐만 아니라 C_{14} 내지 C_{18} 범위의 고급 올레핀의 이량체로, 이것은 저점도 베이스 스톱을 제공한다. 일부 구현예에서, 합성 폴리-알파-올레핀은 1-옥텐 및/또는 1-데센의 삼량체 및 사량체를 포함한다.
- [0012] 저점도 PAO 유체는, 예를 들어 알루미늄 트리클로라이드, 붕소 트리플루오라이드 또는 붕소 트리플루오라이드와 물, 알코올, 예컨대 에탄올, 프로판올 또는 부탄올과의 착물, 카르복실산 또는 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 또는 에틸 프로피오네이트를 포함하는 중합 촉매, 예컨대 프리델-크래프트 (Friedel-Crafts) 촉매의 존재 하에 알파올레핀의 중합을 통해 제조될 수 있다. 방법은 예를 들어 미국 특허 번호 3,382,291; 3,742,082; 3,769,363; 3,876,720; 4,149,178; 4,239,930; 4,367,352; 4,413,156; 4,434,408; 4,910,355; 4,956,122; 및 5,068,487 에 기재되어 있다.
- [0013] 일부 구현예에서, 합성 베이스 유체는 총 조성물의 중량을 기준으로, 약 62 wt% (중량 백분율), 약 63, 약 64, 약 65, 약 66, 약 67, 약 68, 약 69, 약 70, 약 71, 약 72, 약 73, 약 74, 약 75 또는 약 76 wt% 내지 약 77, 약 78, 약 79, 약 80, 약 81, 약 82, 약 83, 약 84, 약 85, 약 86, 약 87 또는 약 88 wt% 로 존재한다.
- [0014] 유기몰리브덴 마찰 조절제는 유기몰리브덴 디티오키르바메이트, 유기몰리브덴 디티오포스페이트, 몰리브덴 카르복실레이트 염, 몰리브덴-아민 착물, 몰리브덴 아민/알코올/아미드 착물, 몰리브덴 클러스터 화합물 및 몰리브덴 디설파이드를 포함한다.
- [0015] 특정 구현예에서, 유기몰리브덴 마찰 조절제는 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.2 wt% 내지 약 1.0 wt% 또는 약 0.3 wt% 내지 약 0.7, 약 0.8 또는 약 0.9 wt%; 예를 들어 약 0.40 wt%, 약 0.41, 약 0.42, 약 0.43, 약 0.44, 약 0.45, 약 0.46, 약 0.47, 약 0.48, 약 0.49, 약 0.50 또는 약 0.51 wt% 내지 약 0.52, 약 0.53, 약 0.54, 약 0.55, 약 0.56, 약 0.57, 약 0.58, 약 0.59 또는 약 0.60 wt% 이다.

[0016] 일부 구현예에서, 알킬포스포리티올레이트는 하기 식의 것이고:



[0017]

[0018] 식 중,

[0019] R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 히드록카르빌 또는 수소이고, R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 하나는 히드록카르빌이고,

[0020] X_1 , X_2 및 X_3 은 독립적으로 산소 또는 황이고; 예를 들어 각각의 X_1 , X_2 및 X_3 은 산소이거나 각각 황이거나 X_1 , X_2 및 X_3 중 2 개는 산소이고 다른 하나는 황이거나 또는 X_1 , X_2 및 X_3 중 2 개는 황이고 다른 하나는 산소이다.

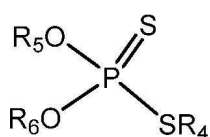
[0021] 히드록카르빌아민은 알킬렌 디아민, 예를 들어 N-히드록카르빌 트리메틸렌 디아민, 예를 들어 N-올레일-트리메틸렌 디아민, N-탈로우-트리메틸렌 디아민 또는 N-코코-트리메틸렌 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0022] 일부 구현예에서, 히드록카르빌아민은 1 차 히드록카르빌아민, 예를 들어 C_4 - C_{30} 알킬아민 또는 C_8 - C_{20} 알킬아민, 예를 들어 n-헥실아민, n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민 또는 n-옥타데실아민으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0023] 일부 구현예에서, 알킬포스포리티올레이트/히드록카르빌아민 마모방지 첨가제는 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.2 wt% 내지 약 1.0 wt% 또는 약 0.3 wt% 내지 약 0.7, 약 0.8 또는 약 0.9 wt%; 예를 들어 약 0.40 wt%, 약 0.41, 약 0.42, 약 0.43, 약 0.44, 약 0.45, 약 0.46, 약 0.47, 약 0.48, 약 0.49, 약 0.50 또는 약 0.51 wt% 내지 약 0.52, 약 0.53, 약 0.54, 약 0.55, 약 0.56, 약 0.57, 약 0.58, 약 0.59 또는 약 0.60 wt% 이다.

[0024] 알킬포스포리티올레이트 및 히드록카르빌아민의 wt/wt 비는 예를 들어 약 1/9, 약 1/8, 약 1/7, 약 1/6, 약 1/5, 약 1/4, 약 1/3, 약 1/2 또는 약 1/1 내지 약 2/1, 약 3/1, 약 4/1, 약 5/1, 약 6/1, 약 7/1, 약 8/1 또는 약 9/1 이다.

[0025] 일부 구현예에서, 디히드록카르빌 디티오포스페이트는 하기 식의 것이고:

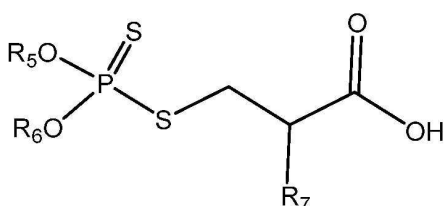


[0026]

[0027] 식 중,

[0028] R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 히드록카르빌이다.

[0029] 예를 들어, 디히드록카르빌 디티오포스페이트는 하기 식의 것이고:

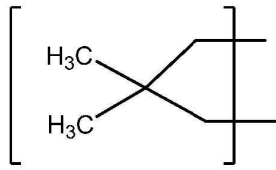


[0030]

[0031] 식 중,

[0032] R_5 및 R_6 은 독립적으로 C_3 - C_{18} 알킬, C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_9 - C_{10} 바이시클로알킬메틸, C_9 - C_{10} 트리시클로알킬메틸, 페닐

또는 C₇-C₂₄알킬페닐이고, 또는 함께 산소 원자에 결합되는 R₅ 및 R₆ 은



이고,

R₇ 은 수소 또는 메틸이고; 예를 들어 R₅ 및 R₆ 은 2-메틸프로필이고 R₇ 은 메틸이다.

특정 구현예에서, 디히드로카르빌 디티오포스페이트 극압 첨가제는 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.2 내지 약 1.2 wt% 또는 약 0.3 wt% 내지 약 0.8, 약 0.9, 약 1.0 또는 약 1.1 wt%; 예를 들어 약 0.50 wt%, 약 0.51, 약 0.52, 약 0.53, 약 0.54, 약 0.55, 약 0.56, 약 0.57, 약 0.58, 약 0.59, 약 0.60 또는 약 0.61 wt% 내지 약 0.62, 약 0.63, 약 0.64, 약 0.65, 약 0.66, 약 0.67, 약 0.68, 약 0.69 또는 약 0.70 wt% 이다.

마모방지 첨가제 및 극압 첨가제는 예를 들어 미국 특허 번호 8,404,624 및 미국 공개 2005/0090410 에 기재된다.

구리 부식 억제제는 본 발명의 조성물에 포함시키기에 적합한 다른 부류의 첨가제를 구성한다. 이러한 화합물은 티아졸, 트리아졸 및 티아디아졸을 포함한다. 이러한 화합물의 예는 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 옥틸트리아졸, 데실트리아졸, 도데실트리아졸, 2-메르캅토 벤조티아졸, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 2-메르캅토-5-히드로카르빌티오-1,3,4-티아디아졸, 2-메르캅토-5-히드로카르빌디티오-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(히드로카르빌티오)-1,3,4-티아디아졸 및 2,5-비스(히드로카르빌디티오)-1,3,4-티아디아졸을 포함한다. 예를 들어, 1,3,4-티아디아졸은 상업적 물품으로서 입수 가능하고 또한 트리아졸, 예컨대 톨릴트리아졸과 1,3,4-티아디아졸, 예컨대 2,5-비스(알킬디티오)-1,3,4-티아디아졸 또는 2-알킬디티오-5-메르캅토-1,3,4-티아디아졸의 조합물로서 이용 가능하다. 이러한 유형의 상용 재료에는 COBRATEC TT-100 및 HITEC 4313 이 포함된다. 1,3,4-티아디아졸은 일반적으로 공지된 절차에 의해 히드라진 및 이황화탄소로부터 합성된다. 예를 들어 미국 특허 번호 2,765,289; 2,749,311; 2,760,933; 2,850,453; 2,910,439; 3,663,561; 3,862,798; 및 3,840,549 를 참고한다.

구리 부식 억제제는 특정 구현예에서, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.10 wt% 내지 약 0.60 wt% 또는 약 0.10 wt% 내지 약 0.40 또는 약 0.50 wt%; 예를 들어 약 0.10 wt%, 약 0.11, 약 0.12, 약 0.13, 약 0.14, 약 0.15, 약 0.16, 약 0.17, 약 0.18, 약 0.19 또는 약 0.20 wt% 내지 약 0.21, 약 0.22, 약 0.23, 약 0.24, 약 0.25, 약 0.26, 약 0.27, 약 0.28, 약 0.29 또는 약 0.30 wt% 으로 존재할 수 있다.

소포제는 실리콘 오일, 실리콘 수지, 실리콘 글리콜 (silicon glycols) 등을 포함한다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 소포제는 실리콘 오일을 포함한다. 본 발명의 일부 구현예에서, 소포제는 탄화수소 또는 실리콘 및 탄화수소의 블렌드를 포함한다. 본 발명의 특정 구현예에서, 소포제는 실리콘 오일, 실리콘 수지, 실리콘 글리콜 등과 같은 미량의 규소 성분을 포함한다.

실리콘 오일은 일반적으로 제한되지 않으며, 생성된 윤활유 조성물의 윤활 특성에 악영향을 미치지 않는 당 업계에 공지된 임의의 실리콘 오일을 포함할 수 있다. 적합한 실리콘 오일은 하나 이상의 유기 기를 포함하는 임의의 액체 중합된 실록산 (폴리유기실록산) 을 포함할 수 있다. 적합한 실리콘 오일의 예는 폴리알킬실록산 (예를 들어, 폴리디메틸실록산-PDMS), 폴리알릴실록산, 폴리알콕시실록산, 폴리알록시실록산, 플루오르화 폴리실록산 (예를 들어, 트리플루오로프로필메틸실리콘), 이의 조합 등을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

일반적으로, 본 발명에 사용하기에 적합한 실리콘 오일은 25°C에서 동점도가 적어도 0.5 mm/s (cSt), 예를 들어 약 0.5 내지 약 1,000,000 mm²/s (cSt) 또는 약 10,000 내지 약 600,000 mm²/s (cSt) 일 수 있다. 실리콘 오일은 소포제 중에 소포제의 총 중량을 기준으로, 또는 소포제의 완전한 부재 하에, 약 0.01 내지 99 wt% 초과 범위의 양, 약 1 내지 약 10 wt% 범위의 양, 최대 1 wt% 의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 윤활유 조성물에 존재하는 실리콘 오일의 농도는 중량에 의해, 0.1 내지 500 ppm, 1 내지 100 ppm, 또는 1 내지 50 ppm 의 범위일 수 있다.

선택적으로, 소포제는 파라핀계 미네랄 오일, 나프텐계 미네랄 오일, 석유 나프타, 방향족, 톨루엔, 크실렌, 벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 도데칸, 등유 및 이의 조합물과 같은 용매를 추가로 포함할 수 있다. 소포제는 용매

에 분산 또는 용해될 수 있다. 소포제는 비-이온성 계면활성제를 포함할 수 있다.

- [0042] 특정 구현예에서, 소포제는 20℃ 에서 약 0.7 kg/L 내지 약 0.9 kg/L 의 밀도, 25℃ 에서 약 30 mPas 미만의 점도 및 40℃ 에서 약 20 mm²/s 미만의 동점도를 가질 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 예시적인 소포제는, 제한 없이, Foam Ban[®] 130B 및 Synative[®] AC AMH 2 를 포함한다.
- [0043] 특정 구현예에서, 윤활제 조성물은 소포제 화합물(들) 이 분산 또는 용해될 수 있는 용매를 포함할 수 있다.
- [0044] 일부 구현예에서, 소포제는 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.10 wt% 내지 약 1.20 wt% 또는 약 0.20 wt% 내지 약 0.80, 약 0.90, 약 1.00 또는 약 1.10 wt%; 예를 들어 약 0.50 wt%, 약 0.51, 약 0.52, 약 0.53, 약 0.54, 약 0.55, 약 0.56, 약 0.57 또는 약 0.58 내지 약 0.59, 약 0.60 wt% 내지 약 0.61, 약 0.62, 약 0.63, 약 0.64, 약 0.65, 약 0.66, 약 0.67, 약 0.68, 약 0.69 또는 약 0.70 wt% 로 존재한다.
- [0045] 다른 구현예에서, 소포제는 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.20 wt%, 약 0.21, 약 0.22, 약 0.23, 약 0.24, 약 0.25, 약 0.26, 약 0.27, 약 0.28, 약 0.29 또는 약 0.30 wt% 내지 약 0.31, 약 0.32, 약 0.33, 약 0.34, 약 0.35, 약 0.36, 약 0.37, 약 0.38, 약 0.39, 약 0.40, 약 0.41, 약 0.42, 약 0.43, 약 0.44, 약 0.45, 약 0.46, 약 0.47, 약 0.48 또는 약 0.49 wt% 로 존재한다.
- [0046] 또 다른 구현예에서, 소포제는 약 0.1 wt% 이하, 약 0.01 wt% 내지 약 0.1 wt%, 또는 약 0.02 wt% 내지 약 0.06 wt% 로 존재한다.
- [0047] 본 발명의 조성물은 유리하게는 가용화제, 예를 들어 유동점이 약 -45℃ 이하, 예를 들어 -55℃ 이하인 C₄-C₁₄ 또는 C₆-C₁₀ α, ω-디-카르복실산의 유용성 (oil-soluble) 디-알킬 에스테르를 포함할 수 있다. 예를 들어, C₈-C₁₃ 알칸올 아디페이트, 아젤레이트, 세바케이트 및 이의 혼합물을 포함하는 디에스테르. 예는 트리-메틸 프로필 트리카프릴레이트, 디-이소데실 글루타레이트, 디-이소도데실 글루타레이트, 디-이소옥틸 아디페이트, 디-(2-에틸헥실) 아디페이트, 디-이소노닐 아디페이트, 디-이소데실 아디페이트, 디-(트리테실) 아디페이트, 디-프로필헥틸 아디페이트, 디-프로필아디페이트, 디-(2-에틸헥실) 세바케이트, 디-이소옥틸 세바케이트, 디-옥틸 아젤레이트, 디-이소옥틸 아젤레이트, 디-(2-에틸헥실) 아젤레이트, 디-이소옥틸 도데칸디에이트 및 이의 혼합물을 포함한다. 2 개 이상의 상이한 유형의 디에스테르 (예를 들어, 디알킬 아디페이트 및 디알킬 아젤레이트 등) 의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0048] 가용화제는 예를 들어, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 1.0 wt% 내지 약 9.0 wt% 또는 약 2.0 wt% 또는 약 3.0 wt% 내지 약 7.0 또는 약 8.0 wt%; 예를 들어 약 4.0 wt%, 약 4.1, 약 4.2, 약 4.3, 약 4.4, 약 4.5, 약 4.6, 약 4.7, 약 4.8, 약 4.9 또는 약 5.0 wt% 내지 약 5.1, 약 5.2, 약 5.3, 약 5.4, 약 5.5, 약 5.6, 약 5.7, 약 5.8, 약 5.9 또는 약 6.0 wt% 로 존재할 수 있다.
- [0049] 중합체성 점도 지수 개선제는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 비닐피롤리돈/메타크릴레이트 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리부텐, 올레핀 공중합체, 스티렌/아크릴레이트 공중합체 및 폴리에테르를 포함한다. 상업용 중합체성 점도 지수 개선제는 VISCOPLEX 및 ACRYLOID 제품을 포함한다.
- [0050] 중합체성 점도 지수 개선는 예를 들어, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 1.0 wt% 내지 약 9.0 wt% 또는 약 2.0 wt% 또는 약 3.0 wt% 내지 약 7.0 또는 약 8.0 wt%; 예를 들어 약 4.0 wt%, 약 4.1, 약 4.2, 약 4.3, 약 4.4, 약 4.5, 약 4.6, 약 4.7, 약 4.8, 약 4.9 또는 약 5.0 wt% 내지 약 5.1, 약 5.2, 약 5.3, 약 5.4, 약 5.5, 약 5.6, 약 5.7, 약 5.8, 약 5.9 또는 약 6.0 wt% 로 존재할 수 있다.
- [0051] 올리고머성 점도 조절제는 올레핀 코-올리고머, 예를 들어 에틸렌 코-알파-올레핀 올리고머, 예를 들어 에틸렌-프로필렌 코-올리고머를 포함한다. 시판되는 코-올리고머는 LUCANT HC 1100 이다.
- [0052] 올리고머성 점도 조절제는 예를 들어, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 1.0 wt% 내지 약 9.0 wt% 또는 약 2.0 wt% 또는 약 3.0 wt% 내지 약 7.0 또는 약 8.0 wt%; 예를 들어 약 4.0 wt%, 약 4.1, 약 4.2, 약 4.3, 약 4.4, 약 4.5, 약 4.6, 약 4.7, 약 4.8, 약 4.9 또는 약 5.0 wt% 내지 약 5.1, 약 5.2, 약 5.3, 약 5.4, 약 5.5, 약 5.6, 약 5.7, 약 5.8, 약 5.9 또는 약 6.0 wt% 로 존재할 수 있다.
- [0053] 히드록시카르빌은 임의의 탄화수소 함유 기, 예를 들어 아릴, 알카릴, 직쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 알케닐, 시클로알킬 또는 시클로알킬알킬이며, 이는 하나 이상의 헤테로원자-함유 기 또는 아릴 기에 의해 개재되거나 치환될 수 있으며, 예를 들어 하나 이상, 예를 들어 1 내지 3 개의, -O-, -NH- 또는 -C(O)O- 기에 의해 개재 및/또

는 하나 이상, 예를 들어 1 내지 3 개의, 할로젠, 히드록실, 카르복실, 아미노, 티올, 포스포네이트 또는 아릴기에 의해 치환될 수 있다. 아릴은 페닐 및 치환된 페닐, 예를 들어 알킬-치환된 페닐을 포함한다. 히드로카르빌은 예를 들어 1 내지 150 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다.

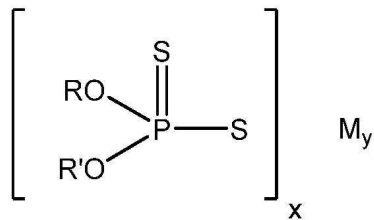
[0054] 용어 "유기" 는 "히드로카르빌" 과 동일하다.

[0055] 알킬은 직선 또는 분지형 1 내지 25 개의 탄소 원자 사슬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 아이코실 및 도코실을 포함한다. 알케닐 기는 예를 들어 알킬 기의 불포화 버전이다.

[0056] 시클로알킬은 예를 들어 C₅-C₁₂시클로알킬, 예를 들어 시클로펜틸 또는 시클로헥실이다. 시클로알킬알킬은 예를 들어 C₅-C₁₂시클로알킬-C₁-C₄알킬, 예를 들어 시클로펜틸메틸, 2-시클로펜틸에틸, 시클로헥실메틸 또는 2-시클로헥실에틸이다. 바이- 또는 트리-시클로알킬은 예를 들어 바이-시클로헥실메틸 등을 의미한다.

[0057] 본 발명의 조성물은 유리하게는 용매, 힌더드 페놀계 산화방지제, 아민계 산화방지제, 금속 패시베이터, 방청제, 유동점 강하제, 분산제, 추가 소포제, 유화제, 추가 마찰 조절제, 추가 마모방지 첨가제 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 추가 성분을 함유할 수 있다.

[0058] 본 조성물은 추가의 마모방지 첨가제로서, 하기 식의 히드로카르빌 디티오포스페이트의 금속 착물 화합물을 추가로 포함할 수 있다:



[0059]

[0060] 식 중, R 및 R' 는 C₁-C₂₀알킬, C₃-C₂₀알케닐, C₅-C₁₂시클로알킬, C₇-C₁₃아르알킬 및 C₆-C₁₀아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, M 은 Al, Pb, Sn, Mn, Co, Ni, Zn 및 Cu 로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이고, x 는 2 또는 3 이고 y 는 1 또는 2 이다. 적합한 디히드로카르빌 디티오포스페이트는 예를 들어 아연 디알킬디티오포스페이트이다.

[0061] 용매는 파라핀계 미네랄 오일, 나프텐계 미네랄 오일, 석유 나프타, 방향족, 톨루엔, 크실렌, 벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 도데칸, 등유 및 이의 조합물을 포함한다.

[0062] 사용될 수 있는 페놀계 산화방지제는 3,5-비스(1,1-디메틸-에틸)-4-히드록시-벤젠프로판산의 C₇-C₉ 분지형 알킬 에스테르, 2-t-부틸페놀, 2-t-부틸-4-메틸페놀, 2-t-부틸-5-메틸페놀, 2,4-디-t-부틸페놀, 2,4-디메틸-6-t-부틸페놀, 2-t-부틸-4-메톡시페놀, 3-t-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-t-부틸히드록시페놀, 2,6-디-t-부틸-4-알킬페놀 예컨대 2,6-디-t-부틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀 및 2,6-디-t-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-알콕시페놀 예컨대 2,6-디-t-부틸-4-메톡시페놀 및 2,6-디-t-부틸-4-에톡시페놀, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질메르캅토옥틸아세테이트, 알킬-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 예컨대 n-옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, n-부틸-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 및 2'-에틸헥실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2,6-d-t-부틸-α-디메틸아미노-p-크레솔, 2,2'-메틸렌-비스(4-알킬-6-t-부틸페놀) 예컨대 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀, 및 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 비스페놀 예컨대 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-비스(2,6-디-t-부틸페놀), 2,2-(디-p-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 4,4'-시클로헥실리덴비스(2,6-t-부틸페놀), 헥사메틸렌글리콜-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸렌글리콜비스[3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트], 2,2'-티오-[디에틸-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 3,9-비스{1,1-디메틸-2-[3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸-페닐)프로피오닐옥시]에틸}2,4,8,10-테트라옥사스

피로[5,5]운데칸, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀) 및 2,2'-티오비스(4,6-디-t-부틸레소르시놀), 폴리페놀 예컨대 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 비스-[3,3'-비스(4'-히드록시-3'-t-부틸페닐)부티르산]글리콜 에스테르, 2-(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시페닐)메틸-4-(2",4"-디-t-부틸-3"-히드록시페닐)메틸-6-t-부틸페놀 및 2,6-비스(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸벤질)-4-메틸페놀, 및 p-t-부틸페놀-포름알데히드 축합물 및 p-t-부틸페놀-아세트알데히드 축합물을 포함한다.

[0063] 편리하게 사용될 수 있는 아민계 산화방지제는 알킬화 디페닐아민, 페닐- α -나프틸아민, 페닐- β -나프틸아민 및 알킬화 α -나프틸아민을 포함한다.

[0064] 예시적인 아민계 산화방지제는 디알킬디페닐아민, 예컨대 p,p'-디옥틸-디페닐아민, p,p'-디- α -메틸벤질-디페닐아민 및 N-p-부틸페닐-N-p'-옥틸페닐아민, 모노알킬디페닐아민, 예컨대 모노-t-부틸디페닐아민 및 모노-옥틸디페닐아민, 비스(디알킬페닐)아민, 예컨대 디-(2,4-디에틸페닐)아민 및 디(2-에틸-4-노닐페닐)아민, 알킬페닐-1-나프틸아민, 예컨대 옥틸페닐-1-나프틸아민 및 n-t-도데실페닐-1-나프틸아민, 1-나프틸아민, 아릴나프틸아민, 예컨대 페닐-1-나프틸아민, 페닐-2-나프틸아민, N-헥실페닐-2-나프틸아민 및 N-옥틸페닐-2-나프틸아민, 페닐렌디아민, 예컨대 N,N'-디이소프로필-p-페닐렌디아민 및 N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, 및 페노티아진, 예컨대 페노티아진 및 3,7-디옥틸페노티아진을 포함한다.

[0065] 방청제의 예는 하기를 포함한다: 1) 유기 산, 그의 에스테르, 금속 염, 아민 염 및 무수물, 예를 들어 알킬- 및 알케닐숙신산 및 이들의 알코올, 디올 또는 히드록시카르복실산과의 부분 에스테르, 알킬- 및 알케닐숙신산의 부분 아마이드, 4-노닐페녹시아세트산, 알콕시- 및 알콕시아톡시카르복실산, 예컨대 도데실옥시아세트산, 도데실옥시(에톡시)아세트산 및 이들의 아민 염, 및 또한 N-올레오일사르코신, 소르비탄 모노올레에이트, 납 나프테네이트, 알케닐숙신산 무수물, 예를 들어 도데세닐숙신산 무수물, 2-(2-카르복시에틸)-1-도데실-3-메틸글리세린 및 그의 염, 예를 들어 나트륨 및 트리에탄올아민 염; 2) 질소-함유 화합물, 예를 들어: i) 유기 및 무기 산의 1 차, 2 차 또는 3 차 지방족 또는 지환족 아민 및 아민 염, 예를 들어 유용성 알킬암모늄 카르복실레이트, 및 또한 1-(N,N-비스(2-히드록시에틸)아미노)-3-(4-노닐페녹시)프로판-2-올; ii) 헤테로시클릭 화합물, 예를 들어: 치환된 이미다졸린 및 옥사졸린, 2-헵타데세닐-1-(2-히드록시에틸)-이미다졸린;

[0066] 3) 인-함유 화합물, 예를 들어 인산 부분 에스테르 또는 포스포산 부분 에스테르의 아민 염, 아연 디알킬티오 포스페이트; 4) 황-함유 화합물, 예를 들어: 바륨 디노닐나프탈렌-설포네이트, 칼슘 석유설포네이트, 알킬티오-치환 지방족 카르복실산, 지방족 2-설포카르복실산의 에스테르 및 이의 염; 및 5) 글리세린 유도체, 예를 들어: 글리세린 모노올레에이트, 1-(알킬페녹시)-3-(2-히드록시에틸)글리세린, 1-(알킬페녹시)-3-(2,3-디히드록시프로필)글리세린, 2-카르복시알킬-1,3-디알킬글리세린.

[0067] 유동점 강하제는 알킬화 나프탈렌 유도체를 포함한다.

[0068] 분산제/계면활성제는 폴리부테닐석신아מיד 또는 -이미드, 폴리부테닐포스포산 유도체 및 염기성 마그네슘, 칼슘 및 바륨 설포네이트, 페놀레이트 및 살리실레이트를 포함한다.

[0069] 추가의 소포제는 알코올 에톡시/프로폭실레이트, 지방산 에톡시/프로폭실레이트, 소르비탄 부분 지방산 에스테르 등을 포함한다.

[0070] 유화제는 폴리에테르폴리올 및 디노닐나프탈렌설포네이트를 포함한다.

[0071] 추가의 마찰 조절제는 지방산 및 이들의 유도체 (즉, 글리세롤 모노올레에이트와 같은 지방산의 천연 에스테르), 아마이드, 이미드 및 아민 (즉, 올레일아민, 디이소트리데실아민) 을 포함한다.

[0072] 추가의 내마모성 첨가제는 황- 및/또는 인- 및/또는 할로젠-함유 화합물, 예컨대 황화 올레핀 및 식물성 오일, 트리톨릴 포스페이트, 트리카레실 포스페이트, 염소화 파라핀, 알킬 및 아릴 디- 및 트리스설파이드, 모노- 및 디알킬 포스페이트의 아민 염, 메틸포스포산의 아민 염, 디에탄올아미노메틸톨릴트리아졸, 디-(2-에틸헥실)-아미노메틸톨릴트리아졸, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸의 유도체, 에틸(비스이소프로필옥시포스포노티오일)티오 프로피오네이트, 트리페닐 티오포스페이트 (트리페닐 포스포로티오에이트), 트리스(알킬페닐) 포스포로티오에이트 및 이의 혼합물 (예를 들어, 트리스(이소노닐페닐) 포스포로티오에이트), 디페닐모노닐페닐 포스포로티오에이트, 이소부틸페닐 디페닐 포스포로티오에이트, 3-히드록시-1,3-티아포스페탄 3-옥사이드의 도데실아민 염, 트리티오인산 5,5,5-트리스-이소옥틸 2-아세테이트, 2-메르캅토벤조티아졸의 유도체, 예컨대 1-N,N-비스(2-에틸헥실)아미노메틸-2-메르캅토-1H-1,3-벤조티아졸 및 에톡시카르보닐 5-옥틸디티오카르바메이트를 포함한다.

- [0073] 일부 구현예에서, 추가 성분은 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 21 wt% 이하, 약 15 wt% 이하, 약 10 wt% 이하, 약 5 wt% 이하, 약 1 wt% 이하, 약 0.0 wt% 내지 약 0.9 wt% 또는 약 0.1 wt% 내지 약 21 wt%; 예를 들어 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 1 wt%, 약 2, 약 3, 약 4, 약 5, 약 6, 약 7 또는 약 8 wt% 내지 약 9, 약 10, 약 15, 약 18, 약 19, 약 20 또는 약 21 wt% 로 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 추가 성분은 약 0.1 wt% 내지 약 1.2 wt% 또는 약 0.2 wt%, 약 0.3 wt%, 약 0.4 wt%, 또는 약 0.5 wt% 내지 약 0.6 wt%, 약 0.7 wt%, 약 0.8 wt%, 약 0.9 wt%, 약 1 wt% 또는 약 1.1 wt% 로 존재할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 윤활제 조성물은 유리하게는 ASTM D445 에 따라 측정된, 100℃ 에서 약 9.0 mm²/s, 약 9.5, 약 10.0, 약 10.5, 약 11.0 또는 약 11.5 mm²/s 내지 약 12.0 mm²/s, 약 12.5, 약 13.0, 약 13.5, 약 14.0, 약 14.5 또는 약 15.0 mm²/s; 예를 들어, ASTM D445 에 따라 측정된, 100℃ 에서 약 10.0 mm²/s 내지 약 14.5 mm²/s, 약 11.0 mm²/s 내지 약 13.5 mm²/s 또는 약 11.5 mm²/s 내지 약 12.5 mm²/s 의 동점도를 나타낼 수 있다. 대안적으로, 윤활제 조성물은 ASTM D445 에 따라 측정된, 100℃ 에서 약 7 내지 약 11.5 mm²/s; 또는 100℃ 에서 약 8 내지 약 10.5 mm²/s 또는 100℃ 에서 약 9 내지 약 9.5 mm²/s 의 동점도를 나타낼 수 있다.
- [0075] 본 발명의 윤활제 조성물은 유리하게는 DIN51398 에 따라 측정된, -40℃ 에서 약 10,000 mPa*s, 약 15,000, 약 20,000, 약 25,000 또는 약 30,000 mPa*s 내지 약 35,000 mPa*s, 약 40,000, 약 45,000, 약 50,000, 약 55,000, 약 60,000, 약 65,000, 약 70,000 또는 약 75,000 mPa*s 의 동적 점도를 나타낼 수 있다.
- [0076] 본 발명의 윤활제 조성물은 ASTM D4052 에 따라 측정된, 15℃ 에서 약 820 kg/m³, 약 830, 약 840, 약 850 kg/m³ 내지 약 860 kg/m³, 약 870, 약 880, 약 890 또는 약 900 kg/m³ 범위의 밀도를 나타낼 수 있다.
- [0077] 본 발명의 윤활제 조성물 중의 인 함량은 ASTM 5185 에 따라 측정된, 약 500 ppm, 약 600, 약 700, 약 800, 또는 약 900 ppm 내지 약 1000 ppm, 약 1100, 약 1200, 약 1300, 약 1400 또는 약 1500 ppm 범위일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 윤활제 조성물 중의 황 함량은 ASTM 5185 에 따라 측정된, 약 5000 ppm, 약 6000, 약 7000, 약 8000, 약 9000, 약 9500, 약 9800 ppm 내지 약 10000 ppm, 약 10500, 약 11000, 약 11500, 약 12000, 약 12500, 약 13000, 약 14000, 또는 약 15000 ppm 범위일 수 있다.
- [0079] 싱크로나이저는 폴리브덴, 청동, 황동, 철, 탄소 및 강철, 예를 들어 소결된 청동으로 이루어진 군으로부터 선택된 표면을 포함할 수 있다.
- [0080] 윤활제 조성물의 총 중량은 100% 일 것이고, 조성물의 성분은 총 조성물이 100 중량% 인 것으로 조정된다. 달리 지시하지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량에 대한 것이다.
- [0081] 차량은 승용차, 트럭, 스포츠 유틸리티 차량, 건설 차량, 밴, 스텝 밴, 미니 밴, 지프, 트랙터를 포함하는 농장 차량, 군용 차량, 소형 트럭 등이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0082] 실시예

[0083] 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위해 제시되며 본원에 기술되고 청구된 본 발명을 구체적으로 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 당해 분야의 숙련가의 범주 내에 있을 현재 공지되거나 이후에 개발될 모든 등가물의 치환을 포함하는 본 발명의 이러한 변형, 및 제형에서의 변화 또는 실험 설계의 작은 변화는 본원이 속하는 본 발명의 범위에 속하는 것으로 간주된다.

[0084] 실시예 1 - 윤활제 조성물 및 그의 제조 방법

표 1 - 윤활제 조성물

성분	양 (wt%)
합성 폴리-알파-올레핀 베이스 유체	66-84
유기몰리브덴 마찰 조절제	0.4-0.6
알킬포스포로티올레이트 및 히드로카르빌아민	0.4-0.6
마모방지 첨가제 조합물	
디히드로카르빌 디티오포스페이트 극압 첨가제	0.5-0.7
구리 부식 억제제	0.1-0.3
소포제	0.5-0.7
가용화제	4-6
중합체성 점도 지수 개선제	4-6
올리고머성 점도 조절제	4-6
마찰 조절제	0.0-0.9
추가 성분	0.1-21

표 1의 윤활제 조성물은 다음에 의해 제조될 수 있다:

(B1) 가용화제의 일부와 유기몰리브덴 마찰 조절제를 예비-블렌딩하고 주위 온도에서 교반 용기에서 교반하는 단계;

(B2) 합성 폴리-알파-올레핀 베이스 유체를 블렌딩 용기에 충전하고 교반하면서 약 35-55℃로 가열한 다음, 중합체성 점도 지수 개선제 및 올리고머성 점도 조절제를 첨가하고 점도 지수 개선제와 점도 조절제가 완전히 용해될 때까지 교반하는 단계;

(B3) 마찰 조절제, 디히드로카르빌 디티오포스페이트 극압 첨가제, 추가 성분(들), 알킬포스포로티올레이트 및 히드로카르빌아민 마모방지 첨가제 조합물 및 구리 부식 억제제를 블렌딩 용기에 충전하고, 약 10분 내지 약 1시간 동안 약 35-55℃에서 교반하는 단계;

(B4) (B1)로부터의 예비-블렌드를 블렌딩 용기에 충전하고 가용화제의 나머지 부분을 첨가하는 단계;

(B5) 블렌딩 용기 중의 조성물을 약 35℃까지 식히고, 소포제를 첨가하고, 약 10분 내지 약 1시간 동안 교반하는 단계.

표 1의 조성 및 상응하는 블렌딩 절차는 단지 예시적인 것이며 제한적인 것으로 해석되어서는 안된다는 것을 이해해야 한다.

실시예 2 - 윤활제 조성물과 소결된 청동 마찰재와의 상용성 시험

약 120℃의 높은 오일 온도에서 Standard Synchronizer Test rig ZF/ZFG SSP 180을 사용하여 윤활제 조성물의 마찰 및 내구성 거동을 시험함으로써 실시예 1의 윤활제 조성물과 소결된 청동으로 제조된 싱크로나이저 표면의 상용성을 평가하였다. 소결된 청동 (HS45) 마찰재가 있는 Daimler의 더블 콘 싱크로나이저 DK-140을 사용하였다. 실패가 관찰될 때까지 시험은 288,935 사이클 동안 실행되었다 (이 시험의 반복에서 사이클 수는 약 242,000에서 약 289,000 사이클 사이에서 가변되었다). 시험 종료 시 최소 마찰 계수 $\mu_{\min} = 0.070$ 이었다. 축 마모는 다소 높았다. 윤활제 조성물의 열적 안정성은 양호하고 시험 부품 상에 오일 성분의 침착이 거의 없음을 나타내었다.

실시예 3 - 윤활제 조성물과 몰리브덴 마찰재와의 상용성 시험

약 80℃의 높은 오일 온도에서 Standard Synchronizer Test rig ZF/ZFG SSP 180을 사용하여 스커핑 (scuffing)의 발생 및 마찰 계수를 시험함으로써 실시예 1의 윤활제 조성물과 몰리브덴으로 제조된 싱크로나이저 표면의 상용성을 평가하였다.

몰리브덴 (Mo) 마찰재가 있는 Daimler의 싱크로나이저 AK-180을 사용하였다. 시험은 완전한 13,000 사이클 동안 실행되었다. 압력 $p = 1.94 \text{ N/mm}^2$ 로의 메인-로드 스테이지에서 스커핑이 처음 발생하였다. 메

인-로드 스테이지에서 스커핑이 있는 사이클 수는 적고, 이후 2 회 메인-로드 스테이지에서 매우 적다. 시험 종료 시 평균 마찰 계수 $\mu_{avg} = 0.070$ 이었다.

[0099] 당업계에는 다양한 싱크로나이저 마찰재와 상용되며, 동시에 사양 235.16 에 따른 대형 트럭 수동 변속기에 대한 Daimler 사양의 다른 모든 요구사항을 통과하는 윤활제 조성물에 대한 요구가 있다. 본원에 개시된 윤활제 조성물은 다양한 싱크로나이저 마찰재 (예를 들어, 청동 및 몰리브덴) 와의 우수한 상용성을 입증하고, 사양 235.16 에 따른 대형 수동 변속기에 대한 Daimler 사양의 다른 모든 요구사항을 통과함으로써 이러한 요구를 해결한다.

[0100] 본원에서의 단수형 관사는 하나 또는 하나 초과 (예를 들어, 적어도 하나) 의 관사의 문법적 대상을 지칭한다. 본원에 인용된 임의의 범위는 포괄되는 것이다. 전체적으로 사용된 "약" 이라는 용어는 작은 변동을 설명하고 간주하는 데 사용된다.

[0101] "약" 이라는 용어는 수치 값이 $\pm 5\%$, $\pm 4\%$, $\pm 3\%$, $\pm 2\%$, $\pm 1\%$, $\pm 0.5\%$, $\pm 0.4\%$, $\pm 0.3\%$, $\pm 0.2\%$, $\pm 0.1\%$ 또는 $\pm 0.05\%$ 로 수식될 수 있다는 것을 의미할 수 있다. 모든 수치 값들은 명시적으로 표시되거나 표시되지 않더라도, 용어 "약" 에 의해 수식된다. 용어 "약" 에 의해 수식된 수치 값은 식별된 값을 포함하고; 즉 "약 5.0" 은 5.0 을 포함한다. 측정가능한 수준의 원자, 원소 또는 분자는 검출 방법에 따라 달라질 수 있다. 부분적으로, "약" 이라는 용어는 이를 제공하기 위한 것이다.

[0102] 본원에 나열된 미국 특허 및 공개된 미국 특허 출원은 본원에 참조로 포함된다.