

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0040813
(43) 공개일자 2015년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 129/74 (2006.01) C10M 129/76 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7036704
(22) 출원일자(국제) 2013년06월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년12월29일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/063669
(87) 국제공개번호 WO 2014/001521
국제공개일자 2014년01월03일
(30) 우선권주장
1256208 2012년06월29일 프랑스(FR)

(71) 출원인
토탈 마케팅 서비스
프랑스 에프-92800 뿌또 꾸르 미셀레 24
(72) 발명자
어바인, 라파엘
프랑스 에프-69440 모낭뜨, 17 세밍 드 캐리애시즈
피잘드, 캐린
프랑스 에프-69230 세인트 제니스 라발, 12 알리아테나
마르샬, 필리프
프랑스 에프-36300 시론, 루트 드 라 크루즈 스퀘리, 소시에떼 스테아리네리 두보스
(74) 대리인
특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 윤활제 조성물

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 기유; 및 적어도 두 개의 글리세롤 에스테르 E₁ 및 E₂를 포함하는 윤활제 조성물에 관한 것으로, 그 중 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산의 에스테르이고, 에스테르 E₂는 글리세롤과 C₄ 내지 C₁₀ 카르복실산의 에스테르이다. 윤활제 조성물은 양호한 마찰 특성을 나타내고, 그것의 사용은 연료 절감을 촉진한다.

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 기유 및 적어도 두 개의 글리세롤 에스테르 E_1 및 E_2 를 포함하는 윤활제 조성물로서,

상기 글리세롤 에스테르 E_1 은 글리세롤과 C_{12} 내지 C_{26} 카르복실산의 에스테르이고, 상기 글리세롤 에스테르 E_2 는 글리세롤과 C_4 내지 C_{10} 카르복실산의 에스테르이며, 상기 에스테르 E_1 은 글리세롤 모노에스테르, 글리세롤 다이 에스테르, 글리세롤 트라이에스테르 및 유리 글리세롤의 혼합물이고, 상기 에스테르 E_2 는 글리세롤 모노에스테르, 글리세롤 다이에스테르, 글리세롤 트라이에스테르 및 유리 글리세롤의 혼합물인 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 글리세롤 에스테르 E_1 및 E_2 의 카르복실산은 임의로 하이드록실 및/또는 에폭시드 기로 치환된, 포화된 또는 불포화된 선형 또는 분지형 카르복실산인 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 글리세롤 에스테르 E_1 은 글리세롤과 C_{14} 내지 C_{24} , 바람직하게는 C_{16} 내지 C_{22} , 보다 바람직하게는 C_{18} 내지 C_{20} 카르복실산의 에스테르인 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 글리세롤 에스테르 E_2 는 글리세롤과 C_5 내지 C_9 , 바람직하게는 C_6 내지 C_8 , 보다 바람직하게는 C_7 카르복실산의 에스테르인 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 글리세롤 에스테르 E_1 은 글리세롤 리놀레이트 및 그것의 혼합물로부터 선택되고, 상기 글리세롤 에스테르 E_2 는 글리세롤 헵타노에이트 및 그것의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 글리세롤 에스테르 E_1 및 E_2 의 질량의 합은 윤활제 조성물의 총 질량에 관련하여 0.1 내지 5 질량%, 바람직하게는 0.2 내지 4 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3 질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 2 질량%를 나타내는 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 글리세롤 에스테르 E_1 과 글리세롤 에스테르 E_2 의 질량비는 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 보다 바람직하게는 2:1 내지 1:2, 더욱 바람직하게는 1:1과 같은 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

표준 ASTM D874에 따라 측정된 황산화된 재의 함량이 0.8%와 같거나 적은, 바람직하게는 0.5%와 같거나 적은 수준인 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

표준 ASTM D5185에 따라 측정된 인의 함량이 900ppm과 같거나 적은, 바람직하게는 500ppm과 같거나 적은 수준인 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

표준 ASTM D5185에 따라 측정된 황의 함량이 0.32%와 같거나 적은, 바람직하게는 0.3%와 같거나 적은, 보다 바람직하게는 0.2%와 같거나 적은 수준인 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

표준 ASTM D445에 따라 측정된 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)는 3.8 내지 41cSt인 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

Mo-DTC와 같은 몰리브덴-기저 마찰 변형 첨가제가 없는 것을 특징으로 하는 윤활제 조성물.

청구항 13

경차, 대형 수송차 또는 선박의 연료 소모를 감소시키기 위해 사용되는, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에서 규정되는 윤활제 조성물의 용도.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에서 규정되는 적어도 하나의 윤활제 조성물을 포함하는 엔진 오일.

청구항 15

제13항에 있어서,

SAE J300 분류에 따라 5W-30등급의 것인 것을 특징으로 하는 엔진 오일.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서,

130과 같거나 더 큰, 바람직하게는 150과 같거나 더 큰, 보다 바람직하게는 160과 같거나 더 큰 점도 지수를 가지는 것을 특징으로 하는 엔진 오일.

청구항 17

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에서 규정된 적어도 하나의 윤활제 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유압유, 변속기 오일, 기어 오일, 파워 스티어링액, 충격 흡수액, 브레이크액.

청구항 18

경차, 대형 수송차 또는 선박의 연료 소모를 줄이기 위해 기유에 사용되는 적어도 두 개의 글리세롤 에스테르 E₁ 및 E₂의 용도로서, 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산의 에스테르이고, 에스테르 E₂는 글리세롤과 C₄ 내지 C₁₀ 카르복실산의 에스테르이며, 상기 에스테르 E₁은 글리세롤 모노에스테르, 글리세롤 다이에스테르, 글리세롤 트라이에스테르 및 유리 글리세롤의 혼합물이고, 상기 에스테르 E₂는 글리세롤 모노에스테르, 글리세롤 다이에스테르, 글리세롤 트라이에스테르 및 유리 글리세롤의 혼합물인 것을 특징으로 하는 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 두 개의 글리세롤 에스테르를 포함하는 윤활제 조성물에 관한 것이다. 두 개의 글리세롤 에스테르의 이런 조합은 매우 낮은 마찰 계수를 가지는 윤활제 조성물을 얻는 것을 가능하게 한다. 이 윤활제 조성물의 사용은 연료 절감을 촉진한다. 특히 그것은 경차, 대형 수송차(HGV) 또는 선박의 엔진을 윤활하는 데 사용될 수 있다.

배경 기술

[0002] 환경에 대한 관심 때문에, 차량의 오염가스 방출을 줄이고 연료 절감을 이루기 위한 노력이 증가하고 있다. 엔진 윤활제의 특성은 이들 두 가지 현상에 대해 영향을 미친다.

[0003] 마찰의 감소에 있어 윤활제의 작용은 연료 소모에 영향을 미친다. 윤활제에 "연료 친환경" (FE) 특성을 주는 것은 바로, 단독의 또는 점도 지수 (VI)를 향상시키는 중합체 및 마찰 변형 (FM) 첨가제와 조합된 기유(base oil)의 품질이다.

[0004] 종래부터 사용된 마찰 변형제 중에서, 무기 마찰 변형제인 몰리브덴 다이알킬다이싸이오카바메이트 (또는 Mo-DTC) 및 유기 마찰 변형제인 글리세롤 모노올레에이트 (또는 GMO)를 들 수 있다. GMO는 Mo-DTC와는 대조적으로, 재, 인 또는 황을 함유하지 않는다는 장점을 가지고 재생 가능한 기원의 원료로부터 생산되는 마찰 변형제이다. 그러나 그것의 마찰 특성은 예를 들면 Mo-DTC의 그것처럼 양호하지는 않다.

[0005] 그러므로 재생 가능한 기원의 원료로부터 기원하는 화합물로부터 얻어진 마찰 변형제를 사용하여 재를 포함하지 않고, GMO를 포함하는 윤활제 조성물에 비하여 향상된 마찰 특성을 가지는 윤활제 조성물을 만들 수 있는 것이 바람직할 것이다.

[0006] 엔진의 마찰을 줄이기 위하여 에스테르의 혼합물을 사용하는 것은 문헌 US2005/075254 및 W02005/030912로부터 알려져 있다. 이들 에스테르는 폴리올과 12 내지 28개의 탄소 원자를 포함하는 고리형 지방산 및/또는 12 내지 28개의 탄소 원자를 포함하는 분지형 지방산 사이의 에스테르화 반응으로부터 얻어진다.

[0007] 문헌 US2008/176778에는 에멀션 형태의 윤활제 조성물이 기술되어 있다. 이 조성물은 특히 친유성 화합물과 유화제를 포함한다. 친유성 화합물은 특히 카프릴레이트 또는 카프르산 트라이글리세리드로부터 선택될 수 있고 유화 화합물은 특히 글리세롤 모노올레에이트일 수 있다.

[0008] 문헌 US5064546에는 기유 및, 코코넛 오일일 수 있는 마찰 변형제를 포함하는 윤활제 조성물이 기술되어 있다.

[0009] 문헌 JP2005082709에는 적어도 글리세롤 에스테르를 포함하는 윤활제 조성물을 사용하는 엔진의 마찰을 줄이는 방법이 기술되어 있다. 이들 에스테르는 10 내지 18개의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산으로부터 얻어진다.

[0010] 문헌 US2005/070450에는 글리세롤의 에스테르와 글리세롤과는 상이한 폴리올의 에스테르 사이의 에스테르 교환 반응에 의해 얻어진 생성물을 포함하는 윤활제 조성물이 기술되어 있다.

발명의 내용

[0011] 그러므로 본 발명은 상이한 화학적 특성을 가지는 적어도 두 개의 글리세롤 에스테르를 포함하는, 특히 엔진용 윤활제 조성물에 관한 것이다. 화학적 특성이 상이한 이들 두 개의 글리세롤 에스테르의 조합은 마찰의 측면 및 연료 경제학의 측면에서 양호한 성능을 얻는 것을 가능하게 한다.

[0012] 본 발명의 대상은 어떠한 황산화된 재, 황 또는 인이 첨가되지 않은 적어도 두 가지의 마찰 변형제 첨가제를 포함하는, 특히 엔진용 윤활제 조성물이고; 이들 첨가제는 전체적으로 또는 부분적으로 이런 적용 유형에 사용된

종래의 첨가제, 예를 들면 폴리브텐 다이알킬다이싸이오카바메이트 또는 글리세롤 모노올레에이트를 대신한다. 더욱이, 상호 조합된 상태로 어떠한 황산화된 재를 공급하지 않는 이들 마찰 변형 첨가제는 상기 윤활제 조성물이 연료 경제학 (또한 연료 친환경성으로도 언급된다)의 측면에서 최적의 특성을 보유하는 것을 가능하게 하는 한편, 낮거나 매우 낮은 수준의 황산화된 재, 황 및 인을 가진다. 본 발명에 따르는 조성물은 특히 다음을 포함하는 엔진용 윤활제 조성물이다:

a) 적어도 하나의 기유;

b) E₁으로 표시되는, 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산의 적어도 하나의 에스테르,

c) E₂로 표시되는, 글리세롤과 C₄ 내지 C₁₀ 카르복실산의 적어도 하나의 에스테르.

발명의 구체예에서, 윤활제 조성물은 적어도 하나의 기유 및 적어도 두 개의 글리세롤 에스테르, E₁ 및 E₂를 포함할 수 있는데, 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산의 에스테르이고, 글리세롤 에스테르 E₂는 글리세롤과 C₄ 내지 C₁₀ 카르복실산의 에스테르이며, 상기 에스테르 E₁은 글리세롤 모노에스테르, 글리세롤 다이에스테르, 글리세롤 트라이에스테르 및 유리 글리세롤의 혼합물이고, 상기 에스테르 E₂는 글리세롤 모노에스테르, 글리세롤 다이에스테르, 글리세롤 트라이에스테르 및 유리 글리세롤의 혼합물이다.

유익하게도, 본 발명의 윤활제 조성물은 Mo-DTC를 포함하는 윤활제 조성물에 비하여 엔진 출발 단계 중에 만들어진 연료 절감을 가능하게 한다.

그러므로 본 발명의 대상은 적어도 하나의 기유 및 적어도 두 개의 글리세롤 에스테르 E₁ 및 E₂를 포함하는 윤활제 조성물이고, 이때 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산의 에스테르이고, 글리세롤 에스테르 E₂는 글리세롤과 C₄ 내지 C₁₀ 카르복실산의 에스테르이다.

발명의 한 변형에서, 글리세롤 에스테르 E₁ 및 E₂는 글리세롤 모노에스테르, 다이에스테르 및 트라이에스테르 및 그것들의 혼합물로부터 독립적으로 선택된다.

발명의 한 변형에서, 글리세롤 에스테르 E₁ 및 E₂의 카르복실산은 임의로 하이드록실 및/또는 에폭시드 기로 치환된, 포화되거나 불포화된 선형 또는 분지형 카르복실산이다.

발명의 한 변형에서, 윤활제 조성물은 또한 글리세롤을 포함할 수 있다.

발명의 한 변형에서, 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₄ 내지 C₂₄, 바람직하게는 C₁₆ 내지 C₂₂, 보다 바람직하게는 C₁₈ 내지 C₂₀ 카르복실산의 에스테르이다.

발명의 한 변형에서, 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산의 에스테르이고, 카르복실산의 탄화수소 사슬은 적어도 두 개의 불포화를 포함한다.

발명의 한 변형에서, 글리세롤 에스테르 E₂는 글리세롤과 C₅ 내지 C₉, 바람직하게는 C₆ 내지 C₈, 보다 바람직하게는 C₇ 카르복실산의 에스테르이다.

발명의 한 변형에서, 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤 리놀레에이트 및 그것의 혼합물로부터 선택되고, 글리세롤 에스테르 E₂는 글리세롤 헵타노에이트 및 그것의 혼합물로부터 선택된다.

발명의 한 변형에서, 글리세롤 에스테르 E₁ 및 E₂와, 임의로 글리세롤의 질량의 합은 윤활제 조성물의 총 질량에 관련하여 0.1 내지 5 질량%, 바람직하게는 0.2 내지 4 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3 질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 2 질량%를 나타낸다.

발명의 한 변형에서, 글리세롤 에스테르(들) E₁ 대 글리세롤 에스테르(들) E₂의 질량비는 10:1과 1:10 사이, 바람직하게는 5:1과 1:5 사이, 보다 바람직하게는 2:1과 1:2 사이, 더욱 더 바람직하게는 1:1과 같은 범위에 포함된다.

발명의 한 변형에서, 윤활제 조성물은 표준 ASTM D874에 따라 측정되는바 0.8 질량%와 같거나 적은, 바람직하게

는 0.5 질량%와 같거나 적은 수준으로 황산화된 재를 가질 수 있다.

- [0029] 발명의 한 변형에서, 윤활제 조성물은 표준 ASTM D5185에 따라 측정되는바 900ppm과 같거나 적은, 바람직하게는 500ppm과 같거나 적은 수준으로 인을 가질 수 있다.
- [0030] 발명의 한 변형에서, 윤활제 조성물은 표준 ASTM D5185에 따라 측정되는바 0.32 질량%와 같거나 적은, 바람직하게는 0.3 질량%와 같거나 적은, 보다 바람직하게는 0.2 질량%와 같거나 적은 수준으로 황을 가질 수 있다.
- [0031] 발명의 한 변형에서, 윤활제 조성물은 표준 ASTM D445에 따라 측정된 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)는 3.8 내지 41 cSt일 수 있다.
- [0032] 발명의 한 변형에서, 윤활제 조성물은 Mo-DTC와 같은 폴리브텐-기저 마찰 변형 첨가제가 없을 수 있다.
- [0033] 발명의 한 변형에서, 윤활제 조성물은 무수 조성물이다.
- [0034] 발명의 한 변형에서, 윤활제 조성물은 균질한 용액의 형태이다.
- [0035] 본 발명의 다른 대상은 경차, 대형 수송차 또는 선박의 연료 소모를 줄이기 위해 사용되는 상기에서 규정된 것과 같은 윤활제 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 대상은 적어도 하나의 상기에서 규정된 것과 같은 윤활제 조성물을 포함하는 엔진 오일에 관한 것이다.
- [0037] 발명의 한 변형에서, 엔진 오일은 SAE J300 분류에 따라 5W-30등급의 것일 수 있다.
- [0038] 발명의 한 변형에서, 엔진 오일은 130과 같거나 큰, 바람직하게는 150과 같거나 큰, 보다 바람직하게는 160과 같거나 큰 점도 지수를 가질 수 있다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 대상은 적어도 하나의 상기에서 규정된 것과 같은 윤활제 조성물을 포함하는 유압유, 변속기 오일, 기어 오일, 파워 스티어링액, 충격 흡수액, 브레이크액에 관한 것이다. 바람직하게는 변속기 오일은 기어 박스 오일이다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 대상은 경차, 대형 수송차 또는 선박의 연료 소모를 줄이기 위하여 기유에 사용되는 적어도 두 개의 글리세롤 에스테르 E₁ 및 E₂의 용도에 관한 것이고, 상기 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산의 에스테르이며, 상기 에스테르 E₂는 글리세롤과 C₄ 내지 C₁₀ 카르복실산의 에스테르이다.
- [0041] 본 발명의 또 다른 대상은 엔진의 적어도 하나의 기계 부품의 윤활 방법이고, 상기 방법은 상기 기계 부품을 적어도 하나의 상기에서 규정된 것과 같은 윤활제 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 대상은 차량의 연료 소모를 줄이는 방법이고, 상기 방법은 상기에서 규정된 윤활제 조성물을 상기 차량의 엔진의 적어도 하나의 기계 부품과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0043] 한 구체예에서, 차량은 경차, 대형 수송차 또는 선박이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 글리세롤 에스테르
- [0045] 놀랍게도, 본 출원인은 적어도 두 개의 화학적으로 상이한 글리세롤 에스테르를 사용하는 것이 특히 매우 양호한 연료 친환경 성능을 가지는 엔진용 윤활유 조성물을 만드는 것을 가능하게 한다는 것을 증명하였고, 이때 에스테르 중 하나는 "긴 사슬" 카르복실산으로부터 얻어지며, 다른 하나는 "짧은 사슬" 카르복실산으로부터 얻어진다.
- [0046] 사용된 에스테르는 글리세롤 에스테르이다. 첫 번째 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산의 에스테르이고, 두 번째 에스테르 E₂는 글리세롤과 C₄ 내지 C₁₀ 카르복실산의 에스테르이다.
- [0047] 첫 번째 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆, 바람직하게는 C₁₄ 내지 C₂₄, 보다 바람직하게는 C₁₆ 내지 C₂₂, 더욱 바람직하게는 C₁₈ 내지 C₂₀ 카르복실산의 에스테르이다.
- [0048] 바람직하게는 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산의 에스테르이고, 카르복실산의 탄화수

소 사슬은 적어도 두 개의 불포화를 포함한다.

- [0049] 첫 번째 에스테르 E₁은 글리세롤과 C₁₂ 내지 C₂₆, 바람직하게는 C₁₄ 내지 C₂₄, 보다 바람직하게는 C₁₆ 내지 C₂₂, 더욱 바람직하게는 C₁₈ 내지 C₂₀ 지방산의 에스테르이다.
- [0050] "지방산"은 본 발명의 의미 내에서 12 내지 16개의 탄소 원자, 바람직하게는 14 내지 24개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 16 내지 22개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 18 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산을 의미한다.
- [0051] 글리세롤 에스테르 E₁을 제조하기 위해 사용된 지방산은 임의로 하이드록실 및/또는 에폭시드기로 치환된, 포화되거나 불포화된 선형 또는 분지형 지방산이다.
- [0052] 유익하게도, 글리세롤 에스테르 E₁은 재생 가능한 기원의 원료로부터 얻어진다.
- [0053] "재생 가능한 기원의 원료"는 본 발명의 의미 내에서, 화석 물질로부터 유도된 원료와는 대조적으로 ¹⁴C로 표시된 탄소 14를 함유하는 원료를 의미한다. 측정은 국제 표준 ASTM D6866-06에 기술된 방법에 의해, 특히 질량 분석에 의해 또는 액체 신틸레이션 분광분석에 의해 수행되고, 그로써 화석 기원의 원료와 재생 가능한 물질로부터 유래된 원료를 구분하는 것이 가능해진다.
- [0054] 첫 번째 글리세롤 에스테르 E₁을 형성하기 위해 사용될 수 있는 지방산은 예를 들면 단독으로 또는 혼합물로 사용된 다음의 지방산이다; 라우르산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 세로트산, 아이소팔미트산, 아이소마르가르산, 안티-아이소마르가르산, 아이소스테아르산, 안티-아이소스테아르산, 하이포가에산, 팔미톨레산, 올레산, 엘라이드산, 바크센산, 페트로셀린산, 가돌레산, 곤도산, 케톨레산, 에루스산, 브라시드산, 너본산, 리놀레산, 히라곤산, 리놀렌산, γ-리놀렌산, 엘레오스테아르산, 파리나르산, 호모-γ-리놀렌산, 아라키돈산, 클루파노돈산, 타리르산, 산탈브산 또는 자이멘산, 아이산산, 다이하이드록시스테아르산, 펠론산, 세레브론산, 리시놀레산, 레스퀴롤산, 하이드록시너본산, 텐시폴산, 캄로넨산, 리칸산, 버놀산, 코로나르산.
- [0055] 이들 다양한 지방산은 다음의 식물유, 동물 또는 식물 기원의 지방 및 왁스에서 발견될 수 있다: 밀랍, 아몬드유, 땅콩기름, 바바수유, 경랍, 바오밥 기름, 유지방, 동유, 코코아 기름, 카멜리나 기름, 카르나우바 왁스, 홍화유, 대풍자유, 마지, 평지 기름, 야자 기름, 면실유, 파두유, 청어 기름, 일리프 버터, 호호바 오일, 셰어 버터, 라놀린, 갈탄 왁스, 아마인유, 옥수수 배아유, 펜헤이든유, 대구 간유, 겨자씨 기름, 헤이즐넛 오일, 호두기름, 신평지씨유, 미강유, 카네이션 기름, 거위 지방, 오이티시카유, 올리브유, 월견초유, 뼈지방, 팜유, 캐비지 야자유, 포도씨유, 우족유, 상어 간유, 피마자 기름, 쌀겨 기름, 라드, 정어리 기름, 참기름, 두유, 경랍, 수지, 해바라기씨 기름, 톨유 등.
- [0056] 바람직한 오일은 팜유, 올리브유, 땅콩 기름, 평지 기름, 해바라기씨 기름, 두유, 옥수수유, 홍화유, 카멜리나 기름, 아마 기름 또는 면실유이다. 보다 바람직하게는 오일은 땅콩 기름, 평지 기름, 해바라기씨 기름, 두유, 옥수수유, 홍화유, 카멜리나 기름, 아마 기름 또는 면실유이다. 보다 더 바람직하게는 오일은 해바라기씨 기름, 두유, 옥수수유, 홍화유 또는 면실유이다. 바람직한 오일은 무시할 수 없는 양의 리놀레산을 포함하는데, 즉 오일은 오일의 지방산의 총 질량에 관련하여 25 내지 85 질량%, 바람직하게는 35 내지 75 질량%, 보다 바람직하게는 45 내지 65 질량%의 리놀레산을 포함한다.
- [0057] 본 발명에 따르는 글리세롤 에스테르 E₁은 유익하게도 글리세롤 모노에스테르, 글리세롤 다이에스테르, 글리세롤 트라이에스테르 및 유리 글리세롤의 혼합물이다.
- [0058] 바람직하게도, 본 발명에 따르는 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤 에스테르의 총 질량에 관련하여 0.1 내지 15 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 질량%의 유리 글리세롤을 포함한다.
- [0059] 바람직하게도, 본 발명에 따르는 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤 에스테르의 총 질량에 관련하여 30 내지 70 질량%, 보다 바람직하게는 40 내지 60 질량%, 더욱 바람직하게는 45 내지 55 질량%의 글리세롤 모노에스테르를 포함한다.
- [0060] 바람직하게도, 본 발명에 따르는 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤 에스테르의 총 질량에 관련하여 20 내지 60 질량%, 보다 바람직하게는 30 내지 50 질량%, 더욱 바람직하게는 35 내지 45 질량%의 글리세롤 다이에스테르를

포함한다.

- [0061] 바람직하게도, 본 발명에 따르는 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤 에스테르의 총 질량에 관련하여 1 내지 20 질량%, 보다 바람직하게는 2 내지 15 질량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 질량%의 글리세롤 트라이에스테르를 포함한다.
- [0062] 글리세롤 에스테르 E₁은 글리세롤과 지방산의 에스테르화 반응에 의해 또는 에스테르 교환 반응에 의해 얻어진다. 이들 화학적 반응은 해당 기술분야의 숙련자에게 잘 알려져 있고, 촉매가 있거나 없이, 용매가 있거나 없이 일어날 수 있다.
- [0063] E₂로 표시된 다른 글리세롤 에스테르는 글리세롤과 C₄ 내지 C₁₀, 바람직하게는 C₅ 내지 C₉, 보다 바람직하게는 C₆ 내지 C₈, 더욱 바람직하게는 C₇ 카르복실산의 에스테르이다.
- [0064] "짧은 사슬 또는 짧은-사슬" 카르복실산은 본 발명의 의미 내에서, 4 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 5 내지 9개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 7개의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산을 의미한다.
- [0065] 글리세롤 에스테르 E₂를 제조하기 위해 사용된 카르복실산은 임의로 하이드록실 및/또는 에폭시드 기로 치환된, 포화된 또는 불포화된 선형 또는 분지형 카르복실산이다.
- [0066] 한 구체예에서, 글리세롤 에스테르 E₂는 재생 가능한 기원의 원료로부터 얻어진다.
- [0067] 두 번째 글리세롤 에스테르 E₂를 형성하기 위해 사용될 수 있는 카르복실산은 단독으로 또는 혼합물로 사용되는, 예를 들면 식물유로부터 기원하는 카르복실산, 동물 또는 식물 기원의 지방, 예컨대 부티르산, 발레르산, 카프로산, 헵탈산, 카프릴산, 펠라곤산, 카프르산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 소르브산, 아이소발레르산이다.
- [0068] 다른 구체예에서, 글리세롤 에스테르 E₂는 화석 기원의 원료로부터 얻어진다. 그럴 때 합성 카르복실산이라는 용어가 사용된다.
- [0069] 또한 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산과 같은 합성 카르복실산이 단독으로 또는 혼합물로 사용되는 것도 가능하다.
- [0070] 본 발명에 따르는 글리세롤 에스테르 E₂는 유익하게도 글리세롤 모노에스테르, 글리세롤 다이에스테르, 글리세롤 트라이에스테르 및 유리 글리세롤의 혼합물이다.
- [0071] 바람직하게도, 본 발명에 따르는 글리세롤 에스테르 E₂는 글리세롤 에스테르의 총 질량에 관련하여 0.1 내지 20 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15 질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 질량%의 유리 글리세롤을 포함한다.
- [0072] 바람직하게도, 본 발명에 따르는 글리세롤 에스테르 E₂는 글리세롤 에스테르의 총 질량에 관련하여 30 내지 70 질량%, 보다 바람직하게는 40 내지 60 질량%, 더욱 바람직하게는 45 내지 55 질량%의 글리세롤 모노에스테르를 포함한다.
- [0073] 바람직하게도, 본 발명에 따르는 글리세롤 에스테르 E₂는 글리세롤 에스테르의 총 질량에 관련하여 20 내지 60 질량%, 보다 바람직하게는 30 내지 50 질량%, 더욱 바람직하게는 35 내지 45 질량%의 글리세롤 다이에스테르를 포함한다.
- [0074] 바람직하게도, 본 발명에 따르는 글리세롤 에스테르 E₂는 글리세롤 에스테르의 총 질량에 관련하여 1 내지 15 질량%, 보다 바람직하게는 2 내지 10 질량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 8 질량%의 글리세롤 트라이에스테르를 포함한다.
- [0075] 글리세롤 에스테르 E₂는 C₄ 내지 C₁₀ 카르복실산을 글리세롤과 반응시킴으로써 얻어진다. 이들 화학적 반응은 해당 기술분야의 숙련자에게 잘 알려져 있고, 촉매가 있거나 없이, 용매가 있거나 없이 일어날 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따르는 조성물에서, 글리세롤 에스테르 E₁의 질량과 글리세롤 에스테르 E₂의 질량의 합은, 그것들의 모노에스테르, 다이에스테르 및 트라이에스테르 형태로 뿐 아니라 임의로 존재하는 글리세롤의 형태로, 순환제

조성물의 총 질량에 관련하여 0.1 내지 5 질량%, 바람직하게는 0.2 내지 4 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3 질량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 2 질량%를 나타낸다.

[0077] 글리세롤 에스테르 E₁ 대 글리세롤 에스테르 E₂의 질량비는 그것들의 모노에스테르, 다이에스테르 및 트라이에스테르 형태로 뿐 아니라 임의로 존재하는 글리세롤의 형태로, 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 보다 바람직하게는 2:1 내지 1:2 사이에 있고, 더욱 바람직하게는 1:1과 같다.

[0078] 재 수준

[0079] 바람직하게도, 발명에 따르는 윤활제 조성물은 소위 낮은-재 조성물 (LOW SAPS)이다.

[0080] "낮은 재" (LOW SAPS)란 용어는 윤활제가 특정 명세를 충족하도록 특이하게 만들어지는 것을 의미한다. 유럽 자동차 제조업 협회 (ACEA)에 의해 제작된 이들 명세는 윤활제 조성물이 황산화된 재 (금속의 존재에 의해 생성됨), 황 및 인의 함량에 대한 제한을 충족할 것을 요구하며, 그러므로 "낮은 SAPS"란 표시는 "황산화된 재, 인, 황"에 대한 것이다. 본 출원의 나머지 내용에서, 용어 "재" 또는 "황산화된 재"는 상호교환적으로 사용될 것이다.

[0081] 실제로 황, 인 및 황산화된 재는 차량에 대해 설치된 후-처리 시스템에 손상을 입힐 수 있다. 재는 입자 여과기에 해롭고 인은 촉매 시스템의 독으로 작용한다.

[0082] 바람직하게도, 발명에 따르는 윤활제 조성물은 국제 표준 ASTM D874에 따라 측정되는바 0.8 질량%와 같거나 적은, 보다 바람직하게는 0.5 질량%와 같거나 적은 황산화된 재 수준을 가진다. 바람직하게도, 발명에 따르는 윤활제 조성물은 국제 표준 ASTM D5185에 따라 측정되는바 900ppm과 같거나 적은, 보다 바람직하게는 500ppm과 같거나 적은 인 수준을 가진다 (ppm은 질량으로 백만당 부를 의미한다).

[0083] 바람직하게도, 발명에 따르는 윤활제 조성물은 국제 표준 ASTM D5185에 따라 측정되는바 0.32 질량% 아래의, 보다 바람직하게는 0.3 질량%와 같거나 적은, 더욱 바람직하게는 0.2 질량%와 같거나 적은 황 수준을 가진다.

[0084] 기유

[0085] 본 발명에 따르는 윤활제 조성물은 일반적으로 윤활제 조성물의 총 질량에 관련하여 윤활제 조성물의 적어도 50 질량%, 일반적으로 70 질량% 이상 및 90 질량% 또는 그 이상 까지일 수 있는 하나 또는 그 이상의 기유를 포함한다.

[0086] 본 발명에 따르는 윤활제 조성물에 사용된 기유 또는 기유들은 아래에서 요약된 것과 같이, 단독으로 또는 혼합물로, API 분류 (American Petroleum Institute (또는 그것들의 ATIEL 분류 (Association Technique de l'Industrie Europeenne des Lubrifiants - Technical Association of the European Lubricants Industry)에 따른 동등물)에서 규정된 부류에 따라 제 I군 내지 제 V군의 미네랄 또는 합성 기유의 오일일 수 있다.

표 1

	포화물 함량	황 함량	점도 지수 (VI)
제 I군 미네랄 오일	<90%	>0.03%	80 ≤ VI < 120
제 II군 수소 첨가 분해된 오일	≥ 90%	≤ 0.03%	80 ≤ VI < 120
제 III군 수소 첨가 분해된 또는 수소 첨가 이성체화된 오일	≥ 90%	≤ 0.03%	≥ 120
제 IV군	(PAO) 폴리알파올레핀		
제 V군	제 I군 내지 제 IV군의 베이스에 포함되지 않은 에스테르 및 다른 베이스		

[0088] 이들 오일은 식물유, 동물 또는 미네랄 기원의 것이다. 발명에 따르는 미네랄 기유는 미정제 오일의 대기압 및 진공 증류와, 이어서 정제 작업, 예컨대 용매 추출, 탈아스팔트화, 용매 탈랍, 수소첨가 처리, 수소 첨가 분해 및 수소 첨가 이성체화, 수소 첨가 마무리 (hydrofinishing)에 의해 얻어진다.

[0089] 본 발명에 따르는 윤활제 조성물의 기유는 또한 합성 오일, 예컨대 카르복실산과 알코올의 특정 에스테르, 또는 폴리알파올레핀일 수 있다. 기유로서 사용되고, 본 발명에 따르는 조성물에 또한 존재하는 무거운 폴리알파올레핀과는 상이한 폴리알파올레핀은 예를 들면 4 내지 32개의 탄소 원자를 가지고, 국제 표준 ASTM D445에 따라 측정된 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)가 1.5 내지 15 cSt인 단량체 (예를 들면 옥텐, 데센)로부터 얻

어진다. 전형적으로 그것들의 국제 표준 ASTM D5296에 따라 측정된 질량-평균 분자량은 250 내지 3000g/mol이다.

[0090] 합성 및 미네랄 오일의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0091] 바람직하게도, 본 발명에 따르는 조성물의 국제 표준 ASTM D445에 따라 측정된 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)(KV100)는 3.8 내지 41cSt, 바람직하게는 3.8 내지 32.5cSt, 보다 더 바람직하게는 3.8 내지 24cSt이다.

[0092] 바람직하게도, 황 함량이 0.3 질량% 아래인 기유, 예를 들면 제 III군의 미네랄 오일, 및 황이 없는 합성 베이스, 바람직하게는 제 IV군의 합성 베이스 또는 그것들의 혼합물을 사용하는 것이 유익하게도 가능할 것이다.

[0093] 그로써 본 발명에 따르는 윤활제 조성물은 윤활제 조성물의 총 질량에 관련하여, 적어도 70 질량%의 기유, 전형적으로는 적어도 60 질량%의 하나 또는 그 이상의 제 III 군 기유 및 적어도 10 질량%의 하나 또는 그 이상의 제 IV군 기유를 함유할 수 있다.

[0094] 바람직한 구체예에서, 발명에 따르는 조성물의 국제 표준 ASTM D445에 따라 측정된 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)(KV100)는 3.8 내지 26.1cSt, 바람직하게는 4.1 내지 21.9cSt, 바람직하게는 5.6 내지 16.3cSt인 오일이다. 발명에 따르는 엔진 오일은 SAE J300 분류에 따르면 20, 30 및 40등급의 것이고, 바람직하게는 30 또는 40등급의 것이다. 특히 바람직한 구체예에 따르면, 본 발명에 따르는 조성물은 SAE J300 분류에 따르면 5W-30등급의 것이다 (SAE는 Society of Automotive Engineers를 나타낸다).

[0095] 본 발명에 따르는 엔진 오일은 바람직하게는 130과 같거나 더 큰, 보다 바람직하게는 150과 같거나 더 큰, 더욱 바람직하게는 160과 같거나 더 큰 점도 지수 VI를 가진다.

[0096] 다른 구체예에서, 발명에 따르는 윤활제 조성물은 100℃에서 표준 ASTM D445에 따라 측정되는바 4.1cSt 내지 41cSt, 바람직하게는 4.1cSt 내지 32.5cSt, 바람직하게는 4.1cSt 내지 24cSt, 바람직하게는 4.1cSt 내지 18.5cSt의 동점도를 가지는 변속기 오일, 바람직하게는 기어박스 오일이다. 발명에 따르는 변속기 오일은 SAE J306 분류에 따르면 75W, 80W, 85W, 80, 85 및 90등급의 것이다.

[0097] 다른 첨가제

[0098] 발명에 따르는 조성물은 아래에서 기술되는 것과 같이 적어도 하나의 첨가제 또는 여러 첨가제를 더 포함할 수 있다. 첨가되는 첨가제 또는 첨가제들은 윤활제 조성물의 용도에 따라 선택된다. 이들 첨가제는 별도로 도입되거나 및/또는 특히 엔진용 윤활제 조성물의 구성에 사용된 첨가제 패키지에 포함된다.

[0099] 그러므로, 발명에 따르는 윤활제 조성물은 특히 및 비-제한적으로 마모 방지제 및 극압제, 항산화제, 오버베이스되거나 되지 않은 계면활성제, 점도 지수를 향상시키는 중합체, 유동점 개선제, 분산제, 발포 방지제, 농축제 등을 함유할 수 있다.

[0100] 마모 방지 및 극압제는 마찰 표면을 이들 표면 상에 흡착된 보호 필름의 형성에 의해 보호한다.

[0101] 매우 다양한 마모 방지제가 있지만, 특히 엔진용 윤활제 조성물에 가장 많이 사용된 범주는 인- 및 황-함유 첨가제, 예컨대 금속 알킬싸이오포스페이트, 특히 아연 알킬싸이오포스페이트, 및 보다 구체적으로 아연 다이알킬다이싸이오포스페이트 또는 ZnDTP이다. 바람직한 화합물은 식 $Zn((SP(S)(OR_1)(OR_2))_2$ 의 것으로, 식에서 R_1 과 R_2 는 알킬기, 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이다.

[0102] 아민 포스페이트가 또한 통상적으로 사용되는 마모 방지제이다. 그러나, 이들 첨가제에 의해 공급된 인은 자동차 촉매 시스템의 독으로서 작용하며, 또한 재를 공급한다. 이들 효과는 부분적으로 인을 공급하지 않는 첨가제, 예를 들면 폴리설파이드, 특히 황-함유 올레핀으로 치환함으로써 최소화될 수 있다.

[0103] 질소-함유 및 황-함유 유형의 마모 방지 및 극압제, 예를 들어 금속 다이싸이오카바메이트, 특히 역시 재를 생성하는 몰리브덴 다이싸이오카바메이트가 또한 윤활제 조성물에서 통상적으로 발견된다.

[0104] 마모 방지 및 극압제는 발명에 따르는 윤활제 조성물에, 윤활제 조성물의 질량에 관련하여 0.01 내지 6 질량%, 바람직하게는 0.05 내지 4 질량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 질량%의 함량으로 존재한다.

[0105] 마찰 변형제는 임의로 적어도 두 개의 글리세롤 에스테르 E_1 및 E_2 를 포함하는 윤활제 조성물에 첨가될 수 있다.

[0106] 임의로 특히 4행정 엔진용 윤활제 조성물에 첨가되는 이들 마찰 변형제는 금속 요소 또는 재가 없는 화합물을

공급하는 화합물일 수 있다. 그것은 또한 몰리브덴 다이설파이드, 그래파이트 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)과 같은 고체 화합물일 수 있다.

[0107] 금속 화합물은 예를 들면 Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn과 같은 전이 금속의 복합체이고, 그것들의 리간드는 산소, 질소, 황 또는 인 원자를 함유하는 탄화수소 화합물일 수 있다. 특히, 몰리브덴을 함유하는 화합물, 예를 들면 몰리브덴 다이싸이오카바메이트 또는 다이싸이오포스페이트가 특히 효과적이다.

[0108] 재가 없는 마찰 변형제는 예를 들면 지방 알코올, 지방산, 에스테르, 지방 아민일 수 있다.

[0109] 임의로 첨가되는 이들 마찰 변형 첨가제는 윤활제 조성물의 총 질량에 관련하여 0.01 내지 5 질량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 질량%의 양으로 존재한다. 두 개의 글리세롤 에스테르 E₁과 E₂를 조합함으로써, 유익하게도 엔진 출발 단계 중에 Mo-DTC를 포함하는 윤활제 조성물에 비하여 마찰 특성이 향상된 윤활제 조성물을 만드는 것이 가능하다. 이들 마찰 변형제 E₁ 및 E₂는 황산화된 재, 인 및 황을 공급하지 않는 첨가제라는 장점을 가진다.

[0110] 한 구체예에서, 발명에 따르는 윤활제 조성물은 글리세롤 에스테르 E₁ 및 E₂ 외에 추가로 다른 마찰 변형제를 포함할 수 있지만, 그것의 양은 제한될 것이다.

[0111] 발명의 구체예에서, 두 개의 글리세롤 에스테르 E₁ 및 E₂ 이외의 마찰 변형제의 양은 윤활제 조성물의 총 질량에 관련하여 2 질량%와 같거나 적고, 바람직하게는 1 질량%와 같거나 적으며, 보다 바람직하게는 0.5 질량%와 같거나 적고, 더욱 바람직하게는 0.1 질량%와 같거나 적다.

[0112] 바람직하게는, 재를 공급하는 마찰 변형제, 예컨대 몰리브덴-기저 마찰 변형제, 예를 들면 MoDTC의 양은 윤활제 조성물의 총 질량에 관련하여 2 질량%와 같거나 적고, 바람직하게는 1 질량%와 같거나 적으며, 보다 바람직하게는 0.5 질량%와 같거나 적고, 더욱 바람직하게는 0.1 질량%와 같거나 적다.

[0113] 발명의 다른 구체예에서, 본 발명에 따르는 윤활제 조성물은 재를 공급하는 마찰 변형제, 예를 들면 몰리브덴-기저 마찰 변형제, 예컨대 MoDTC가 없다.

[0114] 황산화제는 가동 중인 오일의 분해를 둔화시키는데; 그 분해는 침착물의 형성, 슬러지의 존재 또는 오일 점도의 증가를 초래한다. 황산화제는 라디칼 억제제 또는 하이드로퍼옥사이드 파괴제로서 작용한다. 통상적으로 사용되는 황산화제는 페놀계 또는 아미노 유형의 황산화제를 포함한다. 이들 첨가제의 일부, 예를 들면 인- 및 황-함유 황산화제는 재를 생성할 수 있다.

[0115] 페놀계 황산화제는 재가 없을 수 있거나, 중성 또는 염기성 금속염의 형태일 수 있다. 전형적으로, 그것들은 입체적으로 방해된 하이드록실기를 함유하는 화합물, 예를 들면 두 개의 하이드록실기가 서로에 대해 오르토 또는 파라 위치에 있거나 페놀이 적어도 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로 치환될 때의 화합물이다.

[0116] 아미노 화합물은 임의로 페놀계 황산화제와 조합하여 사용될 수 있는 황산화제의 다른 부류이다. 전형적인 실례는 식 R₈R₉R₁₀N의 방향족 아민이고, 식에서 R₈는 지방족 기, 또는 임의로 치환된 방향족 기이며, R₉는 임의로 치환된 방향족 기이고, R₁₀은 수소, 또는 알킬 또는 아릴기이며, 또는 식 R₁₁S(O)_xR₁₂의 기이고, 이 식에서 R₁₁ 및/또는 R₁₂는 알킬렌, 알케닐렌 또는 아르알킬렌 기이며, x는 0, 1 또는 2와 같은 정수이다.

[0117] 황산화된 알킬 페놀 또는 그것의 알칼리-금속 및 알칼리-토금속 염 또한 황산화제로서 사용될 수 있다.

[0118] 황산화제의 또 다른 부류는 오일-가용성 구리 화합물, 예를 들면 구리 싸이오- 또는 다이싸이오포스페이트, 구리 및 카르복실산의 염, 구리 다이싸이오카바메이트, 설포네이트, 페네이트 및 아세틸아세토네이트이다. 석신산의 제 I 구리 및 제 II 구리 염 또는 무수물이 사용된다.

[0119] 단독 또는 혼합물 형태의 황산화제는 전형적으로 발명에 따르는 윤활제 조성물에 윤활제 조성물의 총 질량에 관련하여 0.1 내지 5 질량%로 존재한다.

[0120] 본 발명에 따르는 윤활제 조성물은 해당 기술분야에 숙련된 사람에게 공지되어 있는 모든 유형의 황산화제 첨가물을 함유할 수 있다. 재가 없는 황산화제가 바람직할 것이다.

[0121] 계면활성제는 금속 부품의 표면에서 침착물의 형성을 산화 및 연소의 부산물을 분해함으로써 감소시킨다. 본 발명에 따르는 윤활제 조성물에 사용될 수 있는 계면활성제는 해당 기술분야의 숙련자에게 친숙하다.

[0122] 윤활제 조성물의 구성에 통상적으로 사용된 계면활성제는 전형적으로 긴 친유성 탄화수소 사슬과 친수성 헤드를

포함하는 음이온계 화합물이다. 결합된 양이온은 전형적으로 알칼리 또는 알칼리-토금속의 금속 양이온이다.

[0123] 계면활성제는 바람직하게는 카르복실산의 알칼리- 또는 알칼리-토금속염, 설포네이트, 살리실레이트, 나프테네이트뿐 아니라 페네이트의 염으로부터 선택된다.

[0124] 알칼리 및 알칼리-토금속은 바람직하게는 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨이다.

[0125] 이들 금속염은 대략적으로 화학양론적 양으로 또는 과잉량으로 (화학양론적 양보다 많은 양으로) 금속을 함유할 수 있다. 후자의 경우에 이들 계면활성제는 오버베이스된 계면활성제로서 언급된다.

[0126] 계면활성제에 그것의 오버베이스된 특징을 제공하는 과잉량의 금속은 오일에 불용성인 금속염의 형태, 예를 들면 카보네이트, 하이드록사이드, 옥살레이트, 아세테이트, 글루타메이트, 바람직하게는 카보네이트로 존재한다.

[0127] 점도 지수 향상 중합체는 특히 다중등급 오일을 구성하기 위해 양호한 저온 안정성 및 고온에서의 최소 점도를 보장하는 것을 가능하게 한다. 이들 화합물을 윤활제 조성물에 첨가함으로써 윤활제 조성물이 양호한 연료 친환경 특성 또는 연료 절감을 초래하는 점도 지수 (VI) 값에 도달하는 것을 가능하게 한다.

[0128] 그러므로, 바람직하게는, 발명에 따르는 윤활제 조성물의 점도 지수 (VI)는 국제 표준 ASTM D2270에 따라 측정되는바, 130과 같거나 더 크고, 바람직하게는 150과 같거나 더 크며, 바람직하게는 160과 같거나 더 크다.

[0129] 이들 화합물 중에서, 예를 들면 에스테르 중합체, 올레핀 공중합체 (CPO), 수소 첨가되거나 그렇지 않은 스티렌, 부타디엔 또는 아이소프렌의 단일중합체 또는 공중합체 및 폴리메타크릴레이트 (PMA)가 언급될 수 있다.

[0130] 본 발명에 따르는 윤활제 조성물은 윤활제 조성물의 총 질량에 관련하여, 0.1 내지 10 질량% 정도, 바람직하게는 0.5 내지 5 질량%, 바람직하게는 1 내지 2 질량%의 점도 지수 향상 중합체를 함유할 수 있다.

[0131] 윤동점 저하제는 파라핀 결정의 형성을 둔화시킴으로써 오일의 저온 행동방식을 개선한다. 이것은 예를 들면 알킬 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아릴아마이드, 폴리알킬페놀, 폴리알킬나프탈렌, 알킬화된 폴리스테렌 등이다.

[0132] 분산제, 예컨대 석신이미드, PIB (폴리아이소뷰텐) 석신이미드, 만니쉬 염기는 현탁 상태의 유지 및 윤활제 조성물이 가동 중일 때 산화 부산물에 의해 구성된 불용성 고체 불순물의 제거를 보장한다.

[0133] 표면

[0134] 발명에 따르는 윤활제 조성물은 피스톤, 링, 라이너의 시스템과 같은 엔진에서 종래부터 발견되는 부품의 표면을 윤활하기 위하여 사용될 수 있다. 그것은 또한 수동 또는 자동 기어박스과 같은 변속기 시스템을 윤활하기 위하여 사용될 수 있다. 발명에 따르는 윤활제 조성물은 경차, 대형 수송차뿐 아니라 선박에도 사용될 수 있다.

[0135] 본 발명의 또 다른 대상은 엔진의 적어도 하나의 기계 부품의 윤활 방법이고, 상기 방법은 상기 기계 부품을 상기에서 규정된 것과 같은 적어도 하나의 윤활제 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0136] 한 구체예에서, 기계 부품은 피스톤, 고리, 라이너의 시스템을 포함하는 그룹으로부터 선택된다.

[0137] 다른 구체예에서, 기계 부품은 변속기 시스템, 바람직하게는 수동 기어박스 또는 자동 기어박스과 같은 기계 성분을 형성한다.

[0138] 발명의 또 다른 대상은 차량의 연료 소모를 감소시키는 방법이고, 상기 방법은 상기에서 규정된 것과 같은 윤활제 조성물을 적어도 하나의 상기 차량의 엔진의 기계 부품과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0139] 한 구체예에서, 차량은 경차, 대형 수송차 또는 선박이다.

[0140] 실시예 1

[0141] 마찰 변형제를 포함하지 않은 대조 윤활제 조성물 T를 다음으로부터 제조한다:

[0142] - 100℃에서 6cSt (국제 표준 ASTM D445에 따라 측정됨)와 같은 동점도 (KV100)을 가지는 제 III군 기유,

[0143] - 100℃에서 4cSt (국제 표준 ASTM D445에 따라 측정됨)와 같은 동점도 (KV100)을 가지는 제 III군 기유,

[0144] - 100℃에서 6cSt (국제 표준 ASTM D445에 따라 측정됨)와 같은 동점도 (KV100)을 가지는 제 IV군 기유, 가벼운

폴리알파올레핀 (PAO),

- [0145] - 평균 분자량 Mw가 171,700g/mol (국제 표준 ASTM D5296에 따라 측정됨)과 같고 수평균 분자량 Mn이 91,120g/mol (국제 표준 ASTM D5296에 따라 측정됨)인, 공중합체의 질량에 관련하여 50 질량%의 에틸렌을 포함하는, 선형 에틸렌/프로필렌 올레핀 공중합체 (OCP),
- [0146] - 100℃에서 1000cSt (국제 표준 ASTM D445에 따라 측정됨)와 같은 동점도 (KV100)을 가지는 무거운 PAO,
- [0147] - 폴리메타크릴레이트인 유동점 저하제 (PPD),
- [0148] - 약간 고도로 오버베이스된 계면활성제, 폐놀계 및 아민 향산화제, 석신이미드 유형의 분산제, 아민 포스페이트 및 아연 다이알킬 다이싸이오포스페이트 (ZnDTP)를 기초로 한 마모 방지제를 포함하는 첨가제 패키지.
- [0149] 상이한 구성성분들의 질량 백분율뿐 아니라 이 대조 윤활제 조성물의 특성을 아래 표 2에 제시한다.
- [0150] ⁽¹⁾ 국제 표준 ASTM D5185에 따라 측정됨
- [0151] ⁽²⁾ 국제 표준 ASTM D5185에 따라 측정됨
- [0152] ⁽³⁾ 국제 표준 ASTM D874에 따라 측정됨
- [0153] ⁽⁴⁾ 국제 표준 ASTM D2896에 따라 측정됨
- [0154] ⁽⁵⁾ 국제 표준 ASTM D445에 따라 측정됨
- [0155] ⁽⁶⁾ 국제 표준 ASTM D445에 따라 측정됨

표 2

	대조 조성물 T
제 III군 기유의 혼합물, 질량%	65.6
가벼운 PAO, 질량%	15.2
OCP, 질량%	2.2
무거운 PAO, 질량%	3.0
PPD, 질량%	0.2
첨가제 패키지, 질량%	13.8
총, 질량%	100
인, ppm ⁽¹⁾	501
황, ppm ⁽²⁾	1346
황산화된 재, 질량% ⁽³⁾	0.5
TBN (총 베이스 수), mg KOH/g ⁽⁴⁾	5.95
KV100, cSt ⁽⁵⁾	9.94
KV40, cSt ⁽⁶⁾	57.81
점도 지수	159

- [0157] 다양한 마찰 변형제를 이 조성물에 첨가한다:
- [0158] - Stearinerie Dubois에 의해 DUB OG라는 이름으로 시판되는 글리세롤 모노올레이트 (GMO).
- [0159] - 글리세롤 리놀레이트의 총 질량에 관련하여 45 질량%의 모노에스테르, 40 질량%의 다이에스테르, 10 질량%의 트라이에스테르, 5 질량%의 유리 글리세롤을 포함하는 글리세롤 리놀레이트. 이 글리세롤 리놀레이트는 지방산의 혼합물로부터 얻어지고, 이때 리놀레산은 지방산의 총 질량의 75 내지 80 질량%를 나타내며 나머지는 다음으로 구성된다:
- [0160] · 미리스트산 (지방산의 총 질량의 1% 미만),
- [0161] · 팔미트산 (지방산의 총 질량의 5 내지 8%),

- [0162] · 스테아르산 (지방산의 총 질량의 2 내지 3%),
- [0163] · 올레산 (지방산의 총 질량의 11 내지 15%),
- [0164] · 리놀렌산 (지방산의 총 질량의 2% 미만),
- [0165] · 아라키드산 (지방산의 총 질량의 1% 미만) 및
- [0166] · 가돌레산 (지방산의 총 질량의 1% 미만).
- [0167] 이 에스테르는 Stearinerie Dubois에 의해 DUB LIG라는 이름으로 시판된다.
- [0168] - 글리세롤 헵타노에이트의 총 질량에 관련하여 47 질량%의 모노에스테르, 36 질량%의 다이에스테르, 6 질량%의 트라이에스테르, 11 질량%의 유리 글리세롤을 포함하는 글리세롤 헵타노에이트. 이 에스테르는 헵탄산으로부터 얻어진다.
- [0169] - W02010064220에 기술된 것과 같은, 다음의 특징을 가지는 펜타에리쓰리톨 에스테르: $n_1 = 73.2\%$, $n_2 = 26.8\%$, KV100 = 4.657cSt, KV40 = 18.50cSt, 점도 지수 = 183.
- [0170] - Adeka사에 의해 Sakura-lube 525라는 이름으로 시판되는 폴리브덴 다이싸이오카바메이트.
- [0171] 조성물 C7은 Mo-DTC를 포함하는 조성물을 나타내고, 시판 중인 활용 가능한 윤활제 조성물에서 이것의 처리 수준은 통상 Mo-DTC의 400 질량 ppm이다.
- [0172] 그 결과의 조성물의 질량의 백분율을 아래의 표 3에 나타낸다.

표 3

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
대조 조성물 T	99%	99%	99%	98%	99%	99%	99.6%
글리세롤 모노올레에이트	1%	-	-	-	-	-	-
글리세롤 리놀레에이트	-	1%	-	1%	0.5%	-	-
글리세롤 헵타노에이트	-	-	1%	1%	0.5%	-	-
펜타에리쓰리톨 에스테르	-	-	-	-	-	1%	-
폴리브덴 다이싸이오카바메이트 (Mo-DTC)							0.4%

- [0174] 그 결과의 조성물의 물리화학적 특성을 아래의 표 4에 나타낸다.

표 4

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
KV100, cSt ⁽⁵⁾	10.07	10.07	10.02	10.05	10.04	10.11	10.08
KV40, cSt ⁽⁶⁾	57.59	57.53	57.76	57.76	57.66	57.29	57.54
황산화된 재, 질량% ⁽³⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	>0.5
황, ppm ⁽²⁾	1346	1346	1346	1346	1346	1346	>1346
인, ppm ⁽¹⁾	501	501	501	501	501	501	>501

- [0176] ⁽¹⁾ 국제 표준 ASTM D5185에 따라 측정됨
- [0177] ⁽²⁾ 국제 표준 ASTM D5185에 따라 측정됨
- [0178] ⁽³⁾ 국제 표준 ASTM D874에 따라 측정됨
- [0179] ⁽⁴⁾ 국제 표준 ASTM D445에 따라 측정됨
- [0180] ⁽⁵⁾ 국제 표준 ASTM D445에 따라 측정됨

[0181] 그런 다음 조성물의 마찰 계수를 Cameron Plint Friction 실험실 시험에 의해 Cameron-Plint TE-77 유형의 왕복 마찰계를 사용하여 측정한다. 시험 벤치는 시험하고자 하는 오일에 침지된 실린더-온-플랫 마찰계로 구성된다. 가변적인 법선력을 가열된 플랫에 적용하고, 그 결과의 마찰력을 측정한다. 온도, 하중 및 빈도 조건은 달라진다. 상이한 온도, 하중 및 빈도에서 얻어진 마찰 계수의 값뿐 아니라 이들 6가지 상이한 상 (phase)의 전체 평균값을 아래의 표 5에 나타낸다.

표 5

	T	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
평균 마찰 계수 (55N, 100℃, 40Hz)	0.127	0.145	0.142	0.075	0.062	0.062	0.083	0.086
평균 마찰 계수 (155N, 100℃, 40Hz)	0.125	0.106	0.104	0.062	0.038	0.049	0.095	0.058
평균 마찰 계수 (255N, 100℃, 40Hz)	0.137	0.111	0.096	0.070	0.052	0.058	0.109	0.057
평균 마찰 계수 (255N, 150℃, 5Hz)	0.165	0.123	0.118	0.162	0.097	0.146	0.132	0.097
평균 마찰 계수 (255N, 150℃, 20Hz)	0.160	0.120	0.105	0.155	0.103	0.143	0.128	0.098
평균 마찰 계수 (255N, 150℃, 40Hz)	0.148	0.127	0.102	0.146	0.092	0.131	0.121	0.074
전체 평균 마찰 계수	0.144	0.122	0.111	0.112	0.074	0.098	0.111	0.080

[0183] 1%의 GMO를 첨가하는 것이 윤활제 조성물의 전체 평균 마찰 계수 (6개의 모든 상에 대해)를 감소시키는 것을 가능하게 한다는 것을 알 수 있다.

[0184] 동일한 결과가 1%의 글리세롤 리놀레이트 또는 1%의 글리세롤 헵타노에이트의 첨가에도 적용된다.

[0185] 2%의 활성 성분에서, 조성물 C₄는 윤활제 조성물 T, C₁ 내지 C₆ 중에서 가장 낮은 마찰 계수를 나타낸다.

[0186] 1 질량%의 활성 물질에서, 긴 사슬/짧은 사슬 글리세롤 에스테르의 혼합물을 기저로 한 윤활제 조성물 C₅는 마찬가지로 1 질량%의 활성 물질로 다른 화합물을 기저로 한 윤활제 조성물 T, C₁ 내지 C₃ 및 C₆보다 더 낮은 전체 마찰 계수를 나타낸다.

[0187] 조성물 C₄ 및 C₅는 Mo-DTC를 포함하는 조성물 (조성물 C₇)보다 엔진 출발 단계 중에 (즉 100℃의 온도의 경우에) 더 낮은 마찰 계수를 얻는 것을 가능하게 한다.

[0188] 실시예 2

[0189] 본 실시예의 목적은 발명에 따르는 에스테르 E₁의 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산 중의 불포화물의 존재가 윤활제 조성물의 마찰 특성에 미치는 영향을 알아보는 것이다.

[0190] 이것을 위해, 실시예 1의 대조 조성물에 다음의 마찰 변형체들을 첨가함으로써 조성물 C₈ 및 C₉를 제조한다:

[0191] - Stearinerie Dubois에 의해 DUB ISG라는 이름으로 시판되고 포화된 C₁₈ 카르복실산으로부터 얻어진 글리세롤 모노아이소스테아레이트,

[0192] - Stearinerie Dubois에 의해 DUB OG라는 이름으로 시판되고 하나의 불포화를 포함하는 불포화된 C₁₈ 카르복실산으로부터 얻어진 글리세롤 모노올레레이트. 글리세롤 모노올레레이트는 글리세롤 모노올레레이트의 총 질량에 관련하여, 32 내지 52 질량%의 모노에스테르, 30 내지 50 질량%의 다이에스테르, 5 내지 20 질량%의 트라이에스테르, 최대 6 질량%의 유리 글리세롤을 포함한다.

[0193] - 두 개의 불포화를 포함하는 불포화된 C₁₈ 카르복실산으로부터 얻어지고, 그것의 조성이 실시예 1에서 기술된 글리세롤 리놀레이트.

[0194] - 그것의 조성이 실시예 1에서 기술된 글리세롤 헵타노에이트.

[0195] 그 결과의 조성물의 질량 백분율을 아래의 표 6에 나타낸다.

표 6

[0196]

	C ₅	C ₈	C ₉
대조 조성물 T	99%	99%	99%
글리세롤 모노아이스테아레이트		0.5%	
글리세롤 모노올레이트			0.5%
글리세롤 리놀레이트	0.5%		
글리세롤 헵타노에이트	0.5%	0.5%	0.5%

[0197]

그런 다음 조성물의 마찰 계수를 실시예 1에 기술된 조건 하에서 Cameron-Plint TE-77 유형의 왕복 마찰계를 사용하여 Cameron Plint Friction 실험실 시험에 의해 측정한다. 얻어진 그 결과를 아래의 표 7에 나타낸다.

표 7

[0198]

	C ₅	C ₈	C ₉
전체 평균 마찰 계수	0.098	0.110	0.112

[0199]

그 결과는 발명에 따르는 에스테르 E₁을 형성하기 위하여 적어도 두 개의 불포화를 포함하는 불포화된 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산의 선택이, 포화된 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산 또는 단일 불포화를 포함하는 불포화된 C₁₂ 내지 C₂₆ 카르복실산에 비하여, 한층 더 유의미한 전체 평균 마찰 계수의 감소를 가능하게 한다는 것을 보여준다.