



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0097052
(43) 공개일자 2024년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 169/00 (2006.01) C01B 32/194 (2017.01)
C01B 32/198 (2017.01) C10M 125/02 (2006.01)
C10M 177/00 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10N 30/10 (2006.01) C10N 30/12 (2006.01)
C10N 40/02 (2006.01) C10N 40/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10M 169/00 (2013.01)
C01B 32/194 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2022-0178635

(22) 출원일자 2022년12월19일

심사청구일자 2022년12월19일

(71) 출원인

지엠비코리아 주식회사

경상남도 창원시 성산구 웅남로 618 (성산동)

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)

(72) 발명자

변홍식

대구광역시 수성구 상록로 41 범어태왕아너스 10
1동 2303호

강동우

경상북도 경산시 강변서로51길 15-6 정평현대APT
104동 1002호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다인

전체 청구항 수 : 총 7 항

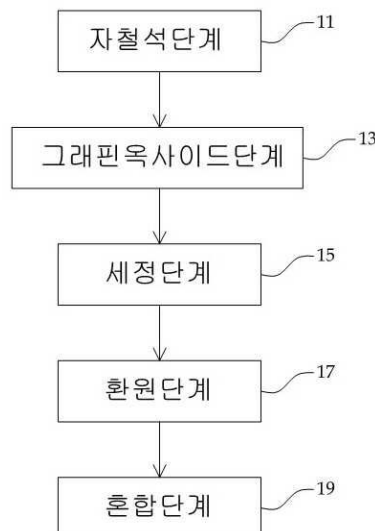
(54) 발명의 명칭 와류억제용 전도성 그리스 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전식방지를 위한 와류억제용 전도성 그리스 조성물 및 그 제조방법에 대한 것으로서, 더욱 상세하게는 윤활점착성을 유지하면서 전도성 기능이 발휘되어 와류와 전기적 방전을 억제함으로써 전식을 방지하고 베어링의 손상을 예방하는 효과를 가진 전도성 그리스 조성물 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 따른 와류억제용 전도성 그리스 조성물은 에스테르계로 된 기유 60~85% 중량%와, 우레아계 증주제 10~25 중량%와, 첨가제 3~15 중량%와, 환원 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; PrGO)] 0.05~0.1 중량%를 포함한다. 여기서 상기 환원 그래핀 옥사이드는 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe_3O_4)을 포함한 금속산화물로 기능화된 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 와류억제용 전도성 그리스 조성물 제조방법은 자철석단계와, 그래핀 옥사이드단계와, 세정단계와, 환원단계와, 혼합단계를 포함한다. 상기 자철석단계는 폴리이오닉액체와 자철석을 반응하여 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석을 얻는다. 상기 그래핀 옥사이드단계는 상기 자철석단계에서 얻어진 자철석을 질소 가스(N_2) 하에 수산화암모늄을 반응시켜 그래핀 옥사이드(PGO)를 얻는다. 상기 세정단계는 상기 그래핀 옥사이드단계에서 얻어진 그래핀 옥사이드(PGO)를 증류수로 세정한다. 상기 환원단계는 상기 세정단계에서 세정된 그래핀 옥사이드를 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate)로 환원시켜 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe_3O_4)을 포함하는 금속산화물로 기능화된 환원 그래핀 옥사이드(PrGO)를 얻는다. 상기 혼합단계는 에스테르계로 된 기유 60~85% 중량%와, 우레아계 증주제 10~25 중량%와, 첨가제 3~15 중량%와, 상기 환원단계에서 얻어진 환원 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; PrGO)] 0.05~0.1 중량%를 혼합한다.

(52) CPC특허분류

C01B 32/198 (2021.01)

C10M 125/02 (2013.01)

C10M 177/00 (2013.01)

C10M 2201/041 (2013.01)

C10M 2207/2825 (2013.01)

C10M 2215/1026 (2013.01)

C10N 2030/06 (2013.01)

C10N 2030/10 (2013.01)

C10N 2030/12 (2020.05)

(72) 발명자

후건

대구광역시 달서구 월곡로94길 30 월성주공1단지아파트 117동

박승빈

경상남도 김해시 율하5로 14, 303동 1414호(장유동, 김해율하2엘에이치아파트3단지)

박범섭

경상남도 창원시 마산합포구 산호북11길 31-1

정재암

경상남도 창원시 의창구 하남천동길32번길 3-5 대동맨션 409호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415178794

과제번호 20010683

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 시장자립형 3세대 xEV산업육성 사업

연구과제명 저가형 영구자석을 적용한 70kW급 전기차용 구동모터 및 요소 제조기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 지엠비코리아 주식회사

연구기간 2020.04.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

에스테르계로 된 기유 60~85% 중량%와, 우레아계 증주제 10~25 중량%와, 첨가제 3~15 중량%와, 환원 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; PrGO) 0.05~0.1 중량%를 포함하며,

상기 환원 그래핀 옥사이드는 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe_3O_4)을 포함한 금속산화물로 기능화된 것을 특징으로 하는 와류억제용 전도성 그리스 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 환원 그래핀 옥사이드는 상기 자철석(Fe_3O_4)을 포함한 금속산화물로 기능화된 그래핀 환원 옥사이드(rGO) 100 중량부에 대하여 자철석(Fe_3O_4) 5~15 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 와류억제용 전도성 그리스 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

에스테르유계는 디부틸세바케이트, 디-2-에틸헥실세바케이트, 디옥틸아디페이트, 디이소데실아디페이트, 디트리데실아디페이트, 디트리데실탈레이트, 메틸·아세틸시놀레이트, 트리옥틸트리메리테이트, 트리데실트리메리테이트, 테트라옥틸피로메리테이트, 트리메틸올프로판카프릴레이트, 트리메틸올프로판베알고네이트, 펜타에리스리톨-2-에틸헥사노에이트, 펜타에리스리톨베알고네이트, 탄산에스테르유모노알킬디페닐에테르, 디알킬디페닐에테르, 폴리알킬디페닐에테르 중에서 선택된 1종 이상의 에스테르유인 것을 특징으로 하는 와류억제용 전도성 그리스 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 첨가제는 극압첨가제, 산화방지제, 부식방지제, 녹방지제, 금속불활성제 및 점도지수 향상제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제인 것을 특징으로 하는 와류억제용 전도성 그리스 조성물.

청구항 5

폴리이오닉액체와 자철석을 반응하여 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석을 얻는 자철석단계와,

상기 자철석단계에서 얻어진 자철석을 질소 가스(N_2) 하에 수산화암모늄을 반응시켜 그래핀 옥사이드(PGO)를 얻는 그래핀 옥사이드단계와,

상기 그래핀 옥사이드단계에서 얻어진 그래핀 옥사이드(PGO)를 증류수로 세정하는 세정단계와,

상기 세정단계에서 세정된 그래핀 옥사이드를 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate)로 환원시켜 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe_3O_4)을 포함하는 금속산화물로 기능화된 환원 그래핀 옥사이드(PrGO)를 얻는 환원단계와,

에스테르계로 된 기유 60~85% 중량%와, 우레아계 증주제 10~25 중량%와, 첨가제 3~15 중량%와, 상기 환원단계에서 얻어진 환원 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; PrGO) 0.05~0.1 중량%를 혼합하는 혼합단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 와류억제용 전도성 그리스 조성물 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 자철석단계는 폴리이오닉액체 100중량부에 염화제일철4수화물($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 또는 염화제이철6수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 100중량부를 50ml Dimethylformamide(DMF)에 혼합한 후 증류수로 세척한 후 폴리이오닉액체와 반응한 자철석을 얻는 것을 특징으로 하는 와류억제용 전도성 그리스 조성물 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 자철석단계는 monomer로 Vinlyethylimidazole bromide를 Chloroform과 azobis(2-methylpropionitrile)에 혼합하여 70℃ 질소 하에 3시간 반응한 후 얻어진 입자를 chloroform으로 세척하고, 진공오븐에서 건조시켜서 얻어진 폴리이오닉액체(poly(1-vinyl-3-ethyl-imidazolium bromide))를 사용하는 것을 특징으로 하는 와류억제용 전도성 그리스 조성물 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전식방지를 위한 와류억제용 전도성 그리스 조성물 및 그 제조방법에 대한 것으로서, 더욱 상세하게는 윤활점착성을 유지하면서 전도성 기능이 발휘되어 와류와 전기적 방전을 억제함으로써 전식을 방지하고 베어링의 손상을 예방하는 효과를 가진 전도성 그리스 조성물 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 정밀산업, 자동차, 항공우주산업 및 IT산업 등에서 전기모터가 필수적으로 활용되고 있다. 이때 모터와 같은 회전전자기에는 필연적으로 발생하는 축전류와 축전압이 베어링의 마모, 축의 손상, 윤활유의 흑화 등과 같은 전식현상을 초래한다. 특히 높은 전압이 요구되는 자동차나 산업용 모터의 경우 베어링에서 전기방전(베어링 전류)이 발생되어 스파크(spark)가 생성되고, 결과적으로 베어링의 손상, 즉 전기적 피팅이 발생된다. 따라서 이러한 와류로 인한 베어링 손상, 또는 전기적 방전에 의한 베어링의 피팅 등을 방지하기 위한 특별한 기술이 요구된다.

[0003] 최근에 국외에서는 고전압이 요구되는 산업장비, 또는 전기자동차와 하이브리드 자동차에서 사용되는 모터의 전식에 의한 마모와 손상, 이로 인한 모터의 오작동을 방지하고자 하는 연구가 활발하게 진행 중이다. 대부분 기계적 장치, 베어링지지대 부분의 절연, 또는 브러시를 이용한 저항접지 등에 연구가 이루어지고 있으나, 구조상 베어링부의 절연이 어렵거나, 제한적인 효과만 있을 뿐이다. 이러한 단점을 극복하고자 베어링 자체를 절연코팅하는 방법도 제안되고 있으나, 이 경우 고전압에서 발생하는 전기적 스파크를 견디지 못하여 베어링 표면의 손상이 불가피하게 되고, 이는 곧바로 모터의 소음과 수명에도 큰 영향을 주는 단점이 노출되었다. 이에 최근 국외에서는 전도성 그리스를 개발하여 와류방지와 전기적 방전의 억제용으로 활용되고 있으나, 기술노출을 우려하여 특허등록을 하지 않거나, 일반적인 전도성 그리스에 관해서만 특허가 등록되고 있는 실정이다. 여기서 일반적인 전도성 그리스는 메탈이나 전도성 탄소소재, 또는 카본 나노튜브(carbon nanotube) 등과 같은 전도성 고체입자를 첨가하여 제조하는 것이 대부분이다. 그래서 본 발명에서 목표로 하고 있는 전식방지를 위한 와류억제와 전기적 방전의 억제를 위한 요구 전도도($< 0.89 \Omega\text{cm}$)에 상당히 부족하여 고압이 요구되는 전기자동차와 하이브리드 자동차, 또는 산업용 모터에 활용될 수 없을 뿐 아니라, 전기전도성을 위하여 첨가되는 고체입자의 경우 도리어 베어링의 마모를 촉진시키거나, 전기적 방전을 방해하여 베어링의 전기적 피팅이 더 진행되는 문제점이 있다.

[0004] 한편 전식방지를 위한 절연베어링 관련하여 공개특허 제 10-2013-0094226호에서는 비전도성 물질을 이용하여 베어링과 그 부품을 코팅하는 방법을 이용하였으나, 결과에서 전식을 방지하는 효과는 전혀 기술되어 있지 않으며, 단지 절연물질에 의하여 절연의 효과만 기술할 뿐이다. 또 다른 등록특허 제 10-0963295호에서는 베어링 전식 방지를 위한 비엘디씨 모터에 관한 특허임에도 전식방지 효과에 대한 결과는 전혀 나타나 있지 않고, 단순히 베어링과 접촉하는 샤프트, 그리고 알루미늄 다이캐스팅 내측에 절연체를 코팅하고, 절연와서를 활용함으로써 전식예방효과를 예상하고 있을 뿐이다. 위의 대한민국 특허 모두는 고전압이 요구되는 차세대 전기자동차용 모터에 적용될 경우, 절연체로 코팅이 되어 있어도 이를 뚫고 전기 방전이 발생되어 베어링의 표면에 미세한 스크래칭이 일어나고, 결국에는 전기적 피팅으로 진행되어 소음발생과 아울러 결과적으로 모터의 고장원인이

되게 된다. 이를 방지하기 위한 전도성고분자에 관한 연구가 국외에서 활발히 진행되었으며, 다양한 특허가 등록되었다.

[0005] 전도성 그리스관련 특허는 대부분이 일본, 또는 미국, 유럽특허이며, 아직 국내특허는 존재하지 않고 있다. 그러나 일본특허 JP 4416455B2에서는 도전성 카본물질, 불소화합물, 실리콘 등을 함유시켜 전도성을 유발시켰으나, 와류방지 기능이나 방전기능의 효과를 나타내기 위한 전도도($< 0.99 \Omega\text{cm}$)에는 너무나 낮은 전도도($8.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega\text{cm}$)를 보여준다. 미국특허 US 6589918 B2의 경우에도 일본특허와 유사하게 전도성 고체입자(메탈입자), 또는 카본파이버, CNT등을 그리스에 포함시켜 전도성 그리스를 제조하는 방법이다. 이 경우에도 전도도는 62 kΩ으로 전식을 예방하기에는 아주 낮은 전도도를 보여주고 있다.

[0006] 한편 유럽특허 EP 2628822B1의 경우 절연베어링 관련 특허로서, 일본특허와 크게 다르지 않다. 다만 코팅의 방법에서 CVD(chemical vapor depositon), 또는 PVD(physical vapro deposition)를 이용하는 차이가 있다. 유럽특허의 경우에도 전식방지나 방전에 관한 기능은 전혀 기술되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 제6,589,918호(공고일자: 2003. 07. 08.)
 (특허문헌 0002) 유럽 등록특허 제2,628,822호(공고일자: 2015. 05. 20.)
 (특허문헌 0003) 일본 등록특허 제5,321,587호(공고일자: 2013. 10. 23.)
 (특허문헌 0004) 일본 등록특허 제4,416,455호(공고일자: 2012. 02. 17.)
 (특허문헌 0005) 중국 등록특허 제102,105,573(공고일자: 2014. 08. 20.)
 (특허문헌 0006) 대한민국 등록특허 제10-0963295호(공고일자: 2010. 06. 11.)
 (특허문헌 0007) 대한민국 등록특허 제10-0094226호(공고일자: 2013. 08. 23.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명은 전식방지를 위한 와류억제용 전도성 그리스 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 전기방전에 의한 베어링의 전기적 피팅을 예방하는 효과를 가진 전도성 그리스 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 와류억제용 전도성 그리스 조성물은 에스테르계로 된 기유 60~85% 중량%와, 우레아계 증주제 10~25 중량%와, 첨가제 3~15 중량%와, 환원 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; PrGO)] 0.05~0.1 중량%를 포함한다. 여기서 상기 환원 그래핀 옥사이드는 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe_3O_4)을 포함한 금속산화물로 기능화된 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 상기의 와류억제용 전도성 그리스 조성물에 있어서, 상기 환원 그래핀 옥사이드는 상기 자철석(Fe_3O_4)을 포함한 금속산화물로 기능화된 그래핀 환원 옥사이드(rGO) 100 중량부에 대하여 자철석(Fe_3O_4) 5~15 중량부를 포함하는 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 상기의 와류억제용 전도성 그리스 조성물에 있어서, 에스테르유계는 디부틸세바케이트, 디-2-에틸헥실세바케이트, 디옥틸아디페이트, 디이소데실아디페이트, 디트리데실아디페이트, 디트리데실탈레이트, 메틸·아세틸시놀레이트, 트리옥틸트리메리테이트, 트리데실트리메리테이트, 테트라옥틸피로메리테이트, 트리메틸올프로판카프릴레이트, 트리메틸올프로판베알고네이트, 펜타에리스리톨-2-에틸헥사노에이트, 펜타에리스리톨베알고네이트,

탄산에스테르유모노알킬디페닐에테르, 디알킬디페닐에테르, 폴리알킬디페닐에테르 중에서 선택된 1종 이상의 에스테르유인 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 상기의 와류억제용 전도성 그리스 조성물에 있어서, 상기 첨가제는 극압첨가제, 산화방지제, 부식방지제, 녹방지제, 금속불활성제 및 점도지수 향상제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제인 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명에 따른 와류억제용 전도성 그리스 조성물 제조방법은 자철석단계와, 그래핀 옥사이드단계와, 세정단계와, 환원단계와, 혼합단계를 포함한다. 상기 자철석단계는 폴리이오닉액체와 자철석을 반응하여 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석을 얻는다. 상기 그래핀 옥사이드단계는 상기 자철석단계에서 얻어진 자철석을 질소 가스(N_2) 하에 수산화암모늄을 반응시켜 그래핀 옥사이드(PrGO)를 얻는다. 상기 세정단계는 상기 그래핀 옥사이드 단계에서 얻어진 그래핀 옥사이드(PrGO)를 증류수로 세정한다. 상기 환원단계는 상기 세정단계에서 세정된 그래핀 옥사이드를 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate)로 환원시켜 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe_3O_4)을 포함하는 금속산화물로 기능화된 환원 그래핀 옥사이드(PrGO)를 얻는다. 상기 혼합단계는 에스테르계로 된 기유 60~85% 중량%와, 우레아계 증주제 10~25 중량%와, 첨가제 3~15 중량%와, 상기 환원단계에서 얻어진 환원 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; PrGO) 0.05~0.1 중량%를 혼합한다.

[0015] 또한, 상기의 와류억제용 전도성 그리스 조성물 제조방법에 있어서, 상기 자철석단계는 폴리이오닉액체 100중량부에 염화제일철4수화물($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) 또는 염화제이철6수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 100중량부를 50ml Dimethylformamide(DMF)에 혼합한 후 증류수로 세척한 후 폴리이오닉액체와 반응한 자철석을 얻는 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 상기의 와류억제용 전도성 그리스 조성물 제조방법에 있어서, 상기 자철석단계는 monomer로 Vinylethylimidazole bromide를 Chloroform과 azobis(2-methylpropionitrile)에 혼합하여 70℃ 질소 하에 3시간 반응한 후 얻어진 입자를 chloroform으로 세척하고, 진공오븐에서 건조시켜서 얻어진 폴리이오닉액체(poly(1-vinyl-3-ethyl-imidazolium bromide))를 사용하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 그리스 조성물은 전기 전자제품용 모터 등에 적용이 가능하며, 이를 전기 전자제품용 모터에 적용할 경우 모터는 와류방지와 방전 효과를 동시에 나타내며, 고온에서도 열화되지 않으면서 내마모성도 향상된 장점이 있다.

[0018] 특히 본 발명에서의 폴리이오닉액체가 PrGO에 균일한 분산기능을 부여하여 PrGO의 그리스 내 분산을 위한 특별한 후처리, 즉 계면활성제 첨가등과 같은 후처리가 필요없다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 와류억제용 전도성 그리스 조성물 제조방법의 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 와류억제용 전도성 그리스 조성물 및 그 제조방법을 설명한다.

[0021] 본 발명에 따른 와류억제용 전도성 그리스 조성물은 에스테르계로 된 기유 60~85% 중량%와, 우레아계 증주제 10~25 중량%와, 첨가제 3~15 중량%와, 환원 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; PrGO) 0.05~0.1 중량%를 포함한다. 이때 상기 환원 그래핀 옥사이드는 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe_3O_4)을 포함한 금속산화물로 기능화된 것이다.

[0022] 여기서 상기 환원 그래핀 옥사이드는 상기 자철석(Fe_3O_4)을 포함한 금속산화물로 기능화된 그래핀 환원 옥사이드(rGO) 100 중량부에 대하여 자철석(Fe_3O_4) 5~15 중량부를 포함한다.

[0023] 폴리이오닉액체의 경우 전기적안정성이 우수하고, 일반적으로 전기전도도가 $1.0 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 으로 종래의 전도성 그리스 보다 전기전도도가 약 10배 이상으로 높다. 따라서 본 발명에서는 고전압에서 발생하는 전식과 전기방전을 방지하기 위한 전기전도도를 달성하기 위하여 자철석과 폴리이오닉액체를 반응시킨 후 이를 그래핀옥사이드에 함유하여, 높은 전기전도도의 그래핀옥사이드를 제조하였다.

[0024] 또한, 상기의 에스테르유계는 디부틸세바케이트, 디-2-에틸헥실세바케이트, 디옥틸아디페이트, 디이소데실아디

페이트, 디트리테실아디페이트, 디트리테실탈레이트, 메틸·아세틸시놀레이트, 트리옥틸트리메리테이트, 트리테실트리메리테이트, 테트라옥틸피로메리테이트, 트리메틸올프로판카프릴레이트, 트리메틸올프로판베탈고네이트, 펜타에리스리톨-2-에틸헥사노에이트, 펜타에리스리톨베탈고네이트, 탄산에스테르유도노알킬디페닐에테르, 디알킬디페닐에테르, 폴리알킬디페닐에테르 중에서 선택된 1종 이상의 에스테르유를 포함한다.

[0025] 또한, 상기 첨가제는 극압첨가제, 산화방지제, 부식방지제, 녹방지제, 금속불활성제 및 점도지수 향상제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제이다.

[0026] 극압첨가제로서 공지의 극압제를 병용함으로써, 내하중성이나 극압성을 향상시킬 수 있다. 예를 들면, 이하의 화합물을 사용할 수 있다. 유기금속계로서는, 디티오카르바민산몰리브덴, 디티오인산몰리브덴 등의 유기몰리브덴화합물, 디티오카르바민산아연, 디티오인산아연, 아연페네이트 등의 유기아연화합물, 디티오카르바민산안티몬, 디티오인산안티몬 등의 유기안티몬화합물, 디티오카르바민산셀렌 등의 유기 셀렌화합물, 나프텐산 비스무스, 디티오카르바민산비스무스 등의 유기 비스무스화합물, 디티오카르바민산철, 옥틸산철 등의 유기철화합물, 디티오카르바민산동, 나프텐산동 등의 유기동화합물, 말레인산주석, 디부틸주석술파이드 등의 유기주석화합물, 혹은 알칼리금속, 알칼리토류금속의 유기술파네이트, 페네이트, 포스페네이트, 금, 은, 티탄, 카드뮴 등의 유기금속화합물도 필요하면 사용할 수 있다. 유황계 화합물로서는, 디벤질디술파이드 등의 술파이드 혹은 폴리술파이드화합물, 황화유지류, 무회(灰)계 카르바민산화합물류, 티오우레아계화합물, 또는 티오카보네이트류 등을 사용할 수 있다. 인산계 극압제로서는, 트리옥틸포스페이트, 트리크레틸포스페이트 등의 인산에스테르, 산성인산에스테르, 아인산에스테르, 산성아인산에스테르 등의 인산에스테르계 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 기타 염소화과라핀 등의 할로겐계의 극압제, 혹은 이황화몰리브덴, 이황화텅스텐, 그래파이트, PTFE, 황화안티몬, 질화붕소 등의 붕소화합물 등의 고체윤활제를 사용할 수 있다. 이들 극압제 중에서, 디티오카르바민산계 화합물이나 디티오인산계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다

[0027] 산화방지제로서 고무, 플라스틱, 윤활유 등에 첨가하는 노화방지제, 오존열화방지제, 산화방지제로부터 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 이하의 화합물을 사용할 수가 있다. 즉, 페닐-1-나프틸아민, 페닐-2-나프틸아민, 디페닐-p-페닐렌디아민, 디피리디아민, 페노티아진, N-메틸페노티아진, N-에틸페노티아진, 3,7-디옥틸페노티아진, p,p'-디옥틸디페닐아민, N,N'-디이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민 등의 아민계 화합물, 2,6-디-tert-디부틸페놀 등의 페놀계 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0028] 부식 방지제로서는, 유기술폰산의 암모늄염 바륨, 아연, 칼슘, 마그네슘 등의 알칼리금속, 알칼리토류금속의 유기술폰산염, 유기카르본산염, 페네이트, 포스포네이트 알킬 또는 알케닐호박산에스테르 등의 알킬, 알케닐호박산유도체 솔비탄모노올레이트 등의 다가알콜의 부분에스테르, 올레오일잘코신 등의 히드록시지방산류 1-메르캅토 스테아린산 등의 메르캅토지방산류, 혹은 그 금속염 스테아린산 등의 고급지방산류 이소스테아릴알콜 등의 고급알콜류 고급알콜과 고급지방산과의 에스테르 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 2-메르캅토티아디아졸 등의 티아졸류2-(테실디티오)-벤조이미다조졸, 벤조이미다졸 등의 이미다졸계화합물, 혹은 2,5-비스(도테실디티오)벤조이미다졸 등의 디술파이드계 화합물, 혹은, 트리스노닐페닐포스파이트 등의 인산에스테르류, 디라우릴티오프로피오네이트 등의 티오카르본산에스테르계 화합물 등을 사용할 수 있다. 또한, 아질산염 등도 사용할 수 있다.

[0029] 한편, 필요에 따라 녹방지제, 금속불활성제, 점도지수향상제 등의 각종 첨가제가 배합되어 사용될 수 있으며, 상기 첨가제들은 공지의 것을 사용할 수 있다.

[0030] 본 발명은 상기 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe_3O_4)을 포함한 금속산화물로 기능화된 그래핀 옥사이드(PrGO)는 자철석(Fe_3O_4) 25~35중량% 포함한다.

[0031] 한편 본 발명에 따른 와류억제용 전도성 그리스 조성물 제조방법은 자철석단계(S11)와, 그래핀 옥사이드단계(S13)와, 세정단계(S15)와, 환원단계(S17)와, 혼합단계(S19)를 포함한다.

[0032] 자철석단계(S11)는 폴리이오닉액체와 자철석을 반응하여 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석을 얻는다.

[0033] 이때 폴리이오닉액체는 poly(1-vinly-3-alkyl-imidazolium)이온으로 구성되며, 이때 alkyl은 H, 또는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 그리고 이온은 Cl, Br, NO₃, BF₄, PF₆, SCN, CF₃SO₃ 중에서 1종이 포함된다. 여기서 폴리이오닉액체는 먼저 monomer로 Vinlyethylimidazole bromide를 Chloroform과 azobis(2-methylropionitrile)에 혼합하여 70℃ 질소 하에 3시간 반응한 후 얻어진 입자를 chloroform으로 세척하고, 진공오븐에서 건조시켜서 얻어진 폴리이오닉액체(poly(1-vinyl-3-ethyl-imidazolim bromide))를 사용한다. 그리고 상기 폴리이오닉액체 100중량부에 염화제일철4수화물($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) 또는 염화제이철6수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 100중량부를 50ml

Dimethylformamide(DMF)에 혼합한 후 증류수로 세척한 후 폴리이오닉액체와 반응하여 자철석을 얻는다.

[0034] 그래핀 옥사이드단계(S13)는 자철석단계(S11)에서 얻어진 자철석을 질소 가스(N₂) 하에 수산화암모늄을 반응시켜 그래핀 옥사이드(PGO)를 얻는다.

[0035] 세정단계(S15)는 그래핀 옥사이드단계(S13)에서 얻어진 그래핀 옥사이드(PGO)를 증류수로 세정한다.

[0036] 환원단계(S17)는 세정단계(S15)에서 세정된 그래핀 옥사이드를 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate)로 환원시켜 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe₃O₄)을 포함하는 금속산화물로 기능화된 환원 그래핀 옥사이드(PrGO)를 얻는다.

[0037] 혼합단계(S19)는 에스테르계로 된 기유 60~85% 중량%와, 우레아계 증주제 10~25 중량%와, 첨가제 3~15 중량%와, 상기 환원단계에서 얻어진 환원 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; PrGO)] 0.05~0.1 중량%를 혼합한다.

[0039] 본 발명에 따른 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe₃O₄)을 포함하는 금속산화물로 기능화된 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드에 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe₃O₄) 25~35 중량%를 포함하는 금속화합물을 제공한다. 이때 자철석은 FeCl₂4H₂O와 FeCl₂6H₂O를 활용하며, 그래핀 옥사이드에 N₂하에 NH₄OH를 이용하여 반응시킨 후 증류수로 세정하면 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석이 포함된 그래핀 옥사이드가 제조된다.

[0040] 또한, 상기 폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe₃O₄)을 포함하는 금속산화물로 기능화된 환원 그래핀 옥사이드(PGO)는 환원제로 hydrazine monohydrate로 환원시킨 후 건조하여, 최종 변형된 환원 그래핀 옥사이드(PrGO)가 제공되며, 본 발명에 따라 제조된 PrGO는 전도성 기능을 발현하기 위하여 그리스 내 균일한 분산을 유도하기 위한 통상적인 후처리 공정이 필요하지 않게 된다.

[0041] 본 발명에 따른 와류방지 및 방전 기능 보유용 전도성 그리스 조성물은 자동차, 항공 우주 산업 부품, IT 관련 제품, 가전제품, 사무자동화기기, 음향기기, 모바일 기기, 디스플레이 기기 등에 활용되는 모터의 전기 전자제품에 적용할 수 있다. 이 경우 전기 전자제품들은 전식방지가 가능하다.

[0042] 이후에는 본 발명에 따른 실시예 등을 설명한다.

[0044] 실시예 1~5 및 비교예 1~5

[0045] 기유, 우레아계 증주제, 그리고 [폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe₃O₄)을 포함하는 금속산화물로 기능화된 환원 그래핀 옥사이드(PrGO)] 및 첨가제를 다음 표 1의 조성으로 배합하여 와류억제 및 방전기능을 보유한 [폴리이오닉액체와 반응되어 있는 자철석(Fe₃O₄)을 포함하는 금속산화물로 기능화된 환원 그래핀 옥사이드(PrGO)]를 구비한 그리스 조성물을 제조하였다.

[0046] 이때 첨가제의 경우 산화방지제, 부식방지제, 극압제, 내마모제, 및 점착성향상제가 포함되어 있다. 우레아계 증주제의 경우 메칠렌디페닐디이소시아네이트(MDI) 또는 톨루엔디이소시아네이트(TDI)와 아민계 화합물을 반응시켜서 얻을 수 있다. 상기 아민계 화합물의 경우, 사이클로헥실아민, 아닐린, 헥사메틸렌디아민, 도데실아민, 디알킬아민, 여기서 알킬(R)은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸 등이 있다.

표 1

[0047]

구분 (중량%)	실시예					비교예					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6. 수입 전도성 그리스
기유	81.95	76.95	81.94	76.94	81.90	82.00	77.00	81.95	76.94	81.9	-
우레아 증주제	13.5	18.5	13.5	18.5	13.5	13.5	18.5	13.5	18.5	13.5	-
첨가제	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.55	4.56	4.6	-
PrGO	0.05	0.05	0.06	0.06	0.1	0	0	0	0	0	0

- [0049] 시험예
- [0050] 전식방지를 위한 와류억제 및 방전기능용 변형된 그래핀옥사이드(PrGO) 복합 그리스의 전기전도도의 측정은 DIN IEC 93에 의거해 다음과 같이 측정하였다. 먼저 플라스틱 통 1cm³에 그리스를 가득 채운뒤, 60초간 10V의 전류를 인가한 후, 3회 평균 저항값을 측정하여 그리스의 전기전도도를 평가한다.
- [0051] 베어링의 전식 측정은 특별히 측정방법이 알려진 바 없어서, 베어링에 그리스를 채운뒤 전압(5V, 50Ω)을 인가한 후, 회전속도 6000 rpm 까지 회전하면서 전류를 측정하여 와류억제 효과를 확인하고, 또한 베어링의 파손유무를 분석하여 전식방지 기능을 확인하였다. 이와 동시에 베어링의 내구성을 측정하여 방전기능 및 와류억제를 동시에 확인하고, 이는 이중으로 전식의 기능을 확인하는 시험이다. 베어링의 내구성 측정은 DIN 51821에 의거하여 측정하거나, 이에 상응한 방법으로 실시하였다. 내구성 측정을 위한 가속조건은 하중 135kgf, 회전속도 10,000rpm, 온도 135℃에서 실시하였으며, 베어링 그리스 사양별 각 2개씩 제작하여 내구성 실험을 실시하였다. 내구성 실험은 다음과 같다. 베어링을 매 100시간 마다 소음 검사를 측정하였으며, 소음 측정값이 100VG 이상 넘어갈 경우 과도한 손상으로 판단하고 시험을 종료하였다.
- [0052] 표2는 다양한 그리스(실시예와 비교예)의 전기전도도(통전시험)이다. 표2에서 보면 PrGO가 함유된 샘플은 고전압이 요구되는 고속의 모터에 요구되는 통전성능을 보여준다. 특히 PrGO의 함유량이 높아질수록 통전의 기능이 향상되는 것을 알 수 있다. 그러나 이러한 현상이 베어링의 전식이나, 방전기능을 특별히 향상시켜서 베어링의 내구성이 증가된다고 할 수 없다, 최적의 PrGO 함유량만이 통전기능과 내구성 향상 기능을 동시에 발휘할 것으로 사료된다. 전도도의 기능효과만 비교할 경우에는 PrGO의 효과를 정확히 보여주고 있으며, 이는 PrGO에 있는 폴리이오닉액체의 전도성과 그리스 내의 일정한 분산효과, 그리고 자철석과 PrGO의 우수한 도전성에 의한 결과라고 할 수 있다. 비교예에서 보듯이 PrGO가 함유되지 않을 경우 비전도성 그리스가 되어서 통전의 기능이 전혀 없었고, 수입전도성 그리스의 경우에만 통전의 기능이 있음을 알 수 있다. 그러나 수입전도성 그리스의 전도도는 고전압용 베어링에 활용하기에는 무리가 있을 것으로 예상된다.
- [0053] 표3은 다양한 그리스의 RPM별 전류 측정값이다. 표3은 전도성그리스를 베어링에 활용할 경우 와류억제 기능의 효과를 확인하기 위하여 회전속도를 점차 증가시켜서 전도성이 유지 되는지를 보여주는 결과이다. 결과에 의하면 최고 속도(6,000 rpm)에서 전도성이 유지되는 실시예는 PrGO가 첨부된 그리스이며, 비교예에서 보듯이 PrGO가 함유되지 않은 보통의 그리스는 전혀 전도성을 보여주지 못하고 있다. 그러나 수입 전도성 그리스의 경우 전도성을 보여주고 있으나, 베어링의 회전속도가 증가할수록 전도성이 감소되는 것을 볼 수 있다. 이것은 회전속도가 증가할 경우 그리스의 피막이 형성되게 되고, 이때 고전압이 인가될 경우 그리스 피막이 부서지면서 베어링의 손상이 유발된다. 이것은 심각한 모터의 또 다른 전식에 해당하며, 자동차용 모터에 치명적인 결함을 유발하게 된다. 실시예1의 경우 전도성에서 실시예2와 비교하여 서로 비슷한 경우이나, 고속의 회전 베어링내에서는 증점제의 역할, 즉 점도가 높은 실시예2의 경우에 PrGO의 분산이 유지되기 때문이라고 판단된다. 이에 반하여 실시예3의 경우 비록 점도가 실시예2 보다 낮지만, 높은 PrGO의 함량에 의하여 분산도가 일정할 뿐 아니라, 전도도도 높아서 고속 베어링에서도 와류억제 기능을 효과적으로 발휘할 수 있다고 생각한다. 그러나 PrGO의 함량이 과다할 경우 고속 회전의 베어링 내에서 PrGO의 응집이 발생되어 도리어 분산도를 저해하여 전도성이 감소된것이라고 판단된다.
- [0054] PrGO의 최적화된 함유량은 표2와 표3에서 확인할 수 있다. 실시예의 3과 4의 경우 PrGO가 최적화되었음을 알 수 있으며, PrGO의 함유량이 많을 경우 전도성의 증가는 확실하나, 회전하는 베어링내에서는 과량의 PrGO의 경우 PrGO의 분산도가 감소할 수 있다, 이것으로 인하여 회전하는 베어링 내에서 전도성의 감소가 유발할 수 있게 된다. 이것은 전식의 또다른 확인방법인 내구성 시험결과와 정확하게 일치하고 있음을 볼 수 있다. 표4는 다양한 그리스의 내구성이다. 표4의 경우 베어링의 내구성 시험결과이며, 베어링의 손상은 음검사를 통하여 확인할 수 있다. 베어링의 손상을 파악하는 음검사의 경우, 고전압이 걸리는 고속의 베어링이 와류에 의한 전식이나, 정전기발생에 의한 그리스의 피막손상이 발생되어 생성하는 소음을 측정함으로써 와류억제로 인한 전식에 방이나, 방전기능으로 인한 그리스 피막 보존기능을 재확인하는 방법중 하나이다. 표4에서 보면 PrGO의 기능을 확실하게 알 수 있다. 특히 모든 결과가 전도성의 결과와 정확하게 일치하고 있다. 즉 PrGO함유량이 최적화된 3과 4의 실시예는 가장 우수한 내구성을 보여준다. 즉 고전압에 의한 고속 베어링의 경우 실시예 3과 4가 함유될 때 가장 우수한 내구성을 보여주고 있다. 즉 고전압에 의한 와류를 억제하고, 방전기능을 발휘하여, 전식과 그리스 피막보호 효과가 발생되고, 이는 베어링의 내구성을 최대한 올리는 효과를 유발한것이라고 판단된다. 이에 반하여 비교예의 경우 기존 그리스의 기능조차도 부족해 보인다. 이것은 고전압으로 인하여 와류가 발생하고, 또 정전기도 함께 생성되어, 전식과 아울러 그리스의 피막이 손상되는 결과를 초래하여, 와류억제와 방전

기능이 전무한 비교예의 경우 전식과 피막손상을 방지할 수 없게 되어, 결과적으로 내구성의 심각한 감소결과를 가져왔다고 판단된다. 고전압의 고속 베어링에서 전도성 그리스의 역할이 베어링의 내구성에 중요한 영향을 줄 수 있다는 결과는 수입전도성 그리스의 내구성 조사에서 잘 보여준다, 비교예에서 수입전도성 그리스는 비교예의 다른 그리스와 비교하여 내구성이 탁월함을 보여주고 있다. 이것은 그리스의 전도성이 비록 실시예보다는 부족하지만, 그럼에도 불구하고, 어느정도 와류를 억제하고, 방전기능도 발현하여 내구성의 증가에 많은 효과가 있다는 것을 입증하고 있다.

표 2

구분	실시예					비교예					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
저항값 (Ω cm)	0.88	0.89	0.85	0.85	0.81	측정불가					0.99

표 3

No.	비교	RPM별 전류 측정값[A](5V/50Ω)			
		0 RPM	2000 RPM	4000 RPM	6000 RPM
실시예	1	0.096	0.071	0.036	0.000
	2	0.096	0.093	0.089	0.073
	3	0.098	0.098	0.098	0.096
	4	0.099	0.098	0.090	0.075
	5	0.098	0.075	0.051	0.005
비교예	1	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가
	2	측정불가	측정불가	측정불가	측정불가
	3	0.001	측정불가	측정불가	측정불가
	4	0.001	측정불가	측정불가	측정불가
	5	0.001	측정불가	측정불가	측정불가
	6	0.096	0.092	0.082	0.071

표 4

	NO	특재	음검사							
			0hr	100hr	200hr	300hr	400hr	500hr	600hr	700hr
실시예	1	10-11	10-11	15-16	27-33	19-20	38-43	125-150		
	2	10-11	3.0-4.5	3.8-4.4	43-54	46-51	53	58	55-63	
	3	10-11	2.3-2.5	26-31	39-44	48-52	37-46	52	27-24	42-48
	4	8-10	2.5-3.0	43-55	42-52	28-34	38-45	41-48	48-55	
	5	10-11	9-10	13-15	36-42	26-29	180-220			
비교예	1	12-13	9-10	230-270						
	2	19-11	2.0-2.5	230-280						
	3	14-15	2.5-3.0	30-35	210					
	4	12-13	8-9	18-20	190-250					
	5	15-17	3.0-3.5	42-51	320					
	6	10-11	10-11	13-15	25-31	28-35				

도면

도면1

