

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0105398
(43) 공개일자 2024년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 141/10 (2006.01) **C10N 30/04** (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01) **C10N 40/14** (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10M 141/10 (2013.01)
C10M 2215/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7016919
(22) 출원일자(국제) 2022년10월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월21일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2022/060449
(87) 국제공개번호 WO 2023/089427
국제공개일자 2023년05월25일
(30) 우선권주장
63/280,007 2021년11월16일 미국(US)

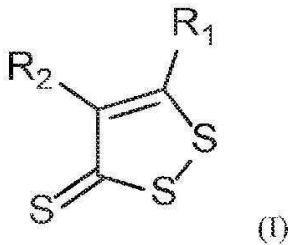
(71) 출원인
세브란 재팬 리미티드
일본, 도쿄 105-6218, 앳어고 미나토-쿠, 앳어고
그린힐즈 모리타워 18층 2-5-1
(72) 발명자
사와이리, 료타
일본 도쿄 105-6218 미나토구 아타고 2-5-1 아타
고 그린 힐스 모리 타워 18층
시미즈, 세이야
일본 도쿄 105-6218 미나토구 아타고 2-5-1 아타
고 그린 힐스 모리 타워 18층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 전기 차량용 윤활유 조성물

(57) 요약

전기 모터 및/또는 발전기를 구비한 자동차용 윤활유 조성물이 제공된다. 상기 윤활유 조성물은 a. 100℃에서 약 1.5mm²/s 내지 약 20mm²/s 범위의 동점도를 갖는 다량의 윤활 점도 오일; b. 티아다이하졸 및 화학식 (I): SSR₁R₂S의 황화 폴리올레핀을 포함하는 황계 첨가제로서, (식 중, R₁은 수소 또는 메틸이고, R₂는 C8-C40 하이드로카빌기임), 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 황을 윤활유 조성물에 0.01wt% 내지 0.2wt%의 양으로 제공하는, 상기 황계 첨가제; c. 인 화합물; 및 d. 붕소를 함유하는 무회 폴리이소뷰텐일 석신이미드계 분산제를 포함한다. 윤활유 조성물은 고온에서 예외적인 체적 저항률, 세정력, 열 및 산화 안정성, 내마모성 및 내식성을 제공한다.



(52) CPC특허분류

C10M 2219/022 (2018.01)

C10M 2219/106 (2013.01)

C10N 2030/04 (2020.05)

C10N 2030/06 (2013.01)

C10N 2040/14 (2013.01)

(72) 발명자

후치, 마사미

일본 도쿄 105-6218 미나토구 아타고 2-5-1 아타고
그린 힐스 모리 타워 18층

나카가와, 타카히로

일본 도쿄 105-6218 미나토구 아타고 2-5-1 아타고
그린 힐스 모리 타워 18층

오타, 사토시

일본 도쿄 105-6218 미나토구 아타고 2-5-1 아타고
그린 힐스 모리 타워 18층

쿠보, 코이치

일본 도쿄 105-6218 미나토구 아타고 2-5-1 아타고
그린 힐스 모리 타워 18층

미나미, 아타루

일본 도쿄 105-6218 미나토구 아타고 2-5-1 아타고
그린 힐스 모리 타워 18층

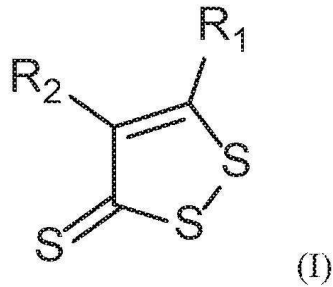
명세서

청구범위

청구항 1

전기 모터 및/또는 발전기를 구비한 자동차용 윤활유 조성물로서,

- a. 100℃에서 약 1.5mm²/s 내지 약 20mm²/s 범위의 동점도(kinematic viscosity)를 갖는 다량의 윤활 점도 오일;
- b. 티아다이하졸 및 하기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀을 포함하는 황계 첨가제로서,



(식 중, R₁은 수소 또는 메틸이고, R₂는 C8-C40 하이드로카빌기임), 상기 윤활유 조성물에 황을 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 양으로 제공하는, 상기 황계 첨가제;

- c. 인 화합물; 및
- d. 붕소를 함유하는 무회(ashless) 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀은 상기 윤활유 조성물에 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 황 함량을 제공하는, 윤활유 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 티아다이하졸은 상기 윤활유 조성물에 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt% 내지 0.2wt%의 황 함량을 제공하는, 윤활유 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 총량으로 황을 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 50ppm 미만의 금속을 함유하고, 80℃에서 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 초과와 체적 저항률을 갖는, 윤활유 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 인 화합물은 포스페이트, 포스페이트 에스터, 포스페이트 에스터의 아민염, 포스포네이트, 포스포네이트 에스터, 포스파이트 및 포스파이트 에스터 중 적어도 하나를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt% 내지 0.2wt%의 총량으로 인을 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 무회 폴리이소부텐일 석신이미드계 분산제는 상기 무회 폴리이소부텐일 석신이미드계 분산제의 총 중량을 기준으로, 0.003wt% 내지 0.02wt% 양의 붕소 및 0.005wt% 내지 0.10wt% 양의 질소를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 9

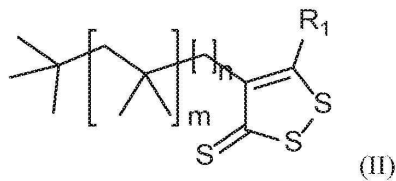
제1항에 있어서, 트리아아졸-함유 부식 방지제를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 윤활 점도 오일은 그룹 II 베이스 저장액 및 그룹 III 베이스 저장액을 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 황화 폴리올레핀은 하기 화학식 II의 황화된 폴리이소부틸렌 올리고머인, 윤활유 조성물:

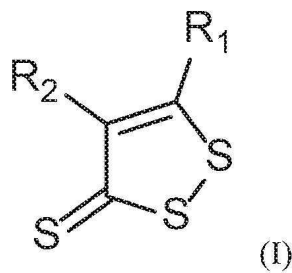


식 중, R1은 수소 또는 메틸이고, m은 1 내지 9의 정수이고, n은 0 또는 1이다.

청구항 12

윤활유 조성물로 변속기 시스템을 윤활시킴으로써 전기 모터 및/또는 발전기를 구비한 자동차의 변속기 시스템에서 부식을 감소시키고 마모 방지를 개선시키는 방법으로서, 상기 윤활유 조성물은

- 100°C에서 약 1.5mm²/s 내지 약 20mm²/s 범위의 동점도를 갖는 다량의 윤활 점도 오일;
- 티아다리아졸 및 하기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀을 포함하는 황계 첨가제로서,



(식 중, R1은 수소 또는 메틸이고, R2는 C8-C40 하이드로카빌기임), 상기 윤활유 조성물에 황을 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 양으로 제공하는, 상기 황계 첨가제;

- 인 화합물; 및
- 붕소를 함유하는 무회 폴리이소부텐일 석신이미드계 분산제를 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 황계 첨가제는 상기 티아다리아졸 및 상기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀으로 이루어진, 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀은 상기 윤활유 조성물에 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 황 함량을 제공하는, 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 티아다이하졸은 상기 윤활유 조성물에 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt% 내지 0.2wt%의 황 함량을 제공하는, 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 총량으로 황을 포함하는, 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 50ppm 미만의 금속을 함유하고, 80℃에서 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 초과와 체적 저항률을 갖는, 방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 인 화합물은 포스페이트, 포스페이트 에스터, 포스페이트 에스터의 아민염, 포스포네이트, 포스포네이트 에스터, 포스파이트 및 포스파이트 에스터 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 19

제12항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt% 내지 0.2wt%의 총량으로 인을 포함하는, 방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 상기 무회 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제는 상기 무회 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제의 총 중량을 기준으로 0.003wt% 내지 0.02wt% 양의 붕소 및 0.005wt% 내지 0.10wt% 양의 질소를 포함하는, 방법.

청구항 21

제12항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 질소를 함유하는 부식 방지제를 포함하고; 상기 윤활 점도 오일은 그룹 II 베이스 저장액 및 그룹 III 베이스 저장액을 포함하는, 방법.

청구항 22

제12항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 톨릴트라이아졸 유도체를 포함하는 부식 방지제를 포함하되, 상기 윤활 점도 오일은 그룹 II 베이스 저장액 및 그룹 III 베이스 저장액을 포함하는, 방법.

청구항 23

제12항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 알킬 아민 모이어티를 갖는 톨릴트라이아졸 유도체를 포함하는 부식 방지제를 포함하되, 상기 윤활 점도 오일은 그룹 II 베이스 저장액 및 그룹 III 베이스 저장액을 포함하는, 방법.

발명의 설명**기술 분야****관련 출원에 대한 상호참조**

본 출원은 2021년 11월 16일자로 출원된 미국 특허 가출원 제63/280,007호의 유익을 주장하며, 이는 본 명세서에 이의 전문이 참조에 의해 인용된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 개시내용은 일반적으로 자동차 변속기, 특히 전기 차량(electric vehicle: EV)의 변속기, 예컨대, e-엑슬 및 하이브리드 차량(hybrid vehicle: HV)용 윤활유 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 본 부문은 아래에 설명 및/또는 특허청구된 본 개시내용의 다양한 양상에 관련될 수 있는 다양한 양상을 독자에게 소개하기 위한 것이다. 이러한 논의는 독자에게 본 개시내용의 다양한 양상의 더 나은 이해를 촉진하기 위한 배경 정보를 제공하는 데 도움이 되는 것으로 여겨진다. 따라서, 이러한 진술은 선행기술을 인정하는 것이 아니라 이러한 관점에서 읽어야 한다는 것으로 이해해야 한다.

[0006] 전기 모터 및 발전기가 구동열(drivetrain)에 내장된 배터리 전기 차량(battery electric vehicle: BEV), 하이브리드 차량(HV) 및 플러그인 하이브리드 차량(plug-in hybrid vehicle: PHV)을 포함하는 전기차량(EV)에는 윤활 산업에 독특한 문제를 제시한다.

[0007] 전기 차량 및 하이브리드 차량에서의 한 가지 문제는 마모 방지이다. 내연 기관에 의해 구동되는 전통적 차량과 달리, 전기 차량에서는, 동일한 윤활유가 전기 모터 및 변속기에 의해 공유된다. 전기 차량 및 하이브리드 차량의 변속기 시스템에서 사용되는 유성기어는 마모 방지와 관련하여 문제가 있을 수 있다. 인- 및 황-기반 첨가제는 마모 방지를 제공할 수 있지만, 황 화합물은 고온에서 산성종으로 산화되어 부식 증가에 기여할 수 있다. 이는 특히 전기 차량 또는 하이브리드 차량에 해로우며, 구리는 파워트레인의 전기 시스템 중 다수에 존재하며, 고온에서 부식될 수 있다. 따라서, 이러한 차량의 윤활에 사용되는 윤활제는 부식을 최소화하기 위해 충분한 구리 부식 방지를 제공할 수 있다.

[0008] 더 나아가, 모터를 작동시키기 위해 사용되는 전자석은 구리손실(모터 내 구리선의 전기 저항으로 인한 손실)을 유발하고, 이로 인해 모터 내부의 에나멜선(자석선)에 열이 발생하게 된다. 전기 차량의 경우에, 변속기에 사용되는 윤활유는 에나멜선에 직접 분사되어 이를 냉각시킨다(오일 냉각). 이러한 오일 냉각은 냉각 효율이 매우 양호하지만, 오일은 고온 에나멜선의 표면과 직접 접촉하게 되므로, 상당히 반응성이 높은 극압제가 윤활유에 사용되는 경우, 고온 침착물이 형성될 수 있다. 에나멜선 주위에 침착물이 쌓이면, 냉각 효율이 떨어지고 손상이 발생할 수 있다.

[0009] 체적 저항률(전류에 대한 유체의 저항)도 문제가 될 수 있다. 저항률이 너무 낮으면, 파워트레인은 전하가 누출되어 효율성이 떨어질 수 있다. 이것이 너무 높으면, 정전기가 축적되어 차량의 전기 부품에 아크가 발생할 수 있다. 금속 이온의 존재는 유체의 체적 저항률을 감소시킨다. 따라서, 전통적 내연 기관용 윤활유에서 통상적으로 사용되는 금속, 예컨대, Ca, Mo 및 Zn은 전기 차량에서 최소화되어 체적 저항률 요구를 충족시킬 수 있다.

[0010] 전기 차량 및 하이브리드 차량의 윤활과 관련된 복잡성을 고려하면, 마모 방지와 양호한 구리 내식성(corrosion resistance), 충분한 체적 저항률 및 양호한 고온 표면 침착물 제어의 균형을 이루는 윤활제에 대한 필요가 있다.

발명의 내용

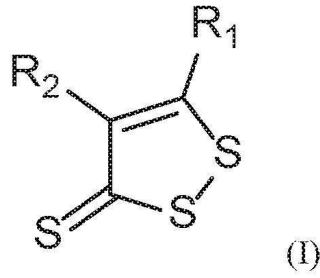
[0011] 본 명세서에 개시된 특정 실시형태의 요약은 아래에 제시한다. 이러한 양상은 단지 독자에게 이러한 특정 실시형태의 간략한 요약을 제공하기 위해 제시된 것이며, 이러한 양상은 본 개시내용의 범주를 제한하려는 의도가 아니라는 것이 이해되어야 한다. 실제로, 본 개시내용은 아래에 제시되지 않을 수 있는 다양한 양상을 포괄할 수 있다.

[0012] 개시된 실시형태는 자동차 변속기, 특히 전기 차량 및 하이브리드 차량의 변속기에서 사용하기에 적합한 윤활유 조성물에 관한 것이다. 윤활유 조성물은 높은 마모 방지, 양호한 구리 내식성, 충분한 체적 저항률, 및 양호한 뜨거운 표면 침착물 제어를 입증한다.

[0013] 본 개시내용의 일 실시형태에 따르면, 전기 모터 및/또는 발전기를 구비한 자동차용 윤활유 조성물이 제공된다. 윤활유 조성물은 하기를 포함한다:

[0014] a. 100℃에서 약 1.5mm²/s 내지 약 20mm²/s 범위의 동점도(kinematic viscosity)를 갖는 다량의 윤활 점도 오일(oil of lubricating viscosity);

[0015] b. 티아다디아졸 및 하기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀을 포함하는 황계 첨가제로서,



[0016]

[0017] (식 중, R₁은 수소 또는 메틸이고, R₂는 C8-C40 하이드로카빌기임), 윤활유 조성물에 황을 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 양으로 제공하는, 상기 황계 첨가제;

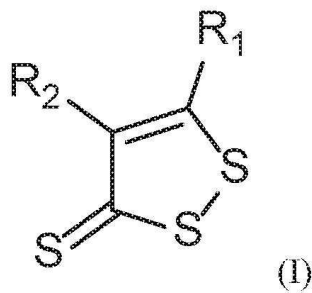
[0018] c. 인 화합물; 및

[0019] d. 붕소를 함유하는 무회(ashless) 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제.

[0020] 본 개시내용의 다른 실시형태에 따르면, 윤활유 조성물로 변속기 시스템을 윤활시킴으로써 전기 모터 및/또는 발전기를 구비한 자동차의 변속기 시스템에서 부식을 감소시키고 마모 방지를 개선시키는 방법이 제공된다. 윤활유 조성물은 하기를 포함한다:

[0021] a. 100℃에서 약 1.5mm²/s 내지 약 20mm²/s 범위의 동점도를 갖는 다량의 윤활 점도 오일;

[0022] b. 티아다디아졸 및 하기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀을 포함하는 황계 첨가제로서,



[0023]

[0024] (식 중, R₁은 수소 또는 메틸이고, R₂는 C8-C40 하이드로카빌기임), 윤활유 조성물에 황을 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 양으로 제공하는, 상기 황계 첨가제;

[0025] c. 인 화합물; 및

[0026] d. 붕소를 함유하는 무회 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 위에 제시된 바와 같이, 내연 기관에 의해 구동되는 전통적 차량과 달리, 전기 차량에서는, 동일한 윤활유가 전기 모터 및 변속기에 의해 공유된다. 이는 이러한 유형의 차량의 변속기를 윤활하는 데 독특한 문제를 제시한다. 윤활 산업이 직면한 한 가지 특별한 문제는 특정 윤활 첨가제가 마모 및 고착 방지에 유용할 수 있지만, 시간이 지남에 따라 부식 증가에 기여할 수 있다는 것이다.

[0028] 예로서, 윤활유가 새 것인 경우에, 극압(EP) 및 내마모제(산성 분해 생성물을 생성함)에 의한 비철 금속, 특히 구리의 부식은 부식 방지제(corrosion inhibitor)의 효과에 의해 방지된다. 그러나, 윤활유가 시간에 따라 사용됨에 따라, 오일 품질이 저하되고, 부식 방지제가 소모된다. 이는 EP 및 내마모 첨가제의 산화 분해 생성물로 인해 비철 금속의 부식 속도를 증가시킨다.

[0029] 본 명세서에서 상세하게 기재된 바와 같이, 본 발명자들은 장기간의 시간에 따른 윤활유의 사용을 가능하게 하는 EV 및 하이브리드 차량 변속기의 윤활에서 유용한 윤활유 성분의 특정 조합을 발견하였다. 윤활유는 양호한 열 및 산화 안정성을 나타내고, 또한 오일이 변질되어 부식 방지제가 소모될 때도 비철금속의 부식 속도가 감소된다.

- [0030] **정의:**
- [0031] 다음의 용어는 본 명세서 전체적으로 사용될 것이며, 달리 명시되지 않는 한 다음의 의미를 가질 것이다.
- [0032] "다량"의 기유 또는 베이스 오일(base oil)이라는 용어는 적어도 40wt%의 윤활유 조성물인 양의 베이스 오일을 지칭한다. 일부 실시형태에서, "다량"의 베이스 오일은 윤활유 조성물의 50wt% 초과, 60wt% 초과, 70wt% 초과, 80wt% 초과 또는 90wt% 초과인 양의 베이스 오일을 지칭한다.
- [0033] "소량"의 첨가제라는 용어는 윤활유 조성물의 40wt% 이하인 양의 첨가제를 지칭한다. 일부 실시형태에서, "소량"의 첨가제는 윤활유 조성물의 40wt% 이하, 30wt% 이하, 또는 20wt% 이하인 양의 첨가제를 지칭한다.
- [0034] 금속이 "실질적으로 없는"이라는 용어는 윤활유 조성물에 50ppm 또는 50ppm 미만으로 존재하는 금속 수준을 지칭한다.
- [0035] 윤활유 조성물의 첨가제에 관해 용어 "무회"는 첨가제가 금속을 함유하지 않는다는 것을 의미한다.
- [0036] "전 알칼리가(Total Base Number)" 또는 "TBN"이라는 용어는 윤활유 샘플 중의 알칼리도 수준을 지칭하며, 이는 ASTM 표준 번호 D2896 또는 동등한 절차에 따라, 부식성 산을 계속해서 중화시키는 윤활유 조성물의 능력을 나타낸다. 이 검사는 전기 전도도의 변화를 측정하고, 결과는 mgKOH/g(제품 1 그램을 중화하는 데 필요한 KOH의 밀리그램 당량수)으로 표현한다. 따라서, 높은 TBN은 강하게 과염기화된 제품을 반영하며, 결과적으로 산을 중화하기 위해 더 높은 염기가 보유된다.
- [0037] 용어 "PIB"는 폴리아이소뷰틸렌을 지칭한다.
- [0038] **윤활 점도 오일**
- [0039] 본 명세서에 개시된 윤활유 조성물은 일반적으로 윤활 점도의 적어도 하나의 오일을 포함한다. 당업자에게 알려진 임의의 베이스 오일은 본 명세서에 개시된 윤활 점도 오일로서 사용될 수 있다. 윤활유 조성물을 제조하는 데 적합한 일부 베이스 오일은 문헌[Mortier et al., "Chemistry and Technology of Lubricants," 2nd Edition, London, Springer, Chapters 1 and 2 (1996); A. Sequeria, Jr., "Lubricant Base Oil and Wax Processing," New York, Marcel Decker, Chapter 6, (1994); 및 D. V. Brock, *Lubrication Engineering*, Vol. 43, 페이지 184-5, (1987)]에 기재되어 있고, 이들 모두는 본 명세서에 참조에 의해 인용된다. 일반적으로, 윤활유 조성물은 윤활유 조성물 중에 다량의 베이스 오일을 가질 것이고, 일부 실시형태에서 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 70wt% 내지 약 99.5wt%의 베이스 오일을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 윤활유 조성물 중 베이스 오일의 양은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 40wt%, 50wt%, 60wt%, 70wt%, 75wt%, 80wt%, 또는 85wt% 내지 약 90wt%, 98wt%, 98.5wt% 또는 99wt%이다.
- [0040] 특정 실시형태에서, 베이스 오일 또는 베이스 저장액(base stock)으로도 지칭되는 윤활 점도 오일은 임의의 천연 또는 합성 윤활 베이스 오일 분획이거나, 이를 포함한다. 합성 오일의 일부 비제한적 예는 적어도 하나의 알파-올레핀, 예컨대, 에틸렌의 중합으로부터, 또는 일산화탄소 및 수소 기체를 사용하는 탄화수소 합성 절차, 예컨대, 피셔-트로프쉬 공정(Fisher-Tropsch process)으로부터 제조된 오일, 예컨대, 폴리알파올레핀 또는 PAO를 포함한다. 특정 실시형태에서, 베이스 오일은 베이스 오일의 총 중량을 기준으로 약 10wt% 미만의 하나 이상의 중질 분획을 포함한다. 중질 분획은 100℃에서 적어도 약 20cSt의 점도를 갖는 오일 분획을 지칭한다. 특정 실시형태에서, 중질 분획은 100℃에서 적어도 약 25cSt 또는 적어도 약 30cSt의 점도를 갖는다. 추가 실시형태에서, 베이스 오일 중의 하나 이상의 중질 분획의 양은 베이스 오일의 총 중량을 기준으로 약 10wt% 미만, 약 5wt% 미만, 약 2.5wt% 미만, 약 1wt% 미만 또는 약 0.1wt% 미만이다. 또한 추가 실시형태에서, 베이스 오일은 중질 분획을 포함하지 않는다.
- [0041] 윤활유 조성물은 전형적으로 다량의 윤활 점도 오일을 포함한다. 일부 실시형태에서, 윤활 점도 오일은 100℃에서 약 1.5센티스토크스(cSt) 내지 약 20cSt, 약 2cSt 내지 약 20cSt, 또는 약 2cSt 내지 약 16cSt의 동점도를 갖는다. 본 명세서에 개시된 윤활 점도 오일의 동점도는 본 명세서에 참조로 인용되는 ASTM D 445에 따라 측정될 수 있다.
- [0042] 다른 실시형태에서, 윤활 점도 오일은 베이스 저장액 또는 베이스 저장액의 배합물이거나, 이를 포함한다. 추가 실시형태에서, 베이스 저장액은 증류, 용매 정제, 수소 가공, 올리고머화, 에스터화 및 정제를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는 다양한 상이한 공정을 사용하여 제조된다. 일부 실시형태에서, 베이스 저장액은 재정제된 저장액을 포함한다. 추가 실시형태에서, 재정제된 저장액은 제조, 오염 또는 이전의 사용을 통해 도입된 물질이

실질적으로 없을 수 있다.

- [0043] 일부 실시형태에서, 윤활 점도 오일은 본 명세서에 참조에 의해 인용되는 문헌[American Petroleum Institute(API) Publication 1509, Fourteen Edition, December 1996 (즉, API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils)]에 명시된 바와 같은 그룹 I 내지 V 중 하나 이상에서 베이스 저장액 중 하나 이상을 포함한다. API 가이드라인은 베이스 저장액을 다양한 상이한 과정을 사용해서 제조될 수 있는 윤활제 성분으로서 정의한다. 그룹 I, II 및 III 베이스 저장액은 광유이고, 각각 특정 범위의 포화 함량, 황 함량 및 점도 지수를 갖는다. 그룹 IV 베이스 저장액은 폴리알파올레핀(PAO)이다. 그룹 V 베이스 저장액은 그룹 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않은 모든 다른 베이스 저장액을 포함한다.
- [0044] 일부 실시형태에서, 윤활 점도 오일은 그룹 I, II, III, IV, V 또는 이들의 조합물에서 베이스 저장액 중 하나 이상을 포함한다. 다른 실시형태에서, 윤활 점도 오일은 그룹 II, III, IV 또는 이들의 조합물에서 베이스 저장액 중 하나 이상을 포함한다. 특정 실시형태에서, 윤활 점도 오일은 100℃에서 약 1.5cSt 내지 약 20cSt, 약 2cSt 내지 약 20cSt, 또는 약 2cSt 내지 약 16cSt의 동점도를 갖는다. 예시적 실시형태에 따르면, 윤활 점도 오일은 그룹 II 베이스 저장액과 그룹 III 베이스 저장액의 혼합물을 포함한다.
- [0045] 윤활 점도 오일(베이스 오일)은 또한 윤활 점도의 천연 오일, 윤활 점도의 합성 오일 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시형태에서, 베이스 오일에는 합성 왁스 및 슬랙 왁스(slack wax)의 이성질체화에 의해 얻어진 베이스 저장액뿐만 아니라 방향족 및 조질의 극성 성분을 (용매 추출하기보다는) 수소화분해함으로써 생성된 수소화분해 베이스 저장액을 포함한다. 다른 실시형태에서, 윤활 점도 오일은 천연 오일, 예컨대, 동물성 오일, 식물성 오일, 광유(예를 들어, 액체 석유 및 파라핀, 나프텐 또는 혼합된 파라핀-나프텐 유형의 용매 처리 또는 산 처리 광유), 석탄 또는 셰일로부터 유래된 오일, 및 이들의 조합물을 포함한다. 동물성 오일의 일부 비제한적 예에는 꿀유, 라놀린, 어유, 라드유, 돌고래유, 해표유, 상어유, 공업용 우지 및 고래유가 포함된다. 식물성 오일의 일부 비제한적 예에는 피마자유, 올리브유, 땅콩유, 유채씨유, 옥수수유, 참깨유, 면실유, 대두유, 해바라기유, 홍화유, 대마유, 아마인유, 텅 오일, 오이티시카유, 호호바 오일 및 메도우폼유를 포함한다. 이러한 오일은 부분 또는 완전 수소화될 수 있다.
- [0046] 일부 실시형태에서, 윤활 점도의 합성 오일에는 탄화수소오일 및 할로-치환된 탄화수소 오일, 예컨대, 중합 및 상호 중합된 올레핀, 알킬벤젠, 알킬화된 나프탈렌, 폴리페닐, 알킬화된 다이페닐 에터, 알킬화된 다이페닐 설파이드뿐만 아니라 이들의 유도체, 이들의 유사체 및 상동체 등이 포함된다. 다른 실시형태에서, 합성 오일에는 알킬렌 옥사이드 중합체, 혼성중합체(interpolymer), 공중합체 및 이들의 유도체가 포함되며, 말단 하이드록실기는 에스터화, 에터화 등에 의해 변형될 수 있다. 추가 실시형태에서, 합성 오일에는 다양한 알코올과 다이카복실산의 에스터가 포함된다. 특정 실시형태에서, 합성 오일에는 C₅ 내지 C₁₂ 모노카복실산 및 폴리올 및 폴리올 에터로부터 생성된 에스터가 포함된다. 추가 실시형태에서, 합성 오일에는 트라이-알킬 포스페이트 에스터 오일, 예컨대, 트라이-n-부틸 포스페이트 및 트라이-아이소-부틸 포스페이트가 포함된다.
- [0047] 일부 실시형태에서, 윤활 점도의 합성 오일에는 규소계 오일(예컨대, 폴리알킬-, 폴리알릴-, 폴리알콕시-, 폴리알릴옥시-실록산 오일 및 실리케이트 오일)이 포함된다. 다른 실시형태에서, 합성 오일에는 인-함유 산의 액체 에스터, 중합체 테트라하이드로퓨란, 폴리알파올레핀 등이 포함된다.
- [0048] 왁스의 수소화이성질체화로부터 유래된 베이스 오일은 또한 단독으로 또는 앞서 언급한 천연 및/또는 합성 베이스 오일과 조합하여 사용될 수 있다. 이러한 왁스 이성질체 오일은 수소화이성질체화 촉매를 거쳐서 천연 또는 합성 왁스 또는 이의 혼합물의 수소화이성질체화에 의해 생성된다.
- [0049] 추가 실시형태에서, 베이스 오일은 폴리-알파-올레핀(PAO)을 포함한다. 일반적으로, 폴리-알파-올레핀은 약 2 내지 약 30, 약 2 내지 약 20, 또는 약 2 내지 약 16개의 탄소 원자를 갖는 알파-올레핀으로부터 유래될 수 있다. 적합한 폴리-알파-올레핀의 비제한적 예에는 옥텐, 데센, 이들의 혼합물 등으로부터 유래된 것이 포함된다. 이러한 폴리-알파-올레핀은 100℃에서 약 1.5cSt 내지 약 15cSt, 약 1.5cSt 내지 약 12cSt, 또는 약 1.5cSt 내지 약 8cSt의 점도를 가질 수 있다. 일부 예에서, 폴리-알파-올레핀은 광유와 같은 다른 베이스 오일과 함께 사용될 수 있다.
- [0050] 추가 실시형태에서, 베이스 오일에는 폴리알킬렌 글리콜 또는 폴리알킬렌 글리콜 유도체가 포함되며, 폴리알킬렌 글리콜의 말단 하이드록실기는 에스터화, 에터화, 아세틸화 등에 의해 변형될 수 있다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜의 비제한적 예에는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리이소프로필렌 글리콜 및 이들의 조합물이 포함된다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜 유도체의 비제한적 예에는 폴리알킬렌 글리콜의 에터(예를 들어,

폴리아이소프로필렌 글리콜의 메틸 에터, 폴리에틸렌 글리콜의 다이페닐 에터, 폴리프로필렌 글리콜의 다이에틸 에터), 폴리알킬렌 글리콜의 모노- 및 폴리카복실산 에스터, 및 이들의 조합물이 포함된다. 일부 예에서, 폴리알킬렌 글리콜 또는 폴리알킬렌 글리콜 유도체는 폴리-알파-올레핀 및 광유와 같은 다른 베이스 오일과 함께 사용될 수 있다.

[0051] 추가 실시형태에서, 베이스 오일에는 다이카복실산(예를 들어, 프탈산, 석신산, 알킬 석신산, 알켄일 석신산, 말레산, 아젤란산, 수베르산, 세바스산, 푸마르산, 아디프산, 리놀렌산 이량체, 말론산, 알킬 말론산, 알켄일 말론산 등)과 다양한 알코올(예를 들어, 부틸 알코올, 헥실 알코올, 도데실 알코올, 2-에틸헥실 알코올, 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜 모노에터, 프로필렌 글리콜 등)의 임의의 에스터가 포함될 수 있다. 이러한 에스터의 비제한적 예에는 다이부틸 아디페이트, 다이(2-에틸헥실) 세바케이트, 다이-n-헥실 푸마레이트, 다이옥틸 세바케이트, 다이아이소옥틸 아젤레이트, 다이아이소데실 아젤레이트, 다이옥틸 프탈레이트, 다이데실 프탈레이트, 다이에이코실 세바케이트, 리놀렌산 이량체의 2-에틸헥실 다이에스터 등이 포함된다.

[0052] 추가 실시형태에서, 베이스 오일은 피셔-트롭쉬 공정에 의해 제조된 탄화수소를 포함할 수 있다. 피셔-트롭쉬 공정은 수소 및 일산화탄소를 함유하는 기체로부터 피셔-트롭쉬 촉매를 사용하여 탄화수소를 제조한다. 이러한 탄화수소는 베이스 오일로서 유용한 추가 가공을 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 탄화수소는 당업자에게 알려진 공정을 사용하여 탈락싱, 수소이성질체화 및/또는 수소화분해될 수 있다.

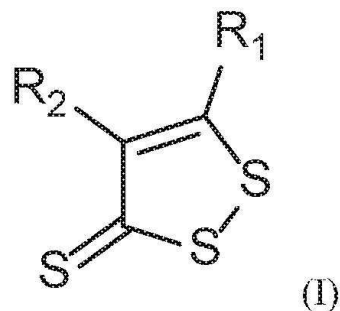
[0053] 추가 실시형태에서, 베이스 오일에는 비정제 오일, 정제 오일, 재정제 오일 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 비정제 오일은 추가 정제 처리 없이 천연 또는 합성 공급원으로부터 직접 얻어진 것이다. 비정제 오일의 비제한적 예에는 레토르팅(retorting) 작업으로부터 직접 얻어진 셰일 오일, 1차 증류로부터 직접 얻은 석유 및 에스테르화 공정으로부터 직접 얻어지고 추가 처리 없이 사용되는 에스터 오일을 포함한다. 정제된 오일은 하나 이상의 특성을 개선시키기 위해 하나 이상의 정제 공정을 통해 추가로 처리되었다는 점을 제외하면 비정제 오일과 유사하다. 다수의 이러한 정제 공정, 예컨대, 용매 추출, 2차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 퍼컬레이션(percolation) 등은 당업자에게 알려져 있다. 재정제된 오일은 정제된 오일을 얻기 위해 사용한 것과 유사한 정제된 오일 공정에 적용함으로써 얻어진다. 이러한 재정제된 오일은 또한 재생 또는 재가공 오일로도 알려져 있고, 종종 사용한 첨가제 및 오일 분해 생성물을 제거하기 위한 공정에 의해 추가로 처리된다.

[0054] 황계 첨가제

[0055] 본 개시내용의 윤활유 조성물은 적어도 1종의 황계 첨가제를 포함한다. 황계 첨가제에는 아래에 기재하는 바와 같이 티아다이하졸 및/또는 황화 폴리올레핀을 포함할 수 있다.

[0056] 본 개시내용의 특정 실시형태에 따르면, 윤활유 조성물의 1종 이상의 황계 첨가제에는 황화 폴리올레핀, 예를 들어, 황화된 폴리아이소부틸렌(PIB)이 포함될 수 있다. 일 실시형태에서, 윤활유 조성물에는 고도 반응성 폴리아이소부틸렌(HR PIB)을 황과 반응시킴으로써 제조된 황화된 폴리아이소부틸렌 올리고머가 포함된다. 이런 황화된 폴리아이소부틸렌 올리고머는 황화된 폴리아이소부틸렌 올리고머의 총 중량을 기준으로 15wt%, 16wt%, 17wt%, 18wt%, 19wt%, 또는 20wt% 내지 21wt%, 22wt%, 23wt%, 24wt% 또는 25wt% 범위, 예를 들어 20.6wt%의 황 함량을 갖는다. 황화된 PIB 올리고머의 예는 본 명세서에 전문이 참조에 의해 인용된 미국 특허 제7,414,013호에 기재되어 있다.

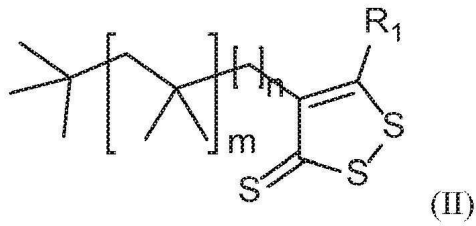
[0057] 특정 실시형태에 따르면, 황계 첨가제에는 하기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀이 포함된다:



[0058] 식 중, R1은 수소 또는 메틸이고, R2는 C8-C40 하이드로카빌기이다.

[0060] 비제한적 예로서, 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀은 하기 화학식 (II)의 황화된 폴리아이소부틸렌 올리고머일 수

있다:



[0061]

[0062]

식 중, R₁은 수소 또는 메틸이고; m은 1 내지 9의 정수이며; n은 0 또는 1이고, 단, n이 0일 때, R₁은 메틸이고, n이 1일 때 R₁은 수소이다. 일 실시형태에서, m은 1 내지 6, 예컨대, 1 내지 5의 정수이고, n은 1이다. 다른 양상에서, m은 1 초과, 예컨대, 2 내지 5의 정수이고, n은 1이다.

[0063]

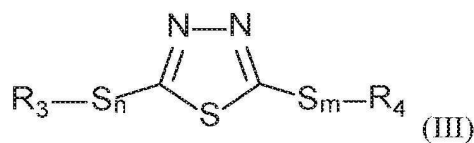
본 개시내용의 특정 실시형태에 따르면, 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05wt%, 0.1wt%, 또는 0.13wt%, 내지 0.18wt%, 0.2wt%, 0.25wt%, 0.3wt%, 0.4wt%, 0.5wt%, 0.6wt%, 0.7wt%, 또는 0.8wt%의 양으로 윤활유 조성물 중에 존재한다. 본 개시내용의 윤활유 실시형태에서, 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀에 의해 제공된 황 함량을 증가시키는 것이 고온 산화 안정성 및 방식(anti-corrosion) 검사 결과를 악화시킬 수 있다는 것이 발견되었다. 이러한 실시형태에서, 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀은 윤활유 조성물에 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt%, 0.02wt%, 0.03wt%, 0.05wt%, 0.06wt%, 최대 0.1wt%, 또는 최대 0.2wt%의 황 함량을 제공한다.

[0064]

언급한 바와 같이, 황계 첨가제는 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀에 추가로 또는 이 대신에 티아다이하졸 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 일 실시형태에서, 적어도 1종의 황계 첨가제는 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀과 티아다이하졸 화합물을 둘 다 포함한다. 티아다이하졸 화합물은 특히 금속-대-금속 표면 사이에서 양호한 내마모성을 제공한다. 티아다이하졸 화합물의 예에는 1,3,4-티아다이하졸, 1,2,4-티아다이하졸 및 1,4,5-티아다이하졸이 포함된다. 황계 첨가제에 티아다이하졸이 포함되는 실시형태에서, 티아다이하졸은 티아다이하졸의 총 중량을 기준으로 30.0wt% 내지 40.0wt%, 예를 들어, 34.0wt% 범위의 황 함량을 가질 수 있다. 티아다이하졸은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 예를 들어, 0.005wt%, 또는 0.01wt% 내지 0.03wt%, 0.05wt%, 0.1wt%, 0.2wt%, 0.3wt%, 또는 0.5wt%의 양으로 존재할 수 있다. 티아다이하졸은 0.005wt% 내지 0.05wt% 범위의 부식 방지제로서 사용될 수 있고, 내마모성 및 EP 성능을 개선시키기 위해 최대 약 0.5wt%가 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 황화물 필름은 부식을 방지하고 내마모성을 나타내기 위해 윤활면 상에 형성되지만, 너무 많이 사용되는 경우 용이하게 슬러지를 형성할 수 있다. 본 실시형태에 따르면, 티아다이하졸은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt% 내지 0.2wt%의 황 함량을 갖는 윤활유를 제공한다.

[0065]

특정 실시형태에서, 티아다이하졸 화합물은 다음의 화학식 (III)으로 표시되는 바와 같은 1,3,4-티아다이하졸, 예컨대, 2,5-비스(하이드로카빌머캅토)-1,3,4-티아다이하졸이다:



[0066]

[0067]

위의 구조에서, R₃ 및 R₄는 각각 1 내지 30개의 탄소 원자, 예컨대, 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 표시한다. 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다. R₃ 및 R₄는 상호간에 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, n 및 m은 개개로 1 또는 2이다. 위의 일반 구조에서 R₃ 및 R₄로 표시되는 알킬기의 구체적인 예에는 메틸기, 에틸기, 또는 3 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 임의의 선형(n-), 2차(sec-), 말단 분지형(아이소-), 또는 3차(tert-) 알킬기가 포함된다.

[0068]

일 실시형태에서, 황계 첨가제는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt%, 0.05wt%, 0.08wt%, 또는 0.09wt% 최대 0.8wt%, 0.75wt%, 0.7wt%, 0.6wt%, 또는 0.5wt%, 예를 들어 0.8wt%의 총량으로 존재한다. 언급한 바와 같이, 윤활유 조성물의 황 함량이 너무 높다면, 이는 고온 산화 안정성 및 방식 검사 결과의 악화를 초래할 수 있다. 또한, 다량의 황-함유 첨가제가 사용되는 경우, 열 및 산화 안정성은 감소되고, 부식은 악화될 것이다. 특히, 너무 많은 황이 조성물에 도입되는 경우 구리의 용리가 시작된다. 본 명세서에 기재된 황계 첨가제

의 유익을 실현하기 위해, 본 실시형태에 따르면, 황계 첨가제는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt%, 0.02wt%, 0.03wt%, 0.04wt%, 또는 0.05wt%, 내지 0.1wt%, 0.15wt%, 또는 0.2wt%의 총량으로 윤활유 조성물에 황을 제공한다.

[0069] 윤활유 조성물에는 극압 조건하에 슬라이딩 금속 표면이 시징(seizing)되는 것을 방지할 수 있는 1종 이상의 추가 극압(EP) 황계 첨가제가 포함될 수 있다. 일반적으로, 극압 첨가제는 금속과 화학적으로 조합되어 높은 로딩 하에 마주보는 금속 표면에서 돌기 용착을 방지하는 표면 필름을 형성할 수 있는 화합물이다. 황계 극압 첨가제의 예에는 황화된 오일 및 지방, 황화된 지방산, 황화된 에스터, 황화된 올레핀, 다이하이드로카빌 폴리황화물, 티오포스폰산 에스터(티오포스파이트 및 티오포스페이트), 알킬티오키아바모일 화합물 티오키아바메이트 화합물, 티오테렌 화합물 및 다이알킬티오다이프로피오네이트 화합물을 포함한다.

[0070] 황계 첨가제는 전형적으로 무회이고, 따라서 금속을 함유하지 않는다.

[0071] 인 첨가제

[0072] 본 개시내용의 윤활유 조성물은 또한 적어도 1종의 인-함유 첨가제, 예를 들어, 1종 이상의 인-함유 내마모성 첨가제를 포함한다.

[0073] 적어도 1종의 인 첨가제는 산성 포스페이트 에스터, 포스페이트 에스터, 포스페이트 에스터의 아민 염(아민 포스페이트), 산성 포스포네이트 에스터, 포스포네이트 에스터, 산성 포스파이트 에스터, 포스파이트 에스터 및 인산일 수 있다. 예를 들어, 인 첨가제는 산성 또는 중성 포스파이트, 산성 또는 중성 포스페이트 에스터 및 이들의 아민염, 포스포네이트 에스터, 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있었다. 특정 실시형태에 따르면, 인 첨가제는 포스포네이트, 아민 포스페이트 및/또는 포스파이트 에스터를 포함한다. 적어도 1종의 인 첨가제는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt%, 0.01wt%, 0.03wt%, 0.05wt%, 0.10wt%, 또는 0.20wt% 내지 0.7wt%, 0.6wt%, 0.5wt%, 0.40wt%, 0.35wt%, 또는 내지 0.33wt% 범위의 양으로 존재할 수 있다.

[0074] (a) 포스포네이트

[0075] 포스포네이트는 포스폰산의 염 또는 에스터이다. 이는 사면체 인 중심을 포함하고, 전형적으로 인산으로부터 제조된다.

[0076] 포스포네이트 염은 이염기산인 포스폰산의 탈양성자화의 결과이다:

[0077] $\text{RPO}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{RPO}(\text{OH})(\text{ONa})$ (모노소듐 포스포네이트)

[0078] $\text{RPO}(\text{OH})(\text{ONa}) + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{RPO}(\text{ONa})_2$ (다이소듐 포스포네이트)

[0079] 포스포네이트 에스터는 포스폰산과 알코올의 축합 결과이며, 산성 또는 중성일 수 있다. 중성 포스포네이트 에스터는 화학식 $\text{R-PO}(\text{OR})_2$ 를 갖는 한편, 산성 포스포네이트 에스터는 화학식 $\text{R-PO}(\text{OR})_x(\text{OH})_y$ 를 갖고, $x+y=2$ 이며, $x, y = 0, 1$ 또는 2이다. 포스포네이트 에스터에 대한 위의 반응식 및 화학식에서, R은 1 내지 30개의 탄소를 갖는 탄화수소기를 표시한다.

[0080] 예시적 실시형태에 따르면, 윤활유 조성물은 Solvay Chemicals로부터 Duraphos-100으로 상업적으로 입수 가능한 알킬 포스포네이트 에스터를 포함한다. 더 구체적으로는 이 알킬 포스포네이트 에스터는 다이메틸 옥타데실-포스포네이트($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-P}(\text{OCH}_3)_2$)이다. 이는 알킬 포스포네이트의 총 중량을 기준을 8.5wt% 인을 포함하는 알킬 포스포네이트 에스터이다. 특정 실시형태에서, 알킬 포스포네이트는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.20wt%, 0.25wt%, 또는 0.27wt% 내지 0.7wt%, 0.6wt%, 0.5wt%, 0.40wt%, 0.35wt%, 또는 0.33wt%의 양으로 존재한다.

[0081] (b) 포스페이트 및 포스페이트 아민

[0082] 인 첨가제는 대안적으로 또는 추가로 포스페이트, 포스페이트 에스터, 및/또는 포스페이트 에스터의 아민염을 포함할 수 있다. 포스페이트 에스터 아민염의 예에는 산성 알킬포스페이트 에스터의 아민염이 포함되며, 산성 알킬포스페이트 에스터는 다음의 화학식 IV로 표시된다:

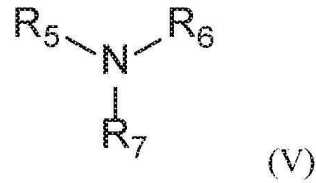


[0084] 식 중, $x + y = 3$ 이고, R은 1 내지 30개의 탄소를 갖는 알킬기를 표시한다.

[0085] R로 표시되는 알킬기의 구체적인 예에는 1 내지 18, 예컨대, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형

알킬기가 포함되며, 이의 예에는 메틸기, 에틸기, 또는 임의의 선형(n-), 2차(sec-), 말단 분지형(아이소-), 또는 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 3차(tert-) 알킬기가 포함된다.

[0086] 아민염을 생산하는 데 사용되는 아민은 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민 또는 3차-알킬 1차 아민일 수 있다. 또한, 앞서 언급한 아민의 예에는 하기 화학식 (V)로 표시되는 아민이 포함된다:



[0087]

[0088] R_5 , R_6 및 R_7 은 1 내지 20개의 탄소 원자 또는 수소 원자를 갖는 지방족 탄화수소기이고, R_5 , R_6 및 R_7 중 적어도 하나는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소기이다. 본 명세서에서, 지방족 탄화수소기는 전형적으로 알킬기 또는 1 내지 2개의 불포화 이중 결합을 갖는 불포화 탄화수소기이고, 알킬기 및 불포화 탄화수소기는 각각 임의의 직쇄, 분지형 및 환식기일 수 있다. 앞서 언급한 지방족 탄화수소기는 전형적으로 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 것, 더 전형적으로는 12 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 것이다. 특정 실시형태에서, 아민은 지방족 탄화수소기가 12 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 1차 아민, 예를 들어, 본 명세서에 전문이 참조에 의해 인용된 WO1995006094에 개시된 바와 같은 3차 알킬 1차 아민이다.

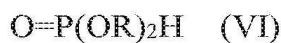
[0089] 일 실시형태에서, 포스페이트, 포스페이트 에스터 및/또는 포스페이트 에스터의 아민염은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1wt% 또는 0.2wt% 내지 0.5wt%, 0.4wt%, 또는 0.35wt%의 총량으로 존재한다.

[0090] 전형적으로, 포스페이트, 포스페이트 에스터 및/또는 포스페이트 에스터의 아민염은 함께 포스페이트, 포스페이트 에스터, 및/또는 포스페이트 에스터의 아민염의 총 중량을 기준으로 2.0wt% 또는 4.0wt% 내지 10.0wt% 또는 9.0wt%, 예를 들어, 6.9wt%의 인 함량을 갖는다.

[0091] (c) 포스파이트

[0092] 인 첨가제는 대안적으로 또는 추가로 포스파이트, 예컨대, 모노-, 다이 또는 트라이하이드로카빌 포스파이트를 포함할 수 있다. 트라이하이드로카빌 포스파이트는 포스파이트 에스터로도 지칭된다. 본 실시형태에 따라 사용되는 포스파이트의 예에는 다이하이드로카빌 하이드로젠 포스파이트 또는 포스파이트 에스터가 포함된다.

[0093] 일 실시형태에서, 인-함유 내마모성 첨가제는 다이하이드로카빌 하이드로젠 포스파이트이다. 다이하이드로카빌 하이드로젠 포스파이트는 아래의 화학식 (VI)으로 표시된다:



[0094]

[0095] 식 중, R은 1 내지 30개의 탄소를 갖는 탄화수소기를 표시한다.

[0096] 다이하이드로카빌 하이드로젠 포스파이트의 구체적인 예에는 아릴 다이하이드로카빌 하이드로젠 포스파이트, 예컨대, 다이페닐 하이드로젠 포스파이트, 다이크레실 하이드로젠 포스파이트, 페닐 크레실 하이드로젠 포스파이트, 모노페닐 2-에틸헥실 하이드로젠 포스파이트; 및 지방족 다이하이드로카빌 포스파이트, 예컨대, 다이부틸 하이드로젠 포스파이트, 다이옥틸 하이드로젠 포스파이트, 다이아이소옥틸 하이드로젠 포스파이트, 다이(2-에틸헥실) 하이드로젠 포스파이트, 다이데실 하이드로젠 포스파이트, 다이올레일 하이드로젠 포스파이트, 다이라우릴 하이드로젠 포스파이트 및 다이스테아릴 하이드로젠 포스파이트가 포함된다.

[0097] 일 실시형태에서, 인-함유 내마모성 첨가제는 포스파이트 에스터이다. 포스파이트 에스터는 아래의 화학식 (VII)로 표시된다:



[0098]

[0099] 식 중, R은 1 내지 30개의 탄소를 갖는 탄화수소기를 표시한다. 탄화수소기는 산소 또는 황과 같은 하나 이상의 헤테로원자를 가질 수 있다. 예로서, 탄화수소기는 개별적으로, 일부 실시형태에서, 에터 또는 티오에터를 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 탄화수소기는 티오에터이다.

[0100] 트라이하이드로카빌 포스파이트의 다른 구체적인 예에는 아릴 트라이하이드로카빌 포스파이트, 예컨대, 트라이

페닐 포스파이트, 트라이크레실 포스파이트, 트리스노닐 페닐 포스파이트, 다이페닐모노-2-에틸헥실 포스파이트, 및 다이페닐모노 트라이데실 포스파이트; 및 지방족 트라이하이드로카빌 포스파이트, 예컨대, 트라이뷰틸 포스파이트, 트라이옥틸 포스파이트, 트라이아이소옥틸 포스파이트, 트라이 (2-에틸헥실) 포스파이트, 트리스데실 포스파이트, 트리스트라이데실 포스파이트, 트라이올레일 포스파이트, 트라이라우라일 포스파이트 및 트리스테아릴 포스파이트가 포함된다.

[0101] 예시적 실시형태에 따르면, 포스파이트 에스터는 윤활유 조성물의 중량을 기준으로 0.05wt%, 0.10wt%, 또는 0.20wt% 내지 1.0wt%, 0.7wt%, 또는 0.50wt%로 존재한다.

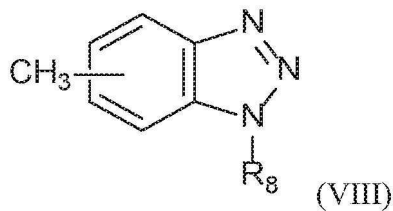
[0102] 예시적 실시형태에 따르면, 포스파이트 에스터는 포스파이트 에스터의 중량을 기준으로 5wt%, 9wt%, 또는 7wt% 내지 20wt%, 16wt%, 또는 14wt%의 인 함량을 갖는다.

[0103] 예시적 실시형태에 따르면, 7.2wt% 인을 갖는 포스파이트 에스터는 디라우릴 하이드로젠 포스파이트, 13.3wt% 인을 갖는 다이페닐 하이드로젠 포스파이트, 및 8wt% 인 및 8.4wt% 황을 갖는 티오에터 알킬기를 함유하는 포스파이트 에스터로부터 선택되되, 인 및 황 함량은 포스파이트 에스터의 중량을 기준으로 한다.

[0104] 조성물 중 인의 총량이 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt%, 0.01wt%, 0.02wt%, 0.03wt%, 또는 0.04wt% 내지 0.05wt%, 0.1wt%, 또는 0.2wt%가 되도록 인계 첨가제가 인을 제공한다.

[0105] 부식 방지제

[0106] 윤활유 조성물은 또한 부식 방지제, 예컨대, 질소-함유 부식 방지제를 포함할 수 있다. 부식 방지제는 질소-함유 복소환식 화합물 및 이의 유도체일 수 있다. 예시적 실시형태에서, 부식 방지제는 트리아아졸이고, 트리아아졸은 전형적으로 임의의 활성 황기를 포함하지 않는다. 예를 들어, 부식 방지제는 종종 트리아아졸, 예컨대, 톨릴트리아아졸의 알킬 및 아릴 유도체를 포함한다. 이들은 치환 또는 비치환될 수 있다. 예시적 톨릴트리아아졸 화합물은 다음의 화학식 VIII을 갖는다:



[0107]

[0108] 위의 식에서, R₈은 수소 또는 1 내지 30개의 탄소를 갖는 알킬기를 표시한다. R₈은 선형 또는 분지형일 수 있고, 이는 포화 또는 불포화될 수 있다. 이는 천연에서 알킬 또는 방향족인 고리 구조를 포함할 수 있다. R₈은 또한 헤테로원자, 예컨대, N, O 또는 S를 포함할 수 있다.

[0109] 치환된 트리아아졸은 산성 -NH 기를 통해 염기성 트리아아졸을 알데하이드 및 아민과 함께 축합함으로써 제조될 수 있다. 일부 실시형태에서, 치환된 트리아아졸은 트리아아졸, 알데하이드와 아민의 반응 생성물이다. 본 개시 내용의 치환된 트리아아졸을 제조하기 위해 사용될 수 있는 적합한 트리아아졸에는 트리아아졸, 알킬 치환된 트리아아졸, 벤조트리아아졸, 톨릴트리아아졸 또는 다른 아릴트리아아졸이 포함되는 한편, 적합한 알데하이드에는 폼알데하이드, 및 포말린과 같은 반응성 등가물을 포함되고, 적합한 아민에는 1차 또는 2차 아민이 포함된다. 일부 실시형태에서, 아민은 2차 아민이고, 추가로 분지된 아민이다. 또 다른 실시형태에서, 아민은 베타 분지된 아민, 예를 들어, 비스-2-에틸헥실 아민이다.

[0110] 일 실시형태에서, 본 개시내용의 치환된 트리아아졸은 알킬 치환된 트리아아졸이다. 다른 실시형태에서, 치환된 트리아아졸은 벤조트리아아졸이다.

[0111] 일 실시형태에 따르면, 트리아아졸은 트리아아졸의 총 중량을 기준으로 14.6wt% 질소를 함유하는 N-알킬 톨릴트리아아졸이다.

[0112] 일 실시형태에서, 부식 방지제는 총 윤활유 조성물의 중량을 기준으로 0.1wt% 이하, 예를 들어 0.01wt% 또는 0.02wt% 내지 0.05wt% 또는 0.04wt%, 예를 들어 0.03wt%의 양으로 존재한다.

[0113] 분산제

[0114] 본 개시내용의 윤활유 조성물은 1종 이상의 무회 분산제를 함유할 수 있다. 일반적으로, 무회 분산제는 알켄일

석신산 무수물과 아민을 반응시킴으로써 형성된 붕소-함유 또는 질소-함유, 예를 들어 분산제이다. 이러한 분산제의 예는 알켄일 석신이미드 및 석신아마이드이다. 이러한 분산제는, 예를 들어, 탄산에틸렌과의 반응에 의해 추가로 변형될 수 있다. 장쇄 탄화수소-치환된 카복실산 및 하이드록시 화합물로부터 유래된 에스터계 무회 분산제가 또한 사용될 수 있다.

[0115] 무회 분산제는 폴리이소뷰텐일 석신산 무수물로부터 유래될 수 있다. 이러한 분산제는 상업적으로 입수 가능하다. 예시적 실시형태에 따르면, 윤활유 조성물에는 분산제로서 붕소를 함유하는 폴리이소뷰텐일 석신이미드가 포함된다. 폴리이소뷰텐일 석신이미드 분산제는 전형적으로 폴리이소뷰텐일 석신이미드 분산제의 총 중량을 기준으로 0.1wt% 내지 2wt%의 양으로 붕소 및 0.5wt% 내지 5wt%의 양으로 질소를 함유한다. 예시적 실시형태에 따르면, 붕소화된 폴리이소뷰텐일 석신이미드 분산제는 1300의 평균 분자량, 1.95wt%의 질소 함량 및 0.63wt%의 붕소 함량을 갖는다. 붕소화된 폴리이소뷰텐일 석신이미드 분산제는 전형적으로 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.3wt% 내지 2.0wt%의 양으로 존재한다. 일 실시형태에서, 폴리이소뷰텐일 석신이미드는 질소 함량이 156ppm이고 붕소 함량이 60ppm인 윤활유 조성물을 제공한다. 붕소화된 폴리이소뷰텐일 석신 이미드는 Komatsu 핫 튜브(Komatsu Hot Tube) 검사를 실시할 때 양호한 결과를 제공할 수 있다. 이는 깨끗하며, 고온 침착물의 침착을 억제한다.

[0116] 기타 첨가제

[0117] 윤활유 조성물은 윤활유 조성물의 임의의 바람직한 특성을 부여하거나 개선시킬 수 있는 적어도 1종의 첨가제 또는 적어도 1종 개질제(본 명세서에서 이후에 "첨가제"로 표기됨)를 추가로 포함할 수 있다. 당업자에게 알려진 임의의 첨가제는 본 명세서에 개시된 윤활유 조성물에서 사용될 수 있다. 일부 적합한 첨가제는 문헌[Mortier et al., "Chemistry and Technology of Lubricants," 2nd Edition, London, Springer, (1996); 및 Leslie R. Rudnick, "Lubricant Additives: Chemistry and Applications," New York, Marcel Dekker (2003)]에 기재되어 있으며, 이들 모두는 본 명세서에 참조에 의해 인용된다. 일부 실시형태에서, 첨가제는 항산화제, 내마모제, 방청제, 항유화제, 마찰 조정제, 다기능성 첨가제, 점도 지수 향상제, 유동점 강하제, 지포제, 금속 불활성화제, 분산제, 부식 방지제, 윤활성 향상제, 열안정 향상제, 연무방지 첨가제, 빙결 방지제, 염료, 마커, 정전기 방지제, 살생제 및 이들의 조합제로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일반적으로, 윤활유 조성물에서 첨가제 각각의 농도는, 사용되는 경우에, 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001wt%, 0.01wt%, 또는 0.1wt% 내지 8wt%, 10wt%, 또는 15wt%의 범위일 수 있다. 추가로, 윤활유 조성물 중의 첨가제의 총량은 윤활유 조성물의 총량을 기준으로 0.001wt%, 0.01wt%, 또는 0.1wt% 내지 8wt%, 10wt%, 또는 20wt% 범위일 수 있다.

[0118] 본 명세서에 개시된 윤활유 조성물은 일부 실시형태에서 금속이 실질적으로 없을 수 있다(즉, 50ppm 미만의 금속을 함유함). 극성 또는 이온 화합물의 존재는 문헌[Newcomb, T., et al, "Electrical Conductivity of New and Used Automatic Transmission Fluids," SAE Int. J. Fuels Lubr. 9(3):2016, doi:10.4271/2016-01-2205]에서 변속기 유체의 전도도를 증가시키는 것으로 나타났다(이에 의해 체적 저항률을 감소시킴). 특히, 금속-함유 첨가제, 예컨대, 세정제는 윤활유 조성물의 체적 저항률에 부정적으로 영향을 미치고, 따라서 분산제, 마찰 조정제 및 마모 방지제의 존재가 벌크 유체의 전도 증가에 기여한다고 하더라도 최소화되어야 한다.

[0119] 위의 선택적 첨가제는, 전형적으로 무회(금속 무함유)인 것에 추가로, 윤활유 조성물의 체적 저항률이 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 초과가 되도록 선택된다. 윤활유 조성물의 적절한 절연 특성을 제공하기 위해 충분히 높은 체적 저항률이 선택된다.

[0120] 선택적으로, 본 명세서에 개시된 윤활유 조성물은 마찰 조정제(FM)를 추가로 포함할 수 있다. 다양한 마찰 조정제가 본 개시내용의 윤활유 조성물에 함유된 마찰 조정제로서 사용될 수 있다. 예에는 지방산 에스터, 지방산 아마이드, 다이올, 아민 화합물 및 몰리브덴계 화합물과 같은 다양한 유성 제제가 포함된다. 몰리브덴계 FM은 금속계 FM이기 때문에, 체적 저항률은 저하될 수 있다. 따라서, 금속 함량을 50ppm 이하로 유지하는 것이 바람직할 수 있다. 마찰 조정제는 단독으로 또는 마찰 조정제의 조합물로서 사용될 수 있다.

[0121] 선택적으로, 본 명세서에 개시된 윤활유 조성물은 베이스 오일의 산화를 감소 또는 방지할 수 있는 항산화제를 추가로 포함할 수 있다. 당업자에게 알려진 임의의 항산화제가 윤활유 조성물에서 사용될 수 있다. 적합한 항산화제의 비제한적 예는 아민계 항산화제(예를 들어, 알킬 다이페닐아민, 페닐- α -나프틸아민, 알킬 또는 아릴킬 치환된 페닐- α -나프틸아민, 알킬화된 p-페닐렌 다이아민, 테트라메틸-다이아미노다이페닐아민 등), 페놀 항산화제(예를 들어, 2-tert-부틸페놀, 4-메틸-2,6-다이-tert-부틸페놀, 2,4,6- 트라이-tert-부틸페놀, 2,6-다이-tert-부틸-p-크레졸, 2,6-다이-tert-부틸페놀, 4,4'-메틸렌비스-(2,6-다이-tert-부틸페놀), 4,4'-티오비스(6-다이-tert-부틸-o-크레졸) 등), 황계 항산화제(예를 들어, 디라우릴-3,3'-티오다이프로피오네이트, 황화된 페

놀 항산화제 등), 인계 항산화제(예를 들어, 포스파이트 등), 아연 다이티오포스페이트, 유용성 구리 화합물 및 이들의 조합을 포함한다. 일부 적합한 항산화제는 본 명세서에 참조에 의해 인용된 문헌[Leslie R. Rudnick, "Lubricant Additives: Chemistry and Applications," New York, Marcel Dekker, Chapter 1, 페이지 1-28 (2003)]에 기재되어 있다.

[0122] 본 명세서에 개시된 윤활유 조성물은 선택적으로 윤활유 조성물의 유동점을 낮출 수 있는 유동점 강하제를 포함할 수 있다. 당업자에게 알려진 임의의 유동점 강하제가 윤활유 조성물에서 사용될 수 있다. 적합한 유동점 강하제의 비제한적 예에는 폴리메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트 중합체, 알킬 메타크릴레이트 중합체, 다이(테트라-파라핀 페놀)프탈레이트, 테트라-파라핀 페놀의 축합물, 염소화된 파라핀과 나프탈렌의 축합물 및 이들의 조합물이 포함된다. 일부 실시형태에서, 유동점 강하제에는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 염소화된 파라핀과 페놀의 축합물, 폴리알킬 스타이렌 등이 포함된다. 일부 적합한 유동점 강하제는 문헌[Mortier et al., "Chemistry and Technology of Lubricants," 2nd Edition, London, Springer, Chapter 6, 페이지 187-189 (1996); 및 Leslie R. Rudnick, "Lubricant Additives: Chemistry and Applications," New York, Marcel Dekker, Chapter 11, 페이지 329-354 (2003)]에 기재되어 있으며, 이들 모두는 본 명세서에 참조에 의해 인용된다.

[0123] 본 명세서에 개시된 윤활유 조성물은 오일 중에서 거품을 붕괴시킬 수 있는 거품 방지제(foam inhibitor) 또는 항기포제(anti-foam)를 선택적으로 포함할 수 있다. 당업자에게 알려진 임의의 거품 방지제 또는 항기포제가 윤활유 조성물에서 사용될 수 있다. 적합한 항기포제의 비제한적 예에는 실리콘 오일 또는 폴리다이메틸실록산, 플루오로실리콘, 알콕실화된 지방족산, 폴리에터(예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜), 분지된 폴리비닐 에터, 알킬 아크릴레이트 중합체, 알킬 메타크릴레이트 중합체, 폴리알콕시아민 및 이들의 조합물이 포함된다. 일부 실시형태에서, 항기포제는 글리세롤 모노스테아레이트, 폴리글리콜 팔미테이트, 트라이알킬 모노티오포스페이트, 설펜화된 리시놀레산의 에스터, 벤조일 아세톤, 메틸 살리실레이트, 글리세롤 모노올리에이트 또는 글리세롤 다이올리에이트를 포함한다. 일부 적합한 항기포제는 문헌[Mortier et al., "Chemistry and Technology of Lubricants," 2nd Edition, London, Springer]에 기재되어 있다.

[0124] 일부 실시형태에서, 윤활유 조성물은 다기능성 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 다기능성 첨가제의 일부 비제한적 예에는 황화된 옥시몰리브데넘 다이티오키바메이트, 황화된 옥시몰리브데넘 오가노포스포로다이티오에이트, 옥시몰리브데넘 모노글리세라이드, 옥시몰리브데넘 다이에틸레이트 아마이드, 아민-몰리브데넘 복합체 화합물 및 황-함유 몰리브데넘 복합체 화합물이 포함된다.

[0125] 특정 실시형태에서, 윤활유 조성물은 점도 지수 향상제를 포함할 수 있다. 적합한 점도 지수 향상제의 일부 비제한적 예에는 폴리메타크릴레이트 유형 중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 스타이렌-아이소프렌 공중합체, 수화된 스타이렌-아이소프렌 공중합체, 폴리아이소부틸렌 및 분산제 유형 점도 지수 향상제가 포함된다.

[0126] 일부 실시형태에서, 윤활유 조성물은 적어도 금속 비활성화제를 포함할 수 있다. 적합한 금속 비활성화제의 일부 비제한적 예에는 다이살리실리덴 프로필렌다이아민, 트리아아졸 유도체, 티아다아아졸 유도체 및 머캅토벤즈 이미다졸이 포함된다.

[0127] 본 명세서에 개시된 첨가제는 1종 이상의 첨가제를 갖는 첨가제 농축물의 형태일 수 있다. 첨가제 농축물은 적합한 희석제, 예컨대, 적합한 점도의 탄화수소 오일을 포함할 수 있다. 이러한 희석제는 천연 오일(예를 들어, 광유), 합성 오일 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 광유의 일부 비제한적 예에는 파라핀계 오일, 나프텐계 오일, 아스팔트계 오일 및 이들의 조합물이 포함된다. 합성 베이스 오일의 일부 비제한적 예에는 폴리올레핀 오일(특히 수소화된 알파-올레핀 올리고머), 알킬화된 방향족, 폴리알킬렌 옥사이드, 방향족 에터 및 카복실레이트 에스터(특히 다이에스터 오일) 및 이들의 조합물이 포함된다. 일부 실시형태에서, 희석제는 경질 탄화수소유이며, 천연 또는 합성 모두이다. 일반적으로, 희석제 오일은 40℃에서 약 13cSt 내지 약 35cSt의 점도를 가질 수 있다.

[0128] 일반적으로, 희석제가 본 발명의 윤활유 가용성 첨가제를 용이하게 가용화하고, 윤활유가 베이스 오일 저장액에서 용이하게 가용성인 오일 첨가제 농축물을 제공하는 것이 바람직하다. 또한, 예를 들어, 고휘발성, 고점도 및 불순물, 예컨대, 헤테로원자를 포함하는 임의의 바람직하지 않은 특징을 윤활제 베이스 오일 저장액에 도입하지 않고, 따라서, 궁극적으로는 마무리 윤활제에 도입되지 않는 것이 바람직하다.

[0129] 본 개시내용은 본 발명에 따른 유용성 첨가제 조성물의 총 농축물을 기준으로 2.0wt% 내지 90wt%, 예컨대, 10wt% 내지 50wt%의 비활성 희석제를 포함하는 유용성 첨가제 농축 조성물을 추가로 포함한다.

- [0130] 예시적 실시형태에 따르면, 윤활유 조성물은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 20wt%를 초과하지 않는 양으로 각각 석신이미드 분산제, 마찰 조정제, 항산화제, 밀봉 팽창제, 거품 방지제, 점도 조정제 및 희석제 오일을 포함한다.
- [0131] **실시예**
- [0132] 본 개시내용의 윤활유 조성물은 고온에서 체적 저항률, 세정력, 열 및 산화 안정성, 내마모성 및 내식성의 예외적인 조합을 나타내는 황계 및 인계 첨가제의 조합물을 이용한다.
- [0133] 다음의 실시예는 본 개시내용의 실시형태를 예시하기 위해 제공하지만, 본 개시내용을 제시된 구체적인 실시형태로 제한하는 것으로 의도하는 것은 아니다. 반대되는 것으로 나타나지 않는 한, 모든 부분 및 백분율은 중량부이다. 모든 수치적 값은 근사치이다. 수치적 범위가 주어질 때, 언급된 범위 밖의 실시형태가 본 개시내용의 범주에 여전히 속할 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 각 실시예에 기재한 구체적인 세부항목은 본 개시내용의 필수 특징으로 해석되어서는 안 된다.
- [0134] 성능 평가를 위해, 다음의 성분 및 첨가제로부터 본 윤활유 조성물 및 비교 윤활유 조성물을 제조하였다. 표 1은 각 성분의 양(wt%)을 포함하는 각 조성을 열거한다.
- [0135] 황화된 올레핀 A(1)는 46.3wt% 황을 함유하는 상업적으로 입수 가능한 황화된 올레핀(황화된 아이소뷰틸렌)이다.
- [0136] 황화된 올레핀 B(2)는 28.8wt% 황을 함유하는 상업적으로 입수 가능한 황화된 올레핀이다.
- [0137] 황화된 PIB(3)는 미국 특허 제7,414,013호에 기재된 바와 같이 고도 반응성 폴리아이소뷰틸렌 (HR PIB)과 황을 반응시킴으로써 20.6wt% 황을 함유하는 황화된 폴리아이소뷰틸렌 올리고머이다.
- [0138] 무회 인 첨가제 A는 8.5wt% 인을 함유하는 알킬 포스포네이트이다.
- [0139] 무회 인 첨가제 B는 6.9wt% 인을 함유하는 아민 포스페이트이다.
- [0140] 무회 인 첨가제 C는 7.2wt% 인을 함유하는 다이알킬 하이드로젠 포스파이트이다.
- [0141] 무회 인 첨가제 D는 13.3wt% 인을 함유하는 다이아릴 하이드로젠 포스파이트이다.
- [0142] 무회 인 첨가제 E는 8wt% 인 및 8.4wt% 황을 함유하는 티오에터 알킬기를 함유하는 포스파이트 에스터이다.
- [0143] 황 EP 첨가제는 34.0wt% 황을 함유하는 알킬 티아다이하졸이다.
- [0144] 부식 방지제는 14.6wt% 질소를 함유하는 N-알킬 톨릴트리아졸이다.
- [0145] 분산제는 1.95wt% 질소 및 0.63wt% 붕소를 함유하는 폴리아이소뷰텐일 석신이미드이다.
- [0146] 본 발명의 조성물 및 비교 조성물에 존재하는 다른 첨가제는 소량의 마찰 조정제, 항산화제, 밀봉 팽창제, 거품 방지제, 비-분산제 PMA 유형 점도 개질제 및 1.0wt% 미만의 희석제 오일이다. 모든 다른 첨가제는 동일한 조성을 갖고, 동일한 양으로 첨가된다.
- [0147] 베이스 오일은 API 그룹 II 베이스 오일과 API 그룹 III 베이스 오일의 혼합물이다. 베이스 오일 혼합물은 100℃에서 3.5 내지 4.5mm²/s의 동점도 및 135 이상의 점도 지수를 갖는다.
- [0148] **셀 4-볼 마모 검사(Shell 4-ball Wear Test)**
- [0149] 60분 동안 1800rpm, 80℃의 오일 온도 및 392N의 하중 조건하에 ASTM D4172에 따라 4-볼 마모 흔적 검사에 의해 각 윤활유 조성물의 마모성능을 결정하였다. 검사 후에, 검사 볼을 제거하고, 마모흔을 측정하였다. 마모흔 직경을 표 1에서 mm로 보고한다. 마모흔 직경이 작을수록 윤활유 조성물의 내마모 성능이 양호하다는 것을 나타낸다.
- [0150] **Komatsu 핫 튜브(KHT) 검사**
- [0151] Komatsu 핫 튜브 검사는 JASO M355-2021에서 검사 방법 JPI-5S-55-99 고온 표면 침착물 제어에 따라 윤활유 조성물의 세정력 및 열과 산화 안정성을 측정하기 위해 사용한 윤활 산업 벤치 검사이다. 세정력 및 열과 산화 안정성은 윤활유의 만족스러운 전체 성능에 필수적인 것으로 산업에서 일반적으로 허용되는 성능 영역이다. 검사 동안에, 특정된 양의 검사 윤활유 조성물을 특정 온도로 설정된 오픈 내부에 넣은 유리관을 통해 위쪽으로 펌핑하였다. 오일이 유리관에 들어가고 오일과 함께 위쪽으로 흐르기 전에 오일 흐름에 공기가 도입되었다. 윤활유

조성물의 평가를 250℃에서 수행하였다. 하이브리드 및 전기 차량에서 사용되는 와이어 상에 폴리이미드 에스터 또는 폴리아마이드계 에나멜의 보호 코팅의 열 내구성은 200 내지 240℃이기 때문에 시험 온도를 250℃에서 설정하였다. 다양한 양의 분산제가 있는 특정 제형 사이의 차이를 입증하기 위해, 온도를 추가로 270℃로 상승시켰고, 평가를 수행하였다 - 해당 결과를 표 2에 나타낸다. 유리관 상에 침착된 래커의 양과 0.0(매우 검정색) 내지 10.0(완전히 깨끗함) 범위의 평가척도를 비교함으로써 시험 결과를 결정하였다. 결과를 0.5의 배수로 보고한다. 유리관이 침착물로 완전히 막힌 경우에, 검사 결과를 "막힘"으로 기록한다. 막힘은 결과가 0.0 미만인 경우에 표시되며, 이 경우에 래커는 매우 두껍고 어둡지만, 사용 가능한 오일에 대해 완전히 만족스럽지는 못한 속도이더라도 여전히 유체 흐름을 허용한다.

[0152] 인디애나 교반 산화 검사(Indiana Stirring Oxidation Test: ISOT)

[0153] 황 화합물은 고온에서 분해되고 구리 부식 증가에 기여하는 산성 종을 형성하는 것으로 알려져 있다. 인디애나 교반 산화 검사를 사용하여 윤활유 조성물의 고온 산화 안정성을 결정하였다. 온도를 165.5℃(JASO M315-2015 하에 명시된 표준 검사 오일 온도는 150℃임)까지 상승시켜 검사를 더 엄격하게 하는 것을 제외하고, JASO M315-2015의 표준 5.16 산화 안정성 검사에 따라 검사를 수행하였다. 2개의 촉매판(구리 및 강철)과 유리 바니시 막대를 시험유에 담그고, 시험 오일을 가열하고, 96시간 동안 165.5℃에서 교반함으로써 공기를 통하게 하였다. 가열 시간이 종료될 때, 시험 오일의 구리 함량을 ICP에 의해 측정하였다. 구리(Cu) 함량이 낮을수록 더 낮은 부식성을 나타내고, 따라서, 황 화합물의 더 큰 산화 안정성을 나타낸다. 대조적으로, 높은 Cu 함량은 이러한 조건 하에서 황 첨가제의 분해로부터 초래되는 산성 종의 증가된 형성을 나타낸다. 표 1에서 구리 함량을 백만분율(ppm)로 보고한다.

[0154] 체적 저항률

[0155] 검사 방법 JIS C2101-1999-24에 따라 체적 저항률 검사에 의해 윤활유 조성물의 전기 절연 능력을 결정하였다. 새로 제형화한 윤활유 조성물("새로 제형화된 오일"로 나타냄)에 대해 윤활유 조성물의 체적 저항률을 측정하였고, 이어서, 각 조성물에 대해 ISOT 검사 후 96시간에("96시간 후") 측정하였다. 위에 기재한 바와 같이, 80℃에서 시험 윤활유 조성물의 체적 저항률 및 250V의 인가 전압을 측정하였고, 표 1에서 Ω · cm 단위로 보고한다.

표 1

성분	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
황화된 올레핀 A(1)	0.06													
황화된 올레핀 B(2)		0.11												
황화된 PIB(3)			0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.33	0.50	0.15	0.15	0.15	0.15
무회 인 첨가제 A	0.60	0.30	0.30			0.30								
무회 인 첨가제 B				0.37			0.37							
무회 인 첨가제 C					0.35			0.35	0.35	0.35	0.35			
무회 인 첨가제 D												0.35		0.18
무회 인 첨가제 E													0.25	0.25
황 EP 첨가제						0.20	0.20	0.20	0.20	0.15	0.30	0.20	0.20	0.20
부식 방지제						0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
분산제	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
기타 첨가제	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
베이스 오일	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지
총계, wt %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(3)으로부터의 황	0.0	0.0	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.068	0.102	0.031	0.031	0.031	0.031
EP 첨가제로부터의 황	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.068	0.068	0.068	0.068	0.034	0.102	0.068	0.068	0.068
인 함량	0.051	0.033	0.029	0.025	0.025	0.027	0.024	0.025	0.025	0.025	0.026	0.44	0.026	0.049
새로 제형화된 오일의 800에서의 체적 저항률 (x10 ⁹ Ω · cm)	6.7	10	6.8	6.3	6.5	6.6	6.1	5.7	5.1	5.8	6.1	2.5	3.2	2.4
1800rpm에서의 셀 4-분 마모 직경 (mm)	1.69	1.71	1.62	1.75	1.85	0.62	0.59	0.56	0.64	0.65	0.66	0.50	0.54	0.59
2500에서의 IUT 필적 검사 평정척도	9.0	6.5	6.5	3.5	6.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.5	8.0	9.0	9.0	8.0
96시간 후 800에서의 체적 저항률 (x10 ⁹ Ω · cm)	2.4	슬러지 생성	2.6	2.5	2.0	1.9	2.3	1.5	1.8	2.2	2.7	3.5	2.7	3.6
96시간 후 ISOT Cu (ppm)	306	421	62	45	71	12	7	7	15	95	10	10	5	10

[0157] 표 1에서의 시험 윤활유 조성물의 평가

[0158] 표 1의 결과로 나타내는 바와 같이, 본 발명의 예시적인 윤활유 조성물 1 내지 9는 고온에서 체적 저항률, 세정력, 열 안정성, 산화 안정성, 내마모성 및 내식성의 예외적인 조합을 나타낸다.

[0159] 황화된 PIB를 함유하는 비교예 조성물 3 내지 5는 통상적인 황화된 올레핀을 함유하는 비교예 조성물 1 및 2에 비해 감소된 부식을 나타낸다. 본 발명의 예로 나타내는 바와 같이, 부식 방지제의 첨가는 구리 부식 수준을 추

가로 감소시킨다. 또한, 본 발명의 실시예에 의해 입증되는 바와 같이, 티아다디아졸과 황화된 PIB의 조합은, 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt% 범위의 황 함량을 제공하는 수준으로 사용될 때, 조합물을 포함하지 않는 비교예보다 더 개선된 마모 성능을 제공한다.

표 2

성분	실시예 1	비교예 6	실시예 3	비교예 7	실시예 10	실시예 8	비교예 8	실시예 11
황화된 PIB (3)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
무회 인 첨가제 A	0.30	0.30						
무회 인 첨가제 B								
무회 인 첨가제 C			0.35	0.35	0.35			
무회 인 첨가제 D								
무회 인 첨가제 E						0.25	0.25	0.25
황 EP 첨가제	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
부식 방지제	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
분산제	0.80	0.00	0.80	0.00	1.60	0.80	0.00	1.60
기타 첨가제	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
베이스 오일	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지
총계, wt. %	100	100	100	100	100	100	100	100
(3)으로부터의 황	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031
EP 첨가제로부터의 황	0.068	0.10	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068
인 함량	0.027	0.027	0.026	0.026	0.026	0.026		
새로 제형화된 오일의 80°C에서의 체적 저항률 ($\times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)	6.6		5.7			3.2		
250°C에서의 KHT 침착 검사 평점 등급	8.0	6.0	8.0	5.0	9.0	9.0	4.0	9.0
270°C에서의 KHT 침착 검사 평점 등급	4.0	막힘	4.0	0.0	5.5	4.0	0.0	5.5
96시간 후 80°C에서의 체적 저항률 ($\times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)	1.9	슬러지	1.8	슬러지	1.1	2.7	슬러지	1.3
슬러지 또는 바니시 형성 (ISO)	없음	슬러지	없음	슬러지	없음	없음	슬러지	없음

[0160]

[0161]

표 2에서의 시험 윤활유 조성물의 평가

[0162]

표 2는 붕소화된 석신이미드 분산제의 양이 0.0wt%(첨가하지 않음)로부터 표 1에 나타난 양(1.6wt%)의 2배까지 변한 다양한 조성물로부터의 결과를 나타낸다. 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 6은 분산제가 없는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조성을 갖는다. 비교예 7 및 실시예 3뿐만 아니라 비교예 8 및 실시예 8에 대해서도 마찬가지이다. 표에 나타난 바와 같이, KHT 검사 결과는 분산제를 포함하지 않는 비교예에 대해 상당히 악화된다. 추가로, ISOT(JASO M315-15, ATF 5.16: 열 및 산화 안정성 검사, 오일 온도 165.5°C, 96시간)에 따라 이러한 조성물을 검사할 때 슬러지가 생성된다. 대조적으로, 붕소화된 분산제가 있는 본 발명의 조성물은 래커(슬러지)를 생성하지 않는다.

[0163]

실시예 10 및 11은 각각 실시예 3 및 8에 비해 분산제의 양을 2배로 포함한다. 표 2에 나타난 바와 같이, KHT 결과는 더 많은 분산제가 있는 조성물에 대해, 특히 보다 고온에서 더 양호하다.

[0164]

이러한 결과는, 사용 중, 산화적 사용으로 인해 윤활유가 열화되면, 모터 내부 및 변속기 내부의 전자석에서 에 나뉘는 코일 내부에 슬러지가 형성되어, 고장의 원인이 될 수 있다는 것을 입증하는 것으로 여겨진다. 특히, 표 1 및 표 2에 나타난 시험 오일 실시예 1 내지 실시예 11의 TAN의 증가 및 40°C에서의 동점도의 증가 속도(ISOT 평가 매개변수)는 모두 각각 2.0mg KOH/g 미만 및 5% 미만이며, 이는 양호한 수준의 산화 및 열 안정성을 추가로 입증한다.

[0165]

추가 설명

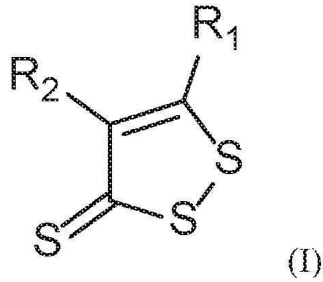
[0166]

다음의 비제한적 조항을 본 발명의 다양한 실시형태의 추가 설명으로서 제공한다.

[0167]

실시형태 1. 전기 모터 및/또는 발전기를 구비한 자동차용 윤활유 조성물로서, a. 100°C에서 약 1.5mm²/s 내지 약 20mm²/s 범위의 동점도를 갖는 다량의 윤활 점도 오일; b. 티아다디아졸 및 하기 화학식 (I)의 황화 폴리올레

핀을 포함하는 황계 첨가제로서,



[0168]

[0169]

(식 중, R₁은 수소 또는 메틸이고, R₂는 C8-C40 하이드로카빌기임), 윤활유 조성물에 황을 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 양으로 제공하는, 상기 황계 첨가제; c. 인 화합물; 및 d. 붕소를 함유하는 무회 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제를 포함하는, 윤활유 조성물.

[0170]

실시형태 2. 실시형태 1에 있어서, 상기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀은 상기 윤활유 조성물에 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 황 함량을 제공하는, 윤활유 조성물.

[0171]

실시형태 3. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 티아다이하졸은 상기 윤활유 조성물에 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt% 내지 0.2wt%의 황 함량을 제공하는, 윤활유 조성물.

[0172]

실시형태 4. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 총량으로 황을 포함하는, 윤활유 조성물.

[0173]

실시형태 5. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 50ppm 미만의 금속을 함유하고, 80℃에서 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 초과와 체적 저항물을 갖는, 윤활유 조성물.

[0174]

실시형태 6. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 인 화합물은 포스페이트, 포스페이트 에스터, 포스페이트 에스터의 아민염, 포스포네이트, 포스포네이트 에스터, 포스파이트 및 포스파이트 에스터 중 적어도 하나를 포함하는, 윤활유 조성물.

[0175]

실시형태 7. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt% 내지 0.2wt%의 총량으로 인을 포함하는, 윤활유 조성물.

[0176]

실시형태 8. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 무회 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제는 상기 무회 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제의 총 중량을 기준으로 0.003wt% 내지 0.02wt%의 양으로 붕소를 포함하는, 윤활유 조성물.

[0177]

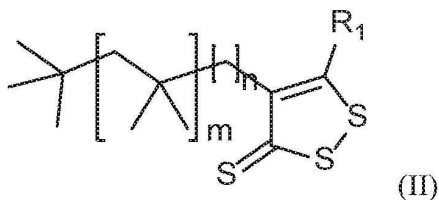
실시형태 9. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 질소를 함유하는 부식 방지제를 포함하는, 윤활유 조성물.

[0178]

실시형태 10. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 윤활 점도 오일은 그룹 II 베이스 저장액 및 그룹 III 베이스 저장액을 포함하는, 윤활유 조성물.

[0179]

실시형태 11. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 화학식 I의 상기 황화 폴리올레핀은 하기 화학식 II의 황화된 폴리아이소뷰틸렌 올리고머인, 윤활유 조성물:



[0180]

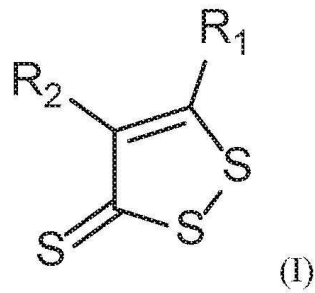
식 중, R₁은 수소 또는 메틸이고, m은 1 내지 9의 정수이고, n은 0 또는 1이다.

[0181]

[0182]

실시형태 12. 윤활유 조성물로 변속기 시스템을 윤활시킴으로써 전기 모터 및/또는 발전기를 구비한 자동차의 변속기 시스템에서 부식을 감소시키고 마모 방지를 개선시키는 방법으로서, 상기 윤활유 조성물은 a. 100℃에서 약 1.5mm/s 내지 약 20mm/s 범위의 동점도를 갖는 다량의 윤활 점도 오일; b. 티아다이하졸 및 하기 화학식

(I)의 황화 폴리올레핀을 포함하는 황계 첨가제로서,



[0183]

[0184]

(식 중, R₁은 수소 또는 메틸이고, R₂는 C8-C40 하이드로카빌기임), 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 황을 윤활유 조성물에 0.01wt% 내지 0.2wt%의 양으로 제공하는, 상기 황계 첨가제; c. 인 화합물; 및 d. 붕소를 함유하는 무회 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제를 포함하는, 방법.

[0185]

실시형태 13. 실시형태 11에 있어서, 상기 황계 첨가제는 상기 티아다이하졸 및 상기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀으로 이루어진, 방법.

[0186]

실시형태 14. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 화학식 (I)의 황화 폴리올레핀은 상기 윤활유 조성물에 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 황 함량을 제공하는, 방법.

[0187]

실시형태 15. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 티아다이하졸은 상기 윤활유 조성물에 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt% 내지 0.2wt%의 황 함량을 제공하는, 방법.

[0188]

실시형태 16. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.01wt% 내지 0.2wt%의 총량으로 황을 포함하는, 방법.

[0189]

실시형태 17. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 50ppm 미만의 금속을 함유하고, 80℃에서 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 초과와 체적 저항물을 갖는, 방법.

[0190]

실시형태 18. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 인 화합물은 포스페이트, 포스페이트 에스터, 포스페이트 에스터의 아민염, 포스포네이트, 포스포네이트 에스터, 포스파이트 및 포스파이트 에스터 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

[0191]

실시형태 19. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 0.005wt% 내지 0.2wt%의 총량으로 인을 포함하는, 방법.

[0192]

실시형태 20. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 무회 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제는 상기 무회 폴리아이소뷰텐일 석신이미드계 분산제의 총 중량을 기준으로 0.003wt% 내지 0.02wt%의 양으로 붕소를 포함하는, 방법.

[0193]

실시형태 21. 임의의 선행하는 실시형태에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 질소를 함유하는 부식 방지제를 포함하고; 상기 윤활 점도 오일은 그룹 II 베이스 저장액 및 그룹 III 베이스 저장액을 포함하는, 방법.

[0194]

본 명세서에 개시된 실시형태에 대해 다양한 변형이 이루어질 수 있다는 것이 이해될 것이다. 따라서, 위의 설명은 제한하는 것으로 해석되어서는 안 되며, 단지 예시적 실시형태의 예시로 해석되어야 한다. 예를 들어, 본 발명을 작동시키기 위한 최고의 방식으로 위에 기재하고 실행한 기능은 단지 예시적인 목적을 위한 것이다. 본 발명의 범주와 사상으로부터 벗어나는 일 없이 당업자에 의해 다른 배열 및 방법이 실행될 수 있다. 또한, 당업자는 이에 첨부된 청구범위의 범주와 사상 내에서 다른 변형을 생각할 것이다.