



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0099065
 (43) 공개일자 2012년09월06일

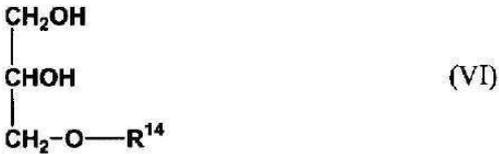
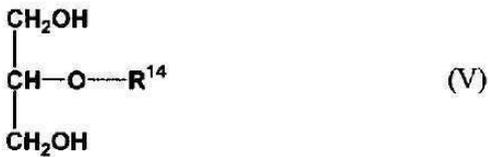
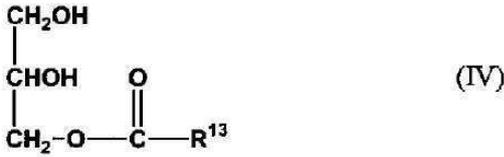
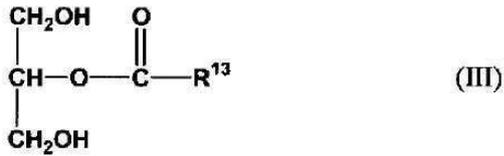
- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C10M 141/08</i> (2006.01) <i>C10M 129/76</i>
 (2006.01)
 <i>C10M 133/06</i> (2006.01) <i>C10M 133/16</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7013971</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년12월01일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년05월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/071520</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/068137
 국제공개일자 2011년06월09일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2009-275771 2009년12월03일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고</p> <p>(72) 발명자
 가마노, 히데끼
 일본 299-0107 치바켄 이찌하라시 아네사끼카이
 간 24-4</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 박보현</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **윤활유 조성물**

(57) 요약

기유에, 특정한 황 함유 화합물 및 특정한 극성기 함유 화합물을 배합함으로써, 저인분, 저황분, 저황산화분으로서도 내마모성이 우수하고, 또한 DLC 처리를 실시한 접동부에 사용하는 경우에서도 우수한 마찰 저감 효과를 발현하는 윤활유 조성물을 제공한다.



(R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 나타냄)

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (B) 아미노기, 아미드기 및 수산기로부터 선택되는 적어도 1종의 극성기 및 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 갖는 극성기 함유 화합물이, 하기 화학식 VII로 나타내는 아민 화합물 또는 하기 화학식 VIII로 나타내는 아미드 화합물인 윤활유 조성물.



(R¹⁵ 및 R¹⁷은 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 나타내고, R¹⁶ 및 R¹⁸은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 2 내지 4의 직쇄 알킬기의 말단 수소 원자가 수산기로 치환되어 이루어지는 기를 나타냄)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활유 조성물 전량 기준으로 인 함유량이 0.5 질량% 이하, 황산 회분이 0.6 질량% 이하인 윤활유 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활유 조성물 전량 기준으로 인 함유량이 0 질량%, 황산화분이 0.1 질량% 이하인 윤활유 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 다이아몬드 라이크 카본(DLC) 처리를 실시한 접동부용 윤활유 조성물인 윤활유 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 윤활유 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 저인분, 저황분, 저황산화분에서도 내마모성이 우수한 윤활유 조성물이며, 또한 다이아몬드 라이크 카본(DLC) 처리를 실시한 접동부에 사용하는 경우에도 우수한 마찰 저감 효과를 발현하는 윤활유 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재의 자동차 등의 엔진에는 배출 가스를 청정화하기 위해서 산화 촉매, 3원 촉매, NO_x 흡장형 환원 촉매, 디젤 파티클레이트 필터(DPF) 등이 사용되고 있다. 이들 배출 가스 정화 장치는 엔진유 중의 금속분, 인분, 황분에 의해 악영향을 받는 것이 알려져 있고, 이들 성분을 저감시키는 것이 장치의 열화 대책상 요구된다.

[0003] 또한, 최근의 자동차 등에 관해서는, 저연비화를 목적으로 하는 여러가지 기술 개발이 행해지고 있고, 예를 들면 엔진 등의 접동부에 있어서의 표면 처리 기술을 들 수 있다.

[0004] 그런데, 종래부터 가솔린 엔진, 디젤 엔진, 가스 엔진 등에 사용하는 내연 기관용 윤활유의 내마모제 겸 산화방지제로서, 디티오인산 아연(Zn-DTP)이 오랜 세월 사용되고 있고, 현재도 내연 기관용 윤활유가 중요한 필수 첨가제로 여겨지고 있다.

[0005] 그러나, 디티오인산 아연은 분해하면 황산이나 인산을 발생하기 때문에 엔진유 중의 염기성 화합물을 소모해서 윤활유의 열화를 촉진하여, 오일 갱신 기간을 극단적으로 단축시키는 경우가 있다. 또한, 디티오인산 아연은 고온 조건에서 슬러지화하고, 엔진 내부의 청정성을 악화시키는 경우가 있다. 또한, 디티오인산 아연은 분자 중에 금속분(아연)과 함께, 인분 및 황분을 다량으로 포함하고 있는 점에서, 배출 가스 정화 장치에 대한 악영향의 원인이 되는 것을 생각할 수 있다. 따라서, 디티오인산 아연을 사용하지 않아도 내마모성이 우수한 윤활유 조성물의 개발이 요망된다.

[0006] 또한, 상기한 바와 같이 접동부에 있어서의 표면 처리 기술의 개발이 진행되고 있는 상황에서는, 윤활유 조성물에 관해서도 개량이 한층 더 요구되고 있다. 예를 들어, 종래의 윤활유를 DLC 처리를 실시한 접동부에 사용한 경우에는 기대한 만큼의 마찰 저감 효과가 발현되지 않는 경우가 있었다. 따라서, 한층 저연비화를 달성하기 위해 DLC 처리를 실시한 접동부에 사용하는 경우에도 우수한 마찰 저감 효과를 발현하는 윤활유 조성물이 요망된다.

[0007] 이들 과제를 해결할 목적으로, 종래부터 각종 윤활유용 첨가제나 윤활유 조성물이 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 내지 3에는 특정한 구조를 갖는 디술피드 화합물을 주성분으로 하는 윤활유용 첨가제나 윤활유 조성물이 기재되어 있다. 특허문헌 4에는 환원 촉매의 피독 물질인 황, 인을 감소시키고, 또한 마모 방지 성능이 우수하다고 하는 엔진유가 기재되어 있다. 특허문헌 5에는, 다이아몬드를 이용한 접동면을 갖고, 특정한 첨가제를 함유하는 윤활유 조성물을 개제시킨 저마찰 접동 기구가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2004-262964호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2004-262965호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2008-056876호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2007-131792호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2008-56735호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이와 같이, 각종 윤활유용 첨가제나 윤활유 조성물의 개발이 지금까지 행해져 왔지만, 윤활유에 관해서는 촉매 피독에 관한 성능, 내마모성 및 마찰 저감 효과 등 다수의 요구 성능을 동시에 만족하는 것이 통상 요구되기 때문에, 상기 문헌에 기재되는 윤활유 조성물도 충분한 것이라고는 할 수 없었다. 특히 디티오인산 아연은 내마모성이나 산화 방지성을 향상시킬 때 매우 유용한 첨가제였기 때문에 해당 화합물을 사용하지 않고 종래와 동등하거나 또는 그 이상의 성능을 갖는 윤활유 조성물을 얻는 것은 곤란했었다.

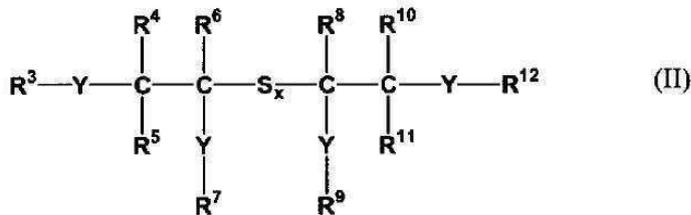
[0010] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 저인분, 저황분, 저황산화분에서도 내마모성이 우수한 윤활유 조성물로서, DLC 처리를 실시한 접동부에 사용하는 경우에도 우수한 마찰 저감 효과를 더욱 발휘하는 윤활유 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 황 함유 화합물 및 특정한 극성기 함유 화합물을 병용함으로써, 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 발견했다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하여 완성한 것이다.

[0012] 즉 본 발명은,

[0013] 1. 기유에, (A) 하기의 화학식 I 및 II로 나타내는 황 함유 화합물로부터 선택되는 적어도 1종과, (B) 아미노기, 아미드기 및 수산기로부터 선택되는 적어도 1종의 극성기 및 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 갖는 극성기 함유 화합물을 배합해서 이루어지는 윤활유 조성물.

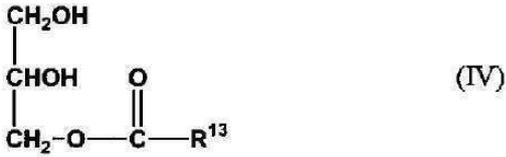
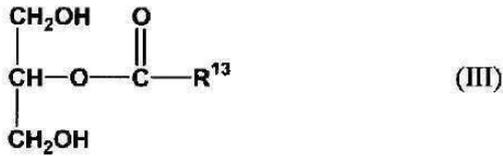


[0014]

[0015] (R^1 내지 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자; 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기 및 아릴기로부터 선택되는 탄화수소기; 또는 이들 탄화수소기 중에 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 원자를 포함하여 이루어지는 헤테로 원자 함유기를 나타내고, Y는 각각 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-(C=O)O-$, $-(C=O)NH-$, $-O(C=O)NH-$, $-C(=O)-$, $-N(H)-$, $-NHCONH-$, $-N=N-$, $-NH-C(=NH)-NH-$, $-S-C(=O)-$, $-NH-C(=S)-$ 및 $-NH-C(=S)-NH-$ 로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, x는 1 내지 3의 정수이며, n은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수임),

[0016] 2. 상기 (B) 아미노기, 아미드기 및 수산기로부터 선택되는 적어도 1종의 극성기 및 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 갖는 극성기 함유 화합물이, 글리세린 부분 지방산 에스테르, 글리세린모노에테르 화합물, 아민 화합물 및 아미드 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 상기 1에 기재된 윤활유 조성물,

[0017] 3. 상기 (B) 아미노기, 아미드기 및 수산기로부터 선택되는 적어도 1종의 극성기 및 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 갖는 극성기 함유 화합물이, 하기 화학식 III 또는 IV로 나타내는 글리세린 지방산 모노에스테르, 또는 하기 화학식 V 또는 VI으로 나타내는 글리세린모노에테르 화합물인 상기 1에 기재된 윤활유 조성물,

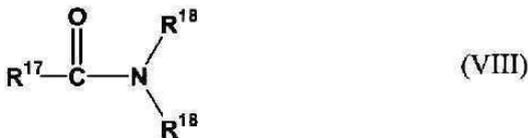


[0018]

[0019] (R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 나타냄)

[0020]

4. 상기 (B)아미노기, 아마이드기 및 수산기로부터 선택되는 적어도 1종의 극성기 및 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 갖는 극성기 함유 화합물이, 하기 화학식 VII로 나타내는 아민 화합물 또는 하기 화학식 VIII로 나타내는 아마이드 화합물인 상기 1에 기재된 윤활유 조성물,



[0021]

[0022] (R^{15} 및 R^{17} 은 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 나타내고, R^{16} 및 R^{18} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 2 내지 4의 직쇄 알킬기의 말단 수소 원자가 수산기로 치환되어 이루어지는 기를 나타냄)

[0023]

5. 윤활유 조성물 전량 기준으로 인 함유량이 0.5 질량% 이하, 황산화분이 0.6 질량% 이하인 상기 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 윤활유 조성물,

[0024]

6. 윤활유 조성물 전량 기준으로 인 함유량이 0 질량%, 황산화분이 0.1 질량% 이하인 상기 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 윤활유 조성물, 및

[0025]

7. 다이아몬드 라이크 카본(DLC) 처리를 실시한 접동부용 윤활유 조성물인 상기 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 윤활유 조성물

[0026] 을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 저인분, 저황분, 저황산화분에서도 내마모성이 우수한 윤활유 조성물로서, 또한 DLC 처리를 실시한 접동부에 사용하는 경우에도 우수한 마찰 저감 효과를 발현하는 윤활유 조성물이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 윤활유 조성물은 기유에 특정한 황 함유 화합물 및 특정한 극성기 함유 화합물을 배합해서 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0029] [기유]

[0030] 본 발명에서 이용하는 기유로서는 특별히 제한은 없고, 종래 윤활유의 기유로 사용되고 있는 광유나 합성 오일 중에서 임의의 것을 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0031] 상기 광유로서는 예를 들어 원유를 상압 증류해서 얻어지는 상압 잔유를 감압 증류해서 얻어진 윤활유 증류분을 용제 탈력, 용제 추출, 수소화 분해, 용제 탈왁스, 접촉 탈왁스, 수소화 정제 등 중의 1개 이상의 처리를 행하여 정제한 광유, 또는 왁스, GTL 왁스를 이성화함으로써 제조되는 광유 등을 들 수 있다.

[0032] 한편, 상기 합성 오일로서는 예를 들어 폴리부텐, 폴리올레핀[α -올레핀 단독 중합체나 공중합체(예를 들어 에틸렌- α -올레핀 공중합체) 등], 각종 에스테르(예를 들어, 폴리올에스테르, 이염기산에스테르, 인산에스테르 등), 각종 에테르(예를 들어, 폴리페닐에테르 등), 폴리글리콜, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌 등을 들 수 있다. 이들 합성 오일 중, 특히 폴리올레핀, 폴리올에스테르가 바람직하다.

[0033] 본 발명에서는 기유로서 상기 광유를 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합해서 사용할 수도 있다. 또한, 상기 합성 오일을 1종 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합해서 사용할 수도 있다. 나아가, 광유 1종 이상과 합성 오일 1종 이상을 조합해서 사용할 수도 있다.

[0034] 기유의 점도에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 100 ℃에 있어서의 동점도가 2 내지 30mm²/s의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 15mm²/s의 범위, 더욱 바람직하게는 4 내지 10mm²/s의 범위이다.

[0035] 100 ℃에 있어서의 동점도가 2mm²/s 이상이면 증발 손실이 적고, 또한 30mm²/s 이하이면, 점성 저항에 의한 동력 손실이 억제되어, 연비 개선 효과를 얻을 수 있다.

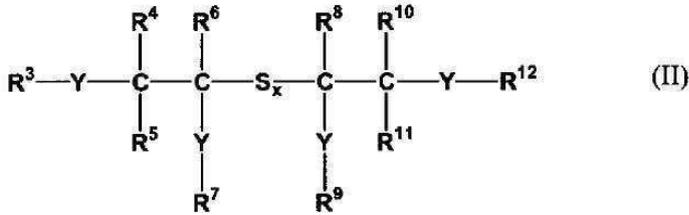
[0036] 또한, 기유로서는 환 분석에 의한 %C_A가 3.0 이하에서 황분의 함유량이 50 질량 ppm 이하인 것이 바람직하게 사용된다. 여기서, 환 분석에 의한 %C_A란, 환 분석 n-d-M법으로 산출한 방향족분의 비율(백분율)을 나타낸다. 또한, 황분은 JIS K 2541에 준거해서 측정된 값이다.

[0037] %C_A가 3.0 이하에서 황분이 50 질량ppm 이하의 기유는, 양호한 산화 안정성을 갖고, 산값의 상승이나 슬러지의 생성을 억제할 수 있는 윤활유 조성물을 제공할 수 있다. 보다 바람직한 %C_A는 1.0 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 이하이고, 또한 더욱 바람직한 황분은 30 질량ppm 이하이다.

[0038] 또한, 기유의 점도 지수는 70 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 이상, 더욱 바람직하게는 120 이상이다. 이 점도 지수가 70 이상의 기유는 온도 변화에 의한 점도 변화가 적다.

[0039] (황 함유 화합물)

[0040] 본 발명의 유효유 조성물에서는, 하기 화학식 I 또는 II로 표시되는 황 함유 화합물이 배합된다.



[0041]

[0042] 화학식 I 및 II에서, R¹ 내지 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자; 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기 및 아릴기로부터 선택되는 탄화수소기; 또는 이들 탄화수소기 중에 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 원자를 포함하여 이루어지는 헤테로 원자 함유기를 나타낸다.

[0043] R¹ 내지 R¹²로 표시되는 알킬기는 탄소수 1 내지 30의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 24의 알킬기가 보다 바람직하다. 알킬기의 구체예로서는, 예를 들어 n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 각종 헥실기, 각종 옥틸기, 각종 데실기, 각종 도데실기, 각종 테트라데실기, 각종 헥사데실기, 각종 옥타데실기 및 각종 이코실기 등을 들 수 있다. 또한, 알킬기는 방향족기로 치환되어 있을 수도 있고, 예를 들어 벤질기, 페넬기 등을 들 수 있다.

[0044] R¹ 내지 R¹²로 표시되는 시클로알킬기는 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 3 내지 24의 시클로알킬기가 더욱 바람직하다. 시클로알킬기의 구체예로서는, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 메틸시클로펜틸기, 디메틸시클로펜틸기, 메틸에틸시클로펜틸기, 디에틸시클로펜틸기, 메틸시클로헥실기, 디메틸시클로헥실기, 메틸에틸시클로헥실기 및 디에틸시클로헥실기 등을 들 수 있다. 또한, 시클로알킬기는 방향족기로 치환되어 있을 수도 있고, 예를 들어 페닐시클로펜틸기, 페닐시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0045] R¹ 내지 R¹²로 표시되는 알케닐기는 탄소수 2 내지 30의 알케닐기가 바람직하고, 탄소수 2 내지 24의 알케닐기가 보다 바람직하다. 알케닐기의 구체예로서는, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-메틸비닐기, 1-메틸알릴기, 1,1-디메틸알릴기, 2-메틸알릴기, 노네닐기, 데세닐기, 옥타데세닐기 등을 들 수 있다. 또한, 알케닐기는 방향족기로 치환되어 있을 수도 있다.

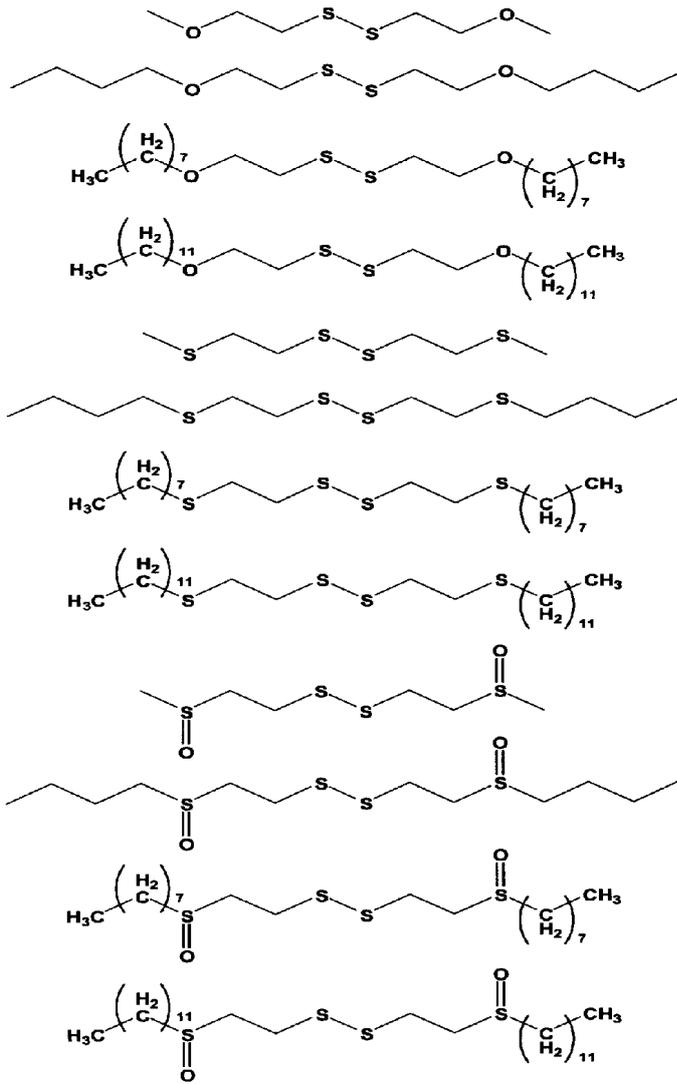
[0046] R¹ 내지 R¹²로 표시되는 시클로알케닐기는 탄소수 3 내지 30의 시클로알케닐기가 바람직하고, 탄소수 3 내지 24의 시클로알케닐기가 보다 바람직하다. 시클로알케닐기의 구체예로서는, 시클로부테닐기, 메틸시클로부테닐기 등을 들 수 있다. 또한, 시클로알케닐기는 방향족기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0047] R¹ 내지 R¹²로 표시되는 아릴기는 탄소수 6 내지 30의 아릴기가 바람직하고, 탄소수 6 내지 24의 아릴기가 보다 바람직하다. 아릴기의 구체예로서는, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 부틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기 등을 들 수 있다.

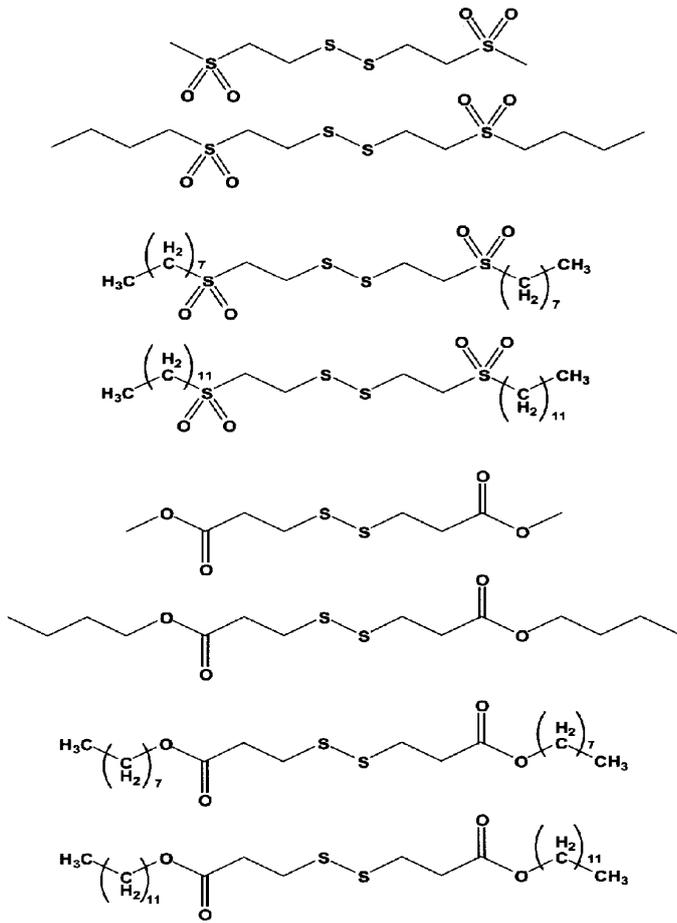
[0048] 화학식 I 및 II에 있어서, Y는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -(C=O)O-, -(C=O)NH-, -O(C=O)NH-, -C(=O)-, -N(H)-, -NHCONH-, -N=N-, -NH-C(=NH)-NH-, -S-C(=O)-, -NH-C(=S)- 및 -NH-C(=S)-NH-로부터 선택되는 2가의 기를 나타낸다.

[0049] 화학식 I 및 II에 있어서, x는 1 내지 3의 정수이고, 2가 바람직하다. n은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이며, 1 또는 2가 바람직하다.

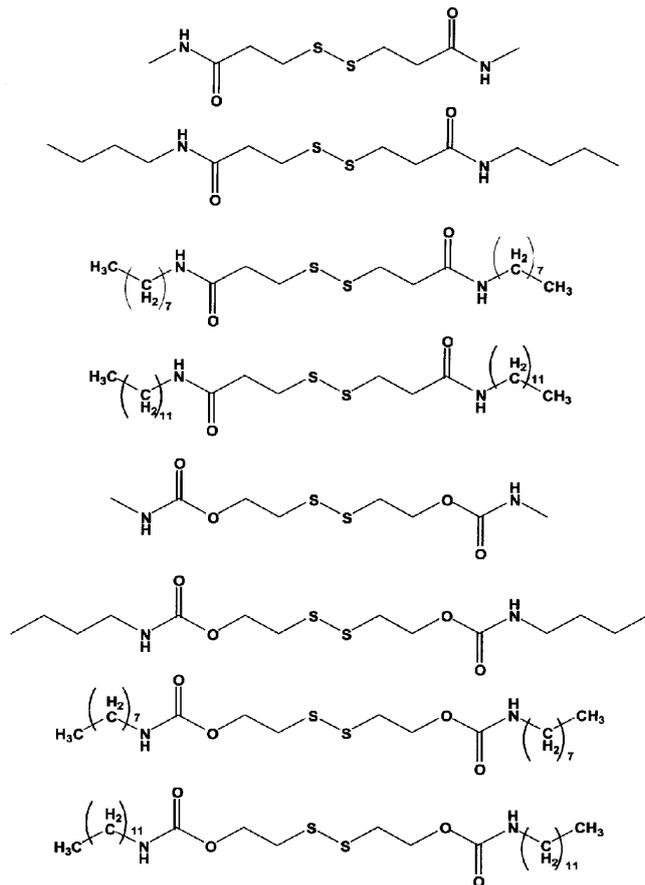
[0050] 화학식 I로 표시되는 황 함유 화합물로서는, 예를 들어 이하의 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



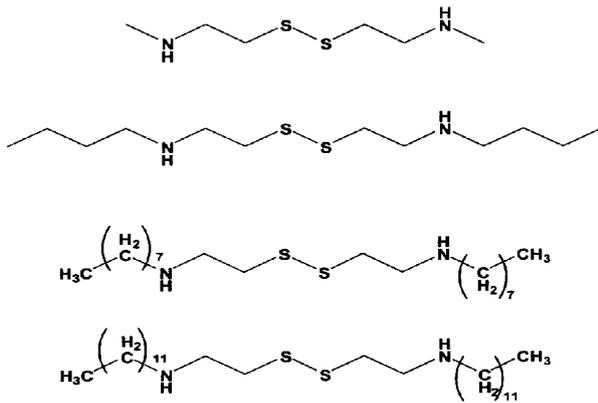
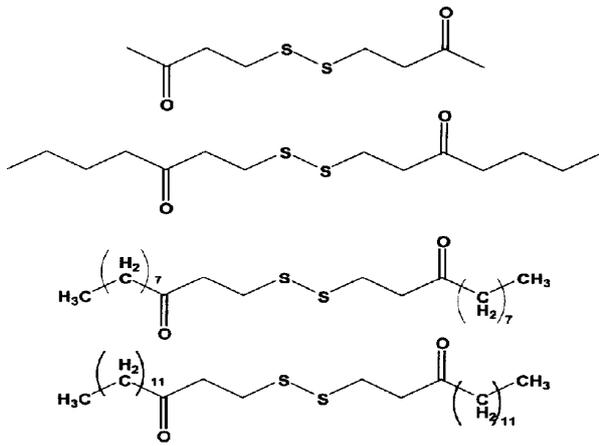
[0051]



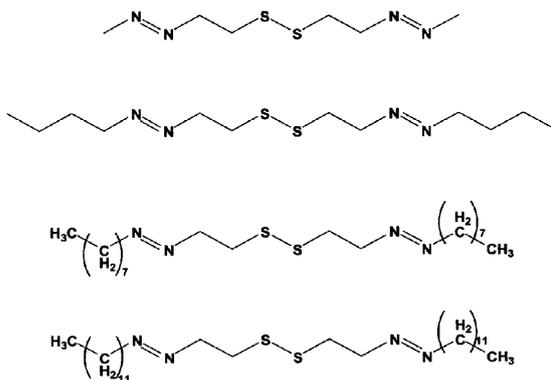
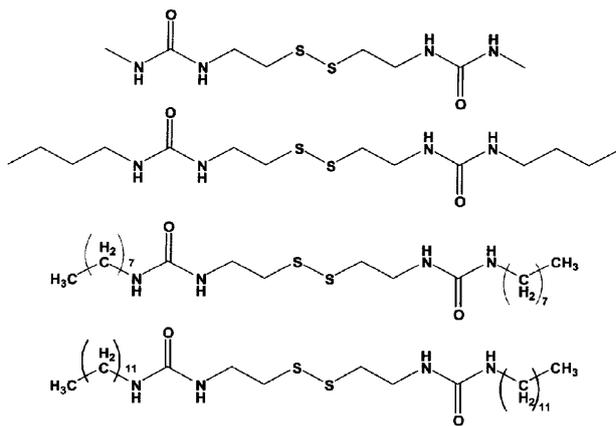
[0052]



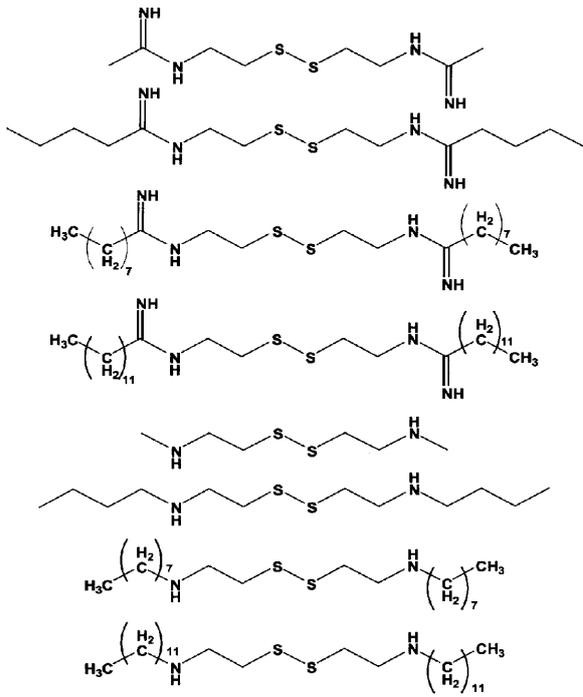
[0053]



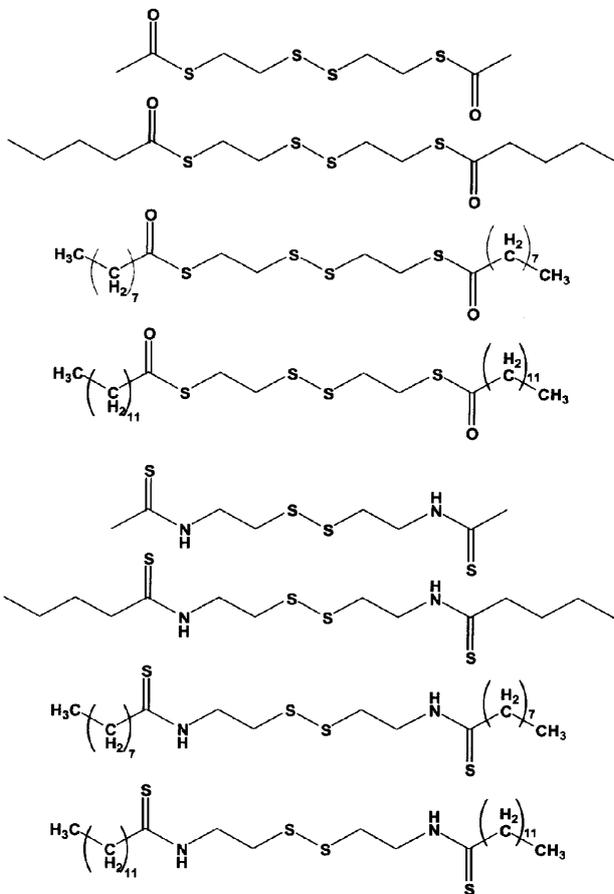
[0054]



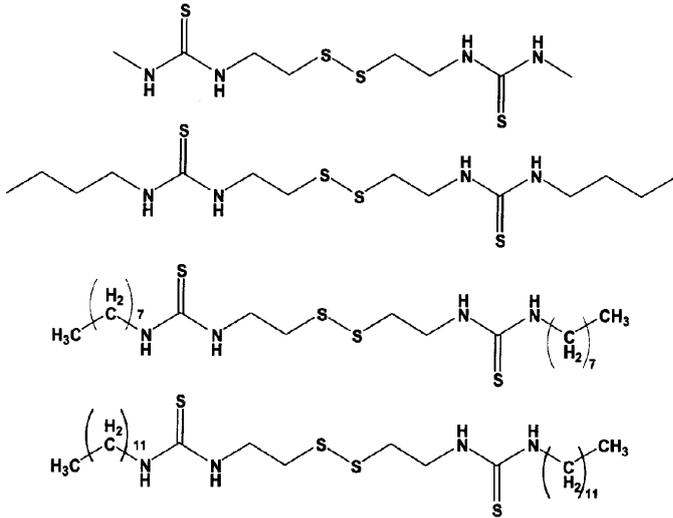
[0055]



[0056]



[0057]



[0058]

[0059]

또한, 이하의 화합물도 화학식 I로 표시되는 화합물의 예로서 예를 들어 비스(메톡시카르보닐메틸)디설피드, 비스(에톡시카르보닐메틸)디설피드, 비스(n-프로폭시카르보닐메틸)디설피드, 비스(이소프로폭시카르보닐메틸)디설피드, 비스(n-부톡시카르보닐메틸)디설피드, 비스(n-옥톡시카르보닐메틸)디설피드, 비스(n-도데실옥시카르보닐메틸)디설피드, 비스(시클로프로폭시카르보닐메틸)디설피드, 1,1-비스(2-메톡시카르보닐에틸)디설피드, 1,1-비스(3-메톡시카르보닐-n-프로필)디설피드, 1,1-비스(4-메톡시카르보닐-n-부틸)디설피드, 1,1-비스(2-에톡시카르보닐에틸)디설피드, 1,1-비스(2-n-프로폭시카르보닐에틸)디설피드, 1,1-비스(2-이소프로폭시카르보닐에틸)디설피드, 1,1-비스(2-시클로프로폭시카르보닐에틸)디설피드 등을 들 수 있다.

[0060]

화학식 II로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 디티오말산테트라메틸, 디티오말산테트라에틸, 디티오말산테트라-1-프로필, 디티오말산테트라-2-프로필, 디티오말산테트라-1-부틸, 디티오말산테트라-2-부틸, 디티오말산테트라-이소부틸, 디티오말산테트라-1-헥실, 디티오말산테트라-1-옥틸, 디티오말산테트라-1-(2-에틸)헥실, 디티오말산테트라-1-(3,5,5-트리메틸)헥실, 디티오말산테트라-1-데실, 디티오말산테트라-1-도데실, 디티오말산테트라-1-헥사데실, 디티오말산테트라-1-옥타데실, 디티오말산테트라벤질, 디티오말산테트라- α -(메틸)벤질, 디티오말산테트라- α, α -디메틸벤질, 디티오말산테트라-1-(2-메톡시)에틸, 디티오말산테트라-1-(2-에톡시)에틸, 디티오말산테트라-1-(2-부톡시)에틸, 디티오말산테트라-1-(2-에톡시)에틸, 디티오말산테트라-1-(2-부톡시-부톡시)에틸, 디티오말산테트라-1-(2-페녹시)에틸 등을 들 수 있다.

[0061]

본 발명에서는 이들 화학식 I 또는 II로 표시되는 황 함유 화합물을 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한 해당 황 함유 화합물의 배합량은 조성물 전량 기준으로 0.01 내지 5.0 질량%가 바람직하고, 0.1 내지 2.0 질량%가 보다 바람직하다. 배합량이 0.01 질량% 이상인 것으로, 충분한 내마모성이 얻어지고, 5.0 질량%를 초과한 경우, 첨가량에 적당한 효과를 얻지 못할 경우가 있다.

[0062]

[극성기 함유 화합물]

[0063]

본 발명의 윤활유 조성물에 있어서는, 아미노기, 아미드기 및 수산기로부터 선택되는 적어도 1종의 극성기 및 특정 범위의 탄소수의 알킬기를 갖는 극성기 함유 화합물이 배합된다.

[0064]

본 발명에서 사용하는 극성기 함유 화합물은 탄소수 3 내지 24, 바람직하게는 탄소수 8 내지 20의 알킬기를 갖는 화합물이다. 탄소수가 3 미만의 경우는 해당 화합물의 용해성이 낮아진다. 또한, 탄소수의 증가에 따라 통상은 보다 우수한 마찰 저감 효과를 얻을 수 있지만, 24를 초과하면 탄소수의 증가에 적당한 효과를 얻기 어렵게 된다.

[0065]

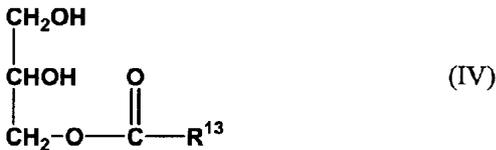
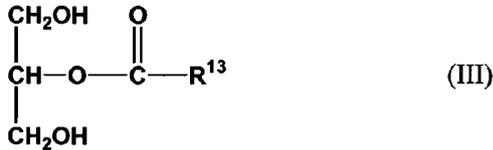
상기 극성기 함유 화합물로서는, 예를 들어 글리세린 부분 지방산에스테르, 글리세린모노에테르화합물, 아민 화합물 및 아미드 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 또한 상기 알킬기를 함유하는 화합물을 들 수 있다.

[0066]

상기 글리세린 부분 지방산 에스테르는, 예를 들어 글리세린과 지방산과의 반응으로 얻어지는 화합물이고, 해당 지방산으로서 아세트산, 프로피온산, 부탄산(부티르산), 펜탄산(발레르산), 이소펜탄산(이소발레르산), 헥산산(카프로산), 헵탄산, 이소헵탄산, 옥탄산(카프릴산), 2-에틸헥산산, 이소옥탄산, 노난산(펠라르곤산), 이소노난산, 데칸산(카프르산), 이소데칸산, 운데칸산, 이소운데칸산, 도데칸산(라우르산), 이소도데칸산, 트

리데칸산, 이소트리데칸산, 테트라데칸산(미리스트산), 헥사데칸산(팔미트산), 옥타데칸산(스테아르산), 이소스테아르산, 에이코산(아라킨산), 도코산산(베헨산), 테트라코산산(리그노세르산), 헥타코산산(세로트산), 옥타코산산(몬탄산), 10-운데센산, 조마린산, 올레산, 엘라이드산, 리놀산, 리놀렌산, 가드렌산, 에루크산, 셀라콜레인산 등을 들 수 있다. 또한, 천연 유지로 얻어지는 혼합 지방산일 수도 있다. 이들 지방산 중에서도, 윤향유의 마찰 저감의 관점에서, 탄소수 10 내지 18의 지방산이 바람직하고, 탄소수 10 내지 12의 포화 지방산이 보다 바람직하고, 올레산 및 엘라이드산이 더욱 바람직하고, 올레산이 가장 바람직하다.

[0067] 상기 글리세린 부분 지방산 에스테르로서는, 예를 들어 하기 화학식 III 및 IV로 표시되는 글리세린 지방산 모노에스테르를 들 수 있다. 이들 화합물은 지방산과 글리세린과의 직접 에스테르화 반응이나 유지와 글리세린과의 에스테르 교환 반응 등에 의해 얻을 수 있다.



[0068]

[0069] 화학식 III 및 IV에 있어서, R¹³은 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 나타낸다. 본 발명에 있어서는 화학식 III 또는 IV로 표시되는 글리세린 지방산 모노에스테르를 단독으로 사용할 수도 있고, 이들의 혼합물일 수도 있다. 또한, 이들 글리세린 지방산 모노에스테르를 사용하는 경우에 있어서, 글리세린 지방산디에스테르나 글리세린 지방산 트리에스테르가 혼입되어 있을 수도 있다.

[0070] 상기 글리세린모노에테르 화합물은 예를 들어 글리세린과 지방족 알코올의 반응에서 얻어지는 화합물로서, 해당 지방족 알코올로서는 프로판올, 부탄올, 올레일알코올, 스테아릴알코올 등을 들 수 있다. 이들 중에서 윤향유의 마찰 저감의 관점에서, 올레일알코올 및 스테아릴알코올이 바람직하고, 올레일알코올이 특히 바람직하다.

[0071] 상기 글리세린모노에테르 화합물로서는 예를 들어 하기 화학식 V 및 VI으로 표시되는 글리세린모노에테르 화합물을 들 수 있다.



[0072]

[0073] 화학식 V 및 VI에 있어서, R¹⁴는 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 나타내며, 본 발명에 있어서는 화학식 V 또는 VI으로 표시되는 글리세린모노에테르 화합물을 단독으로 사용할 수도 있고, 이들 혼합물일 수도 있다. 또한, 이들 글리세린모노에테르 화합물을 사용하는 경우에 있어서, 글리세린디에테르나 글리세린트리에테르가 혼입되어 있을 수도 있다.

[0074] 상기 아민 화합물로서는 예를 들어 알킬아민 화합물이나 알칸올아민 화합물을 들 수 있다. 알킬아민 화합물에 있어서의 알킬기로서는, 상기 지방산 중에 포함되는 알킬기를 들 수 있다. 해당 아민 화합물로서는, 예를

들어 하기 화학식 VII로 표시되는 아민 화합물을 들 수 있다.



[0075]

[0076]

화학식 VII에 있어서, R¹⁵는 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 나타내며, R¹⁶은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 2 내지 4의 직쇄 알킬기의 말단 수소 원자가 수산기로 치환되어 이루어지는 기[예를 들어, -(CH₂)₂-OH]를 나타내며, 본 발명에 있어서는 화학식 VII로 표시되는 아민 화합물을 단독으로 사용할 수도 있고, 혼합물로 사용할 수도 있다.

[0077]

상기 아민 화합물의 구체예로서는, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-메틸에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N-에틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N-이소프로필에탄올아민, N,N-디이소프로필에탄올아민, 모노이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리아이소프로판올아민, N-메틸이소프로판올아민, N,N-디메틸이소프로판올아민, N-에틸이소프로판올아민, N,N-디에틸이소프로판올아민, N-이소프로필이소프로판올아민, N,N-디이소프로필이소프로판올아민, 모노n-프로판올아민, 디n-프로판올아민, 트리n-프로판올아민, N-메틸n-프로판올아민, N,N-디메틸 n-프로판올아민, N-에틸n-프로판올아민, N,N-디에틸 n-프로판올아민, N-이소프로필n-프로판올아민, N,N-디이소프로필n-프로판올아민, 모노부탄올아민, 디부탄올아민, 트리부탄올아민, N-메틸부탄올아민, N,N-디메틸부탄올아민, N-에틸부탄올아민, N,N-디에틸부탄올아민, N-이소프로필부탄올아민, N,N-디이소프로필부탄올아민 등을 들 수 있다.

[0078]

상기 아미드 화합물로서는, 1 내지 4가의 카르복실산과 알킬아민 또는 알칸올아민을 반응시켜서 얻어지는 화합물을 들 수 있다.

[0079]

상기 1가의 카르복실산을 구성하는 알킬기로서는 예를 들어 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 펜타이코실기, 도코실기, 트리코실기, 테트라코실기, 펜타코실기, 헥사코실기, 헵타코실기, 옥타코실기, 노나코실기 및 트리아콘틸기 등을 들 수 있다.

[0080]

1가 카르복실산으로서 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라킨산, 베헨산 및 리그노세르산 등을 들 수 있고, 또한, 2 내지 4가의 카르복실산으로서 옥살산, 프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 등의 폴리카르복실산을 들 수 있다.

[0081]

상기 아미드 화합물로서는, 예를 들어 하기 화학식 VIII로 표시되는 아미드 화합물을 들 수 있다.



[0082]

[0083]

화학식 VIII에서, R¹⁷은 탄소수 3 내지 24의 알킬기를 나타내며, R¹⁸은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 2 내지 4의 직쇄 알킬기의 말단 수소 원자가 수산기로 치환되어 이루어지는 기[예를 들어, -(CH₂)₂-OH]를 나타낸다. 본 발명에 있어서는 화학식 VIII로 표시되는 아미드 화합물을 단독으로 사용할 수도 있고, 혼합물로 사용할 수도 있다.

[0084]

상기 아미드 화합물의 구체예로서는, 올레산모노에탄올아미드, 올레산디에탄올 아미드, 올레산모노프로판올아미드, 올레산디프로판올아미드 등을 들 수 있다.

[0085]

본 발명에 있어서의 극성기 함유 화합물은 상기 극성기 함유 화합물과, 몰리브덴 화합물과의 반응으로 얻어지는 화합물일 수도 있다. 해당 몰리브덴 화합물로서는 예를 들어 산화몰리브덴, 할로겐화 몰리브덴, 몰리브덴 산 등을 들 수 있다. 이 반응에 있어서는, 몰리브덴 화합물은 상기 극성기 함유 화합물 1몰에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 10몰의 몰비로, 보다 바람직하게는 0.05 내지 5몰의 몰비로 사용된다.

[0086]

상기 반응에 있어서는 용제 예를 들어 탄화수소 오일, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 크실렌 등의 유기 용제를 사용할 수 있다.

- [0087] 상기 반응의 반응 온도는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 50 내지 250 °C, 보다 바람직하게는 100 내지 200 °C이다.
- [0088] 본 발명에 있어서의 극성기 함유 화합물은 상기 극성기 함유 화합물과 붕소 화합물과의 반응으로 얻어지는 화합물일 수도 있다. 해당 붕소 화합물로서는 예를 들어 산화붕소, 할로겐화붕소, 붕산, 붕산 무수물, 붕산 에스테르 등을 들 수 있다. 이 반응에 있어서는 붕소 화합물은 상기 극성기 함유 화합물 1몰에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 10몰의 몰비로, 보다 바람직하게는 0.05 내지 5몰의 몰비로 사용된다.
- [0089] 상기 반응에 있어서는 용제, 예를 들어 탄화수소 오일, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 크실렌 등의 유기 용제를 사용할 수 있다.
- [0090] 상기 반응의 반응 온도는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 50 내지 250 °C, 보다 바람직하게는 100 내지 200 °C이다.
- [0091] 본 발명에 있어서는, 극성기 함유 화합물을 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한 극성기 함유 화합물의 배합량은, 조성물 전량 기준으로 0.01 내지 5.0 질량%가 바람직하고, 0.1 내지 2.0 질량%가 더욱 바람직하다. 배합량이 0.01 질량% 이상인 것으로 충분한 마찰 저감 효과가 얻어지고, 5.0 질량% 이상이 되면 용해된 나머지가 생기는 경우가 있다.
- [0092] 본 발명의 윤활유 조성물에 있어서는, 그 효과를 저해하지 않는 범위에서 종래 공지된 첨가제를 배합할 수도 있다. 첨가제로서는, 산화 방지제, 무회계 분산제, 금속계 청정제, 점도 지수 향상제, 유동점 강하제, 금속 불활성화제, 방청제 및 소포제 등을 들 수 있다.
- [0093] 상기 산화 방지제로서는, 인을 포함하지 않는 산화 방지제가 바람직하고, 예를 들어 페놀계 산화 방지제, 아민계 산화 방지제, 몰리브덴 아민 착체계 산화 방지제, 황계 산화 방지제 등을 들 수 있다.
- [0094] 페놀계 산화 방지제로서는 예를 들어 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-*t*-부틸페놀), 4,4'-비스(2,6-디-*t*-부틸페놀), 4,4'-비스(2-메틸-6-*t*-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-*t*-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디-*t*-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-노닐페놀), 2,2'-이소부틸리덴비스(4,6-디메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-*t*-부틸-4-에틸페놀, 2,4-디메틸-6-*t*-부틸페놀, 2,6-디-*t*-아밀-*p*-크레졸, 2,6-디-*t*-부틸-4-(*N,N'*-디메틸아미노메틸페놀), 4,4'-티오비스(2-메틸-6-*t*-부틸페놀), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀), 2,2'-티오비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 비스(3-메틸-4-히드록시-5-*t*-부틸벤질)술퍼이드, 비스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)술퍼이드, *n*-옥틸-3-(4-히드록시-3,5-디-*t*-부틸페닐)프로피오네이트, *n*-옥타데실-3-(4-히드록시-3,5-디-*t*-부틸페닐)프로피오네이트, 2,2'-티오[디에틸-비스-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 등을 들 수 있다.
- [0095] 이들 중에서 특히 비스페놀계 및 에스테르기 함유 페놀계인 것이 바람직하다.
- [0096] 또한, 상기 아민계 산화 방지제로서는 예를 들어 모노옥틸디페닐아민, 모노노닐디페닐아민 등의 모노알킬디페닐아민계; 4,4'-디부틸디페닐아민, 4,4'-디펜틸디페닐아민, 4,4'-디헥실디페닐아민, 4,4'-디헵틸디페닐아민, 4,4'-디옥틸디페닐아민, 4,4'-디노닐디페닐아민 등의 디알킬디페닐아민계; 테트라부틸디페닐아민, 테트라헥실디페닐아민; 테트라옥틸디페닐아민, 테트라노닐디페닐아민 등의 폴리알킬디페닐아민계; 및 α -나프틸아민, 페닐- α -나프틸아민, 또한 부틸페닐- α -나프틸아민, 펜틸페닐- α -나프틸아민, 헥실페닐- α -나프틸아민, 헵틸페닐- α -나프틸아민, 옥틸페닐- α -나프틸아민, 노닐페닐- α -나프틸아민 등의 알킬 치환 페닐- α -나프틸아민 등을 들 수 있다.
- [0097] 이들 중에서 디알킬디페닐아민계 및 나프틸아민계인 것이 바람직하다.
- [0098] 상기 몰리브덴 아민 착체계 산화 방지제로서는, 6가의 몰리브덴 화합물, 구체적으로는 3산화몰리브덴 및/또는 몰리브덴산과 아민 화합물을 반응시켜서 이루어지는 것, 예를 들어 일본 특허 공개 제2003-252887호 공보에 기재된 제조 방법으로 얻어지는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0099] 상기 6가의 몰리브덴 화합물과 반응시키는 아민 화합물로서는 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는, 모노아민, 디아민, 폴리아민 및 알칸올아민을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 메틸아민, 에틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 메틸에틸 아민, 메틸프로필아민 등의 탄소수 1 내지 30의 알킬기(이들 알킬기는 직쇄상이거나 분지상일 수도 있다)를 갖는 알킬아민; 에테닐아민, 프로페닐아민, 부테닐아민, 옥테닐아민 및 올레일아민 등의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기(이들 알케닐기는 직쇄상이거나 분지상일 수도 있다)를 갖는 알케닐아민; 메탄올

는 이들을 수소 첨가한 것이다. 바람직한 알케닐기의 대표예로서는, 폴리부테닐기 또는 폴리이소부테닐기를 들 수 있다. 상기 폴리부테닐기는, 1-부텐과 이소부텐의 혼합물 또는 고순도의 이소부텐을 중합시킨 것으로서 얻어진다.

- [0111] 또한, 바람직한 알킬기의 대표예는, 폴리부테닐기 또는 폴리이소부테닐기를 수소 첨가한 것이다.
- [0112] 상기 알케닐숙신산 이미드 화합물 또는 알킬숙신산 이미드 화합물은 통상, 폴리올레핀과 무수 말레산과의 반응에서 얻어지는 알케닐숙신산 무수물, 또는 그것을 수소 첨가해서 얻어지는 알킬 숙신산 무수물을 폴리아민과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 상기 모노 타입의 숙신산 이미드 화합물 및 비스 타입의 숙신산 이미드 화합물은 상기 알케닐숙신산 무수물 또는 알킬 숙신산 무수물과 폴리아민과의 반응 비율을 바꿈으로써 제조할 수 있다.
- [0113] 상기 폴리올레핀을 형성하는 올레핀 단량체로서는, 탄소수 2 내지 8의 α -올레핀의 1종 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있지만, 이소부텐과 부텐-1과의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0114] 또한, 상기 폴리아민으로서, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 부틸렌디아민, 펜틸렌디아민 등의 단일디아민; 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 디(메틸에틸렌)트리아민, 디부틸렌트리아민, 트리부틸렌테트라민, 펜타펜틸렌헥사민 등의 폴리알킬렌폴리아민; 아미노에틸피페라진 등의 피페라진 유도체 등을 들 수 있다.
- [0115] 또한, 무회 분산제로서는, 상기 알케닐 또는 알킬 숙신산 이미드 화합물 외에, 그의 붕소 유도체 및/또는 이들을 유기산으로 변성한 것을 사용할 수도 있다.
- [0116] 알케닐 또는 알킬 숙신산 이미드 화합물의 붕소 유도체는, 통상법에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리올레핀을 무수 말레산과 반응시켜서 알케닐숙신산 무수물로 한 후, 또한 상기의 폴리아민과 산화 붕소, 할로젠화 붕소, 붕산, 붕산 무수물, 붕산 에스테르, 붕소산의 암모늄염 등의 붕소 화합물을 반응시켜서 얻어지는 중간체와 반응시켜서 이미드화 시킴으로써 얻어진다.
- [0117] 이 붕소 유도체 중의 붕소 함유량에는, 특별히 제한은 없지만, 붕소로서 바람직하게는 0.05 내지 5 질량%의 범위, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 질량%의 범위이다.
- [0118] 또한, 상기 무회 분산제의 배합량은 윤활유 조성물 전량 기준으로, 0.5 내지 15 질량%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 10 질량%의 범위, 더욱 바람직하게는 3 내지 7 질량%의 범위이다.
- [0119] 배합량이 0.5 질량% 미만의 경우는, 고온 하에 있어서의 염기가 유지성에 대한 효과가 적고, 한편, 15 질량%를 초과하는 경우는, 윤활유 조성물의 저온 유동성이 대폭 악화되기 때문에 각각 바람직하지 않다.
- [0120] 상기 금속계 청정제로서는, 윤활유에 사용되는 임의의 알칼리토류 금속계 청정제가 사용 가능해서 예를 들어 알칼리토류 금속 술포네이트, 알칼리토류 금속 페네이트, 알칼리토류 금속살리실레이트 및 이들 중에서 선택되는 2종 이상의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0121] 상기 알칼리토류 금속 술포네이트로서는, 분자량이 바람직하게는 300 내지 1,500, 보다 바람직하게는 400 내지 700의 알킬 방향족 화합물을 술포화함으로써 얻어지는 알킬 방향족 술포산의 알칼리토류 금속염, 특히 마그네슘염 및/또는 칼슘 염 등을 들 수 있으며, 그 중에서 칼슘염이 바람직하게 사용된다.
- [0122] 상기 알칼리토류 금속 페네이트로서는, 알킬페놀, 알킬페놀설파이드, 알킬페놀의 만니히 반응물의 알칼리토류 금속염, 특히 마그네슘염 및/또는 칼슘 염 등을 들 수 있어 그 중에서 칼슘염이 특히 바람직하게 사용된다.
- [0123] 상기 알칼리토류 금속살리실레이트로서는, 알킬 살리실산의 알칼리토류 금속염, 특히 마그네슘염 및/또는 칼슘염 등을 들 수 있고, 그 중에서 칼슘염이 바람직하게 사용된다.
- [0124] 상기 알칼리토류 금속계 청정제를 구성하는 알킬기로서는, 탄소수 4 내지 30인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 내지 18의 직쇄 또는 분지 알킬기이고 이들은 직쇄상이거나 분지상일 수도 있다.
- [0125] 이들은 또한 1급 알킬기, 2급 알킬기 또는 3급 알킬기일 수도 있다.
- [0126] 또한, 알칼리토류 금속 술포네이트, 알칼리토류 금속 페네이트 및 알칼리토류 금속 살리실레이트로서는, 상기한 알킬 방향족 술포산, 알킬페놀, 알킬페놀 설파이드, 알킬페놀의 만니히 반응물, 알킬 살리실산 등을, 직접 마그네슘 및/또는 칼슘의 알칼리토류 금속의 산화물이나 수산화물 등의 알칼리토류 금속 염기와 반응시키거나, 또는 일단 나트륨염이나 칼륨염 등의 알칼리 금속염으로 하고나서 알칼리토류 금속염과 치환시킴으로써 얻어지는 중성 알칼리토류 금속 술포네이트, 중성 알칼리토류 금속 페네이트 및 중성 알칼리토류 금속

속 살리실레이트 뿐만 아니라, 중성 알칼리토류 금속 술포네이트, 중성 알칼리토류 금속 페네이트 및 중성 알칼리토류 금속살리실레이트와 과염의 알칼리토류 금속염이나 알칼리토류 금속 염기를 물의 존재 하에서 가열함으로써 얻어지는 염기성 알칼리토류 금속 술포네이트, 염기성 알칼리토류 금속 페네이트 및 염기성 알칼리토류 금속 살리실레이트나, 탄산 가스의 존재 하에서 중성 알칼리토류 금속 술포네이트, 중성 알칼리토류 금속 페네이트 및 중성 알칼리토류 금속 살리실레이트를 알칼리토류 금속의 탄산염 또는 붕산염을 반응시킴으로써 얻어지는 과염기성 알칼리토류 금속 술포네이트, 과염기성 알칼리토류 금속 페네이트 및 과염기성 알칼리토류 금속 살리실레이트도 포함된다.

- [0127] 본 발명에서 사용하는 금속계 청정제로서는, 조성물 중의 황분을 저감시킬 목적으로 알칼리토류 금속 살리실레이트나 알칼리토류 금속 페네이트가 바람직하고, 이 중에서도 과염기성 살리실레이트나 과염기성 페네이트가 바람직하고, 특히 과염기성 칼슘살리실레이트가 바람직하다.
- [0128] 본 발명에서 사용하는 금속계 청정제의 전 염기가는 10 내지 500mgKOH/g의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 내지 450mgKOH/g의 범위이며, 이들 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상 병용할 수 있다.
- [0129] 또한, 여기에서 말하는 전 염기가란, JIS K 2501 「석유제품 및 윤활유-중화 가 시험 방법」의 7.에 준거해서 측정되는 전위차 적정법(염기가?과염소산법)에 의한 전 염기가를 의미한다.
- [0130] 또한, 본 발명에 있어서 사용하는 금속계 청정제로서는, 그 금속비에 특별히 제한은 없고, 통상 20 이하의 것을 1종 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있지만, 금속비가 바람직하게는 3 이하, 보다 바람직하게 1.5 이하, 특히 바람직하게는 1.2이하의 금속계 청정제를 사용하는 것이 산화 안정성이나 염기가 유지성 및 고온 청정성 등에 의해 우수하기 때문에 특히 바람직하다.
- [0131] 또한, 여기에서 말하는 금속비란, 금속계 청정제에 있어서의 (금속 원소의 가수)×(금속 원소 함유량(몰%))/(비누기 함유량(몰%))으로 표시되고, 금속 원소란 칼슘, 마그네슘 등을, 비누기란 술포산기, 페놀기 및 살리실산기 등을 의미한다.
- [0132] 상기 금속계 청정제의 배합량은 윤활유 조성물 전량 기준으로, 0.01 내지 20 질량%의 범위가 바람직하고, 0.1 내지 10 질량%의 범위가 보다 바람직하고, 0.5 내지 5 질량%의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0133] 배합량이 0.01 질량% 미만인 경우, 고온 청정성이나 산화 안정성, 염기가 유지성 등의 성능이 얻기 어려워지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 20 질량% 이하이면 통상 그 첨가량에 적당한 효과를 얻을 수 있지만, 해당 금속계 청정제의 배합량의 상한에 대해서는 상기의 범위에 관계없이, 배합량을 가능한 한 낮게 하는 것이 필요하다. 그것에 의하여 윤활유 조성물의 금속분, 즉 황산화물을 적게 하고, 자동차의 배출 가스 정화 장치의 열화를 방지할 수 있다.
- [0134] 또한, 금속계 청정제는 상기의 규정량을 함유할 뿐, 단독 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수도 있다.
- [0135] 구체적으로는, 상기 금속계 청정제 중에서는 과염기성 칼슘 살리실레이트 또는 과염기성 칼슘 페네이트가 상기 무회계 분산제 중에서는 상기 폴리부테닐숙신산 비스이미드가 특히 바람직하다. 또한, 상기 과염기성 칼슘살리실레이트 및 과염기성 칼슘 페네이트의 전 염기가는 100 내지 500mgKOH/g의 범위인 것이 바람직하고, 200 내지 500mgKOH/g의 범위가 보다 바람직하다.
- [0136] 상기 점도 지수 향상제로서는 예를 들어 폴리메타크릴레이트, 분산형 폴리 메타크릴레이트, 올레핀계 공중합체(예를 들어, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등), 분산형 올레핀계 공중합체, 스티렌계 공중합체(예를 들어, 스티렌-디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체 등) 등을 들 수 있다.
- [0137] 점도 지수 향상제의 배합량은 배합 효과의 관점에서, 윤활유 조성물 전량 기준으로, 0.5 내지 15 질량%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 10 질량%의 범위이다.
- [0138] 상기 유동점 강하제로서는 예를 들어 중량 평균 분자량이 5000 내지 50,000정도의 폴리메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0139] 유동점 강하제의 배합량은 배합 효과의 관점에서, 윤활유 조성물 전량 기준으로, 0.1 내지 2 질량%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1 질량%의 범위이다.
- [0140] 상기 금속 불활성화제로서는, 예를 들어 벤조트리아졸계, 톨릴트리아졸계, 티아디아졸계 및 이미다졸계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0141] 금속 불활성제의 배합량은, 윤활유 조성물 전량 기준으로, 0.01 내지 3 질량%의 범위가 바람직하고, 보다 바

람직하게는 0.01 내지 1 질량%의 범위이다.

- [0142] 상기 방청제로서는 예를 들어 석유 술폰레이트, 알킬벤젠술폰레이트, 디노닐나프탈렌술폰레이트, 알케닐숙신산에스테르, 다가 알코올에스테르 등을 들 수 있다.
- [0143] 이들 방청제의 배합량은 배합 효과의 관점에서, 윤활유 조성물 전량 기준으로 0.01 내지 1 질량%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.5 질량%의 범위이다.
- [0144] 상기 소포제로서는, 예를 들어 실리콘유, 플루오로 실리콘유 및 플루오로알킬에테르 등을 들 수 있고, 배합량은, 소포 효과 및 경제성의 균형 등의 점에서, 윤활유 조성물 전량 기준으로 0.005 내지 0.5 질량%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.2 질량%의 범위이다.
- [0145] 본 발명의 윤활유 조성물에 있어서는, 또한 필요에 따라 마찰 조정제, 내마모제, 극압제를 배합할 수도 있다. 또한 이 마찰 조정제는, 본 발명의 필수 성분인 극성기 함유 화합물 이외의 화합물을 가리킨다. 마찰 조정제의 배합량은, 윤활유 조성물 전량 기준으로 0.01 내지 2 질량%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 질량%의 범위이다.
- [0146] 상기 내마모제 또는 극압제로서는, 디티오인산 아연, 인산 아연, 디티오카르밤산 아연, 디티오카르밤산 몰리브덴, 디티오인산 몰리브덴, 디술피드류(본 발명에서 사용하는 화학식 I 또는 II로 표시되는 황 함유 화합물 이외의 것을 가리키고, 예를 들어 디벤질디술피드)를 들 수 있다. 황화 올레핀류, 황화 유지류, 황화 에스테르류, 티오카르보네이트류, 티오카바메이트류, 폴리설파이드류 등의 황 함유 화합물; 아인산에스테르류, 인산에스테르류, 포스폰산 에스테르류 및 이들 아민염 또는 금속염 등의 인 함유 화합물; 티오아인산에스테르류, 티오인산에스테르류, 티오포스폰산 에스테르류 및 이들 아민 염 또는 금속염 등의 황 및 인 함유 내마모제 등을 들 수 있다.
- [0147] 내마모제 또는 극압제를 배합할 경우, 그 배합량은 내마모제 또는 극압제를 배합하는 것에 의한 윤활유 중의 인분이나 황분 및 금속분의 함유량이 과대해지지 않도록 유의할 필요가 있다.
- [0148] 본 발명의 윤활유 조성물은 상기한 조성으로 이루어지는 것이지만, 그 성상으로서 이하를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0149] (1) 황산화분(JIS K2272)이 0.6 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이하인 것, 및
- [0150] (2) 인 함유량(JIS-5S-38-92)이, 0.5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0 질량% 인 것.
- [0151] 또한, 상기 외에 이하를 만족하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0152] (3) 황 함유량(JIS K2541)이 0.4 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이하인 것.
- [0153] (4) 붕소 함유량이 0.4 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이하인 것.
- [0154] 이들 성상을 만족하는 본 발명의 윤활유 조성물은 자동차 엔진의 산화 촉매, 3원 촉매, NO_x 흡착형 환원 촉매, 디젤 파티클레이트 필터(DPF) 등의 열화를 억제할 수 있다.
- [0155] 본 발명의 윤활유 조성물은 상기 황 함유 화합물 및 극성기 함유 화합물을 조합하여 사용하는 것으로서, 이 병용의 결과, 각각의 단독 사용시를 훨씬 초과하는 내마모성 및 마찰 저감 효과를 발현한다. 따라서, 종래부터 윤활유 첨가제로서 자주 사용되어 온 디티오인산 아연을 배합하지 않아도 충분히 우수한 윤활 성능을 갖는 윤활유 조성물을 얻을 수 있고, 상기 황산화분 등의 성상을 달성하는 것이 용이해진다. 또한, 후술하는 바와 같이 본 발명의 윤활유 조성물은, DLC 처리를 실시한 접동부에 사용하는 경우에도 우수한 마찰 저감 효과를 나타내는 것이다.
- [0156] 본 발명의 윤활유 조성물은 2륜차, 4륜차, 발전용, 선박용 등의 가솔린 엔진, 디젤 엔진, 가스 엔진 등의 내연 기관용 윤활유로서 바람직하게 사용할 수 있고, 저인분, 저황분, 저황산화분이기 때문에, 특히 배출 가스 정화 장치를 장착한 내연 기관용에 바람직하다.
- [0157] 또한 본 발명의 윤활유 조성물은, 상기 이외의 용도에 있어서도 바람직하게 사용된다. 특히 본 발명의 윤활유 조성물이 우수한 내마모성 및 마찰 저감 효과를 발현하는 것으로부터, 예를 들어 내연 기관, 자동 변속기, 무단 변속기, 수동 변속기, 파워 스티어링, 쇼크 업소버, 압축기, 냉매 압축기, 냉동기, 유압 펌프 및 클러치 폴리 등의 윤활용으로 이용된다. 즉, 본 발명의 윤활유 조성물은, 내연 기관 오일, 자동 변속기유, 무단 변속기 오일, 수동 변속기 오일, 파워스티어링 오일, 쇼크 업소버 오일, 압축기 오일, 냉동기유, 유압 펌프 오

일, 클러치 폴리용 윤활유 및 그리스 등에 사용할 수 있다.

- [0158] 본 발명의 윤활유 조성물은, 접동면이 강철 등의 금속일 경우 뿐만 아니라, 접동면의 적어도 일부에 DLC막을 갖는 경우에도 마찰 저감 효과나 우수한 내마모성을 발현한다.
- [0159] 해당 DLC막은 마찰 저감 효과를 높이는 관점에서, 수소 함유량이 40 원자% 이하의 것이 바람직하고, 30 원자% 이하의 것이 보다 바람직하고, 20 원자% 이하의 것이 특히 바람직하다.
- [0160] 접동면에 DLC막을 갖는 접동 부재의 상대 부재에 대해서는 특별히 제한은 없고 예를 들어 동일하게 DLC막을 갖는 접동 부재일 수도 있고 철이나 철합금 부재, 알루미늄 합금 부재 또는 수지나 고무재 등의 유기 재료일 수도 있다.
- [0161] <실시예>
- [0162] 이어서, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0163] <성상, 성능의 측정 방법>
- [0164] 이하의 실시예, 비교예에 있어서의 윤활유 조성물의 성상 및 성능은 다음 방법에 의해서 구했다.
- [0165] (1) 동점도
- [0166] JIS K 2283에 준거해서 측정했다.
- [0167] (2) 인 함유량
- [0168] JPI-5S-38-92에 준거해서 측정했다.
- [0169] (3) 황 함유량
- [0170] JIS K 2541에 준거해서 측정했다.
- [0171] (4) 붕소 함유량
- [0172] JPI-5S-38-92에 준거해서 측정했다.
- [0173] (5) 황산화분
- [0174] JIS K 2272에 준거해서 측정했다.
- [0175] (6) 왕복 이동 마찰시험
- [0176] 왕복 이동 마찰 시험기에서, 시험관 및 시험구로서 이하를 이용하여 하기의 조건으로 시험을 행하고, 마찰 계수를 구했다.
- [0177] ? 시험관: SUJ-2제 판
- [0178] ? 시험구: DLC(수소 함유량:20%) 처리를 실시한 SUJ-2제 1/2인치 구
- [0179] [시험 조건]
- [0180] ? 시험 온도: 100 ℃
- [0181] ? 하중: 200g
- [0182] ? 진폭: 10mm
- [0183] ? 접동 속도: 1.0mm/sec
- [0184] (7) 마찰 마모 시험
- [0185] 왕복 이동 마찰시험기에서, 시험관 및 시험구로서 이하를 사용하여 하기의 조건으로 시험을 행하고, 시험관의 마모 자국 폭을 측정했다.
- [0186] ? 시험관: SUJ-2제 판
- [0187] ? 시험구: SUJ-2제 구(직경 10 mm)

- [0188] [시험 조건]
- [0189] ? 시험 온도: 100 ℃
- [0190] ? 하중: 200 N
- [0191] ? 진폭: 10 mm
- [0192] ? 진동수: 10 Hz
- [0193] ? 시험 시간: 30 분

[0194] 실시예 1 내지 7, 비교예 1 내지 9

[0195] 제1의 표에 나타낸 기유 및 첨가제를 제1의 표에 나타내는 비율로 배합하여, 윤활유 조성물을 제조했다. 그 조성물의 성장?조성 및 성능을 제1의 표에 나타낸다.

표 1

		실시예						
		1	2	3	4	5	6	7
배합 조성 (질량%)	기유	88.60	88.60	88.60	88.60	88.60	88.60	87.80
	황 함유 화합물 A	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	-
	황 함유 화합물 B	-	-	-	-	-	-	1.20
	극성기 함유 화합물 A	0.50	-	-	-	-	-	0.50
	극성기 함유 화합물 B	-	0.50	-	-	-	-	-
	극성기 함유 화합물 C	-	-	0.50	-	-	-	-
	극성기 함유 화합물 D	-	-	-	0.50	-	-	-
	극성기 함유 화합물 E	-	-	-	-	0.50	-	-
	극성기 함유 화합물 F	-	-	-	-	-	0.50	-
	점도 지수 향상제	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	유동점 강하제	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	폴리부테닐 숙신산 이미드	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	폐놀계 산화 방지제	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	아민계 산화 방지제	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	디알킬디티오인산 아연	-	-	-	-	-	-	-
	기타	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
성장	인 함유량(질량%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	황 함유량(질량%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	붕소 함유량(질량%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	황산화분(질량%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
왕복 동마찰시험(마찰계수)		0.115	0.117	0.113	0.110	0.116	0.117	0.114
마찰 마모시험(마모 자국 직경:mm)		0.46	0.45	0.45	0.44	0.42	0.43	0.45

[0196]

표 2

		비교예								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
배합 조성 (질량%)	기유	89.10	89.00	89.00	89.00	89.00	89.00	89.00	88.40	87.90
	황 함유 화합물 A	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-
	극성기 함유 화합물A	-	0.50	-	-	-	-	-	-	-
	극성기 함유 화합물B	-	-	0.50	-	-	-	-	-	-
	극성기 함유 화합물C	-	-	-	0.50	-	-	-	-	-
	극성기 함유 화합물D	-	-	-	-	0.50	-	-	-	-
	극성기 함유 화합물E	-	-	-	-	-	0.50	-	-	-
	극성기 함유 화합물F	-	-	-	-	-	-	0.50	0.50	0.50
	점도 지수 향상제	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	유동점 강하제	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	폴리부테닐숙신산 이미드	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	페놀계 산화 방지제	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	아민계 산화 방지제	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	디알킬디티오인산 아연	-	-	-	-	-	-	-	0.60	0.60
	기타	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
성상	인 함유량(질량%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05
	황 함유량(질량%)	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
	붕소 함유량(질량%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	황산화분(질량%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.17	0.17
양복 등마찰시험(마찰계수)		0.140	0.125	0.128	0.124	0.125	0.126	0.124	0.155	0.143
마찰 마모시험(마모 자국 직경 .mm)		0.52	0.64	0.65	0.63	0.63	0.60	0.61	0.48	0.50

[0197]

[0198]

[주]

[0199]

?기유: 수소화 정제기유, 40 °C 동점도 21 mm²/s, 100 °C 동점도 4.5 mm²/s, 점도지수 127, %C_A 0.0, 황 함유량 20 질량ppm 미만, 노악(NOACK) 증발량 13.3 질량%

[0200]

? 황 함유 화합물 A: 1,1-비스(옥톡시카르보닐메틸)디술피드

[0201]

? 황 함유 화합물 B: 디티오말산테트라-1-핵실

[0202]

? 극성기 함유 화합물 A: 글리세린모노올레이트

[0203]

? 극성기 함유 화합물 B: 올레산디에탄올 아마이드

[0204]

? 극성기 함유 화합물 C: 글리세린 모노올릴에테르

[0205]

? 극성기 함유 화합물 D: N,N-디폴리옥시에틸렌-N-올레일 아민

[0206]

? 극성기 함유 화합물 E: 글리세린모노올레이트의 붕산과의 반응물

[0207]

? 극성기 함유 화합물 F: 올레산디에탄올 아마이드의 붕산과의 반응물

[0208]

? 점도 지수 향상제: 폴리메타크릴레이트, 중량 평균 분자량 420,000, 수지량 39 질량%

[0209]

? 유동점 강하제: 폴리알킬메타크릴레이트, 중량 평균 분자량 6,000

[0210]

? 폴리부테닐숙신산 이미드: 폴리부테닐기의 수 평균 분자량 1000, 질소 함유량 1.76 질량%, 붕소 함유량 1.9 질량%

[0211]

?페놀계 산화 방지제: 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트

[0212]

?아민계 산화 방지제: 디알킬디페닐아민, 질소 함유량 4.62 질량%

[0213]

?디알킬디티오인산 아연: Zn 함유량 9.0 질량%, 인 함유량 8.2 질량%, 황 함유량 17.1 질량%, 알킬기(제 2 급 부틸기와 제 2 급 핵실기의 혼합물)

[0214]

?기타: 소포제, 금속 불활성화제

[0215]

제1의 표, 제2의 표에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 7의 윤활유 조성물은 황 함유 화합물 및 극성기 함유 화합물의 병용에 의한 상승 효과에 의해, 낮은 마찰 계수 및 낮은 마모 자국 직경값을 나타내고 있다.

- [0216] 즉, 극성기 함유 화합물을 갖지 않는 비교예 1에 있어서는 마찰 계수가 0.140이며, 황 함유 화합물을 갖지 않는 비교예 2 내지 7에 있어서는 마찰 계수가 0.124 내지 0.128임에도 불구하고 이들을 조합함으로써 마찰 계수를 0.110 내지 0.117(실시예 1 내지 7)까지 저감화할 수 있다. 또한, 극성기 함유 화합물을 갖지 않는 비교예 1에 있어서는 마모 자국 직경값이 0.52이며, 황 함유 화합물을 갖지 않는 비교예 2 내지 7에 있어서는 마모 자국 직경값이 0.60 내지 0.65에도 불구하고 이들을 조합함으로써 마모 자국 직경값을 0.42 내지 0.46(실시예 1 내지 7)으로까지 저감화할 수 있다.
- [0217] 또한 실시예 1 내지 7과 비교예 8과의 대비에서 알 수 있는 바와 같이, 본원 발명의 첨가제의 병용에 의해 발현하는 효과는, 디알킬디티오인산 아연을 단독으로 배합한 경우의 효과를 상회하는 것이다. 또한 비교예 9에서 나타낸 바와 같이, 본원 발명에서 사용하는 황 함유 화합물 대신 디알킬디티오인산 아연을 사용해서 극성기 함유 화합물과 병용해도, 실시예 1 내지 7로 나타나는 것과 같은 낮은 마찰 계수 및 낮은 마모 자국 직경값은 얻어지지 않는다.
- [0218] 상기한 바와 같이 특정한 황 함유 화합물 및 특정한 극성기 함유 화합물을 병용함으로써, 디알킬디티오인산 아연이 갖는 내마모성을 초과할 수 있고, 이 결과, 저인분, 저황분, 저황산화분으로서도 내마모성이 우수한 윤활유 조성물로서, 우수한 마찰 저감 효과를 발현하는 윤활유 조성물을 얻을 수 있다.
- [0219] <산업상 이용가능성>
- [0220] 본 발명에 따르면, 저인분, 저황분, 저황산화분으로서도 내마모성이 우수한 윤활유 조성물로서, 또한 DLC 처리를 실시한 접동부에 사용하는 경우에도 우수한 마찰 저감 효과를 발현하는 윤활유 조성물이 제공된다. 따라서, 본 발명의 윤활유 조성물은 가솔린 엔진, 디젤 엔진, 가스 엔진 등, 내연 기관용 윤활유 조성물로서 특히 바람직하게 이용할 수 있다.