



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0005366
(43) 공개일자 2023년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 125/22 (2006.01) *C10M 159/18* (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01) *C10N 10/12* (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C10M 125/22 (2013.01)
C10M 159/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7042455
 (22) 출원일자(국제) 2022년05월04일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2022년12월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2021/061692
 (87) 국제공개번호 WO 2021/224237
 국제공개일자 2021년11월11일

(30) 우선권주장
 20305428.3 2020년05월04일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
토탈에너지스 원테크
 프랑스, 92400 쿠르브부아, 플레이스 장 밀러 2,
 라 데팡스 6

(72) 발명자
뒤옹 이자벨
 프랑스 69360 솔라이즈 슈맹 두 카날 - 베페 22
 샹트르 드 흐벡쉐 드 솔라이즈 내

샤린 캐서린
 프랑스 69360 솔라이즈 슈맹 두 카날 - 베페 22
 샹트르 드 흐벡쉐 드 솔라이즈 내
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **내연 기관에 사용되는 DLC 부품의 마모 감소를 위한 윤활 조성물**

(57) 요약

본 특허 출원은 내연 기관에서 서로 접촉하게 되는 기계 부품에서 마모를 감소시키는 방법에 관한 것이며,

- 적어도 하나의 베이스 오일(base oil);
- 적어도 하나의 옥소티오몰리브데이트 염; 및
- 적어도 하나의 내마모성 화합물

을 포함하는 윤활 조성물을 사용하는 단계에 의한 것이고, 상기 부품 중 적어도 하나는 비정질 탄소 유형 코팅을 포함하는 표면을 포함한다.

(52) CPC특허분류

C10M 2201/066 (2013.01)
C10M 2219/068 (2013.01)
C10M 2223/045 (2013.01)
C10M 2227/066 (2013.01)
C10N 2010/04 (2020.05)
C10N 2010/12 (2020.05)
C10N 2030/06 (2013.01)
C10N 2040/25 (2020.05)

(72) 발명자

티보 브누아

프랑스 69360 솔라이즈 슈맹 두 카날 - 베페 22 쌍
트르 드 호쉴레 드 솔라이즈 내

케이지 브라이언 엠.

미국 06854 코네티컷주 노워크 프랜시스 애비뉴 39

명세서

청구범위

청구항 1

내연 기관에서 서로 접촉하게 되는 기계 부품에서 마모를 감소시키는 방법으로서,

- 적어도 하나의 베이스 오일;
- 적어도 하나의 옥소티오몰리브데이트 염; 및
- 적어도 하나의 내마모성 화합물

을 포함하는 윤활 조성물을 사용하는 단계에 의한 것이고,

상기 부품 중 적어도 하나는 비정질 탄소 유형 코팅을 포함하는 표면을 포함하는, 방법.

청구항 2

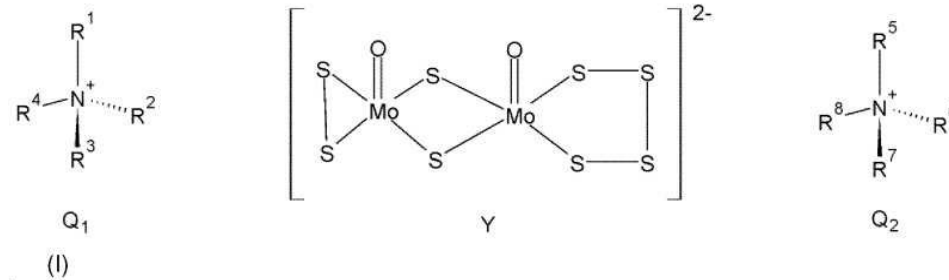
제1항에 있어서,

상기 옥소티오몰리브데이트 염은 암모늄염 또는 이미다졸륨염 또는 이들의 혼합물인, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 암모늄 옥소티오몰리브데이트 염은 하기 화학식 (I)의 화합물이고:



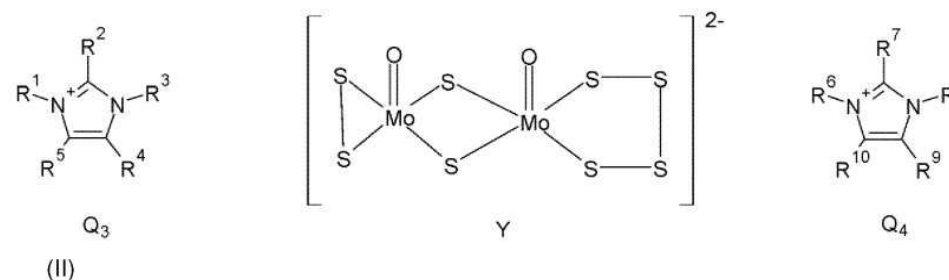
상기 화학식 (I)에서,

동일하거나 상이할 수 있는 R¹ 내지 R⁴ 및 R⁵ 내지 R⁸은 Q₁ 및 Q₂의 총 탄소 원자 수가 34 내지 110에 포함되도록 하는 방식으로 하이드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 이미다졸륨 옥소티오몰리브데이트 염은 하기 화학식 (II)의 화합물이고:



상기 화학식 (II)에서,

동일하거나 상이할 수 있는 R¹ 내지 R⁵ 및 R⁶ 내지 R¹⁰은 Q₃ 및 Q₄의 총 탄소 원자 수가 62 내지 166에 포함되도록 하는 방식으로 H 및 하이드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

Q₁ 및 Q₂가 서로 동일하고, 테트라-n-옥틸암모늄, 헥사데실트리메틸암모늄, 테트라데실트리메틸암모늄, 옥타데실트리메틸암모늄, 디(테트라데실)디메틸암모늄, 디(헥사데실)디메틸암모늄, 디(헥사데실)디메틸암모늄, 디(옥타데실)디메틸암모늄, 트리(테트라데실)메틸암모늄, 트리(헥사데실)메틸암모늄, 트리(옥타데실)메틸암모늄) 및 디(수소화 텔로우알킬)디메틸암모늄, 바람직하게는 디(수소화 텔로우알킬)디메틸암모늄 중에서 선택되는, 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 Q₃ 및 Q₄는 서로 동일하고 1,3-디-테트라데실이미다졸륨, 1,3-디헥사데실이미다졸륨 및 1,3-디옥타데실이미다졸륨으로부터 선택되는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활 조성물은 0.008 중량% 내지 1.875 중량%의 옥소티오폴리브레이트 염을 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내마모성 화합물은 ZnDTP인, 방법.

청구항 9

내연 기관에서 기계 부품의 마모를 감소시키는 방법으로서,

기계 부품을 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 윤활 조성물과 접촉시키는 적어도 하나의 접촉 단계를 포함하고, 적어도 하나의 기계 부품은 비정질 탄소 유형 코팅을 포함하는, 방법.

청구항 10

윤활 조성물에서 옥소티오폴리브레이트 염의 용도로서,

내연 기관에서 서로 접촉하게 되는 부품에서 마모를 감소시키기 위한 것이고, 상기 부품 중 적어도 하나는 비정질 탄소를 포함하는 표면을 포함하는, 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 서로 접촉하는 부품, 특히 기계 부품의 마모를 감소시키는 역할을 하는 윤활제 조성물 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 특히 다이아몬드 유사 탄소(DLC: Diamond Like Carbon) 코팅으로 제조된 부품의 마모를 감소시키기 위한 적어도 하나의 옥소티오폴리브레이트 염을 포함하는 내연 기관용 윤활 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

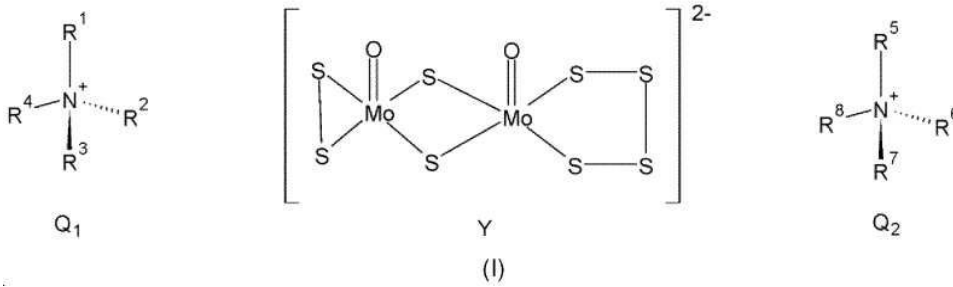
[0002] 현재 자동차 산업의 주요 목표 중 하나는 엔진, 특히 자동차 엔진에 의한 연료 소비를 감소시켜 차량의 "연비"를 개선하는 것이다. 엔진의 마찰을 줄이는 것은 연비를 달성하는 효과적인 방법이다. 따라서 마찰 변형제 및 기계 부품 표면에 대한 많은 연구가 수행되었다. 예를 들어, DLC, 특히 수소화 DLC를 사용하면 강한 마찰 응력을 받는 기계 부품(세그먼트, 피스톤 핀, 분배용 밸브 리프터 등)의 마모를 줄일 수 있다.

- [0003] 마찰 변형제 중에서 나노입자, 중합체, 유기 몰리브덴 화합물 및 유기 분자의 네 가지 주요 그룹을 구분할 수 있다.
- [0004] 현재 나노입자와 중합체가 거의 사용되지 않는 곳에서는 가장 중요한 마찰 변형제 계열을 나타내는 유기 몰리브덴 화합물의 경우가 아니다. 가장 잘 알려지고 가장 널리 사용되는 유기 몰리브덴 마찰 변형제는 몰리브덴 디티오키바메이트(MoDTC)이다. 이러한 유기 몰리브덴 마찰 변형제는 매우 효과적이지만 특정 결점을 나타낸다. 실제로 엔진 구성 부품의 일부 오염 또는 막힘 및 부식을 유발할 수 있다. 또한 고온에서만 활성화되며 특정 유형의 표면, 특히 무정형 탄소(다이아몬드 유사 탄소)로 구성된 표면의 열화를 유발할 수 있다.
- [0005] 또한 생태학적 관점에서 사용되는 윤활 조성물에서 황 또는 인 원소의 함량을 줄이는 것이 필요하다.
- [0006] 따라서, 유기 마찰 변형제가 연구되고 통상적으로 사용된다. 글리세롤 에스테르가 효과적인 것으로 밝혀졌으며, 특히 글리세롤 모노-올레에이트가 상업적으로 가장 많이 사용된다. 회분(ash), 인 또는 유황을 포함하지 않고 재생 가능한 원료로 생산된다는 장점이 있다. 그러나 마찰 조정제로서의 특성은 몰리브덴 디티오키바메이트보다 열등하다.
- [0007] 마찰 변형제로서 글리세롤 에테르를 사용하는 것도 알려져 있다. 따라서, 특허 출원 JPS5925890은 4 내지 28개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 사슬을 포함하는 글리세롤 에테르의 사용을 기재한다. 특허 출원 JP2000273481은 또한 마찰 조정제로서 14개 초과 탄소 함유하는 알킬 사슬을 포함하는 글리세롤 에테르의 용도를 기재한다.
- [0008] 따라서 효율성 측면에서 이득을 달성하는 데 효과적으로 기여하는 새로운 마찰 변형제를 제안하는 데 관심이 있다.

발명의 내용

- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은 전술한 결점의 전부 또는 일부를 극복하고 DLC(코팅), 바람직하게는 수소화된 DLC 코팅으로 제조된 기계 부품의 마모를 감소시킬 수 있는 내연 기관용 윤활 조성물을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 DLC 코팅, 바람직하게는 수소화된 DLC 코팅으로 제조된 내연 기관에서 기계 부품의 마모를 감소시키는 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 따라서 본 발명의 목적은 내연 기관에서 서로 접촉하게 되는 기계 부품에서 마모를 감소시키는 방법에 관한 것이며,
- [0012] - 적어도 하나의 베이스 오일(base oil);
- [0013] - 적어도 하나의 옥소티오몰리브데이트 염; 및
- [0014] - 적어도 하나의 내마모성 화합물
- [0015] 을 포함하는 윤활 조성물을 사용하는 단계에 의한 것이고, 상기 부품 중 적어도 하나는 비정질 탄소 유형 코팅을 포함하는 표면을 포함한다.
- [0016] 본 발명의 맥락에서, 무정형 탄소 유형 코팅을 갖는 표면은 허용되는 용어에 따라 다이아몬드 유사 탄소 또는 다이아몬드 유사 코팅에 대한 DLC로도 알려져 있다. 이러한 표면에는 sp^2 및 sp^3 혼성화 탄소 원자가 있다. 바람직하게는, 표면은 수소화된 비정질 탄소로 형성되며, 일반적으로 수소화된 비정질 탄소는 주로 sp^2 혼성화된 탄소이다.
- [0017] 예를 들어 MoDTC 및 MoDTP는 옥소티오몰리브데이트가 아님을 이해해야 한다.
- [0018] 옥소티오몰리브데이트염은 암모늄염 또는 이미다졸륨염일 수 있다.
- [0019] 옥소티오몰리브데이트 염은 바람직하게는:

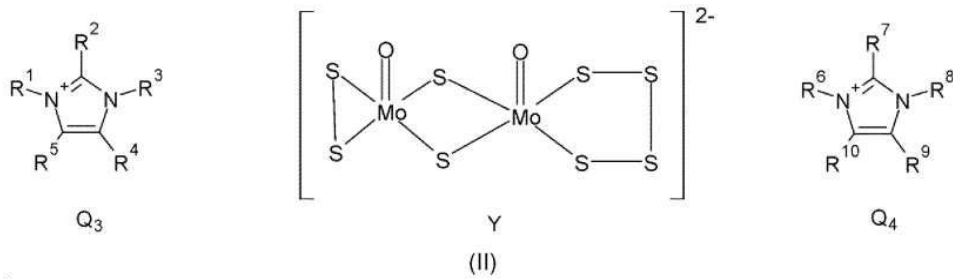
[0020] - 화학식 (I)의 암모늄염:



[0021]

[0022] 상기 화학식 (I)에서, 동일하거나 상이할 수 있는 R¹ 내지 R⁴ 및 R⁵ 내지 R⁸은 Q₁ 및 Q₂의 총 탄소 원자 수가 34 내지 110, 바람직하게는 42 내지 110에 포함되도록 하는 방식으로 하이드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택됨;

[0023] - 화학식 (II)의 이미다졸륨염:



[0024]

[0025] 상기 화학식 (II)에서, 동일하거나 상이할 수 있는 R¹ 내지 R⁵ 및 R⁶ 내지 R¹⁰은 Q₃ 및 Q₄의 총 탄소 원자 수가 62 내지 166에 포함되도록 하는 방식으로 H 및 하이드로카르빌기로 이루어진 군으로부터 선택됨;

[0026] - 또는 이들의 혼합물이다.

[0027] 바람직하게는, 옥소티오폴리브레이트 염은 화학식 (I)을 갖는 화합물이다.

[0028] 바람직하게는, 옥소티오폴리브레이트 염은 화학식 (II)를 갖는 화합물이다.

[0029] 본 발명의 맥락에서, 화학식 (I)을 갖는 화합물에 대해 용어 "하이드로카르빌"은 선형, 분지형 또는 환형, 포화 또는 불포화일 수 있고 1 내지 18개의 탄소 원자, 예를 들어 2 내지 16개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 화합물을 지칭하는 것으로 이해된다.

[0030] Q₁과 Q₂는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, Q₁과 Q₂의 몰비는 100:0 내지 0:100일 수 있다.

[0031] 화학식 (I)의 화합물에서, 바람직하게는 탄소 원자의 총 수는 42 내지 110에 포함된다.

[0032] 바람직하게는, Mo 함량은 8.0% 내지 13.5%에 포함되고, 더 바람직하게는 Mo 함량은 8.0% 내지 12.6%에 포함된다.

[0033] 바람직하게는 Q₁ 및 Q₂는 서로 동일하고 테트라-n-옥틸암모늄, 헥사데실트리메틸암모늄, 테트라데실트리메틸암모늄, 옥타데실트리메틸암모늄, 디(테트라데실)디메틸암모늄, 디(헥사데실)디메틸암모늄, 디(옥타데실)디메틸암모늄, 트리(테트라데실)메틸암모늄, 트리(헥사데실)메틸암모늄, 트리(옥타데실)메틸암모늄 및 디(수소화 텔로우알킬)디메틸암모늄, 바람직하게는 디(수소화 텔로우알킬)디메틸암모늄 중에서 선택된다.

[0034] 바람직하게는, 화학식 (I)의 화합물은 완제품에서 10 내지 1500 ppm, 더욱 바람직하게는 280 내지 1,400 ppm, 예를 들어 280 내지 840 ppm, 또는 500 내지 1,000 ppm, 특히 500 내지 900 ppm, 예를 들어 840 ppm의 Mo를 전달할 수 있게 하는 양으로 존재한다.

[0035] 화학식 (I)을 갖는 화합물 및 이의 제조 방법은 특히 특허 문헌 US10,059,901에 기재되어 있다.

[0036] 바람직하게는, 화학식 (II)를 갖는 화합물에서, Q₃ 및 Q₄의 총 탄소 원자 수는 62 내지 166, 바람직하게는 62 내

지 142, 더욱 바람직하게는 62 내지 118, 가장 바람직하게는 78 내지 118에 포함된다.

- [0037] 본 발명의 맥락에서, 화학식 (II)를 갖는 화합물에 대해, 용어 "하이드로카르빌"은 선형, 분지형 또는 고리형, 포화 또는 불포화일 수 있고 0(에서 이 경우 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 H)이다.
- [0038] Q₃과 Q₄는 동일하거나 상이할 수 있으며, Q₃과 Q₄의 몰비는 100:0 내지 0:100일 수 있다.
- [0039] 화학식 (II)를 갖는 화합물에서, 바람직하게는 탄소 원자의 총 수는 62 내지 150에 포함된다.
- [0040] 바람직하게는, Mo 함량은 7.3% 내지 13.7% 사이에 포함된다.
- [0041] 하나의 바람직한 구현예에서, 화학식 (II)를 갖는 화합물에서 Q₃ 및 Q₄의 총 탄소 원자의 총 수는 62 내지 78에 포함되고 Mo 함량은 11.8% 내지 13.7%에 포함된다.
- [0042] 바람직하게는 Q₃ 및 Q₄는 서로 동일하고 1,3-디-테트라데실이미다졸륨, 1,3-디헥사데실이미다졸륨 및 1,3디옥타데실이미다졸륨 중에서 선택된다.
- [0043] 바람직하게는, 화학식 (II)를 갖는 화합물은 완제품에서 10 내지 1500 ppm, 바람직하게는 280 내지 1,400 ppm, 또는 500 내지 1,000 ppm, 특히 500 내지 900 ppm, 예를 들어 840 ppm의 Mo의 전달을 가능하게 하는 양으로 존재한다.
- [0044] 화학식 (II)를 갖는 화합물 및 이의 제조 방법은 특히 특허 문헌 US 9,902,915에 기재되어 있다.
- [0045] 본 발명의 윤활 조성물은 0.008 중량% 내지 1.875 중량%, 바람직하게는 0.222 중량% 내지 1.75 중량%, 또는 0.040 중량% 내지 1.25 중량%, 더욱 바람직하게는 0.667 중량% 내지 1.05 중량%의 화학식 (I) 또는 (II)를 갖는 화합물을 포함한다.
- [0046] 본 발명의 윤활 조성물에 사용되는 베이스 오일은 API(American Petroleum Institute) 분류에 의해 정의된 부류에 따라 그룹 I 내지 V에 속하는 광물 또는 합성 기원의 오일(또는 ATIEL(Association Technique de l'Industrie Europeenne des Lubrifiants/Technical Association of the European Lubricants Industry) 분류)에 따른 이의 등가물)(표 1) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

표 1

[0047]	포화된 성분의 함량	황 함량	점도 지수(VI)
그룹 I 광물 오일	< 90%	> 0.03%	80 ≤ VI <120
그룹 II 수소첨가분해된 오일	≥ 90%	≤ 0.03%	80 ≤ VI <120
그룹 III 수소첨가이성질체화된 오일	≥ 90%	≤ 0.03%	≥ 120
그룹 IV	폴리아올레핀 (PAO)		
그룹 V	그룹 I 내지 그룹 IV에 포함되지 않는 에스테르 및 다른 베이스		

- [0048] 본 발명의 광물 베이스 오일은 원유의 상압 증류 및 진공 증류에 이어 용매 추출, 용매 탈아스팔트화, 용매 탈납, 수소화처리, 수소첨가분해, 수소첨가이성질체화 및 수소화피니싱과 같은 정제 작업에 의해 얻어지는 임의의 유형의 베이스 오일을 포함한다.
- [0049] 합성 오일과 광유의 혼합물도 사용할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 윤활 조성물의 베이스 오일은 또한 카르복실산 및 알코올의 특정 에스테르 및 폴리아올레핀과 같은 합성 오일 중에서 선택될 수 있다. 베이스 오일에 의해 사용되는 폴리아올레핀은 예를 들어 4 내지 32 개의 탄소 원자를 포함하는 모노머, 예를 들어 옥텐 또는 데센으로부터 얻어지며, 100℃에서의 점도는 표준(국제 표준 기구에서) ASTM D445에 따라 1.5 내지 15 mm².s-1로 포함된다. 이들의 평균 몰 질량은 일반적으로 표준 ASTM D5296에 따라 250 내지 3,000로 포함된다..
- [0051] 본 발명에 따른 윤활 조성물은 상기 조성물의 총 중량에 대해 적어도 50 중량%의 베이스 오일을 포함할 수

있다. 보다 유리한 방식으로, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 상기 윤활 조성물의 총 중량에 대해 적어도 60 중량%, 또는 심지어 적어도 70 중량%의 베이스 오일을 포함한다. 보다 바람직하게는, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 상기 조성물의 총 중량에 대해 75 내지 97 중량%의 베이스 오일을 포함한다.

- [0052] 본 발명의 조성물은 또한 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0053] 다수의 첨가제가 본 발명에 따른 윤활 조성물에 사용될 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 윤활 조성물을 위한 바람직한 첨가제는 세제 첨가제, 위에서 정의된 폴리브텐 화합물 이외의 마찰 변형 첨가제, 항산화제, 극압 첨가제, 분산제, 유동점 향상제, 소포제, 증점제 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.
- [0055] 바람직하게는, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 적어도 하나의 극압 첨가제 또는 혼합물을 포함한다.
- [0056] 내마모 첨가제 및 극압 첨가제는 표면에 흡착된 보호막을 형성하여 표면 마찰에 대한 보호 기능을 제공한다.
- [0057] 다양한 내마모 첨가제가 존재한다. 바람직하게는, 본 발명의 윤활 조성물에 대해 내마모 첨가제는 금속 알킬티오포스페이트, 특히 아연 알킬티오포스페이트, 보다 정확하게는 아연 디알킬티오포스페이트 또는 ZnDTP와 같은 인 및 황을 포함하는 첨가제로부터 선택된다. 바람직한 화합물은 화학식 $Zn((SP(S)(OR)(OR'))_2)$ 를 갖는 화합물이며, 여기서 R 및 R'는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 독립적으로 알킬기, 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기를 나타낸다.
- [0058] 아민 포스페이트는 또한 본 발명의 윤활 조성물에 사용될 수 있는 내마모 첨가제이다. 그러나 이러한 첨가제에 의해 제공되는 인 원자는 회분을 생성하기 때문에 자동차의 촉매 시스템에 독이 될 수 있다. 아민 포스페이트의 일부를 인을 제공하지 않는 첨가제, 예를 들어 폴리실라이드, 특히 황 함유 올레핀으로 대체함으로써 이러한 효과를 최소화할 수 있다.
- [0059] 유리하게는, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 상기 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.01 내지 6 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 4 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%의 마모 첨가제 및 극압 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0060] 유리하게는, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 상기 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.01 내지 6 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 4 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%의 내마모성 첨가제(또는 내마모성 화합물)를 포함한다.
- [0061] 유리하게는, 본 발명에 따른 조성물은 본 발명의 폴리브텐 화합물과 상이한 적어도 하나의 마찰 변형 첨가제를 포함할 수 있다. 마찰 변형 첨가제는 특히 금속 원소를 제공하는 화합물 및 무회분 화합물로부터 선택될 수 있다. 금속 원소를 제공하는 화합물 중에서, 리간드가 산소, 질소, 황 또는 인 원자를 함유하는 탄화수소 화합물일 수 있는 Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn과 같은 전이 금속 착물을 언급할 수 있다. 무회분 마찰 변형 첨가제는 일반적으로 기원이 유기물이거나 지방산 모노에스테르 및 폴리올 모노에스테르, 알콕시화 아민, 알콕시화 지방 아민, 지방 에폭시드, 지방 에폭시드의 보레이트, 지방 아민 또는 글리세롤산 에스테르 중에서 선택될 수 있다. 본 발명에 따르면, 적어도 하나의 탄화수소기를 포함하는 지방 화합물은 10 내지 24개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0062] 유리하게는, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 상기 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.01 내지 2 중량% 또는 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%, 또는 0.1 내지 2 중량%의 본 발명에 따른 폴리브텐 화합물 이외의 마찰 변형 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0063] 유리하게는, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 적어도 하나의 항산화 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0064] 항산화 첨가제는 일반적으로 윤활 조성물의 열화를 지연시키는 역할을 한다. 이러한 열화는 침전물의 형성, 슬러지의 존재 또는 윤활 조성물의 점도 증가에 의해 가장 자주 나타난다.
- [0065] 항산화 첨가제는 일반적으로 라디칼 스캐빈저 저해제 또는 하이드로퍼옥사이드 파괴 저해제로 작용한다. 일반적으로 사용되는 항산화제 중에서 페놀계 항산화제, 아민계 항산화제, 황과 인을 함유한 항산화제 등의 항산화제의 종류를 언급할 수 있다. 예를 들어 황과 인을 함유한 항산화제는 회분을 생성할 수 있다. 페놀 항산화제 첨가제는 회분이 없을 수 있거나 실제로 염기성 또는 중성 금속 염의 형태일 수 있다. 항산화 첨가제는 특히 입체 장애 페놀, 입체 장애 페놀의 에스테르, 티오에테르 가교를 함유하는 입체 장애 페놀, 디페닐아민, 적어도 하나의 C1 내지 C12 알킬기로 치환된 디페닐아민, N,N'-디알킬-아릴-디아민 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.

- [0066] 바람직하게는 본 발명에 따르면, 입체 장애 페놀은 알코올 작용기를 갖는 탄소 원자 부근의 탄소 원자 중 적어도 하나가 적어도 하나의 C1 내지 C10 알킬기, 바람직하게는 하나의 C1 내지 C6 알킬기, 바람직하게는 하나의 C4 알킬기, 가장 바람직하게는 하나의 tert-부틸기에 의해 치환되는 페놀기를 포함하는 화합물로부터 선택된다.
- [0067] 아민 화합물은 선택적으로 페놀계 항산화 첨가제와 함께 사용될 수 있는 항산화 첨가제의 또 다른 부류이다. 아민 화합물의 예는 방향족 아민, 예를 들어 Ra가 선택적으로 치환되는 지방족 기 또는 방향족 기를 나타내고, Rb가 선택적으로 치환되는 방향족 기를 나타내고, Rc가 수소 원자, 알킬기, 아릴기를 나타내는 화학식 NRaRbRc 또는 Rd가 알킬렌 또는 알케닐렌기이고, Re가 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, z가 0, 1 또는 2를 나타내는 화학식 RdS(O)zRe를 갖는 기를 갖는 방향족 아민이다.
- [0068] 황을 함유하는 알킬 페놀 또는 이의 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속 염은 또한 항산화 첨가제로 사용될 수 있다.
- [0069] 항산화 첨가제의 다른 부류는 구리를 함유하는 화합물, 예를 들어 구리 티오-포스페이트 또는 구리 디티오-포스페이트, 구리 및 카복실산의 염, 디티오카르바메이트, 술포네이트, 페네이트, 구리 아세틸아세토네이트이다. 구리 I 및 구리 II의 염, 숙신산 또는 숙신산 무수물의 염도 사용될 수 있다.
- [0070] 본 발명에 따른 유효 조성물은 또한 당업자에게 공지된 임의의 유형의 항산화제를 포함할 수 있다.
- [0071] 유리하게는, 유효 조성물은 회분이 없는 적어도 하나의 항산화 첨가제를 포함한다.
- [0072] 또한 유리하게는 본 발명에 따른 유효 조성물은 상기 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 2 중량%의 적어도 하나의 항산화 첨가제를 포함한다.
- [0073] 본 발명에 따른 유효 조성물은 또한 하나 이상의 세제 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0074] 세제 첨가제는 일반적으로 산화 및 연소의 2차 생성물을 용해시켜 표면에 금속 부품의 침전물 형성을 줄이는 목적으로 사용된다.
- [0075] 본 발명에 따른 유효 조성물에 사용될 수 있는 세제 첨가제는 일반적으로 당업자에게 공지되어 있다. 세제 첨가제는 긴 친유성 탄화수소 사슬 및 소수성 헤드를 포함하는 음이온성 화합물일 수 있다. 관련된 양이온은 알칼리 또는 알칼리 토금속의 금속 양이온일 수 있다.
- [0076] 세제 첨가제는 바람직하게는 카복실산, 술포네이트, 살리실레이트, 나프텐산염의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염 및 페네이트 염 중에서 선택된다. 알칼리 및 알칼리 토금속은 바람직하게는 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨이다.
- [0077] 이들 금속염은 일반적으로 금속을 화학량론적 양 또는 과잉량, 즉 화학량론적 함량보다 큰 함량 수준으로 함유한다. 이들은 과염기성 세제이다. 세제 첨가제의 과염기성 성질을 암시하는 과량의 금속은 일반적으로 오일에 불용성인 금속 염, 예를 들어 카르보네이트, 하이드록사이드, 옥살레이트, 아세테이트, 글루타메이트, 바람직하게는 카르보네이트의 형태이다.
- [0078] 유리하게는, 본 발명에 따른 유효 조성물은 상기 유효 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 8 중량% 또는 2 내지 4 중량%의 과염기성 세제 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0079] 또한 유리한 방식으로, 본 발명에 따른 유효 조성물은 또한 유동점 온도를 감소시키기 위한 첨가제, 즉 유동점 강하 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0080] 파라핀 결정의 형성을 늦춤으로써, 유동점 강하 첨가제는 일반적으로 본 발명에 따른 유효 조성물의 저온 거동을 개선한다.
- [0081] 유동점 강하 첨가제의 예로서, 알킬 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아릴아미드, 폴리알킬페놀, 폴리알킬나프탈렌 및 알킬 폴리스티렌을 언급할 수 있다.
- [0082] 유리하게는, 본 발명에 따른 유효 조성물은 또한 분산제를 포함할 수 있다.
- [0083] 분산제는 만니히 염기, 숙신이미드 및 이의 유도체로부터 선택될 수 있다.
- [0084] 또한 유리한 방식으로, 본 발명에 따른 유효 조성물은 상기 유효 조성물의 총 중량에 대해 0.2 내지 10 중량%의 분산제를 포함할 수 있다.
- [0085] 유리하게는, 본 발명에 따른 유효 조성물은 또한 점도 지수를 향상시키는 하나 이상의 추가 중합체를 포함할 수

있다. 점도 지수를 향상시키는 추가 중합체의 예로서, 중합체 에스테르를 언급할 수 있다; 스티렌, 부타디엔 및 이소프렌의 단독중합체 또는 공중합체(수소첨가 여부 불문); 및 폴리메타크릴레이트(PMA). 또한, 유리하게는, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 상기 윤활 조성물의 총 중량에 대해 1 내지 15 중량%의 점도 지수를 향상시키는 첨가제를 포함할 수 있다.

- [0086] 본 발명에 따른 윤활 조성물은 또한 하나 이상의 증점제를 포함할 수 있다.
- [0087] 본 발명에 따른 윤활 조성물은 또한 소포제 및 탈유화제(demulsifying agent)를 포함할 수 있다.
- [0088] 바람직하게는, 본 발명의 윤활 조성물은 추가로 적어도 하나의 내마모제, 특히 아연계 제제, 특히 ZnDTP를 포함한다.
- [0089] 본 발명은 또한 비정질 탄소 유형 코팅, 바람직하게는 수소화된 비정질 탄소를 포함하는 부품 중 적어도 하나인 내연 기관의 기계 부품의 마찰을 감소시키기 위한 본 발명에 따른 윤활 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0090] 본 발명은 또한 내연 기관의 기계 부품에서 마모를 감소시키는 방법에 관한 것이며, 기계적 부품을 본 발명에 따른 윤활 조성물과 접촉시키는 하나 이상의 접촉 단계를 포함하고, 적어도 하나의 기계 부품은 비정질 탄소 유형 코팅, 바람직하게는 수소화된 비정질 탄소 코팅을 포함한다.
- [0091] 바람직하게는, 기계 부품은 엔진, 특히 자동차 엔진, 예를 들어 2-스트로크 엔진 또는 4-스트로크 엔진의 기계 부품이다.
- [0092] 이제 본 발명은 아래에 제공된 비제한적 실시예의 도움으로 설명될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0093] **실시예**
- [0094] 하기 표 2에 따른 윤활 조성물을 제조하였다.

표 2

윤활 조성물	등급 0W - 08의 제형화된 베이스 오일 (중량%)	폴리브렌 삼량체 (중량%)	MoDTC (중량%)	옥소 티오폴리브레이트 디메틸 이 수소화된 텔로우 암모늄 (중량%)	Mo 에스테르 (중량%)	ZnDTP (중량%)
CC1	98.7	0.5				0.8
CC2	98.7		0.5			0.8
CL1	98.7			0.5		0.8
CL2	98.2			1.0		0.8
CC3	98.2		1.0			0.8
CL3	99.5			0.5		
CC4	99.5	0.5				
CC5	99.5				0.5	
CC6	99.5		0.5			

- [0096] 표 2에 기재된 각 윤활 조성물에 대해 HFRR 마찰 시험을 수행하였다.
- [0097] HFRR(고주파수 왕복 장치(High Frequency Reciprocating Rig) 또는 볼/플레이트 트리보미터(ball/plate tribometer)의 약어) 테스트는 PCS Instruments HFRR에서 수행된다. 테스트는 직경 6 mm의 볼과 최대 압력 1.4 GPa의 편평한(플레이트) 섹션 사이에서 앞뒤로 미끄러지는 움직임으로 구성된다. 공은 DLC 층으로 덮인 강철 공이며 편평한 부분은 강철로 만들어졌다.
- [0098] 테스트 조건은 하기와 같다:
- [0099] 하중(N) : 10
- [0100] 최대 헤르츠(Hertzian) 응력(GPa): 1.4
- [0101] 스트로크 길이(mm) : 1

[0102] 주파수(Hz) : 10

[0103] 주기 : 144000

[0104] 오일량(ml) : 2

[0105] 온도(℃): 80.

[0106] 이러한 테스트의 결과는 아래 표 3에 나와 있다.

표 3

윤활 조성물	관찰	DLC의 마모 깊이 측정 - 코팅된 볼
CC1	강철은 거의 가시적임 (대체로 마모된 층)	212 μm
CC2	주요 마모는 없고 낮은 마찰	175 μm
CL1	주요 마모는 없고 낮은 마찰	139 μm
CL2	주요 마모는 없고 낮은 마찰	185 μm
CC3	심각한 마모 및 관통된 층, 마찰 증가	258 μm
CL3	(층에서 마모 시작) 및 불안정한 마찰 고/저	244 μm
CC4	강철이 보이고(층 마모) 및 0.1까지 증가한 마찰	250 μm
CC5	강철이 보이고, 층이 관통되고 낮은 마찰이 없음	206 μm
CC6	강철이 보이고, 층이 관통되고 상승된 마찰	263 μm

[0108] 결과는 본 발명의 윤활 조성물(CL3)이 종래의 마찰 방지 첨가제(CC4, CC5 및 CC6)와 비교하여 DLC 표면을 포함하는 부품의 마모를 효과적으로 감소시키는 것을 가능하게 한다는 것을 보여준다.

[0109] 결과는 또한 옥소티오몰리브데이트 염과 함께 본 발명의 윤활 조성물(CL1 및 CL2)에 ZnDTP를 첨가하면, ZnDTP를 갖지 않는 조성물(CL3)과 비교하여 그리고 종래의 내마찰 첨가제(CC1, CC2 및 CC3)와 비교하여, DLC 표면을 포함하는 부품의 마모를 감소시키는 역할을 하는 특성을 개선할 수 있음을 보여준다.