



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0107557
 (43) 공개일자 2014년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 169/02 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10N 50/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7020409
 (22) 출원일자(국제) 2012년12월21일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년07월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/076851
 (87) 국제공개번호 WO 2013/093104
 국제공개일자 2013년06월27일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-281987 2011년12월22일 일본(JP)

(71) 출원인
헬 인터내셔널 리써취 마트샤피지 비.브이.
 네델란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카텔
 반 바일란드틀란 30
 (72) 발명자
후지마키 요시토모
 일본 가나가와켄 아이코우켄 아이코우군 아이카와
 초 나카츠 4052-2
다나카 게이지
 일본 가나가와켄 아이코우켄 아이코우군 아이카와
 초 나카츠 4052-2
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **그리스 조성물**

(57) 요약

본 발명은 베이스 오일, 증점제 및 폴리(메트)아크릴레이트 유도체를 포함하는 높은 내마멸성을 갖는 그리스 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

베이스 오일, 증점제 및 히드록실 기를 함유하는 폴리(메트)아크릴레이트를 포함하는 그리스 조성물.

청구항 2

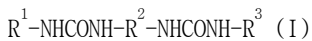
제 1 항에 있어서, 증점제가 이소시아네이트 및 1차 아민 사이의 반응에 의해 형성된 우레아 화합물인 그리스 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 우레아 화합물이 디이소시아네이트와 1차 모노아민 사이의 반응에 의해 수득된 디우레아 화합물; 디이소시아네이트, 1차 디아민 + 1차 모노아민 사이의 반응에 의해 수득된 테트라우레아 화합물; 또는 디이소시아네이트, 1차 디아민, 1차 모노아민 및 모노알코올 사이의 반응에 의해 수득된 트리우레아-모노우레아탄 화합물인 그리스 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 우레아 화합물이 하기 화학식 (I) 로 나타내어지는 화합물인 그리스 조성물:



[식 중, R¹ 및 R³ 은 각각 C₈₋₁₂ 지방족 탄화수소 기를 나타내고, R² 는 C₆₋₁₅ 2가 방향족 기임].

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 히드록실 기를 함유하는 폴리(메트)아크릴레이트가 C₁₋₂₀ 알킬 기를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트 및 히드록실-기-함유 비닐 단량체를 구성 단량체로서 갖는 공중합체인 그리스 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, C₁₋₂₀ 알킬 기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트가 C₈₋₂₀ 알킬 기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 인 그리스 조성물.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 히드록실-기-함유 비닐 단량체가 히드록시알킬 (C₂₋₆) (메트)아크릴레이트, 모노- 또는 디-히드록시알킬 (C₁₋₄)-치환 (메트) 아크릴아미드, 비닐 알코올 (비닐 아세테이트 유닛의 가수분해에 의해 형성됨), C₃₋₁₂ 알켄올, C₄₋₁₂ 알켄 디올, 히드록시알킬 (C₁₋₆) 알케닐 (C₃₋₁₀) 에테르, 히드록실-기-함유 방향족 단량체, 다가 알코올, 및 폴리옥시알킬렌 사슬 및 히드록실 기 (들) 을 함유하는 비닐 단량체로부터 선택되는 그리스 조성물.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 니트로-기-함유 단량체, 1차, 2차 또는 3차 아미노 기를 함유하는 비닐 단량체, 양쪽성 비닐 단량체 및 니트릴 기를 함유하는 단량체로부터 선택되는 추가 구성 단량체를 갖는 그리스 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 히드록실 기를 함유하는 폴리(메트)아크릴레이트의 히드록실 값이 20 내지 50 인 그리스 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 총 그리스 조성물을 100 질량% 로 취하여, 60 내지 95 질량% 의 베이스 오일, 1 내지 20 질량% 의 증점제 및 2 내지 20 질량% 의 히드록실기를 함유하는 폴리 (메트) 아크릴레이트를 포함하는 그리스 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 그리스 조성물, 더욱 특히 높은 내마멸성을 갖는 그리스 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기계의 슬라이딩 부품 및 회전 부품은 일부 유형의 윤활 기관을 필요로 하고, 그 안에서 윤활 오일 또는 그리스 는 밀폐 구조가 단순화될 수 있고 장비가 작아지고 조밀해지게 하는 그리스 윤활 시스템을 이용하는 매우 많은 기계와 함께 통상 사용된다. 사용 범위는 예를 들어 바디의 회전을 돕는 다양한 유형의 볼-및-롤러 베어링 및 슬라이딩 베어링, 및 또한 볼 조인트 및 링크의 슬라이딩 부품 또는 사슬, 기어 휠, 와이어 및 크레인의 붐 등을 포함하여, 매우 폭넓으며, 이의 요구되는 품질은 모든 기계에서 통상적인 과제인 무보수 작동 및 기계 수명의 연장과 함께 매해 상승하고 있다.

[0003] 또한, 최근 기계 기술, 재료 기술 및 정밀 기계 가공에서 이루어진 발전에 따라, 피로 파괴 및 재료에 대한 손상이 매우 낮아졌고, 이에 따라 기계 수명이 윤활 오일 또는 그리스의 성능에 의해 크게 영향을 받게 되었다. 따라서, 그리스의 윤활 특성의 향상 및 이와 관련된 문제의 해결은, 기계의 품질 및 신뢰성의 상승에 크게 기여할 수 있고, 이에 따라 매우 중요하다.

[0004] 구체적으로, 기계의 회전 부품 또는 슬라이딩 부품에서 그리스의 윤활 성능이 하락하고 기계 수명이 다한 경우는 크게 두 가지로 나뉘어질 수 있다. 먼저, 그리스가 고온에서 사용될 때 산화되어, 오일 성분의 증발 및 열 중합으로 인한 그리스의 고체화가 있거나 그리스 구조가 유기 산 또는 알데히드의 형성과 함께 파괴되어 윤활 실패를 야기하는 경우가 있다. 두 번째로, 높은 하중 또는 높은 속도 하에 비교적 낮은 속도로의 사용 동안의 기계 슬라이딩 면에서 상당한 슬라이딩 마멸의 결과로서, 경계 윤활 상태가 발생하는 경향이 있고 그리스의 윤활 필름이 극히 얇아져서, 빈번한 금속/금속 접촉이 발생하고 마멸이 증가하여, 금속 분리 또는 시저 (seizure) 등과 같은 손상을 야기하는 경우가 있다.

[0005] 상기 제 1 경우에 기재된 상황을 극복하기 위한 방안은, 그리스에 적합한 항산화제를 효과적으로 혼입 (일본 특허 2085136 참조) 하거나 열로 인한 약간의 구조적 또는 화학적 변화를 겪는 증점제 또는 베이스 오일을 그리스 성분으로서 사용하고, 이에 따라 그리스의 기능을 전체적으로 향상시켜, 기계 수명이 연장되는 것에 의한 기계 수명 연장을 목표로 하는 방법을 포함한다. 우레아 기반 그리스는 열적으로 안정한 증점제의 한 예이고, 최근 상기 증점제를 사용한 많은 기술적 발전이 있었다 (일본 특허 4769456 참조). 이는 리튬 비누를 증점제로서 사용한 그리스보다 더 높은 적하점 (dropping point) 을 갖고, 이에 따라 이는 이의 열 안정성 및 또한 이의 내마멸성 및 윤활성이 뛰어나고, 우레아 그리스는 넓은 범위의 분야에서 사용되어진다. 예를 들어 자동차 산업에서, 다양한 유형의 자동차 부품 예컨대 CVJ (등속 조인트), 전기식 파워스티어링 (electric power steering), 교대 베어링 (alternator bearing) 및 휠 베어링 (wheel bearing) 등과 관련하여 내열성, 내마멸성 및 마찰 특성에 대해 요구되는 수준은 점차 증가하므로, 우레아 그리스의 뛰어난 성능 및 첨가제 기술이 적용되는 많은 경우가 있다.

[0006] 또한, 자동차는 세계 모든 곳에서 사용되므로, 자동차 부품에 사용된 그리스는 약 -40 °C 의 극히 추운 조건 및 또한 100 °C 이상의 고온 (엔진 칸으로부터의 방사 열 + 도로 표면으로부터 방사된 열) 에서의 일상적 사용을 고려하여 디자인 및 제조되어서, 또한 저온 내지 고온의 넓은 온도 범위에 걸쳐 낮은 안정화 토크 특성을 수득하고, 고온에서 점도의 하락으로 인한 걸쭉된 오일링을 나타내지 않고 또한 그자체가 자동차의 수명에 걸맞는 긴 수명을 갖는 그리스가 요구된다.

[0007] 저온 특성을 향상시키기 위해, 메타크릴레이트 중합체가 합성 탄화수소 오일 (폴리- α -올레핀), 그리스 베이스 오일로서 뛰어난 저온 유동성을 갖는 에스테르 유형 베이스 오일 또는 글리콜 유형 베이스 오일에 혼입되지만, 품질 및 성능의 추가 개선이 요구되는 기술이 개시되어 있다 (JP-A-2006-77119 참조).

[0008] 상기 제 2 경우에 기재된 상황을 극복하기 위한 방안은, 그리스 베이스 오일 점도가 상승되고 중합체 또는 기타 점도 향상제가 혼입되어, 윤활 필름이 증점되고 금속/금속 접촉이 억제되는 방법 (JP-A-2008~69282 참조), 및

마멸 방지제, 극압제, 고체 윤활제 또는 기타 하중-저항 첨가제가 그리스에 혼입되어, 이러한 첨가제의 화학적 또는 물리적 작용에 의해 코팅물 또는 고체 필름이 슬라이딩 면과 이에 의해 보호되는 표면 사이에서 형성되는 방법 (일본 특허 3833756 및 JP-A-2-18497 참조) 을 포함한다. 그러나, 첨가제의 유형에 따르면, 그리스의 구조는 바뀔 수 있고, 또한 기계 부품에 악영향을 갖는 많은 첨가제가 있다. 예를 들어, 높은 산 값의 티오 포스페이트는 비누-기반 그리스의 자유 알칼리와 쉽게 반응하는 단점을 갖고, 올레핀 술폰드 유형 첨가제는 시간이 지남에 따른 우레아 그리스의 경화를 야기할 수 있다. 또한, 강한 화학적 활성을 갖는 첨가제의 경우, 많은 쟁점이 있는데, 예컨대 금속의 탈색 또는 부식이 야기되고, 밀봉 물질 예컨대 니트릴, 아크릴 또는 우레탄 고무의 강도가 저하된다.

[0009] 이에 따라, 그리스 윤활의 측면에서, 그리스 구조에 대한 임의의 악영향을 갖지 않는 윤활 슬라이딩 면에서 적합한 오일 필름을 유지하고 흡착된 필름을 형성할 수 있는 것은, 자동차 부품 및 산업 부품의 품질 안정화 측면 및 또한 신뢰성을 보장하고 실현된 기계 수명을 연장시키는 측면에 있어서 매우 효과적이다.

발명의 내용

[0010] 본 발명은 높은 내마멸성을 갖는 그리스 조성물을 제공하는 문제에 관한 것이다. 이러한 배경 기술에 대해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 히드록실 기를 함유하는 폴리(메트)아크릴레이트 유도체를 사용함으로써 그리스의 내마멸성을 상승시킬 수 있고, 이로써 상기 언급된 문제를 해결할 수 있다는 것을 밝혀냈다.

[0011] 따라서, 본 발명은 베이스 오일 및 증점제를 함유하는 그리스 조성물에서, 첨가제로서 히드록실 기를 함유하는 폴리(메트)아크릴레이트 유도체가 사용되는 것을 특징으로 하는 그리스 조성물을 제공한다.

[0012] 본 발명에 관련된 그리스 조성물은 통상적인 그리스 조성물과 비교했을 때 더 높은 내마멸성의 효과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이러한 구현예의 그리스 조성물은 필수적 구성 성분으로서 "베이스 오일", "증점제" 및 첨가제" 를 함유한다. 하기에서, 그리스 조성물에 함유된 개별적 성분, 그리스 조성물 중 성분의 양 (배합 양), 그리스 조성물의 제조법, 그리스 조성물의 특성, 그리스 조성물의 적용물이 결과적으로 설명된다.

[0014] 이러한 본 발명의 방식의 그리스 조성물에 사용된 베이스 오일은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 일반적인 그리스 조성물에서 사용되는 미네랄 오일, 합성 오일, 동물성/식물성 오일 및 이의 혼합물이 적절히 사용될 수 있다. 특정 예로서, API (미국 석유 협회) 베이스 오일 카테고리의 I 군, II 군, III 군 및 IV 군 등에 속한 베이스 오일이 그 자체로 또는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.

[0015] I 군 베이스 오일은 예를 들어 미정제 오일의 상압 증류에 의해 수득된 윤활 오일 분획에 정제 방법 예컨대 용매 정제, 히드로-정제 및 탈납 등의 적합한 조합을 적용하는 것에 의해 수득된 파라핀계 미네랄 오일을 포함한다. II 군 베이스 오일은 예를 들어 미정제 오일의 상압 증류에 의해 수득된 윤활 오일 분획에, 정제 방법 예컨대 히드로-크래킹 및 탈납 등의 적합한 조합을 적용하는 것에 의해 수득된 파라핀계 미네랄 오일을 포함한다. 수소화-정제 방법 예컨대 Gulf Co. 방법에 의해 제조된 II 군 베이스 오일은 10 ppm 미만의 총 황 성분 함량 및 5% 이하의 방향족 함량을 갖고, 본 발명에서 바람직하게 사용될 수 있다. III 군 베이스 오일 및 II+ 군 베이스 오일은, 예를 들어 미정제 오일의 상압 증류에 의해 수득된 윤활 오일을 높은 수준의 수소화-정제에 적용하여 제조된 파라핀계 미네랄 오일, 및 또한 탈납 공정에서 형성된 왁스가 이소파라핀으로 전환되는 이소탈납 공정에 의해 정제된 베이스 오일, 및 모빌 왁스 이성질체화 공정 (Mobil Wax Isomerization Process) 에 의해 제조된 베이스 오일을 포함하고, 이들은 또한 본 발명의 방식에서 선호되어 사용될 수 있다.

[0016] 합성 오일의 예는 폴리올레핀, 2염기 산의 디에스테르 예컨대 디옥틸 세바케이트, 폴리올 에스테르, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌, 에스테르, 폴리옥시알킬렌 글리콜, 폴리옥시알킬렌 글리콜 에스테르, 폴리옥시알킬렌 글리콜 에테르, 폴리페닐 에테르, 디알킬 디페닐 에테르, 불소-함유 화합물 (피플루오로폴리에테르, 플루오르화 폴리에틸렌 등), 및 실리콘 등을 포함한다. 상기 언급된 폴리올레핀은 다양한 유형의 올레핀 중합체 및 또한 이의 수소화 생성물을 포함한다. 임의의 올레핀이 사용될 수 있고, 예는 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및 5 개 이상의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀이다. 폴리올레핀의 제조에서, 상기 언급된 올레핀의 단일 유형이 그 자체로 사용될 수 있거나, 둘 이상의 유형의 조합이 사용될 수 있다. 특히, 저온 유동성 및 저온 윤활성을 향상시키는 관점에서, 폴리- α -올레핀 (PAO) 합성 오일로 나타난 폴리올레핀이 바람직하고, 이는 IV 족 베이스 오일이다. 폴리- α -올레핀 합성 오일의 점도 지수가 높으면, 고온에서 점도는 약간 저하되고, 오일 필름을

유지하는 이의 능력이 높고, 그밖에 점도는 저온에서 과도하게 상승되지 않고 적합한 유동성이 유지되어, 윤활성이 약간 하락한다. 이러한 뛰어난 저온 거동이 그리스의 베이스 오일에 사용되는 경우, 이는 매우 효과적으로 작용한다. 예를 들어, 저온에서 매우 높은 점도를 갖고 이에 따라 유동성을 손실하는 윤활 오일이 그리스 베이스 오일로서 사용되는 경우, 그리스의 윤활성은 완전히 손상되고, 기계 부품의 슬라이딩 면에 대한 윤활 오일의 공급이 사실상 없어, 마멸이 진행될 수 있는 한편, 뛰어난 저온 유동성을 갖는 베이스 오일, 예컨대 폴리- α -올레핀 합성 오일이 혼입되는 그리스를 사용하면, 윤활성의 손실이 없고 윤활 오일은 슬라이딩 면에 적절히 공급될 수 있었, 윤활 기능이 유지되고 마멸이 억제된다.

[0017] 피셔 트롭시 방법 (Fischer Tropsch method) 을 사용하는 액체 연료 전환 기술에서 천연 기체로부터 합성된 오일인, GTL (가스 액화 (gas to liquid)) 공정에 의해 수득된 오일은, 미정제 오일의 정제에 의해 수득된 미네랄 오일 베이스 오일과 비교했을 때 극히 낮은 황 성분 및 방향족 성분 함량을 갖고, 파라핀 구조 비율이 매우 높고, 그 결과 이는 뛰어난 산화 안정성 및 극히 낮은 증발 손실을 가져서, 이는 본 발명의 방식에서 베이스 오일로서 선호되어 사용될 수 있다.

[0018] 본 발명의 방식에서 필수적 성분으로서 사용된 증점제는 특별히 제한되지는 않고, 이는 통상적 그리스 조성물에서 사용된 유형일 수 있다. 예는 우레아-유형 증점제, 금속 비누, 착물 비누, 유기화 벤토나이트 및 실리카 등이다. 우레아-기반 증점제의 예는 지방족 디우레아, 지환족 디우레아, 방향족 디우레아, 트리우레아, 테트라우레아 및 우레아-우레탄이다. 금속 비누의 예는 리튬 12-히드록시스테아레이트, 리튬 스테아레이트, 칼슘 12-히드록시스테아레이트, 칼슘 스테아레이트, 리튬 착물, 칼슘 착물, 바륨 착물, 알루미늄 착물, 리튬-칼슘 혼합 비누 등이다. 유기화 벤토나이트의 예는 4차 암모늄 염으로 처리되는 몬트모릴로나이트이고, 실리카의 예는 기체 상 반응에 의해 제조된 초미립 실리카 분말, 또는 저급 알코올 예컨대 메탄올에 의한 표면 처리 후의 초미립 실리카 분말이다. 기타 예는 숄포네이트 착물, 폴리테트라플루오로에틸렌, 3염기 칼슘 포스페이트 등을 포함한다.

[0019] 이들 중에서, 바람직한 증점제는 이소시아네이트와 1차 아민 사이의 반응에 의해 형성된 우레아 화합물이다. 우레아 화합물은 예를 들어 디우레아, 트리우레아, 테트라우레아, 펜타우레아 또는 헥사우레아일 수 있고, 이는 지방족 우레아, 지방족 우레아 또는 방향족 우레아일 수 있고, 이는 또한 기타 기 (예컨대 우레탄 기) 를 가질 수 있다 (우레아-우레탄의 경우에서와 같음).

[0020] 예를 들어, 디우레아 증점제는 1 mol 의 디이소시아네이트 및 2 mol 의 1차 모노아민 사이의 반응에 의해 수득된다. 또한, 테트라우레아 증점제는 예를 들어 2 mol 의 디이소시아네이트 및 1 mol 의 1차 디아민 + 2 mol 의 1차 모노아민 사이의 반응에 의해 수득된다. 또한, 트리우레아-모노우레탄 증점제는 예를 들어 2 mol 의 디이소시아네이트 및 1 mol 의 1차 디아민 + 1 mol 의 1차 모노아민 및 1 mol 의 모노알코올 사이의 반응에 의해 수득된다. 하기에, 이러한 우레아 화합물의 합성 시에 사용된 다양한 출발 물질의 예가 주어진다.

[0021] 디이소시아네이트의 경우에, 지방족 디이소시아네이트, 지환족 디이소시아네이트 및 방향족 디이소시아네이트 등이 있다. 더 특정한 예는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 나프탈렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 트랜스-1,4-시클로헥산 디이소시아네이트 (CHDI), 1,3-비스-(이소시아네이트메틸-벤젠), 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 (H12MDI), 1,3-비스(이소시아네이트메틸)-시클로헥산 (H6XDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 3-이소시아네이트메틸-3,3,5'-트리메틸-시클로헥실이소시아네이트 (IPDI), 페닐렌 디이소시아네이트, m-테트라메틸자일렌 디이소시아네이트 (m-TMXDI), p-테트라메틸자일렌 디이소시아네이트 (p-TMXDI) 등, 특히 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 트랜스-1,4-시클로헥산 디이소시아네이트 (CHDI) 및 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 (H12MDI) 가 있다.

[0022] 1차 모노아민은 지방족, 지환족 또는 방향족 모노아민일 수 있다. 지방족 아민으로서, 분지형 또는 직쇄일 수 있는 C₈ 내지 C₂₄ 포화 또는 불포화 지방족 아민이 사용될 수 있지만, 직쇄형 지방족 아민이 바람직하다. 1차 모노아민의 특정 예는 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 테트라데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 올레일아민, 아닐린, p-톨루이덴 및 시클로헥실아민을 포함한다.

[0023] 1차 디아민은 지방족, 지환족 또는 방향족 디아민일 수 있다. 예는 C₂ 내지 C₁₂ 디아민 예컨대 지방족 디아민 예컨대 에틸렌디아민, 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민 및 데카메틸렌-디아민, 지환족 디아민 예컨대 디아미노시클로헥산 및 방향족 디아민 예컨대 페닐렌디아민, 벤지덴, 디아미노스티벤 및 톨리딘을 포함한다.

- [0024] 모노알코올은 지방족, 지환족 또는 방향족 알코올일 수 있다. 본원에서 지방족 모노알코올로서, 분지형 또는 직쇄일 수 있는 C₈ 내지 C₂₄ 포화 또는 불포화 지방족 알코올이 사용될 수 있지만, 직쇄 알코올이 바람직하다.
- [0025] 특정 예는 옥틸 알코올, 데실 알코올, 도데실 알코올, 테트라데실 알코올, 헥사데실 알코올, 옥타데실 알코올 및 올레일 알코올을 포함하는 한편, 지환족 알코올의 예는 시클로헥실 알코올이고, 방향족 알코올의 예는 벤질 알코올, 살리실 알코올, 페네틸 알코올, 신나밀 알코올, 히드로신나밀 알코올 등이다.
- [0026] 특히, 알킬 디우레아, 더 바람직하게는 하기 화학식 (I) 로 나타내어지는 화합물이 바람직하다:
- [0027] $R^1-NHCONH-R^2-NHCONH-R^3$ (I)
- [0028] (식 중, R¹ 및 R³ 은 각각 C₈₋₁₂ 지방족 탄화수소 기를 나타내고, R² 는 C₆₋₁₅ 2가 방향족 기를 나타냄). 여기서, R¹ 및 R³ 은 상호 독립적으로 8-탄소 옥틸 기 또는 12-탄소 라우릴 기이다. 또한, R² 는 바람직하게는 디페닐메탄 기이다. 더 바람직한 구현예에서, R² 가 디페닐메탄 기이고 (1) R¹ 및 R³ 이 8-탄소 옥틸 기이거나, (2-1) R¹ 및 R³ 이 각각 8-탄소 옥틸 기인 화합물 및 R¹ 및 R³ 이 12-탄소 라우릴 기인 화합물의 혼합물, (2-2) R¹ 또는 R³ 이 8-탄소 옥틸 기인 반면 R¹ 및 R³ 중 다른 것이 12-탄소 라우릴 기인 화합물, 및 (2-3) (2-1) 의 화합물 및 (2-2) 의 화합물 모두 또는 하나의 혼합물이 사용된다. 이들 중, (2-1) 내지 (2-3) 이 특히 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 방식의 그리스 조성물에서, 주요 증점제 (이는 예를 들어 상기 언급된 우레아 화합물 (예컨대 알킬 디우레아) 임) 와 함께 또다른 증점제를 공동으로 사용할 수 있다. 따라서, 주요 증점제로서 우레아 화합물이 사용되는 경우, 이러한 기타 증점제로서, 3염기 칼슘 포스페이트, 알칼리 금속 비누, 알칼리 금속 착물 비누, 알칼리 토금속 비누, 알칼리 토 착물 비누, 알칼리 금속 술포네이트, 알칼리 토금속 술포네이트, 기타 금속 비누, 금속 테레프탈라메이트 염, 클레이, 실리카 에어로겔 또는 기타 유형의 실리카 (규소 산화물) 또는 플루오로중합체 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 사용할 수 있고, 이들 중 하나는 그 자체로 사용될 수 있거나 둘 이상이 조합으로 사용될 수 있다. 이와 마찬가지로, 점도 상승 효과를 부여할 수 있는 임의의 물질이 또한 사용될 수 있다.
- [0030] 본 구현예에서 필수적 성분으로 사용된 첨가제는 히드록실 기를 함유하는 폴리(메트)아크릴레이트이다. 히드록실 기를 함유하는 이러한 폴리(메트)아크릴레이트는 공중합체이고, C₁₋₂₀ 알킬 기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트를 기반으로 하는 공중합체, 및 히드록실-기-함유 비닐 단량체를 이의 필수적 구성성분 단량체로서 포함한다.
- [0031] C₁₋₂₀ 알킬 기를 갖는 상기 언급된 알킬(메트)아크릴레이트 (a) 의 구체적 예는 하기와 같다:
- [0032] (a1) C₁₋₄ 알킬 기를 갖는 알킬 (메트) 아크릴레이트: 이의 예는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n- 또는 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 및 n-, 이소- 또는 sec-부틸 (메트)아크릴레이트임,
- [0033] (a2) C₈₋₂₀ 알킬 기를 갖는 알킬 (메트) 아크릴레이트: 이의 예는 n-옥틸 (메트) 아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트) 아크릴레이트, n-데실 (메트) 아크릴레이트, n-이소데실 (메트) 아크릴레이트, n-운데실 (메트) 아크릴레이트, n-도데실 (메트) 아크릴레이트, 2-메틸운데실 (메트) 아크릴레이트, n-트리데실 (메트) 아크릴레이트, 2-메틸도데실 (메트) 아크릴레이트, n-테트라데실 (메트) 아크릴레이트, 2-메틸트리데실 (메트) 아크릴레이트, n-펜타데실 (메트) 아크릴레이트, 2-메틸테트라데실 (메트) 아크릴레이트, n-헥사데실 (메트) 아크릴레이트, n-옥타데실 (메트) 아크릴레이트, n-에이코실 (메트) 아크릴레이트, n-도코실 (메트) 아크릴레이트, Dovanol 23 [Mitsubishi Chemical Corp. 에 의해 제조된 C₁₂/C₁₃ 옥소-알코올 혼합물] 메트아크릴레이트 및 Dovanol 45 [Mitsubishi Chemical Corp. 에 의해 제조된 C₁₃/C₁₄ 옥소-알코올 혼합물] 메트아크릴레이트 등임,
- [0034] (a3) C₅₋₇ 알킬 기를 갖는 알킬 (메트) 아크릴레이트: 이의 예는 n-펜틸 (메트)아크릴레이트 및 n-헥실 (메트)아크릴레이트 등임.
- [0035] 상기 (a1) 내지 (a3) 중에서, (a1) 및 (a2) 에 속한 단량체가 바람직하고, (a2) 에 속한 것이 보다 바람직하다.

또한, 베이스 오일 중의 용해도의 측면에서, (a2)의 단량체 중에, 알킬 기에 10 내지 20 개의 탄소를 갖는 것이 바람직하고 12 내지 14 개의 탄소를 갖는 것이 보다 바람직하다.

- [0036] 공중합체가 C1-20 알킬 기를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트와 함께 구성되는 상기 언급된 히드록실-기-함유 비닐 단량체 (b)는 하나 이상 (바람직하게는 1 또는 2 개)의 히드록실 기를 분자에 함유하는 비닐 단량체이다. 특정 예는 하기이다:
- [0037] (b1) 히드록시알킬 (C₂₋₆) (메트) 아크릴레이트:
- [0038] 예컨대 2-히드록시에틸 (메트) 아크릴레이트, 2- 또는 3- 히드록시프로필 (메트) 아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메트) 아크릴레이트, 1-메틸-2-히드록시에틸 (메트) 아크릴레이트 등,
- [0039] (b2) 모노- 또는 디-히드록시알킬 (C₁₋₄)-치환 (메트) 아크릴아미드:
- [0040] 예컨대 N,N-디히드록시메틸 (메트) 아크릴아미드, N,N-디히드록시프로필 (메트) 아크릴아미드, N,N-디-2-히드록시부틸 (메트) 아크릴아미드, 등,
- [0041] (b3) 비닐 알코올 (비닐 아세테이트 단위의 가수분해에 의해 형성됨),
- [0042] (b4) C₃₋₁₂ 알켄올:
- [0043] 예컨대 (메트) 알릴 알코올, 크로틸 알코올, 이소크로틸 알코올, 1-옥텐올, 1-운데센올 등,
- [0044] (b5) C₄₋₁₂ 알켄 디올:
- [0045] 예컨대 1-부텐-3-올, 2-부텐-1-올, 2-부텐-1,4-디올 등,
- [0046] (b6) 히드록시알킬 (C₁₋₆) 알케닐 (C₃₋₁₀) 에테르:
- [0047] 예컨대 2-히드록시에틸 프로페닐 에테르 등,
- [0048] (b7) 히드록실-기-함유 방향족 단량체:
- [0049] 예컨대 o-, m- 또는 p-히드록시스티렌 등,
- [0050] (b8) 다가 알코올 (3- 내지 8-가):
- [0051] 예컨대 알칸 폴리올, 및 이의 분자내 또는 분자간 탈수소-축합물 및 당 (예를 들어 글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 소르비탄, 디글리세롤 또는 수크로오스) 알케닐 (C₃₋₁₀) 에테르 또는 (메트) 아크릴레이트 (예를 들어 수크로오스 (메트)알릴 에테르) 등,
- [0052] (b9) 폴리옥시알킬렌 사슬 및 히드록실 기(들)을 함유하는 비닐 단량체:
- [0053] 예컨대 폴리옥시알킬렌 글리콜 (C₂₋₄ 알킬렌 기; 2 내지 50 의 중합도) 또는 폴리옥시알킬렌 폴리올 {상기 언급된 3- 내지 8-가 알코올 (C₂₋₄ 알킬 기; 2 내지 100 의 중합도)의 폴리옥시알킬렌 에테르}의 모노(메트)아크릴레이트 또는 모노(메트)알릴 에테르 {이의 예는 폴리에틸렌 글리콜 (2-9 의 중합도) 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 (2-12 의 중합도) 모노(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (2-30 의 중합도) 모노(메트)알릴 에테르} 등.
- [0054] 또한 히드록실 기를 함유하는 상기 언급된 폴리(메트)아크릴레이트 공중합체에서 상기 언급된 단량체 (a) 및 (b)와 기타 단량체를 또한 공중합 할 수 있고, 예를 들어 질소 원자를 함유하는 단량체 (c)가 사용될 수 있다. 이의 특정 예는 하기와 같다:
- [0055] (c1) 질소-기-함유 단량체: 예컨대 4-니트로스티렌 등,
- [0056] (c2) 1차, 2차 또는 3차 아미노 기를 함유하는 비닐 단량체; 이의 예는 하기와 같음:
- [0057] (c2-1) 1차 아미노 기를 함유하는 비닐 단량체; 예컨대 C₃₋₆ 알케닐아민 [(메트)알릴아민, 크로틸아민 등], 아미노알킬 (C₂₋₆) (메트)아크릴레이트 [아미노에틸 (메트) 아크릴레이트 등],
- [0058] (c2-2) 2차 아미노 기를 함유하는 비닐 단량체; 예컨대 알킬 (C₁₋₆) 아미노알킬 (C₂₋₆) (메트) 아크릴레이트

[tert-부틸아미노에틸 메트아크릴레이트, 메틸아미노에틸 (메트) 아크릴레이트 등], 디페닐아민 (메트) 아크릴아미드 [4-디페닐아민 (메트) 아크릴아미드, 2-디페닐아민 (메트) 아크릴아미드 등], C₆₋₁₂ 디알케닐아민 [디(메트)알릴아민 등],

- [0059] (c2-3) 3차 아미노 기를 함유하는 비닐 단량체; 예컨대 디알킬(C₁₋₄)-아미노알킬(C₂₋₆)(메트)아크릴레이트 [디메틸아미노에틸 (메트) 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트) 아크릴레이트 등], 디알킬 (C₁₋₄) 아미노알킬 (C₂₋₆) (메트) 아크릴아미드 [디메틸아미노에틸 - (메트) 아크릴아미드, 디에틸아미노에틸 (메트) 아크릴아미드, 디메틸아미노프로필- (메트) 아크릴아미드 등], 3차 아미노 기를 함유하는 방향족 비닐 단량체 [N,N-디메틸아미노스티렌 등],
- [0060] (c2-4) 질소를 함유하는 비닐 단량체
- [0061] 헤테로사이클 [모르폴리노에틸 (메트) 아크릴레이트, 4-비닐피리딘, 2-비닐피리딘, N-비닐피롤, N-비닐피롤리돈, N-비닐티오피롤리돈 등],
- [0062] (c3) 양쪽성 비닐 단량체; 이의 예는 하기와 같음:
- [0063] N- (메트)아크릴로일옥시 (또는 아미노) 알킬 (C₁₋₁₀) N,N-디알킬 (C₁₋₅) 암모늄-N-알킬 (C₁₋₅) 카르복실레이트 (또는 술페이트), 예컨대 N-(메트)아크릴로일옥시에틸 N,N-디메틸암모늄 N-메틸 카르복실레이트, N-(메트)아크릴로일아미노프로필 N,N-디메틸암모늄 N-메틸 카르복실레이트 및 N-(메트)아크릴로일옥시에틸 N,N-디메틸암모늄 프로필 술페이트 등; 및
- [0064] (c4) 니트릴 기를 함유하는 단량체, 예컨대 (메트) 아크릴로니트릴 등.
- [0065] 또한, 상기 공중합 단량체의 기타 예는 지방족 탄화수소-유형 비닐 단량체 (d) 이다. 이의 예는 C₂₋₂₀ 알켄 [에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소부틸렌, 펜텐, 헵텐, 디이소부틸렌, 옥텐, 도데센, 옥타데센 등] 및 C₄₋₁₂ 알카디엔 [부타디엔, 이소프렌, 1,4-펜타디엔, 1,6-헵타디엔, 1,7-옥타디엔 등] 이다.
- [0066] 또다시, 지환족 탄화수소-유형 비닐 단량체 (e) 가 있다: 이의 예는 시클로헥산, (디)시클로헵타디엔, 피넨, 리모넨, 인텐, 비닐시클로헥센 및 에틸리텐 바이시클로헵텐 등임.
- [0067] 또한, 방향족 탄화수소-유형 비닐 단량체 (f) 가 있다: 이의 예는 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 2,4-디메틸스티렌, 4-에틸스티렌, 4-이소프로필스티렌, 4-부틸스티렌, 4-페닐스티렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-벤질스티렌, 4-크로틸벤젠 및 2-비닐나프탈렌 등임.
- [0068] 보다 또다시, 비닐 에스테르, 비닐 에테르 및 비닐 케톤 (g) 가 있다: 이의 예는 포화 C₂₋₁₂ 지방산의 비닐 에스테르 [비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 옥타노에이트 등], C₁₋₁₂ 알킬, 아릴 또는 알콕시알킬 비닐 에테르 [메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 프로필 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 페닐 비닐 에테르, 비닐 2-메톡시에틸 에테르, 비닐 2-부톡시에틸 에테르 등] 및 C₁₋₈ 알킬 또는 아릴 비닐 케톤 [메틸 비닐 케톤, 에틸비닐 케톤, 페닐 비닐 케톤 등] 임.
- [0069] 또한, 불포화 폴리카르복실산의 에스테르 (h) 가 있다: 이의 예는 불포화 폴리카르복실산의 알킬, 시클로알킬 및 아르알킬 에스테르, 특히 불포화 디카르복실산 [예컨대 말레산, 푸마르산 및 이타콘산] 의 C₁₋₈ 알킬 디-에스테르 [예컨대 디메틸 말레에이트, 디메틸 푸마레이트, 디에틸 말레에이트 및 디옥틸 말레에이트 등] 임.
- [0070] 또한 폴리옥시알킬렌 사슬을 함유하는 (그러나 히드록실 기는 함유하지 않는) 비닐 단량체를 사용할 수 있다 (i): 이의 예는 폴리옥시알킬렌 글리콜 (C₂₋₄ 알킬렌 기; 2-50 의 중합도) 또는 폴리옥시알킬렌 폴리올 [상기 언급된 3- 내지 8-가 알코올의 폴리옥시알킬렌 에테르 (C₂₋₄ 알킬 기; 2-100 의 중합도)] 의 모노-알킬 (C₁₋₁₈) 에테르의 모노(메트)아크릴레이트, [예컨대 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 (Mw 110-310) (메트) 아크릴레이트, 또는 라우릴 알코올 에틸렌 산화물의 (메트) 아크릴레이트 (2-30 mol) 부가물 등] 임.
- [0071] 또다시, 상기 언급된 공중합에서의 단량체로서, 카르복실기-함유 비닐 단량체를 또한 사용할 수 있다 (j): 이의 예는 단일 카르복실기 예컨대 불포화 모노카르복실산 [(메트)아크릴산, α-메틸 (메트)아크릴산, 크로톤산, 신남산 등] 을 함유하는 비닐 단량체 및 불포화 디카르복실산의 모노알킬 (C₁₋₈) 에스테르 [말레산 모노알킬 에테르, 푸마르산 모노알킬 에스테르, 이타콘산 모노알킬 에스테르 등]; 및 둘 이상의 카르복실기 예컨대 말레산,

푸마르산, 이타콘산 및 시트라콘산을 함유하는 비닐 단량체 등임.

- [0072] 상기 기재된 추가 단량체 (c) , (d) , (e) , (f) , (g) , (h) , (i) 및 (j) 중에, 단량체 (c) 가 바람직하고, 이러한 단량체 (c) 중 둘 이상은 조합으로 사용될 수 있다. 단량체 (c) 중에서, 단량체 (c2) 가 바람직하고, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트 및 디에틸아미노에틸 (메트) 아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0073] 첨가제로서 사용된 히드록실 기를 함유하는 폴리 (메트) 아크릴레이트의 히드록실 값 (히드록실 기 값) 은 10 내지 100, 바람직하게는 20 내지 50, 더 바람직하게는 25 내지 35 에 있다. 히드록실 값은 JIS K3342 (1961) 을 기반으로 한 측정에 의해 수득된 수치 값이고, 이는 첨가제에서 히드록실 기의 양을 표현한다.
- [0074] 이러한 히드록실-기-함유 폴리 (메트) 아크릴레이트가 그리스에 혼입되는 경우, 그리스 구조에 대한 역효과가 없고, 적합한 오일 필름이 윤활화 슬라이딩 면에서 보장되고, 또한 히드록실 기를 함유하는 화학적 구조가 효과적으로 작용하고, 흡착 필름이 윤활화 슬라이딩 면에 형성된다. 이에 따라, 이러한 히드록실-기-함유 폴리 (메트) 아크릴레이트가 혼입되는 그리스를 사용하면, 슬라이딩 면에서 이상적인 윤활성을 제공하고, 자동차 부품 및 산업 부품의 윤활화 부분에 대한 마멸을 억제할 수 있으며, 이는 기계 부품의 품질 및 이의 수명 연장의 측면에서 안정성 및 신뢰성을 달성하는데 매우 효과적이다. 윤활 오일과 그리스 사이의 주요 차이는, 그리스의 경우에 그리스의 골격을 형성하는 첨가제 및 증점제가 서로 상호 작용하며, 이에 따라 반면에 효과가 윤활 오일의 경우에 드러날 수 있고, 그리스를 사용하면 효과가 전혀 없을 수 있거나 대안적으로는 마멸이 실제로 촉진될 수 있다. 따라서, 본 발명 기술의 경우에서와 같이 그리스와 관련하여 효과적인 윤활성을 부여하고 안정한 첨가제가 매우 선호된다.
- [0075] 본 발명의 방식의 그리스 조성물은 또한 임의로 추가 첨가제 예컨대 항산화제, 부식 저해제, 유성 작용제, 극압제, 항-마멸제, 고체 윤활제, 금속 탈활성화제, 중합제, 금속-기반 세정제, 비금속-기반 세정제, 착색제 등을 함유한다. 항산화제의 예는 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, p,p'-디옥틸디페닐-아민, N-페닐- α -나프틸아민 및 페노티아진을 포함한다. 부식 방지제의 예는 산화 파라핀, 카르복실산 금속 염, 술폰산 금속 염, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 살리실산 에스테르, 숙신산 에스테르, 소르비탄 에스테르 및 다양한 유형의 아민 염을 포함한다. 유성 작용제, 극압제 및 항-마멸제의 예는 아연 디알킬 디티오포스페이트 술폰드, 아연 디알릴디티오포스페이트 술폰드, 아연 디알킬디티오키르바메이트 술폰드, 아연 디알릴디티오키르바메이트 술폰드, 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트 술폰드, 몰리브덴 디알릴디티오포스페이트 술폰드, 몰리브덴 디알킬디티오키르바메이트 술폰드, 몰리브덴 디알릴디티오키르바메이트 술폰드, 오르가노몰리브덴 착물, 올레핀 술폰드, 트리페닐 포스페이트, 트리페닐-포스포로티오네이트, 트리크레실 포스페이트 및 기타 포스페이트 에스테르, 및 황화 오일/지방 등을 포함한다. 고체 윤활제의 예는 몰리브덴 디술폰드, 흑연, 붕소 니트릴, 멜라민 시아누레이트 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌), 텅스텐 디술폰드, 흑연 플루오리드 및 칼슘 포스페이트를 포함한다. 금속 탈활성화제의 예는 N,N'-디살리실리덴-1,2-디아미노프로판, 벤조트리아졸, 벤지미다졸, 벤조티아졸 및 티아디아졸 등을 포함한다. 중합제의 예는 폴리부텐, 폴리이소부텐, 폴리이소부틸렌, 폴리이소프렌, 폴리메트아크릴레이트 등을 포함한다. 금속-기반 세정제의 예는 금속 술폰네이트, 금속 살리실레이트 및 금속 페네이트이다. 비금속-기반 세정제의 예는 숙신이미드 등을 포함한다. 그러나, 이러한 예는 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0076] 다음으로, 본 발명의 방식과 관련된 그리스 조성물에서 사용된 각각의 성분의 양의 설명이 제공된다. 달리 나타내지 않는 한, % 는 질량 백분율을 나타낸다.
- [0077] 베이스 오일의 배합량은 바람직하게는 전체 그리스 조성물을 100 질량% 로 취하여, 60-95 질량%, 더 바람직하게는 70-90 질량%, 보다 더 바람직하게는 75-90 질량% 이다.
- [0078] 혼입된 증점제 {예컨대 우레아 화합물 (예를 들어, 알킬 디우레아 화합물)} 의 양은 바람직하게는 전체 그리스 조성물을 100 질량% 로 취하여, 1-20 질량%, 더 바람직하게는 2-17 질량%, 보다 더 바람직하게는 3-15 질량% 이다.
- [0079] 혼입된 히드록실-기-함유 폴리 (메트)아크릴레이트의 양은 바람직하게는 전체 그리스 조성물을 100 질량% 로 취하여, 2-20 질량%, 더 바람직하게는 4-10 질량% 이다.
- [0080] 기타 첨가제의 양은 예를 들어 전체 그리스 조성물을 100 질량% 로 취하여, 이러한 임의의 성분 전체에 대하여 0.03 내지 20 질량% 이다.
- [0081] 특히 바람직한 배합 구현예 (특히 증점제 및 히드록실기 함유하는 PMA 에 관하여) 에서, 증점제의 유형이 상기

(2-1) 내지 (2-3) 중으로부터인 경우에 있어서, 이러한 히드록실 기를 함유하는 PMA 의 유형이 히드록실 값 = 20-50, 중량 평균 분자량 = 1.0×10^4 내지 2.0×10^4 인 경우에 증점제 함량 = 7.5-15 질량% (더 바람직하게는 10-15 질량%) 이고, 히드록시기-함유 PMA 함량 = 7.5-15 중량 % 이다.

[0082] 본 발명의 방식의 그리스 조성물은 일반적으로 사용된 그리스 제조 방법에 의해 제조될 수 있고, 특별히 제한되지는 않지만, 우레아 그리스 조성물의 제조 방법의 예로서, 우레아 증점제를 위한 출발 물질로서 1 mol 의 디이소시아네이트 및 2 mol 의 1차 모노아민의 반응에 의해 수득된 디우레아 증점제, 또는 우레아 증점제를 위한 출발 물질로서 2 mol 의 디이소시아네이트 및 1 mol 의 1차 디아민 + 2 mol 의 1차 모노아민의 반응에 의해 수득된 테트라우레아 그리스 증점제, 또는 우레아 증점제를 위한 출발물질로서 2 mol 의 디이소시아네이트, 1 mol 의 1차 디아민, 1 mol 의 1차 모노아민 + 1 mol 의 모노-알코올의 반응에 의해 수득된 트리우레아-모노우레아탄 이 그리스 제조 케틀 (kettle) 에서 각각의 경우에 베이스 오일과 함께 합성되어, 사용되는 그리스를 제조한다.

베이스 오일에서 특정 증점제의 합성 반응을 수행하는 더 특정한 제조 방법에 관하여, 온도는 약 180 °C 의 온도로 상승되었고, 이후 냉각이 수행되고, 100-80 °C 의 온도에서, 첨가제 {히드록실-기-함유 폴리 (메트) 아크릴레이트 유도체} 가 혼입되고, 완전한 혼합이 수행되고, 이후 혼합물은 실온으로 냉각된다. 이후, 균질화 그리스 조성물은 혼련 기계 (예컨대 3중 롤 밀 등) 을 사용하여 수득될 수 있다.

[0083] 본 발명의 방식에서 그리스 조성물의 적하점은 바람직하게는 180 °C 이상, 더 바람직하게는 210 °C 이상, 보다 더 바람직하게는 250 °C 이상, 특히 260 °C 초과이다. 그리스 조성물의 적하점이 180 °C 이상인 경우, 예를 들어 고온에서의 점도의 손실 및 동반된 누설 또는 시징 (seizing) 등과 같은 윤활화 문제 발생 가능성이 억제되는 것으로 여겨진다. 적하점은 온도가 상승될 때, 그리스 보유 점도의 경우에서 증점제의 구조의 파괴가 일어나는 온도를 나타낸다. 적하점의 측정은 JIS K2220 8 에 따라 수행될 수 있다.

[0084] 컨시스턴시 (consistency) 시험에서, 본 발명의 방식에서의 그리스의 컨시스턴시는 등급 000 내지 등급 6 (85-475), 더 바람직하게는 등급 0 내지 등급 4 (175-385), 보다 더 바람직하게는 등급 1 내지 등급 3 (220-340) 에 있다. 컨시스턴시는 그리스의 물리적 경도를 나타낸다. 컨시스턴시의 측정에서, 혼화 조도 (worked penetration) 의 측정이 JIS 2220 7 에 따라 수행될 수 있다.

[0085] 마찰 시험은 30 분 동안 12000 rpm 의 회전 속도, 40 kgf 의 하중 및 주변 온도 (온도 제어 없음) 를 포함하는 조건 하에 스틸 볼 베어링을 사용하여, ASTM D2596 에서 고속 4 볼 마멸 시험을 기초로 수행되었고, 이후 평가는 정지된 볼에서 마멸-상처 직경으로부터 수행된다.

[0086] 본 발명의 방식의 그리스 조성물은 일반적으로 사용되는 기계, 베어링 및 기어 등에 사용될 수 있을 뿐만 아니라 또한 더 심각한 조건, 예컨대 고온 조건 하에 뛰어난 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 자동차의 경우에 이는 스타터 (starter), 교류 발전기 (alternator), 다양한 유형의 작동기 장치 및 기타 엔진 주변기기, 구동축, 등속 조인트 (CVJ), 휠 베어링, 클러치 및 전동장치 (powertrain) 의 기타 영역, 전기식 파워 스티어링 (EPS), 제동 장치, 볼 조인트, 문 힌지 (door hinge), 핸들, 냉각 팬 모터, 브레이크 확장기 (brake expander) 및 다양한 기타 유형의 부품 등의 윤활화에서 선호되어 사용될 수 있다. 또한, 이는 동력삼, 불도저, 크레인 및 기타 유형의 건설 기계, 및 철도 산업 및 제지 산업, 또는 산림용 장비, 농업용 기계, 화학 설비, 풍력 터빈, 동력 발전기, 건조 오븐, 복사기, 철도 차량 (rolling stock), 및 심리스 파이프의 스크류 조인트 등의 다양한 윤활 영역, 특히 고온/고 하중에 적용되는 부위에 적합하다. 기타 제안된 적용물은 하드 디스크 베어링, 플라스틱 윤활, 카트리지 그리스 등을 포함하고, 상기 적용물에 대한 만족스러운 적합화가 또한 가능하다.

[0087] 실시예

[0088] 다음으로, 본 발명은 작업예 및 비교예에 의해 보다 더 자세하게 설명되지만, 본 발명은 제공된 실시예에 의해 어떠한 방식으로든 제한되지 않는다.

[0089] 작업예 및 비교예에 사용된 출발 물질은 하기와 같았다.

[0090] 증점제를 위한 출발 물질

[0091] 증점제 A 및 B 에 관하여, 하기 화학 구조를 갖는 디우레아 성분이 증점제로서 사용되었다.

[0092] 증점제 A: 우레아 유형 I

[0093] (a) $R_1NHCONHR_2NHCONHR_1$

- [0094] 증점제 B: 우레아 유형 II
- [0095] (a) $R_1\text{NHCONHR}_2\text{NHCONHR}_1$
- [0096] (b) $R_3\text{NHCONHR}_2\text{NHCONHR}_3$
- [0097] (C) $R_1\text{NHCONHR}_2\text{NHCONHR}_3$
- [0098] 증점제 C: 우레아 유형 III
- [0099] (a) $R_4\text{NHCONHR}_2\text{NHCONHR}_4$
- [0100] (이러한 식 중, R_2 는 디페닐메탄 기이고, R_1 은 8-탄소 옥틸 기이고, R_3 은 12-탄소 라우릴 기이고, R_4 는 6-탄소 페닐 기임).
- [0101] 증점제 D: 이는 산업적 사용을 위한 시판 리튬 12-히드록시스테아레이트이었다.
- [0102] 베이스 오일 A 내지 C
- [0103] 베이스 오일 A: 이는 탈납/용매 정제에 의해 수득된 파라핀계 미네랄 오일이고, I 군에 속함; 이의 동점도는 100 °C 에서 14.28 mm²/s 이고 40 °C 에서 144.9 mm²/s 이고; 이의 점도 지수는 96 임.
- [0104] 베이스 오일 B: 이는 IV 군에 속하는 폴리- α -올레핀 (PAO) 합성 오일이고, 이는 저점도 PAO 및 고점도 PAO 의 혼합물을 포함하여, 100 °C 에서의 동점도를 15.4 mm²/s 로 조절한다. 40 °C 에서 PAO 혼합물의 동점도는 118.9 mm²/s 이고, 이의 점도 지수는 136 임.
- [0105] 베이스 오일 C: 이는 GTL (기체 액화) 공정에 의해 수득된 오일이고, 피셔 트롭시 방법에 의해 합성되고, III 군에 속함; 이의 동점도는 100 °C 에서 8.2 mm²/s 이고, 40 °C 에서 47.9 mm²/s 이고; 이의 점도 지수는 144 임.
- [0106] 첨가제
- [0107] 첨가제 A: 히드록시-기-함유 PMA
- [0108] (시판 명칭: Aclube A-1070, Sanyo Chemical Industries Ltd 시판; Mw = 1.7×10^4 , 히드록실 값 30)
- [0109] 첨가제 B: 히드록실-기가 없는 PMA (시판 명칭 Aclube V-815, Sanyo Chemical Industries Ltd 사제; Mw = 2.1×10^4)
- [0110] 첨가제 C: 히드록실-기가 없는 PMA (시판 명칭: Aclube 812, Sanyo Chemical Industries Ltd 사제; Mw = 3.3×10^4)
- [0111] 첨가제 D: 히드록실기가 없는 PMA (시판 명칭: Aclube C728, Sanyo Chemical Industries Ltd 사제; Mw = 4.5×10^4)
- [0112] 첨가제 E: 에틸렌- α -올레핀 공중합체 (시판 명칭: Lucant HC100, Mitsui Chemicals Inc. 사제)
- [0113] 첨가제 F: 폴리부텐 (시판 명칭: Nisseki Polybutene HV-100, JX Nippon Oil & Energy Corp. 사제)
- [0114] 작업예 1
- [0115] 출발 물질, 베이스 오일 및 첨가제를 제조하고, 표 1 에 나타낸 비율로 칭량하고, 작업예 1 에 따른 그리스를 우레아 그리스의 통상적 제조 방법에 의해 수득하였다. 본원에서 사용된 디우레아 그리스 증점제를 위한 출발 물질을 구성하는 디이소시아네이트 및 1차 아민의 몰 비는 1:2 였다. 자세한 제조 방법에 관하여, 이미 제조된 I 군 베이스 오일, 즉 베이스 오일 A 의 총량의 60 중량% 를 밀봉된 그리스 시험-제조 케틀에 도입하고, 직후에 우레아 증점제를 위한 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 출발 물질을 첨가하면서 교반하고, 온도를 50 °C 로 상승시켰다. 다음으로, 옥틸아민 및 라우릴아민을 각각 잔여 40 중량% 의 I 군 베이스 오일에 용해시킨 후, 최종적으로 시험-제조 케틀에 도입하여, 반응 및 디우레아 유형 II 증점제의 형성을 산출하였다. 가열을 이후 지속하고, 온도를 약 180 °C 로 상승시켜, 증점제 구조의 안정화를 산출하였다. 이후, 냉각을 시

작하고, 냉각 처리 동안 80 °C 의 온도에서, 첨가제 A, 즉 히드록실-기-함유 폴리 (메트) 아크릴레이트 유도체를 첨가하고, 완전한 교반 및 혼합 이후에, 실온으로의 냉각을 지속하였다. 이후, 작업에 1 의 균질 그리스를 3중 롤 밀을 사용해 수득하였다.

[0116] 작업예 2

[0117] 출발 물질, 베이스 오일 및 첨가제를 제조하고, 표 1 에 나타낸 비율로 칭량하고, 작업예 2 에 따른 그리스를 우레아 그리스 제조의 통상적 방법에 의해 수득하였다. 본원에서 사용된 디우레아 그리스 증점제를 위한 출발 물질을 구성하는 디이소시아네이트 및 1차 아민의 몰 비율은 1:2 의 비율이었다. 자세한 제조 방법에 관하여, 이미 제조된 합성 오일, 즉 베이스 오일 B 의 총량의 60 중량% 를 밀봉된 그리스 시험-제조 케틀에 도입하고, 직후에 우레아 증점제를 위한 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 출발 물질을 첨가하면서 교반하고, 온도를 50 °C 로 상승시켰다. 다음으로, 옥틸아민을 잔여 40 중량% 의 합성 오일에 용해시키고, 시험-제조 케틀에 도입하여, 반응 및 디우레아 유형 I 증점제의 형성을 산출하였다. 가열을 이후 지속하고, 온도를 약 180 °C 로 상승시켜, 증점제 구조의 안정화를 산출하였다. 이후, 냉각을 시작하고, 냉각 처리 동안 80 °C 의 온도에서, 첨가제 A, 즉 히드록실-기-함유 폴리 (메트) 아크릴레이트 유도체를 첨가하고, 완전한 교반 및 혼합 이후에, 실온으로의 냉각을 지속하였다. 이후, 작업예 2 의 균질 그리스를 3중 롤 밀을 사용해 수득하였다.

[0118] 작업예 3

[0119] 출발 물질, 베이스 오일 및 첨가제를 제조하고, 표 1 에 나타낸 비율로 칭량하고, 작업예 3 에 따른 그리스를 우레아 그리스의 통상적 제조 방법에 의해 수득하였다. 본원에서 사용된 디우레아 그리스 증점제를 위한 출발 물질을 구성하는 디이소시아네이트 및 1차 아민의 몰 비는 1:2 였다. 자세한 제조 방법에 관하여, 이미 제조된 III 군 베이스 오일, 즉 베이스 오일 C 의 총량의 60 중량% 를 밀봉된 그리스 시험-제조 케틀에 도입하고, 직후에 우레아 증점제를 위한 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 출발 물질을 첨가하면서 교반하고, 온도를 50 °C 로 상승시켰다. 다음으로, 옥틸아민을 잔여 40 중량% 의 III 군 베이스 오일에 용해시키고, 시험-제조 케틀에 도입하여, 반응 및 디우레아 유형 I 증점제의 형성을 산출하였다. 가열을 이후 지속하고, 온도를 약 180 °C 로 상승시켜, 증점제 구조의 안정화를 산출하였다. 이후, 냉각을 시작하고, 냉각 처리 동안 80 °C 의 온도에서, 첨가제 A, 즉 히드록실-기-함유 폴리 (메트) 아크릴레이트 유도체를 첨가하고, 완전한 교반 및 혼합 이후에, 실온으로의 냉각을 지속하였다. 이후, 작업예 3 의 균질 그리스를 3중 롤 밀을 사용해 수득하였다.

[0120] 작업예 4-6

[0121] 출발 물질, 베이스 오일 및 첨가제를 제조하고, 표 1 에 나타낸 비율로 칭량하고, 작업예 4 내지 6 각각에 따른 그리스를 우레아 그리스의 통상적 제조 방법에 의해 수득하였다. 본원에서 사용된 각각의 디우레아 그리스 증점제를 위한 출발 물질을 구성하는 디이소시아네이트 및 1차 아민의 몰 비는 1:2 였다. 자세한 제조 방법에 관하여, 이미 제조된 I 군 베이스 오일, 즉 베이스 오일 A 의 총량의 60 중량% 를 밀봉된 그리스 시험-제조 케틀에 도입하고, 직후에 우레아 증점제를 위한 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 출발 물질을 첨가하면서 교반하고, 온도를 50 °C 로 상승시켰다. 다음으로, 옥틸아민 및 라우릴아민을 각각 잔여 40 중량% 의 I 군 베이스 오일에 용해시키고, 최종적으로 시험-제조 케틀에 도입하여, 반응 및 디우레아 유형 II 증점제의 형성을 산출하였다. 가열을 이후 지속하고, 온도를 약 180 °C 로 상승시켜, 증점제 구조의 안정화를 산출하였다. 이후, 냉각을 시작하고, 냉각 처리 동안 80 °C 의 온도에서, 첨가제 A, 즉 히드록실-기-함유 폴리 (메트) 아크릴레이트 유도체를 첨가하고, 완전한 교반 및 혼합 이후에, 실온으로의 냉각을 지속하였다. 이후, 작업예 4 내지 6 의 균질 그리스 각각을 3중 롤 밀을 사용해 수득하였다. 작업예 4 내지 6 에서, 베이스 오일의 양은 사용된 첨가제의 양의 차이에 따라 균형 맞춰졌고, 또다시 증점제의 양은 또한 약간 조절되었다.

[0122] 작업예 7

[0123] 출발 물질, 베이스 오일 및 첨가제를 제조하고, 표 1 에 나타낸 비율로 칭량하고, 작업예 7 에 따른 그리스를 우레아 그리스의 통상적 제조 방법에 의해 수득하였다. 본원에서 사용된 디우레아 그리스 증점제를 위한 출발 물질을 구성하는 디이소시아네이트 및 1차 아민의 몰 비는 1:2 였다. 자세한 제조 방법에 관하여, 이미 제조된 I 군 베이스 오일, 베이스 오일 A 의 총량의 60 중량% 를 밀봉된 그리스 시험-제조 케틀에 도입하고, 직후에 우레아 증점제를 위한 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 출발 물질을 첨가하면서 교반하고, 온도를 50 °C 로 상승시켰다. 다음으로, 옥틸아민을 잔여 40 중량% 의 I 군 베이스 오일에 용해시키고, 시험-제조 케틀에 도입하여, 반응 및 디우레아 유형 I 증점제의 형성을 산출하였다. 가열을 이후 지속하고, 온도를 약 180 °C

로 상승시켜, 증점제 구조의 안정화를 산출하였다. 이후, 냉각을 시작하고, 냉각 처리 동안 80 °C 의 온도에서, 첨가제 A, 즉 히드록실-기-함유 폴리 (메트) 아크릴레이트 유도체를 첨가하고, 완전한 교반 및 혼합 이후에, 실온으로의 냉각을 지속하였다. 이후, 작업예 7 의 균질 그리스를 3중 롤 밀을 사용해 수득하였다.

[0124] 작업예 8

[0125] 출발 물질, 베이스 오일 및 첨가제를 제조하고, 표 1 에 나타낸 비율로 칭량하고, 작업예 8 에 따른 그리스를 우레아 그리스의 통상적 제조 방법에 의해 수득하였다. 본원에서 사용된 디우레아 그리스 증점제를 위한 출발 물질을 구성하는 디이소시아네이트 및 1차 아민의 몰 비는 1:2 였다. 자세한 제조 방법에 관하여, 이미 제조된 I 군 베이스 오일, 즉 베이스 오일 A 의 총량을 밀봉된 그리스 시험-제조 케틀에 도입하고, 직후에 우레아 증점제를 위한 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 출발 물질을 첨가하면서 교반하고, 온도를 50 °C 로 상승시켰다. 다음으로, 옥틸아민을 합성 오일, 즉 베이스 오일 B 와 혼합하고, 라우릴아민을 혼합하고, III 군에 속한 베이스 오일 C 에 용해시키고, 이를 최종적으로 시험-제조 케틀에 도입하여, 반응 및 디우레아 유형 II 증점제의 형성을 산출하였다. 가열을 이후 지속하고, 온도를 약 180 °C 로 상승시켜, 증점제 구조의 안정화를 산출하였다. 이후, 냉각을 시작하고, 냉각 처리 동안 80 °C 의 온도에서, 첨가제 A, 즉 히드록실-기-함유 폴리 (메트) 아크릴레이트 유도체를 첨가하고, 완전한 교반 및 혼합 이후에, 실온으로의 냉각을 지속하였다. 이후, 작업예 8 의 균질 그리스를 3중 롤 밀을 사용해 수득하였다.

[0126] 작업예 9

[0127] 출발 물질, 베이스 오일 및 첨가제를 제조하고, 표 1 에 나타낸 비율로 칭량하고, 작업예 9 에 따른 그리스를 우레아 그리스의 통상적 제조 방법에 의해 수득하였다. 본원에서 사용된 디우레아 그리스 증점제를 위한 출발 물질을 구성하는 디이소시아네이트 및 1차 아민의 몰 비는 1:2 였다. 자세한 제조 방법에 관하여, 이미 제조된 I 군 베이스 오일, 즉 베이스 오일 A 의 총량의 60 중량% 를 밀봉된 그리스 시험-제조 케틀에 도입하고, 직후에 우레아 증점제를 위한 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 출발 물질을 첨가하면서 교반하고, 온도를 50 °C 로 상승시켰다. 다음으로, 아닐린을 혼합하고, 잔여 40 중량% 의 I 군 베이스 오일에 용해시키고, 시험-제조 케틀에 도입하여, 반응 및 디우레아 유형 III 증점제의 형성을 산출하였다. 가열을 이후 지속하고, 온도를 약 180 °C 로 상승시켜, 증점제 구조의 안정화를 산출하였다. 이후, 냉각을 시작하고, 냉각 처리 동안 80 °C 의 온도에서, 첨가제 A, 즉 히드록실-기-함유 폴리 (메트) 아크릴레이트 유도체를 첨가하고, 완전한 교반 및 혼합 이후에, 실온으로의 냉각을 지속하였다. 이후, 작업예 9 의 균질 그리스를 3중 롤 밀을 사용해 수득하였다.

[0128] 작업예 10

[0129] 산업적 용도를 위한 시판되는 리튬 12-히드록시스테아레이트 및 I 군 베이스 오일, 즉 베이스 오일 A 를 표 1 에 나타낸 비율로 제조하고, 이러한 베이스 오일 및 리튬 12-히드록시스테아레이트의 전체 양을 밀봉된 그리스 시험-제조 케틀에 도입하고, 온도를 230 °C 로 상승시키면서 교반하였다. 리튬 12-히드록시스테아레이트가 완전히 용해된 것을 확인한 후에, 온도를 점차 80 °C 로 감소시켰다. 첨가제 A, 즉 히드록실-기-함유 폴리 (메트)아크릴레이트 유도체를 이후 이러한 80 °C 의 온도에서 첨가하고, 완전한 교반 및 혼합 후에, 실온으로의 냉각을 지속하였다. 이후, 작업예 10 의 균질한 그리스를 삼중 롤 밀을 사용해 수득하였다.

[0130] 비교예 1 내지 비교예 3

[0131] 작업예 6 에 기재된 제조 방법을 사용하여, 증점제 형성 반응을 수행하고, 비교 그리스를 각각 수득하였고, 여기서 비교예 1 은 첨가제가 혼입되지 않은 베이스 그리스였다. 비교예 2 에서, 첨가제 B 를 도입하였다. 비교예 3 에서, 첨가제 C 를 도입하였다.

[0132] 비교예 4 내지 비교예 6

[0133] 작업예 1 에 기재된 제조 방법을 사용하여, 증점제 형성 반응을 수행하였고, 비교 그리스를 각각 수득하였는데, 첨가제 D 가 비교예 4 에 혼입되었다. 비교예 5 에서, 첨가제 E 를 혼입하였다. 비교예 6 에서, 첨가제 F 를 혼입하였다.

[0134] 수득된 결과를 표 1 에 나타냈다. 작업예 1 내지 10 과 관련한 그리스를 사용하면, 우수한 내마멸 성능이 각각의 경우에 수득되는 것 (마멸-상처 직경 0.39-0.52) 을 표 1 로부터 볼 수 있었다.

[0135] [표 1]

	측입부						비교부									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6
중용재 A (질량%)	12.5	12.5	12.5	11.5	13	13.5	6.5	3.5			13.5	12.5	12.5	12.5	12.5	
중용재 B (질량%)	12.5								18.5							
중용재 C (질량%)										9.5						
중용재 D (질량%)	77.5			68.5	82.0	83.5	83.5	28.5	71.5	80.5	86.5	77.5	77.5	77.5	77.5	77.5
베이스 코팅 A (질량%)		77.5						29.0								
베이스 코팅 B (질량%)			77.5													
베이스 코팅 C (질량%)																
중가재 A (질량%)	10.0	10.0	10.0	20.0	5.0	3.0	10.0	10.0	10.0	10.0		10.0				
중가재 B (질량%)												10.0				
중가재 C (질량%)													10.0			
중가재 D (질량%)														10.0		
중가재 E (질량%)															10.0	
총 (질량%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
베이스 코팅 총중량도 100°C (mm ² /s)	14.28	118.9	47.9	14.28	14.28	14.28	14.28	91.0	14.28	14.28	14.28	14.28	14.28	14.28	14.28	14.28
베이스 코팅 총중량도 40°C (mm ² /s)	144.9	15.4	8.2	144.9	144.9	144.9	144.9	12.0	144.9	144.9	144.9	144.9	144.9	144.9	144.9	144.9
충격 조도 ^{*)} (JIS K2220.7) NUGI 전자동시 동급	241	262	252	274	265	223	368	408	295	283	222	238	238	235	243	240
적착점 (JIS K2220.8) (°C)	3	2.5	2.5	2	2	3	0	00	2	2	3	3	3	3	3	3
고속 4 볼 마멸 시험 (마멸 상해 직경) ^{**} (mm)	0.39	0.42	0.43	0.45	0.44	0.46	0.43	0.46	0.50	0.52	0.59	0.63	0.66	0.65	0.67	0.57

[0136]

[0137] * 혼합 조도: 25 °C 에서 60 W (1/2 조도/컨시스턴시 미터로 측정됨)

[0138] ** 고속 4 볼 마멸 시험: 1,200rpm, 40kgf, 주변 온도 (온도 제어 없음), 30 분