

윤 활 연 구

에스테르계 합성윤활유

Synthetic Lubricants Based on Esters Fluids

(III)

고려대학교 이과대학 화학과
물리화학 연구실 최 주 환

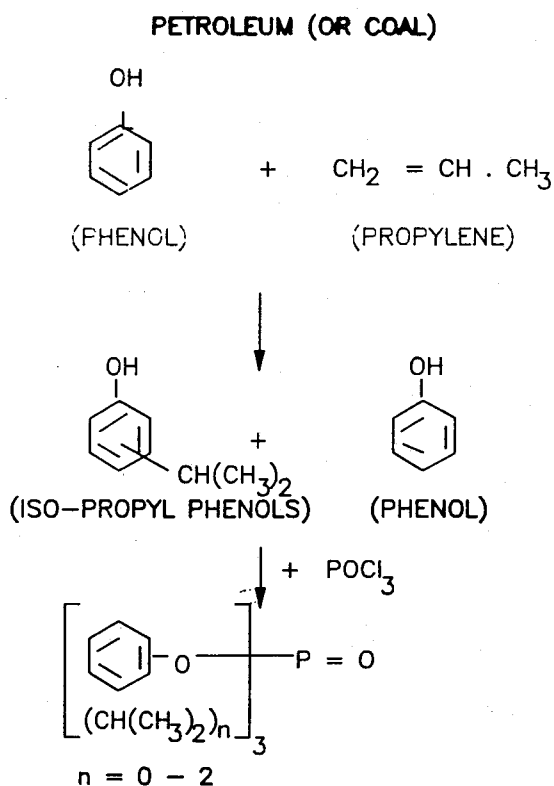
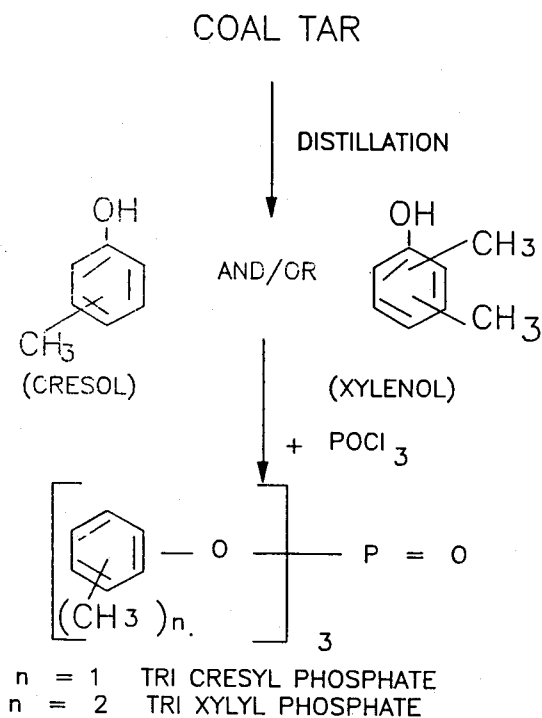
V. 인산 에스테르(Phosphate esters)계 합성윤활유

인산 에스테르에 대한 내용은 앞서의 Polyol ester와 Dibasic acid esters와는 달리 윤활성능을 중심으로 Polyol ester와 비교하

여 주로 설명하고자 하였다.

A. 화학구조와 제조

(여기서 R기들 중 적어도 하나는 유기기이다)



B. 서론

현재 북미지역밖의 지역들에서 실제 상업적으로 중요한 유리한 제품은 인산 ester (triaryl phosphates)와 polyol esters이다. 근년에 인산 esters는 철강과 그 관련 산업에서 polyol esters에 분명히 그 위치를 많이 잠식당했다. 한 시장조사보고서에 따르면 1978-1983사이 미국에서 이들 두 가지 유형의 에스테르들의 소비변화를 보면 다음과 같았다.

	Tonnes	
	1978	1983
Phosphate esters	20,400	16,200
Polyol esters	-	3,600

세계의 다른 지역에서의 변화를 양적인 항으로 보면 미국에서보다는 좀 떨어지지만 비슷한 비율로 감소하는 추세로 1500-2000 tonnes의 감소를 보이고 있다. 한편 인산에스테르는 발전기, 광산분야(독일에서 염소화 탄화수소와 함께), 그리고 터어빈 콤프레셔 윤활제 분야에서는 아직도 지배적인 우세한 경쟁력으로 남아 있다.

C. 기술적 비교

Polyol esters는 더 낮은 생산원가에 주로 기초하여 그리고 다음과 같은 사항에 역시 근거하여 위치를 확보해 왔다.

- Polyol esters는 인산 esters와 비교될 수 있는 내연성을 갖는다.(공장협회들로부터 인증을 받은 사항)
- 인산 esters에 비해 더 좋은 윤활제이다.
- 광유계 윤활유에 대해서 사용했던 것과 같은 유형의 실재에 대해서 사용될 수 있다.
- 물보다 더 낮은 밀도를 갖기 때문에 이들을 재회수하여 사용하기 용이하다.

- 점도-온도 성질(점도지수)이 더 좋다.

Polyol esters의 생산공급자들은 역시 중 인산 에스테르는 유독하며, 환경측면에서 받아들일 수 없고 그들의 열분해 생성물들이 매우 유독하다고 주장한다. 다음 장에서 이들 여러가지 주장들을 세가지 주된 비교영역으로 나누어 분석, 비교 고찰하고자 한다.

- 난연성질
- 기술적/성능면에서의 특징들
- 독성

C.1 난연성

난연성이란 첫째로 어떤 유기화합물이 탈 때 어떤 주어진 충분한 에너지의 흡수로 이해해야 한다. 현재로서는 완전하게 불연성 유압작동유와 같은 그러한 물질은 없다.(물은 제외하고!) 여러가지 방법들이 유도되고 난연성을 평가하기 위해 사용되었다. 이들 방법들은 다음과 같이 분류될 수 있다.

- i) 인화점과 연소점 - 실제적으로 중요치 않다; 주로 품질관리를 위해 사용되었다.
- ii) 뜨거운 표면과의 접촉 - 뜨거운 녹은(혹은 녹여 구조하는) 금속, 뜨거운 빈 파이프 위로 윤활제 액체가(제트분사 혹은 에어로졸 형태의) 분사, 똑똑 떨어지기에 적절한 지
- iii) 불꽃에 직접적인 접촉 - 일정한 압력 하에서 jet분사 혹은 에어로졸 형태로 불꽃 속으로 윤활 액체를 분무할 시 다시 그 액체를 불꽃 밖으로 나오게 하는 것에 관하여 즉, 불꽃 속을 통과시켜서 다시 불꽃 밖으로 액체가 통과되어 나오는 것을 말함.
- iv) 불꽃이나 다른 점화물과 접촉하고 있는 윤활제에 적셔진 물질 - 이 물질은 걸싸개나 냄마조각, 그리고 의류등일 수 있다.

난연성 윤활제를 선택함에 있어 특수한

산업적 환경여건에 존재하는 특별한 위험성에 대한 고려를 꼭 할 필요가 있다. 특별한 위험을 확인할 시험에서 현저한 성능을 보이거나 광범위한 다른 위험 상황들에서 가장 좋은 성능을 갖는 윤활제를 선택한다는 것은 매우 양식있는 행동이다. 전형적인 ISO V6 46 인산에스테르와 광범위하게 사용되는 폴리올에스테르(대략적으로 ISO VG 68)의 성능을 비교하여 표35에 나타내었다. 실제적으로 모든 점에서 인산에스테르의 우월하고 월등한 성능은 보는 바와 같이 자명하다. 이런 행동들에서의 차이점은 이해하기 쉬우며 이것은 다른 화학적 성질에 기인한다. “인”은 광범위한 연소지연(난연성)물질들에 존재하는 자체 진화능력의 성질을 나타내는 원소이다. 폴리올에스테르들은 분명히 전통적인 탄화수소계 윤활제와 매우 관계된다. 폴리올에스테르는 다시 탄소, 수소 그리고 산소원자만을 포함하여 자체 진화능력이 있는 원소들은 포함하지 않고 있으며 그러므로 그러한 윤활제에 대한 이들의 개선으로는 다음과 같은 두 가지 사항에 의존한다.

- 고분자량/“light ends”가 아님
- 고분자 첨가제가 자주 첨가된다.

이때의 첨가제는 점도지수 향상제로서 전통적으로 사용된다.(예외적으로 몇가지 폴리올에스테르의 고점도지수가 있긴 하지만) 그것은 흐르는 방울의 크기를 크게 함으로써 높은 압력에서 노즐을 통해서 분무되는 윤활액체의 분무형태를 변형시키는 효과를 갖는다. 이것은 더 좁은 분무 혹은 제트분사를 이루며 액체가 점화되기 더 어렵게 되며 어떠한 시험도 통과하게끔 만든다. 이

시험이란 특별히 잘 알려진 공장협회에서 시행하는 분무시험을 말한다. 그러므로 여러가지 그러한 윤활액체들은 공장협회(공장연합회)로부터 인산에스테르액체와 같은 범주(Group II)로서 “덜 유독한 액체”로서 공인되고 있다. 이러한 사실은 큰 이익으로 사업을 확립시키는데 중요한 인자가 되었다. 이런 유형의 액체의 실제 난연성 측정에서의 시험 통과나 비통과나 하는 문제에 있어서의 약점은 표36에 있는 자료에 의해 볼 수 있다. 액체의 온도를 증가시키는 것은(그러므로 결국 점도를 감소시키는 것) 결과적으로 폴리올에스테르에 대한 연소 시간에 있어서의 현저한 증가를 초래하나 반면 고유의 자체 진화능력을 갖는 인산에스테르에 대한 연소시간에 대해서는 사실상 변화하지 않고 그대로 유지된다.

여기에 나타난 자료에 기초하면 폴리올에스테르는 안정성에서 어떠한 절충없이 인산에스테르를 대신할 수 있다. 전자(폴리올에스테르)는 광유계 윤활제보다는 이 부문에서 더 좋으며 후자(인산에스테르)와 비교하여 증가된 안정성의 원소를 도입할 수 있다. 특별히 만약 그들의 사용이 자동차 산업에서 사용되는 로봇에서와 같은 그러한 상대적으로 낮은 위험도의 분야에 한정된다면

C.2 기술적/성능적 특징들

C.2.1 물리적 성질들

광범위하게 사용되는 인산에스테르와 폴리올에스테르에 대한 몇가지 전형적인 성질들은 아래에 나타내었다:

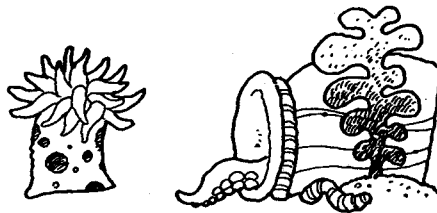


Table 35 : Fire Resistance – Test Results

	<u>PHOSPHATE</u>	<u>POLYOL</u>
	<u>ESTER</u>	<u>ESTER</u>
	(VG 46)	(VG 68)
<u>SPRAY IGNITION TESTS</u>		
Factory Mutual, 6930	Pass	Pass
6th Luxembourg Report 3.2.2 (= NCB Spec 570/1981)	Pass	Pass/Fail*
<u>HOT SURFACE TESTS</u>		
Hot Channel Test	Pass	Fail
Hot Manifold Test (AMS 3150C)	Pass	Fail
Molten Aluminium Test (ALCOA)	Pass	Fail
Autoignition Temperature (ASTM D2155)	545 deg C	380 deg C
<u>FLUID SOAKED MATERIALS</u>		
Fluid/Coal Dust Test		
6th Luxembourg Report 3.3.1	Pass	Pass**
Wick Ignition Test		
6th Luxembourg Report 3.3.2 (= NCB Spec 570/1981)	Pass	Fail
Pipe Cleaner Test (AMS 3150C)		
Cycles to burn at 20 deg C	30	14
Hot Lagging Test, Fibre Glass		
Ignition temperature	765 deg C	584 deg C

* Different results obtained in different laboratories

** May need to be formulated with special additives (as well as polymer)

Table 36 : Effect of fluid temperature on spray ignition test performance

Oleate ester		Triarylphosphate	
Temperature (deg C)	Burn time (secs)	Temperature (deg C)	Burn time (secs)
19	0,0,0	21	3,3
25	0	34	3
50	6,6,10	49	4
53	6	52	4,4
60	10	60	4,3
61	10	63	4
75	10	75	4
77	10	77	4
		90	3,3
		92	4
		100	3,5,6
		120	3,4

(물리적 성질 비교표)

	Phosphate Ester	Polyol Ester			
		(i)	(ii)	(iii)	
Acid value	mgKOH/g	0.1max	7.9	2.3	0.9
Viscosity at 40°C	cSt	43	61.0	65.3	56.0
Viscosity at 100°C	cSt	5.2	11.0		
Pour point 0°C		-18	-6	-21	-10
Specific gravity at 15°C		1.13	0.94		
Foaming at 24°C					
tendency	ml	20	340	510	590
stability	ml	0	0	40	100

(실험 결과값들은 매우 일정치 않고 변화하기 쉬우므로 같은 부류의 폴리올에스테르의 세가지 다른 시료들에 대한 값들을 실었다.)

본 비교값들에서 점도-온도 성질 그리고 비중의 향으로 폴리올 에스테르의 장점들을 선명히 볼 수 있다. 후자인 비중은 만약 윤활유 액체의 재회수가 가동상 요구되어진다면 물과의 혼합물로부터 회수되기 쉽기 때문에 특별히 중요성을 갖는다.

폴리올에스테르의 모든 세가지 시료들에 있어서의 거품 성질은 매우 좋지 못하다. 이것은 에스테르 고유의 문제라기 보다는 부적당한 첨가제의 배합의 결과라고 볼 수 있다.

C.2.2 윤활성

폴리올 에스테르, 인산 에스테르 두가지 유형 모두 다음의 Vickers Vane Pump 시험 결과에 의해 설명되어질 수 있는 것처럼 매우 훌륭한 윤활유들이다.

(윤활성 실험결과표)

Test Method		Phosphate1	Polyol Ester2
		Ester	
		(VG 46)	(VG 68)
		IP281	ASTM D2282
Speed	,rpm	1440	1200
Pressure	,bar	140	140
Temperature	,°C	67	79
Duration	,hrs	250	100
Fluid viscosity	,cSt	13	
(at test temperature)			

Test Results(weight losses)

Ring wear	,mg	5.2	
Vane wear	,mg	6.0	
Total	,mg	11.2	14.6

1. CIBA-GEIGY results(average from 4 tests)
2. From manufacturer's Technical Bulletin.

C.2.3 안정성

폴리올에스테르의 oleate 사슬에 있는 불포화된 (C=C)결합은 산화에 대해 고유하게 불안정한 물질로 만든다. 특히 고온에서 (>100°C)산화방지제를 배합했음에도 불구하고 이들은 아래에 보여주고 있는 것과 같이 가혹한 산화-부식성 시험에서 매우 나쁜 결과들을 주고 있다.

(산화 안정성 실험 결과표)

	Phosphate Ester	Polyol Esters	
		Product A	Product B
Viscosity increase, %	7.7	Product Polymerised	1,090
Acidity increase, mgKOH/g	0.7		6.4
Metal corrosion			
Weight change	mg/cm ²		
Magnesium alloy	0.00	-12.6	-15.0
Aluminium alloy	0.00	-0.01	+0.02
Copper	-0.01	-0.54	-0.06
Cadmium plate	0.03	-6.6	-24.5
Mild steel	+0.01	-0.06	+0.02

(Test duration : 168 hours
Test temperature : 150°C
Air Flow : 5 litres per hour)

100°C의 온도에서 더 긴 기간동안의 ageing 시험에서도 비슷한 차이가 보였다.(그림8- >Figure1; Fluid B는 인산에스테르이며, Fluid E는 폴리올에스테르이다.)

외부의 오일교환시 연속적인 퇴적물과 슬러지 형성에 관한 폴리올에스테르에 대한 여러가지 보고서가 있었다. 아마도 산화의 효과에 기인하는 것으로 사료된다.

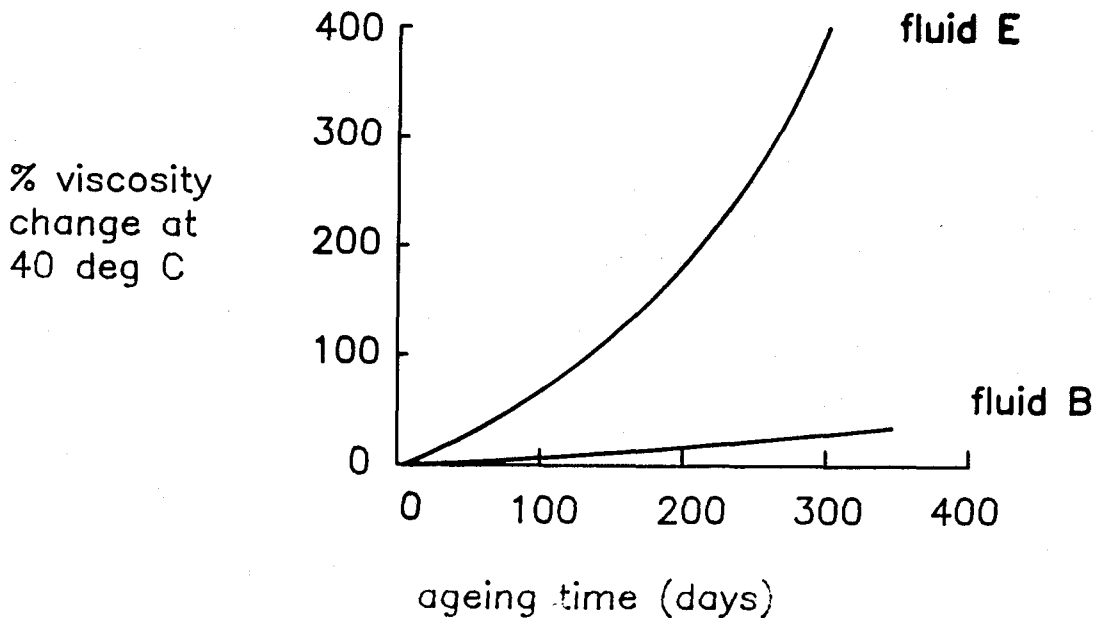
에스테르의 가수분해는 서어비스 상에서 역시 문제들을 야기시킬 수 있다. 이론적으로 물의 존재는 산도의 증가와 금속성분의 결과적인 부식을 초래하는 에스테르의 가수분해를 야기시킬 수 있다. 이 사항은 인산 에스테르에서도 마찬가지로 실제적으로 중대한 문제는 아니다. 적절하게 배합되면 이 배합된 윤활제들은 여러가지 특징적인 규격의 요구사항들을 쉽게 만족시킨다. 비록 어떤 중대한 실질적 문제들로 나타나지는 않을지라도(인산에스테르의 경우엔 그렇지 않

지만) 실험실적 시험들에서는 대체로 폴리올에스테르들에서는 매우 우수하게 나타난다.

ASTM D 2619 Hydrolytic Stability Data

	Phosphate Ester	"Polyol Ester A"			
		Ester (three samples)			
		(i)	(ii)	(iii)	
Increase in fluid acid value	mgKOH/g	0.05	0.60	1.0	2.8
Aqueous acidity,	mgKOH	0.40	9.2	13.0	25.3
Copper corrosions, wt. change	mg/cm ²	-0.05	0.00	-0.03	-0.06

Figure 8: Change in 40 deg C viscosity in ageing tests at 100 deg C



C.2.4 실제에 대한 적합성

인산에스테르는 강력한 용제이며 씰, 호스, 페인트 등을 위해 사용되는 물질들의 선택에 있어서 매우 주의해야 한다. VITON elastomers의 사용은 정상적으로 추천된다. 왜냐하면 이 물질은 광유계를 포함한 거의 대부분 다른 형태의 윤활제에 대해서도 역시 저항을 갖기 때문이다. 부틸과 에틸렌-프로필렌 공중합체, 테플론과 나일론은 역시 강한 저항력을 갖기 때문에 역시 사용된다.

폴리올 에스테르는 한정된 장점을 갖는다. 이들 폴리올에스테르는 광유와 함께 가장 보편적으로 사용되는 유형인 니트릴 고무와 함께 사용될 수 있다.

(실제 시험 결과)

	Rubber swell tests : 28 days at 70°C	
	Volume Increase %	
	Phosphate Ester	Polyol Ester
NITRILE	73.3	10.7
VITON A	2.5	-0.1
BUTYL	4.1	25.6
NEOPRENE	13.6	42.2
EPR	14.6	42.1

C.3 독성

이 문제는 매우 감정적인 항목이다. 만약 사용자들에게 적절히 이에 대해서 알리지 않는다면 어떤 엉뚱한 관심과 주의를 낳을 수 있기 때문이다. 그러므로 어떤 폴리올에스테르제조, 공급자에 의해서 확인 정의되지 않은 주장(즉 인산에스테르의 독성에 관한) 자칫 아전인수격인 자사제품에 대한 장점의 나열일수 밖에 없으며 물질에 대한 소비자들의 건전한 지식의 전달을 저해시키는 요인으로 작용할 수 있다.

다음은 현재 관심의 대상이 되고 있는 triarylphosphate의 독성 및 생분해도에 관한 가능한 실험적 사실의 결과들을 아래에

몇가지 열거해 보겠다.

- i) 합성된 tri-arylphosphates는 매우 낮은 수준의 독성을 나타내며 6th 록셈 부르크 보고서(이 보고서에 있는 요구사항들은 EEC국가들의 석탄과 철강산업에서 사용되는 윤활제 전반에 걸쳐 적용되는 규격들이다.) 열거된 총괄적인 독성에 대한 요구사항과 명령사항들을 전적으로 만족시킨다. 즉 이들 사항들에 잘 부합된다.
- ii) 이런 유형의 인산에스테르중 triortho-cresylphosphate(TOCP)의 양은 무시된다; 그러므로 TOCP에 대한 자료가 다소간 독성과 관련성이 있는 것으로 말하여 지는 것은 부정확하거나 매우 해로운 일이다.
- iii) 인산에스테르로부터의 열분해 생성물의 독성에 있어서의 실제적인 시험들은 이들 인산에스테르는 폴리올에스테르들로부터의 열적분해 생성물보다 오히려 덜 독성을 나타낸다.
- iv) 인산에스테르 윤활제는 염소를 포함하지 않으며 가열되거나 태울때 Ph-osgene(독가스)를 발생시킬 가능성이 없다.
- v) 대부분의 화재상황에서 주로 독성을 나타내는 일산화탄소는 폴리올에스테르에 의해서보다는 인산에스테르를 태우거나 열적분해에 의해 훨씬 덜 발생한다.
- vi) CIBA-GEIGY사는 1943년이래 triarylphosphates를 제조해 오고 있으며 17년간 현재의 합성형태로서 제조해 오고 있다. CIBA-GEIGY사의 공장 작업자들은 1976년이래 줄곧 의학적으로 검사를 받아오고 있으며 이 전체 기간동안 작업자들의 건강에 어떤 해로운 효과를 관찰되지 않았으며 인산에스테르의 사용으로부터 일어날 수 있을지도 모를 어떤 중대한 의학

적 문제들에 항상 조심하고 있다.

vii) 염소화 탄화수소(특히 PCB)와는 달리 인산에스테르는(생분해성을 갖고 있다.) 최근의 실험자료는 인산에스테르가 해양 생물에 문제를 야기시킬 만한 수준으로 환경을 오염시키지는 않을 것으로 나타났으며 오히려 인산에스테르는 역시 하수처리장의 가동에 영향을 미치지 않을 것이다.

viii) EEC 규정하에 합성 triarylphosphates는 비독성 물질로서 분류되었다.

위의 사항은 인산에스테르가 전체적으로 무독성이라고 하는 의미는 아니며 이렇게 주장하는 것은 매우 위태로운 발언이다. 그것은 단지 이들 인산에스테르가 지나친 독성을 나타내지는 않는다는 의미이며 이들을 다룰때 정상적이고 좋은 산업적이고 위생적 취급이 필수적인 사항이다.

D. 요약

최근 일고 있는 철강과 다른 금속관련 산업에서의 인산에스테르와 폴리올에스테르 사이의 논쟁에서 후자인 폴리올에스테르가 분명히 많은 지분을 얻고 있다. 폴리올에스테르의 성공은 주로 경제적인 고려에 기초된 것이라고 생각된다.

- i) 고유의 더 낮은 생산원가
- ii) 더 싸고 더 좋은 전통적인 실제와의 적합성
- iii) 더 쉬게 재생/재회수, 재이용
(비록 영국 국명 제철소가 그들이 소비하는 인산에스테르의 많은 부분을 현재 성공적으로 재회수하여 사용하고 있다하더라도)

그러나, 인산에스테르의 독성에 관한 관심은 역시 중요한 변수이다. 그러나 매우 많은 경우들에서 재정적 절약이 안전한 이윤에서 달성되었으며 폴리올에스테르는 진실로는 난연성이 많으며 이러한 사실은 인

산에스테르의 여러 주된 사용자들에게 인식되어 왔으며, 이들은 실제적인 평가를 거친 후 전체적으로 폴리올에스테르 윤활제를 거부하였다. 인산에스테르와 폴리올에스테르 사이의 이러한 논쟁은 여러해 동안 진행되어 오고 있다는 사실은 의심의 여지가 없으며 아마도 이 논쟁은 水界 윤활제가 이 역할을 인계받게 될때까지……

VI. 참고문헌

- 1) S.W. Critchley(to Geigy), "Saturated Aliphatic Carboxylic Ester Compositions and Lubricants Consisting of or Containing Them," British 926,607 (May 22, 1973).
- 2) Celanese Chemical Company, "Trimethylolpropane," Technical Bulletin, No. 3M-11-71.
- 3) Celanese Chemical Company, "Pentaerythritol," Technical Bulletin, No. 4M-5-72.
- 4) IMC Chemical Group, Inc., "Imc Polyols : A Complete Guide," Technical Bulletin No. 062710/77.
- 5) Celanese Chemical Company, "Pentaerythritol," Technical Bulletin No. 1M-577.
- 6) BASF, "Neopentyl Glycol," Technical Bulletin No. M5361e(July, 1976)
- 7) R.S. Barnes, et al., "Synthetic Ester Lubricants," Lubrication Eng.(August 1957), 454-458.
- 8) R.C. Gunderson, et al., "Synthetic Lubricants," Reinhold, New York, 1962.
- 9) E.L. Niedzielski, "Neopentyl Polyol Ester Lubricants-Bulk Property Optimization," Ind. Eng. Chem., Pro. Res. Dev., 15, 1, 54-58(1976).
- 10) E.L. Niedzielski, "Neopentyl Polyol

- Ester Lubricants—Boundary Composition Limits,” paper presented at the 173rd National Meeting of the AIChE, Div. Petroleum Chem., Chicago, Illinois (1977).
- 11) G. Berens(to Stauffer Chemical), “Synthetic Lubricants,” German Offen 2,535,213(July 1, 1976).
 - 12) J.H. Prescott, “Synthesized Lubricants vie for Pole in Car Engines,” Chem. Eng., June 6, 1977, 84-86, and reply “Oil only Partially Synthetic,” Chem. Eng., Oct. 10, 1977, 5.
 - 13) “Synthetic Motor Oils Add More Miles to Specialty Chemicals,” Chem. Week, Nov. 30, 1977, 51-53.
 - 14) R.C.Reid, et. al., “The Properties of Gases and Liquids,” 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1977.
 - 15) R.C. Weast, ed., “Handbook of Chemistry and Physics,” 57th ed., CRC Press, Ohio, 1976-1977.
 - 16) Stauffer Chemical Company, “Base Stocks and Synthetic Lubricants,” Technical Bulletin (1976).
 - 17) Hercules, Incorporated, “Hercolube[®] Synthetic Esters for Lubricant Base Stocks,” Technical Bulletin No. S159B, Supersedes S159A, Wilmington, Delaware.
 - 18) H.F. Reid, “A New Report on Ester Lubricants,” Technical Bulletin, W.R. Grace & Company (June 1977).
 - 19) Celanese Chemical Company, “Adipic Acid, Bulk Handling Guide,” Technical Bulletin.
 - 20) Union Camp Corporation, “Sebacic Acid, Chemically Pure,” and “Sebacic Acid Purified,” Chemical Products Specifications, New Jersey (June 1976).
 - 21) Exxon Chemical Company, “Oxo Alcohols,” Technical Bulletin, Houston, Texas.
 - 22) Du Pont Company, “Du Pont Adipic Acid,” Technical Bulletin No. A-81058 (Rev : 12176)

생활의 지혜

■ 아침 커피는 우유를 듬뿍 넣어서 마신다.

커피는 아침의 빈 속에 마시면 위벽이 상하고 영양상으로도 좋지 않다. 아침의 컵잔은 커피에 우유를 조금 섞은 커피가 아니라 우유에 커피를 조금 섞은 커피 우유를 만들어 마시도록 하는 것이 좋다. 이렇게 하면 맛도 좋고 위의 부담도 가벼워지며 비타민, 미네랄, 단백질도 공급해 주는 결과가 된다.

VII. APPENDIX

APPENDIX I MATERIALS FOR SYNTHETIC LUBRICANTS DERIVED FROM PETROLEUM SOURCES

<u>PRODUCTS</u>	<u>VIA</u>	<u>MAIN FEEDSTOCK</u>
<u>(A) FROM NAPHTHA/GAS OIL/LPG CRACKING</u>		
POLYALKYLENE GLYCOLS	ETHYLENE OXIDE/ PROPYLENE OXIDE	ETHYLENE/PROPYLENE
POLYALPHAOLEFINS	LINEAR ALPHA OLEFINS	ETHYLENE
ALKYL BENZENES (C18-C24)	OLIGOMERISATION/ ALKYLATION	PROPYLENE/BENZENE
ADIPIC ACID	CYCLOHEXANE OR PHENOL	PROPYLENE/BENZENE
PENTAERYTHRITOL	ACETALDEHYDE & FORMALDEHYDE	ETHANOL (ETHYLENE OR FERMENTATION) & METHANOL
HEPTANOIC (C7) & PELARGONIC (C9) ACIDS	ALPHA OLEFINS (HEXENE-1, OCTENE-1)	ETHYLENE
<u>(B) FROM C4 STREAMS (FCC OR ETHYLENE UNITS)</u>		
POLYBUTENES VALERIC ACID (C5)	ISOBUTYLENES N-VALERALDEHYDE OXIDATION	BUTYLENES FROM C4 N-BUTYLENES PLUS OXO REACTION
<u>(C) FROM PROPYLENE/SYNTHESIS GAS VIA OXO PROCESS</u>		
TRIMETHYLOLPROPANE	N-BUTYRALDEHYDE & FORMALDEHYDE	N-BUTANOL & METHANOL
NEOPENTYL GLYCOL	ISOBUTYRALDEHYDE & FORMALDEHYDE	ISO-BUTANOL & METHANOL
C8,C9,C10,C13 - OXO ALCOHOLS	OXO PROCESS	PROPYLENE & SYNTHESIS GAS
BUTYRIC ACID (C4)	OXO PROCESS	
<u>(D) FROM ATMOSPHERIC OXIDATION (MAINLY CPE COUNTRIES)</u>		
SYNTHETIC ACIDS (C5-C6, C7-C9, C9-C10)	ATMOSPHERIC OXIDATION	N-PARAFFINS

APPENDIX II
LINEAR MONOACIDS
DERIVED FROM PETROCHEMICALS

ACID	CARBON NUMBER	FEEDSTOCK	PROCESS
BUTYRIC	4	PROPYLENE	OXO
VALERIC	5	BUTYLENE	OXO
HEPTANOIC	7	HEXENE (1)	OXO
PELARGONIC	9	OCTENE (1)	OXO
CUT	C5-C6	N-PARAFFINS	ATMOSPHERIC OXIDATION
CUT	C7-C9	N-PARAFFINS	"
CUT	C9-C10	N-PARAFFINS	"

APPENDIX III

INTERMEDIATES FOR SYNTHETIC LUBRICANTS DERIVED FROM NON-PETROLEUM SOURCES

GROUP PRODUCT	SOURCE
PHOSPHATE ESTERS	
Phosphorous oxychloride	Phosphorous and Chlorine
Cresylic Acids	Coal Tar
DIBASIC ACIDS	
Azelaic Acid (C9)	Ozone oxidation of Oleic Acid
Sebacic Acid (C10)	Oxidation of Castor Oil
SHORT CHAIN ACIDS FOR POLYOL ESTERS	
Caproic (C6))	
Caprylic (C8))	Fractionation of Coconut
Capric (C10))	and Vegetable Oils
Heptanoic (C7)	Nylon 11 production (co-product)
Pelargonic (C9)	Ozone oxidation of Oleic Acid

APPENDIX IV
LINEAR MONOACIDS
DERIVED FROM VEGETABLE OILS AND FATS

ACID	CARBON NUMBER	RAW-MATERIALS	PROCESS
CAPROIC	6	COPRA	FRACTIONAL DISTILLATION
HEPTANOIC	7	CASTOR OIL	PYROLYSIS + OXIDATION
CAPRYLIC	8	COPRA	FRACTIONAL DISTILLATION
PELARGONIC	9	OLEIC ACID (TALLOW)	OZONOLYSIS
CAPRIC	10	COPRA	FRACTIONAL DISTILLATION
CUT	C5-C9	CO-PRODUCT OF C9	DISTILLATION
CUT	C8-C10	COPRA	DISTILLATION

APPENDIX V

RAW MATERIAL CRISIS
POINTS IN SYNLUUBES

<u>PRODUCT</u>	<u>CHEAPEST TERM SOURCE</u>	<u>BASE STOCK PRICE</u>	<u>LINKAGE</u>	<u>SUPPLY/PRICE PROBLEMS</u>
POLYALKYLENE GLYCOLS	E OXIDE & P OXIDE	¥1600	ETHYLENE PROPYLENE	EO PRICE & SUPPLY CRISIS (1988)
ALKYL BENZENES (C18-C24)	ETHYLENE & BENZENE OLIGOMERS OR DDB	¥900	ETHYLENE & BENZENE	NONE APPARENT
DIESTERS	ADIPIC ACID & OXO ALCOHOLS	¥2000-¥2500	PROPYLENE & BENZENE	NONE APPARENT
POLYOL ESTERS	TMP/PE & SYNTHETIC ACIDS (C7-C9)	¥3000-¥3500	ALCOHOLS ETHYLENE PROPYLENE METHANOL	NONE APPARENT
	OR 'NATURAL' ACIDS (C6-C10)	-	ACIDS VARIOUS	NONE APPARENT
POLYBUTENES	ETHYLENE CRACKER C4 STREAMS & FCC-C4's	¥1250	MTBE FEEDSTOCK	UPWARD PRICE PRESSURE & 'SHORTAGES'
POLYALPHAOLEFINS	1-DECENE	¥1750	ETHYLENE	SUPPLY CRISIS

APPENDIX VI
ESTIMATED POLYGLYCOL SYNTHETIC LUBRICANT BASE OIL PRODUCTION
IN 1987
 (METRIC TONS)

<u>PRODUCER</u>	<u>TONNAGE</u>	<u>% OF TOTAL</u>
BP CHEMICALS	5,000	19%
ICI (INC. FORMER ATOCHEM OPERATION)	4,500	17%
HOECHST	3,700	14%
MONTEDISON (AUSCHEM)	3,400	12%
BASF	3,000	11%
BAYER	1,800	7%
SHELL	1,600	6%
OTHERS *	4,000	14%
TOTAL	27,000	100%

* COMPANIES INCLUDE DOW, BEROL, HARCROS CHEMICALS AND UNION CARBIDE (IMPORTS)

SOURCE OF FIGURES: INDUSTRY DISCUSSIONS (1988)

APPENDIX VII

KNOWN SOURCES OF ALKYL BENZENES FROM DDB AND
OLIGOMERISATION IN WESTERN EUROPE - 1987
(METRIC TONS)

<u>COMPANY</u>	<u>LOCATION</u>	<u>TOTAL PLANT CAPACITY</u>	<u>ALKYL BENZENE SOURCE</u>
PETROSYNTHÈSE (CHEVRON)	GONFREVILLE	100,000	C24 BOTTOMS ***
ESSO CHIMIE	LE HAVRE	40,000	OLIGOMERISATION
CHIMICA AUGUSTA *	PORTO TORRES	(100,000)	C24 BOTTOMS
WINTERSHALL	IBBENBUREN	1,000 **	NOT KNOWN

* THOUGHT NOT TO BE OPERATING SINCE LATE 1970'S

** DIALKYL BENZENES

*** PLANT OPERATING AT ONLY 30% OF CAPACITY IN 1987/8

APPENDIX VIII

DIBASIC ACID ESTER SYNTHETIC LUBRICANT BASE

PRODUCTION (ESTIMATED - 1987)

(METRIC TONS)

<u>PRODUCER</u>	<u>LOCATION</u>	<u>TONNAGE</u>	<u>% OF TOTAL</u>
VEBA HULS/ANDEROL	MARL	3000	(29%)
UNICHEMA	GOUDA	2600	(25%)
CIBA-GEIGY	MANCHESTER	1500	(15%)
BASF	LUDWIGSHAFEN	800	(8%)
HOECHST (DYNAMIT)	WITTEN	600	} (11%)
HOECHST	GENDORF	500	
OTHERS *	-	1200	(12%)
TOTAL		<u>10,200</u>	(100%)

SOURCE:

INDUSTRY DISCUSSIONS (1988)

* OTHER PRODUCERS COULD INCLUDE

BP CHEMICALS, HULL

CHEMIE LINZ, LINZ

DEGUSSA, FRANKFURT

ICI C & P, WILTON & BAILEYCOURT

RHÔNE POULENC, CHALAMPE

APPENDIX IX

POLYOL ESTER SYNTHETIC LUBRICANT BASE PRODUCTION
(ESTIMATED - 1987)
(METRIC TONS)

<u>PRODUCER</u>	<u>TONNAGE</u>	<u>% OF TOTAL</u>
NYCO	2000	(21%)
CIBA-GEIGY	2000	(21%)
UNICHEMA	1600	(17%)
HENKEL	1400	(15%)
BASF	1000	(10%)
OTHERS *	1500	(16%)
TOTAL	<u>9500</u>	(100%)

SOURCE: INDUSTRY DISCUSSIONS 1988

* OTHERS COULD INCLUDE -
 DEGUSSA, FRANKFURT
 DS INDUSTRIES, COPENHAGEN
 CHEMIE LINZ, LINZ
 OLEOFINA, OELEGEM

APPENDIX X
KNOWN PHOSPHATE ESTER PLANT CAPACITIES - 1987
 (METRIC TONS)

<u>WESTERN EUROPE</u>		
<u>COMPANY</u>	<u>LOCATION</u>	<u>CAPACITY</u>
CIBA-GEIGY	MANCHESTER	40,000
COALITE	BOLSOVER	500
BAYER	LEVERKUSEN	(5,000)
	TOTAL	40,500
 <u>USA</u>		
FMC	NITRO, W.VA	33,000
IMC	NEWARK, N.J.	2,000
AKZO	GALLIPOLIS FERRY, W.Va	18,000
	TOTAL	53,000

NOTE: MONSANTO PRODUCTION?

APPENDIX XI

KNOWN POLYBUTENE CAPACITIES - 1988 *
(METRIC TONS)

<u>COMPANY</u>	<u>LOCATION</u>	<u>CAPACITY</u>	<u>EXPANSIONS</u>
<u>WESTERN EUROPE</u>			
AMOCO - FINA	ANTWERP	25,000	+ 20,000 (1990)
BP CHEMICALS	GRANGEMOUTH } LAVERA	100,000	+ 15,000 (1990)
BP CHIMIE	COLOGNE	40,000	
EXXON CHEMICALS	LE HAVRE	30,000	
LUBRIZOL	LUDWIGSHAFEN	8,000	
BASF	TOTAL	203,000	+ 35,000
<u>USA</u>			
AMOCO CHEMICAL	TEXAS CITY	110,000	
AMOCO CHEMICAL	WHITING	75,000 **	
CHEVRON CHEMICAL	RICHMOND, CAL	(25,000) SHUT	
EXXON CHEMICALS	BAYWAY	95,000	
LUBRIZOL	HOUSTON/PORT ARTHUR	70,000	
COSDEN	BIG SPRING	(10,000) SHUT	
	TOTAL	350,000	
<u>JAPAN</u>			
NICHITSU CHEMICAL	OHITA	8,000	
NISSEKI RESIN	UKISHIMA	13,000	
IDEMITSU PETROCHEMICAL	TOKUYAMA	9,000	
	TOTAL	30,000	

NOTES:
* SOURCE C4 MONITOR
** SWING PLANT

APPENDIX XII

KNOWN POLYALPHAOLEFIN CAPACITIES - 1987/8
(METRIC TONS)

<u>USA</u>	<u>LOCATION</u>	<u>CAPACITY</u>	<u>PLANS/TIME</u>
EMERY INDUSTRIES	CINCINNATI	28,000	+ 60,000 (90)
MOBIL CHEMICAL	BEAUMONT	23,000	
CHEVRON CHEMICAL	CEDAR BAYOU	23,000	+ 5,000 (90)
BRAY PROCESSING	LOS ANGELES	(9,000) SHUT	
	<u>TOTAL</u>	<u>74,000</u>	<u>+ 65,000 (90)</u>
<u>CANADA</u>			
UNIROYAL CHEMICAL	ONTARIO	3,000	
<u>WESTERN EUROPE</u>			
MOBIL CHEMICAL	GRAVENCHON	13,000	END 1988
ESSO CHEMICALS	LE HAVRE	20,000*	
ETHYL CORPORATION	FELUY	—	+ 20,000 (90)
	<u>TOTAL</u>	<u>33,000</u>	<u>+ 20,000 (90)</u>
	<u>GRAND TOTAL</u>	<u>110,000</u>	<u>+ 85,000 (90)</u>

SOURCES: INDUSTRY DISCUSSIONS

* ESTIMATED TO PRODUCE 2/5,000 TONS CURRENTLY

THE COMPETITIVE MATRIX - I

	Synthetics Mineral Oils		V		Synthetics Semi-synthetics		PAO	PAG	PB	DIESTER	POLY- ESTER	TRI- ESTER	PHOS- ESTER	ALKYL BENZENE	VHVI
	V	V	V	V											
AUTOMOTIVE															
Engine Oils	✓									✓	✓			✓	✓
Two-Stroke Oils	✓				✓					✓					
Transmissions (Automatic)	✓		?												✓
Gear Oils (Multigrade)	✓		✓						✓	✓				✓	
Brake Fluids				✓											
Greases (Auto/Ind)			✓	✓					✓	✓				✓	
INDUSTRIAL & FUNCTIONAL FLUIDS															
Gas Turbines (Industrial)										✓	✓			✓	
Gears, Circulation, Bearings	✓		✓						✓						
Air Compressors	✓		✓							✓	✓				✓
LDPE Compressors	✓	(White)	✓						✓						
ELVAX Compressors									✓						
Chemical Gas Compressors									✓				✓		
Refrigeration Compressors	✓	(Napht)							✓					✓	
Hydraulic Fluids	✓		✓											✓	✓
Fire Resistant Hydraulics	✓	(Emul.)							✓				✓		
Heat Transfer	✓		✓						✓					✓	
Electrical Fluids	✓	(Napht)							✓					✓	
Food Grade Oils and Greases	✓	(White)	✓						✓						
Offshore Compensators	✓								✓					✓	
Hire Rope Lubes	✓								✓						

THE COMPETITIVE MATRIX - II
 Synthetics V Synthetics
 Mineral Oil V Synthetics
 Mineral Oil V Semi-synthetics

PROCESS FLUIDS	MIN OIL	PAO	PAG	PB	DIE-TEK	POLYOL ESTER	PHOSPHATE ESTER	ALKYL BENZENE	POLY ACRYLATES	VHVI
Fibre Lubricants (Polyester/Polyamide)	✓ (white)		✓							
Food Release Agents	✓ (white)	✓								
Cable Compounds	✓ (400sin)			✓						
METALWORKING										
Cutting Oils (Soluble)	✓		✓							
Steel Rolling						✓				
Copper Tube Drawing				✓				?		
Aluminium Rolling				✓ **						
Aluminium Can Drawing			✓	✓						
Stamping (Hot and Cold)			✓	✓				✓		
Stainless Steel Pressing	✓			✓						
Quenchants	✓		✓						✓	
AVIATION										
GAS TURBINES						✓				
HYDRAULICS		✓					✓			
GREASES	✓	✓				✓				
PISTON ENGINES	✓	✓								✓ (?)
* PB/MAX OR PB										
** ANTI-LEAK/STAIN										

(註)