

윤활유 첨가제 (I)

고려대학교 화학과
최 주 환 박사

I. 서론

윤활유 첨가제는 윤활유에 새롭고 바람직한 성질을 부가하거나 이미 윤활유에 의해 보유된 바람직한 성질들을 강화, 보강한다. 윤활유 특히 자동차용 윤활유는 마찰, 열 그리고 마모를 감소시키는 그들의 기초적인 작용들 뿐만 아니라 많은 다른 작용들을 수행토록 요구된다. 윤활유는 슬러지와 바니쉬 그리고 침적물을 최소화 시키고 녹과 부식을 방지하며 극압조건 아래에서 마모와 마찰을 방지하고 오일속의 유해한 오염물질들을 중화시키고 분산시켜야 한다. 이들 작용은 광범위한 가동조건 아래에서 수행되어야 한다. 광유 단독으로는 어떤 중요한 시기에 대한 그러한 요구사항들을 만족시킬 수 없기 때문에 윤활유 첨가제는 그들의 성능을 향상시키기 위해 개발되어오고 있다. 주된 유형의 윤활유 첨가제와 그들의 작용을 표 1.1에 정리해 놓았다. 본고에서는 다음과 같은 첨가제에 대한 간결한 제조공정 및 특허검토요약을 간단히 언급하기로 하겠다.

표 1.1 주된 윤활유 첨가제 및 이들의 작용

윤활유 첨가제	일차적인 작용
Polyalkenyl succinimide	Dispersant
Zinc dialkyldithiophosphate	Oxidation, corrosion, and wear inhibitor
Overbased magnesium sulfonate	Detergent
Modified ethylene-propylene copolymer	VI improver-dispersant
Overbased calcium phenate	Detergent

표1.1에 나타낸 바와같이 다른 중요한 첨가제들도 많이 있으나 위에 나타낸 첨가제들은 가장 많은양으로 사용되는 아마도 대표적인 종류들로서 선택된 것들이다. 첨가제들로 처리되거나 배합된 윤활유들은 자동차 엔진들을 위해 거의 이상적으로 사용되고 있다. 현대의 고출력 엔진의 개발은 첨가제의 효력과 유용성 없이 불가능 하다고 말하는 것은 아마도 과장된 말이 아니다. 윤활유 정제기술에 있어서의 개발에 따라 자동차 및 자동장비들의 신빙성, 확실성, 경제성 그리고 편리성등이 크게 개선, 향상되었다. 엔진설계동향은 경량화와 소형화된 엔진으로부터 더 고출력을 낼 수 있는 엔진

附 1.1

SUMMARY OF MAJOR LUBE OIL ADDITIVES AND THEIR FUNCTIONS

Type	Typical Compounds	Functions
Viscosity index (VI) improvers	Ethylene-propylene copolymers, polymethacrylates, block styrene-isoprene or butadiene copolymers.	Reduce rate of viscosity change with temperature, reduce cold starting effort and oil and fuel consumption. Some products combine VI improvement with dispersant function.
Detergents	Neutral or basic metallic sulfonates and phenates, phosphonates, salicylates. Usually based on Ca, Mg, or Ba.	Suspend carbon, sludge, water, and other contaminants in oil. Basic or overbased detergents neutralize acids, inhibit corrosion.
Dispersants	Polybutenyl succinimides, succinic esters, modified Mannich bases.	Suspend sludge formed at low engine temperatures.
Antioxidants	Zinc dialkyldithio-phosphates, hindered phenols, amines, various organic compounds containing N, S, or P.	Inhibit oxidation of oil, prevent formation of sludge, varnish and corrosive substances.
Corrosion and rust inhibitors	Zinc dialkyldithio-phosphates, dithiocarbamates, various organic acids, amines, and esters containing one or more of N, S, and P.	Form protective film on metal to prevent rust or corrosion. Some compounds deactivate metal surfaces which can catalyze oil oxidation.
Extreme pressure (EP) antiwear, antifriction additives	Zinc dialkyldithio-phosphates, organic phosphates, sulfurized olefins, fatty acids, esters, organic chlorine, and lead compounds.	Form protective surface film on metal parts to prevent siezing and galling, reduce friction and wear.
Pour point depressants	Polymethacrylates, alkylated naphthalene or phenols.	Reduce oil viscosity at low temperatures.
Antifoamants	Silicone polymers.	Reduce foaming during processing and in service.

쪽으로 개발이 이루어지고 있으며 그결과 더 고온과 고압과 함께 고속의 엔진속도를 개발케 되었으며 이들 모두는 윤활 문제점들을 보이고 있다. 그럼에도 불구하고 개선, 발전된 윤활기술은 엔진 검사주기를 연장시켰으며, 엔진오일 교환주기의 연장, 저온 시동성 향상 그리고 가스사용 차량인 경우 가스 연비의 향상이 가능케 되었다. 윤활유 첨가제들은 유압밸브 리프터들, 자동변속기, 웅차장치 그리고 다른 기계장치와 관련된 특별한 윤활 문제점들의 해결을 역시 가능케 한다.

첨가제의 가장 많은 양은 자동차 응용분야들(예를들면, 엔진오일등)에서 사용되지만 가솔린과 디젤엔진, 증기터어빈, 가스터어빈 그리고 항공기 엔진들을 위한 상업적이고 산업용 윤활제에도 역시 사용되며 산업유 그리고 그리이스, 금속가공유 그리고 유압작동유 등에도 사용된다.

윤활유 첨가제 사업은 고도로 전문화된 수백-수천만 달러의 활기넘치는 사업분야이다. 세계적인 상황에 기초하여 보면 윤활유 첨가제 사업은 대규모 석유와 석유화학 회사에 의해 경영되며 역시 독립된 제조자들에 의해서 이루어진다. 비록 거의 모든 첨가제들은 석유계 윤활제들에 사용된다하더라도 첨가제 자체는 전형적인 석유제품들이 아니다. 그들은 전문적인 특별한 화학제품으로서 분류된다. 그들의 대부분은 석유 산업 보다는 유기화학 산업의 보다 더 전형적인 공정들에 의해 제조되어진다.

첨가제는 윤활제가 관심을 갖게될 응용분야에 의존하여 총계로 그리고 혼합, 조화를 이루어서 사용된다. 대부분의 응용범위는 표1.1에 보여진 전체범위의 요구특성들을 모두 요구하지는 않는다. 새로운 윤활유 첨

가제 배합에 의한 제품의 성능이나 실제 상황에서의 윤활유로서의 특성적 행동은 엔진이나 다른 기계적 기기들에서 이들을 시험함으로써 보편적으로 결정된다. 본고에서는 발행된 논문이나 기술총설, 서적, 특히 그리고 제조자들의 제품 안내서나 제품 전문기술보고서에 있는 정보들로부터 이루어졌다. 이들 제조자들로부터의 정보자료로서는 예를들면 Chevron 화학, Edwin Cooper 그리고 Texaco사 등이다.

II. 요약

1991년 윤활유 첨가제의 미국내 전체 소비량은 미국 무역 위원회에 의해 약 7,500 백만 파운드(약 3,500,000 M/T)으로 추정되어졌다. 주된 미국의 첨가제 생산자들은 본사와 공장의 위치 그리고 전세계 시장점유율 추정과 함께 표2.1에 나열되어 있다. 본고 전체에 걸친 톤수를 포함하는 그림은 활성성분과 함께 판매되는 묽힘오일의 양을 포함한다.

대략적으로 시장의 50%는 대규모 석유 회사의 계열사에 의해 차지되고 있다. Lubrizol사와 Edwin Cooper사는 이들의 주된 사업이 윤활유 첨가제 만의 사업인 독립된 단독 제품품목의 회사이다. 이들 두 회사와 Amoco사는 윤활유 첨가제의 전체 제조공정선을 제공하는 것으로 믿어진다. Rohm & Haas사는 단지 고분자 물질의 점도지수(VI) 향상제 만을 제조하며 Witco사는 슬포네이트를 전문적으로 생산한다. 본고에서는 다음과 같은 첨가제에 대한 공정들을 간략히 평가하였다.

Succinimides, Zinc dialkyldithiophosphates, Sulfonates, Ethylene-propylene copolymers, Phenates 각각에 대한 간략한 평가에

表 2.1

WORLD MARKET SHARES OF U. S. LUBE OIL ADDITIVE PRODUCERS

<u>Company Name & Headquarters</u>	<u>Plant Location</u>	<u>World Market Share %</u>
Lubrizol Corp. Wickliffe, Ohio	Deer Park, Texas; Painesville, Ohio; Bayport, Texas; Port Arthur, Texas	33
Exxon Chemical Co. (Paramins Div.) Houston, Texas	Bayonne, New Jersey; Bayway, New Jersey	18-23
Chevron Chemical Co. (Subsidiary of Standard Oil of California) San Francisco, California	Belle Chasse, Louisiana; Los Angeles, California; Richmond, California	10-14
Amoco Chemicals Corp. (Subsidiary of Standard Oil Co., Indiana) Chicago, Illinois	Wood River, Illinois; Natchez, Mississippi	6-7
Shell Chemical Co. (Subsidiary of Shell Oil Co.) Houston, Texas	Belpre, Ohio; Martinez, California	6-7
Edwin Cooper, Inc. (Division of Ethyl Corp.) St. Louis, Missouri	Sauget, Illinois	5-6
Texaco Inc. (Petrochemicals Dept.) Bellaire, Texas	Port Arthur, Texas	5
Rohm & Haas Co. Philadelphia, Pennsylvania	Bristol, Pennsylvania; Philadelphia, Pennsylvania; Deer Park, Texas	3-4
Witco Chemical Corp. (Sonneborn Division) New York, New York	Petrolia, Pennsylvania; Trainer, Pennsylvania; Gretna, Louisiana	3-4
Total		89-103

Only U. S. plants are shown in this table. Most of these companies operate significant overseas production and storage facilities.

서 그 첨가제 제품이 단독의 제조공장에서 단독으로 제조된다고 가정하였다. 즉 제조장치는 하나의 첨가제 제품만을 위해 전체 시간을 사용한다고 가정하였다. 제조장치는 기본적으로 많은 공정들에 대해서 비슷하기 때문에 교차 오염이 문제가 되지 않는 그러한 경우들에서 여러가지 제품생산 공장을 보유한다는 것은 가능하다. 본고에서의 모든 제조공정들은 batch 공정이다.

Polyisobutenyl Succinimide 제조공정

이 공정에 대한 주된 반응들은 polyisobutene과 maleic anhydride와의 반응에 의한 polyisobutenyl succinic anhydride의 생성과 이 polyisobutenyl succinic anhydride에 의한 아민의 아실화 반응에 의해 이루어진다.

염소기체는 polyisobutene과 maleic anhydride 사이의 반응을 증진시키기 위해 사용된다. 반응물들의 혼합물은 5시간 동안 180°C(356°F)에서 염소화 반응된다. 과량의 여분의 maleic anhydride가 진공상태에서 가해진 후 batch는 210°C(410°F)에서 반응혼합물들을 가열함으로써 탈염화수소화되며 반응생성물은 tetraethylene pentamine이 혼합되어 최종생성물인 polyisobutenyl succinimide의 생성을 완성키 위해 160°C에서 4시간 동안 반응시킨다. batch 생성물은 걸러져서 광유로써 50% 농도로 묽혀진다.

Zinc Dialkyldithiophosphates 제조공정

Zinc dialkyldithiophosphates는 dialkyldithiophosphoric acid를 형성키 위한 P₂S₅와 한가지 혹은 더 많은 수의 알코올들 사이의 반응과 Zinc oxide로써 생성된 산을 중화시킴으로써 제조된다. 고체의 P₂S₅는 70°C에서 80°C(160~180°F)사이에서 이소부틸과

아밀 알코올 혼합물에 첨가되며 이때 H₂S 기체가 방출된다. 산성의 반응생성물은 질소기체를 불어넣어서 잔류하고 있는 H₂S가 제거되며 80°C~85°C(175~185°F)에서 고체 산화아연으로 중화된다. batch 최종생성물은 10~20% 광유로 묽혀지고 걸러진다.

Overbased Magnesium Sulfonates 제조공정

윤활유 첨가제로서의 술포네이트는 오일에 용해되는 술포산을 보통 Ca, Mg 혹은 Ba의 수산화물 혹은 산화물인 금속염기로서 중화시킨다. 만약 높은 알칼리성인 “overbased” 생성물이 요구된다면 과량의 여분의 금속염기가 사용되며 술포네이트로부터 분리되지 않는 금속염의 안정한 콜로이드성 분산을 형성키 위해 이산화탄소가 그 혼합물에 주입된다. overbased Mg sulfonate를 제조키 위한 본 공정에서 알킬벤젠(세제제조로부터의 부산물인)은 SO₃와 공기의 혼합물로서 술포화된다. 황산은 헵탄으로 묽혀지고 화학량론적 양으로 MgO로써 중화된다. 과염기성화를 위해 요구되는 여분의 부가적인 MgO는 용액속으로 분산되어지며 반응 혼합물 속으로 기체상태의 이산화탄소를 주입시킴으로써 약 52°C(125°F)에서 carbonated 된다. 메탄올, 암모니아 그리고 물을 포함하는 적은양의 활성용액이 염기성 마그네슘 화합물의 안정한 콜로이드성 분산의 형성을 증진시키기 위해 첨가된다. 최종 반응생성물은 광유계 오일로써 약 40% 농도로 묽혀지며 필터처리와 증류로써 정제된다.

Ethylene-Propylene Copolymers 제조공정

에틸렌과 프로필렌의 공중합체 혹은 에틸렌, 프로필렌 그리고 3중중합체(EPDM고분

자들)는 고무같은 물질이며 단독으로는 점도지수 향상제로서 사용될 수 있으며 다중기능의 점도지수 향상제-분산제를 형성키 위해 여러 가지 질소포함 화합물과 함께 중합반응시킨다. 본 제조공정은 EPDM점도지수 향상제-분산제를 위한 것이다.

EPDM 고분자(에틸렌, 프로필렌 그리고 1,4-헥사디엔으로부터 만들어진)는 약 140°C(284°F)에서 뜨거운 오일에 용해된다. 이것은 140°C(284°F)에서 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트와 중합반응된다. Dicumyl peroxide는 자유라디칼 개시제로서 사용된다. 최종생성물은 오일로 묽혀지고 진공증류와 필터처리로 정제된다. 최종생성물은 약12% 고분자를 포함한다.

Overbased Calcium Phenate 제조공정

윤활유 첨가제로 사용되는 페네이트는 전형적으로 알킬페놀이나 알킬페놀 설페이드를 Ca, Mg, 혹은 Ba의 산화물과 같은 알칼리토금속 염기와 반응시킴으로써 만들어진 다. Overbasing은 기체상태의 이산화탄소로써 carbonation 시킴으로써 이루어진다.

과염기성 황화 칼슘 알킬페네이트에 대한 본 제조공정에서 dodecylphenol, 황 그리고 산화칼슘의 혼합물은 공통용매로서 작용하며 반응을 위한 촉진제로서 작용하는 에틸렌글리콜의 존재하에서 135°C(275°F)에서 반응한다. 황화수소는 부산물로서 형성되며 batch에 걸쳐서 질소를 불어넣음으로써 제거된다. 반응생성물은 150°C(302°F), 85psig의 압력하에서 이산화탄소로 carbonation 시킨다. 최종생성물은 42%의 농도로 오일로써 묽혀지며 필터와 진공증류에 의해 정제된다.

생산비

본고에 언급된 윤활유 첨가제 생산을 위한 자본투자와 생산비는 표 2.2에 요약해 놓았다. 표에서는 전체고정자본에 연간 25%/년(세전)의 자본회수를 보이는 판매가격을 나타내고 있다. 모든비용은 0.9의 stream factor에 기초하고 있다. 저장시설은 원료물질과 제품의 5일간의 재고를 공급해 줄 수 있다. 생산비는 판매가의 15%에 해당하는 영업비, 연구개발비와 기술비(G & A)를 포함하고 있다. 각제품에 대한 구체적인 추정이 주어졌다. 각 공정은 한가지 혹은 그이상의 최근의 특허에 기초하고 있으며 이들 특허들은 최근의 기술을 나타내고 있으나 이들이 실제 사용에서의 공정에 얼마나 가깝게 대응되고 있는지는 모른다. 본고에서의 첨가제 제품의 각각은 성질과 가격들이 변화하는 광범위한 조성들을 포함하는 부류의 일원임을 인식하여야 한다.

대부분의 윤활유 첨가제는 순수한 화학적인 화합물이 아니다. 무한한 조성의 혼합물들이며 과염기성 제품들의 경우에는 유기화합물 뿐만아니라 콜로이드성 무기입자들의 서스펜션들을 포함한다. 이들은 그들을 제조키 위해 사용된 공정에 의해 혹은 실제 사용에 있어서의 그들의 행동에 의해 가장 잘 정의된다. 많은 첨가제들은 농축형태에 있어서의 용이성을 위해 광유로써 묽힌다. 그들은 일반적으로 무게단위 보다는 부피단위로 가격이 책정된다.

Ⅲ. 산업동향

윤활유 첨가제의 제조는 여러 가지 독특한 특징들을 갖는 고도로 특수한 사업이다. 거의 모든 윤활유 첨가제 제품은 석유계 윤활제 및 합성윤활제에 사용되며 많은 부분

은 대형 정유회사의 계열사에 의해 생산된다. 그러나 첨가제는 전형적인 대규모의 석유화학 제품이 아니다. 석유제품에 대해 일상적으로 알려지는 생산용량, 가동율과 소비에 대한 통계는 첨가제에 대해서는 유용하지 못하다. 그것은 제조공정 정보가 독립적으로 공개되지 않고 있기 때문이다.

본고에서는 “합성유기화합물, 미국에서의 생산과 판매”라는 제명하에 발행되는 그리고 미국국제무역위원회에 의해 편찬되는 자료를 이용하였다. 오일과 가솔린 첨가제들은 “잡다하게 뒤섞인 최종사용 화합물과 화학제품” 범주에 포함된다. 이들 자료 수치들은 생산자들에 의한 보고가 임의적이고 어떤것들은 보고되지 않기 때문에 부정확하다. 산화방지제와 같은 몇가지 첨가제 부류는 포함되지 않으며 보고되는 생산율에서 일치되지 않는다. 그러한 정보에 관한 다른 정보출처는 없는 것 같으므로 본고에서는 이들 문제점들에도 불구하고 논의를 위한 근거로서 이들 자료를 이용하였다. 본고에서는 이러한 문제점으로 인하여 정확한 숫자적인 통계나 자료의 피력을 피하기로 하였다.

윤활유 첨가제에 대한 주된 시장은 자동차용 윤활제에 있으나 산업유에도 역시 중요한 시장을 확보하고 있다. 미국 윤활유 첨가제 사업의 약 절반은 첨가제 제품에 대한 대규모 사용을 하고 있는 대규모 석유회사에 의해 조절된다. Lubrizol사와 Edwin Cooper사는 유일하게 독립적인 전문적인 모든 혹은 대부분의 윤활유 유형의 첨가제 생산업체이다. Rohm & Haas사는 점도지수 향상제와 유동점 강하제로 주로 사용되는 polymethacrylates와 polyacrylates를 생산한다. 그리고 Witco화학회사는 슬포네이트 전

문생산업체이다. Lubrizol사는 전체 전세계 윤활유 첨가제 생산의 대략 1/3을 차지하고 있다는 사실로 설명되는 것처럼 윤활유 첨가제에 대한 선두공급자이다. Lubrizol사는 전세계에 걸쳐 15개의 제조공장과 40개의 영업 및 기술 서어비스 사무실을 보유하고 있다. 최근 Lubrizol사는 점차적으로 성장을 거듭하여 과거 17년간 연속적으로 주주들에게 약 20% 이상의 이익배당이 돌아갔다. Lubrizol사의 실질적인 판매는 미국밖에 있다. Lubrizol사의 전세계 영업비율은 다음과 같다. 미국 37%, 유럽 29%, 라틴아메리카(중미 및 남미) 10%, 아시아 9%, 기타지역 15%, 15개의 Lubrizol사의 제조공장 중 11개는 미국밖의 지역에 있다.

Lubrizol사의 큰 시장점유율은 아마도 높은 제품의 품질과 석유산업에 대한 기술서어비스에 의해 주로 이루어진 결과이다. Lubrizol사의 1981년의 판매수입의 감소(1982년까지 이어진)를 몇몇 재정 분석가들은 전체 첨가제 시장이 절정에 달했고 Lubrizol사의 시장점유율이 다른 대형 정유사들에 의한 증가하는 첨가제 생산에 의해 감소하고 있는 표시로서 해석한다. Lubrizol사는 최근 연구개발과 기술서어비스 분야에서의 비용지출을 점차적으로 증가시켜오고 있다. 1991년에 이들은 연구개발에 약 1억5천만\$과 기술서어비스에 약 5천만\$를 사용하고 있다.

기술서어비스는 대부분 Package 형태로 여러 가지 첨가제를 혼합하여 그것을 특징적인 윤활기유에 첨가했을 때 원하는 성능 규격을 갖는 윤활유를 제조하게 하는데 있다. 첨가제 Package 생산자는 역시 여러 가지 종류의 서어비스를 위해 최종 윤활제를 보증하기 위해 요구되는 엔진시험을 수

표 2.2
LUBE OIL ADDITIVES COST SUMMARY

Product	Million lb/yr	% Actives	Capital Investment (\$ million)		Production Cost (¢/lb)*			Selling Price for 25% ROI		Confidence Rating
			Batt. Limits	Total FC	Raw Mat'1	Other	Total	¢/lb	\$/gal	
Polyisobutenyl succinimide	50	50	4.6	7.3	45.5	15.2	60.7	64	5.9	B
Zinc di(isobutyl-amy)l dithiophosphate	50	100	9.5	13.8	44.9	17.7	62.6	69	6.0	B
Overbased magnesium sulfonate	75	60	7.4	10.8	18.0	10.2	28.2	32	2.4	B
EPDM VI improver- dispersant	125	12	4.6	7.2	25.6	5.4	31.0	33	2.5	C
Overbased calcium alkyl phenate	25	42	4.8	8.1	28.4	20.6	49.0	57	4.8	C

* Costs are for products diluted with oil to concentration shown as % Actives.

행한다. 첨가제들의 Package의 모든 조성 성분 첨가제들은 Package 공급자에 의해 필수적으로 제조 생산되지 않는다. 몇몇 구입된 조성성분 첨가제들이 역시 사용된다. 다시 말해서 타사의 첨가제들을 구입, 혼합하여 첨가제 Package를 제조하기도 한다. Lubrizol사는 제품의 폭을 연료유첨가제, 보호용 코팅제와 다른 기타 제품과 같은 다른 특수한 화학제품을 포함하는 방향으로 넓혀 나가고 있다. 이것은 역시 다른 진보된 기술회사들에서도 조사되고 있는 사항이다.

윤활유 첨가제 산업은 거의 모든 첨가제를 소비하는 윤활유 생산자들과 그리고 윤활제에 대한 성능요구를 세우는 자동차와 상업적 엔진 생산자와 강한 기술적인 작업 관계에 의해 특성화된다. 첨가제의 제조와 배합은 매우 복잡하고 개선된 성능에 대한 요구가 지속적으로 증가하고 있기 때문에

광범위한 연구개발 활동들이 필수적이다. 개개의 첨가제들은 단독으로는 좀처럼 사용되지 않고 여러 가지 첨가제를 포함하는 "Package"로 보통 배합되며 다음과 같은 변수들에 의존하여 배합되는 첨가제의 종류와 양이 결정된다. 1. 윤활기유의 성질 2. 엔진형태, 설계 그리고 실요 서어비스 3. 가동조건 4. 연료의 황성분양 5. 예상되는 유지보수와 검사실제.

배합기술자들은 첨가제들 사이의 그리고 첨가제와 윤활기유 사이의 가능한 상호작용을 고려에 넣어 참작해야 한다. 예를들면 파라핀계 윤활유는 주어진 성능규격을 만족시키기 위해 나프텐계 윤활유의 그것과는 다른 배합방법을 요구한다. 최종윤활유 속의 첨가제 양은 윤활유의 성질과 최종사용에 의존하여 광범위하게 변한다. 고하중의 가혹한 조건하에서의 다급점도유는 몹힘오

일을 포함하여 부피%로 30%이상의 첨가제가 포함되며 대부분의 자동차용 다급점도유는 15~20%의 첨가제를 포함하며 자동차용 단급오일은 5~10% 그리고 산업유는 50~10%의 첨가제를 포함한다.

운활유 성능규격상에서의 변화들은 보편적으로 엔진설계에서의 변화 때문에 일어난다. 첨가제 제조업자들은 일반적으로 엔진 제조자들과 밀접한 관계를 유지한다. 그리하여 개선된 운활제가 개발될 수 있고 필요할 때 유용한 것을 만들어낼 수 있다. 그리고 이들은 성능규격을 제정하는 API과도 관계를 밀접히 유지한다. 첨가제 성능은 주로 엔진시험에 의해 결정되기 때문에 첨가제 제조자들은 보편적으로 연구개발을 위해 그리고 기술적 서어비스 활동을 위해 엔진 시험장비에 많은 투자를 한다.

실험실에서 시험을 위해 사용되는 엔진들을 ASTM 시험과정들에 의해 특징지워진 여러가지 단일 또는 다중의 실린더의 가솔린과 디젤 엔진들이다. 시험은 어떤 속도, 하중, 온도, 시간 등의 주어진 특징적인 조건하에서 엔진을 가동함으로써 이루어진다. 운활유 성능은 엔진에 남은 오일의 양, 위치 그리고 침적물의 유형 그리고 마모되는 양, 부식정도, 닳은부분 혹은 다른 기계적인 효과들과 같은 결과들에 의해 평가된다. 엔진은 각각의 시험 후 그러한 측정을 하기 위해 분해해야 한다. 택시, 경찰차 혹은 트럭 등의 차대에서의 실차주행시험이 실험실적 시험에 덧붙여서 사용된다. 각 첨가제 Package는 완전한 일련의 시험을 요구하는데 새로운 Package를 소개하는데 까지의 비용은 족히 10만US\$ 이상의 비용이 든다.

미국에서 자동차용 엔진오일은 API,

ASTM, SAE의 공동노력의 결과로써 1970년에 채택된 API 엔진 서어비스 분류에 따라 분류된다. 여러 가지 가혹도의 엔진서어비스들은 각각에 대하여 요구되어지는 오일 품질과 관련되고 그것을 정의하게 된다. 일반적으로 높은 등급분류들에 있는 오일들은 가장 많은 양의 첨가제를 포함하고 있으며 더 낮은 서어비스 분류의 오일들보다 더 좋은 성능수행을 한다. 엔진 시스템은 개봉되어져 마무리되어 있어서 새로운 분류는 이전의 오일을 없애거나 교체변화시키지 않고서 부가될 수 있다. 새로운 서어비스 분류의 개발은 개선된 운활제에 대한 요청이 SAE에 요구되어진 후 2~3년이 소요된다. 만약 SAE가 새로운 서어비스 분류 필요성을 발견한다면 ASTM에는 새로운 시험과정을 개발하고 요구되는 운활유 성질들을 평가하도록 요청한다. 만족스러운 시험과정이 개발되어졌을 때 API는 새로운 오일 서어비스 분류의 표시를 준비하고 그것은 다음 출고 연도의 자동차에 대한 추천오일이 된다. 근년에 오일들은 CD/SF 나 CD/SG 분류에서 고부하용 가솔린 엔진이나 디젤 엔진에서 사용을 위해 배합되고 있다. 이들 "이상적인 차대오일들은" 디젤 서어비스에서의 만족을 완전히 충족시키고 있지 못하고 있으므로 SAE는 고부하용 디젤 엔진유에 대한 새로운 분류 개발에 대한 과정 필요성을 개시하였으며 그 결과 제정된 것이 CE등급이다.

실제로 이러한 기계적인 여러 가지 요구사항이 있어 이러한 기술적인 것에 입각한 서어비스 등급의 개정이 있기도 하지만 실제적으로 최근년에 접어들어 국내 운활유 시장을 볼 때 이러한 상황보다는 운활유 첨가제 메이커의 이익증대를 위한 목적으로

이러한 서어비스등급의 상향 개선의 속도들이 빨라지는 요인이 되기도 한다. 국내의 상황으로 판단할 때 국내기술상황의 진보속도와 비교해볼 때 첨가제 등급조정 속도는 너무 빠르며 무리한 불필요한 고급첨가제의 사용 등을 계속 기술제휴선에서 부추기고 있는 실정이다. 이와같은 불필요한 국내 윤활유 메이커들간의 쓸모없는 제품경쟁은 단지 해외 기술제휴선과 윤활유 첨가제메이커의 호주머니만 채워줄 뿐이다. 그러므로 국내 윤활유 업체간 협조로 이러한 막대한 낭비되는 외화를 자체 기술개발과 소비자에 대한 기술서어비스에 투자하였을 때 건전한 시장조성과 윤활유 기술발전에 큰 도움이 될 것으로 본다.

IV. POLYALKENYL SUCCINIMIDES

Polyalkenyl succinimides는 “무회분 분산제”로서 알려진 윤활유 첨가제 부류의 중요한 종류이다. 이들의 주된 작용은 가솔린 엔진들의 저온가동으로부터 초래되는 슬러지를 서스펜션으로 잡거나 분산시키는 것이다. 이 슬러지는 연료 연소생성물, 불연소연료, 탄소, 산화된 오일 잔류물, 물 그리고 녹킹 방지 화합물의 잔류물들의 복잡한 혼합물이다. 이것은 오일에 용해되지 못하며 엔진부분을 도포, 코팅할 수 있으며 오일 흐름통로를 봉쇄한다. 만약 이 슬러지의 축적을 허용한다면 이것은 엔진 가동을 간섭 방해할 것이다. 그것은 주로 짧은 주행, 가다 서다를 반복하는 주행결과로서 그동안에는 엔진은 정상적인 가동온도에 좀처럼 도달하지 못한다. 분산제의 작용은 청정제의 작용과는 다르다는 것으로 인식된다. 그것은 높은 가동온도에서 침적물 형성을 방지

한다. 대부분의 청정제(술포네이트, 페네이트 그리고 기타 다른것들), 계속되는 고온의 엔진가동 아래에서 효과적이지만 차가운 저온의 슬러지 침적물을 감소시키기 위해서는 효과가 적다. 그리고 이 현상은 고농도에서 까지도 마찬가지로 효과가 적다. 많은 청정제는 유기산들의 금속염들이지만 반면 분산제는 보편적으로 금속화합물들이 아니며 그러므로 “Ashless”라 불리워진다.

1955년 이래 methacrylates 공중합체가 분산제로서의 효과를 가지고 있다는 사실이 보고되었으며 그 후 다른 효과적인 분산제들 예를들면 아민, 아미드 혹은 긴사슬의 methacrylates를 갖는 인산 에스테르 혹은 올레핀 고분자 물질들로부터 극성 작용기들과 종종 혼합함으로써 개발되어지고 있다. 주된 전형적인 상업적인 유형들은:

- N-substituted long-chain alkenyl succinimides, and polyalkenyl succinate esters.
- Hydrocarbon polymers (e.g., polybutene) reacted with phosphorus pentasulfide and an alkalene oxide (e.g., ethylene oxide).
- High molecular weight polymers containing oxygen- or nitrogen- bearing comonomers such as, alkyl methacrylate- N-vinyl pyrrolidone copolymers, ethylene- propylene-N-vinyl-pyridine copolymers, and vinyl acetate-dialkylfumarate-maleic anhydride copolymers.

모터오일들에서의 이들의 주된 응용에 덧붙여서 무회분 분산제들은 자동변속기유에 역시 사용되며 저분자량의 polyisobutenyl succinimides는 카부레터에서의 침적물을 방지

그림 4.2
MANUFACTURE OF POLYISOBUTENYL SUCCINIMIDE
EFFECT OF PLANT CAPACITY ON TOTAL FIXED CAPITAL

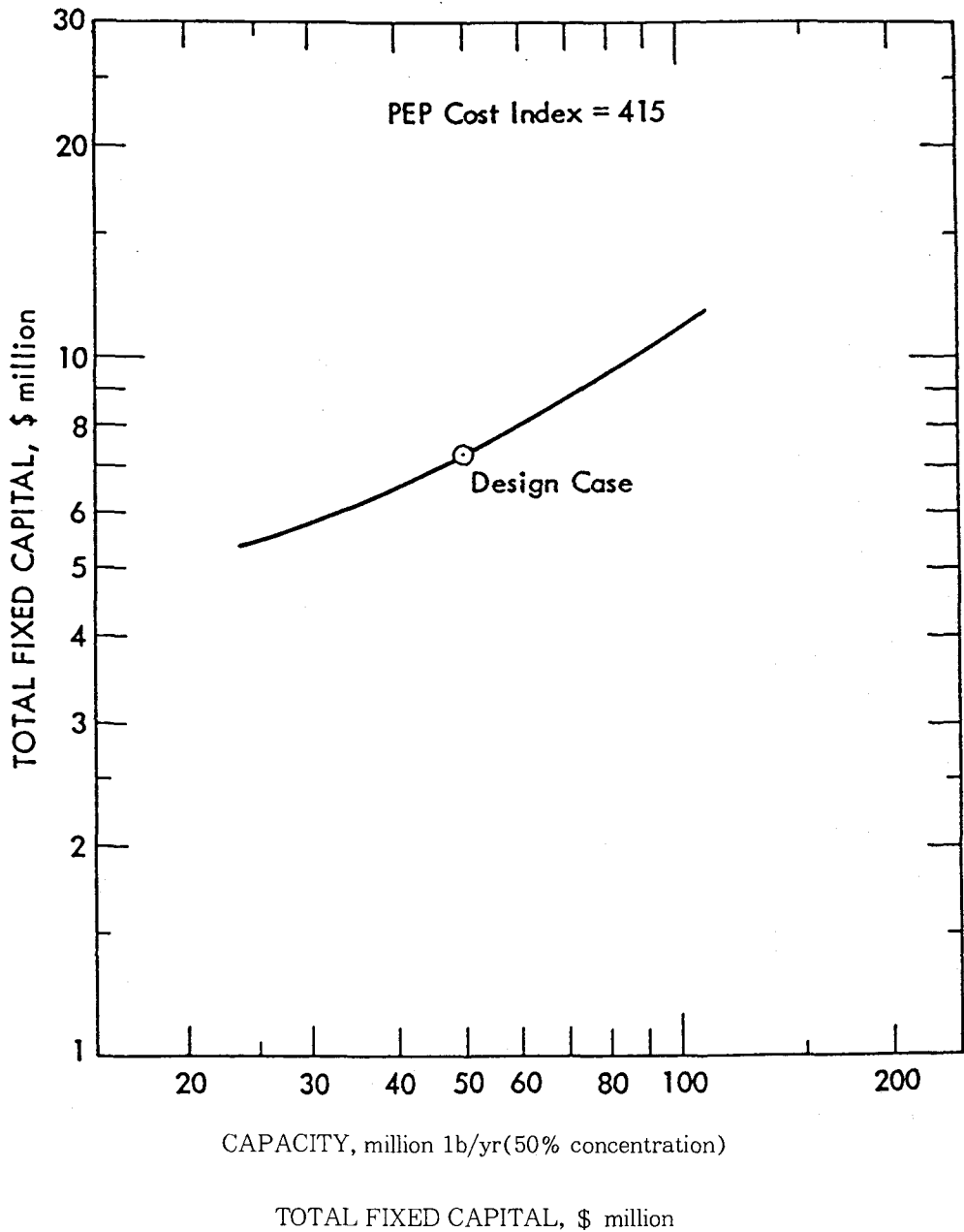
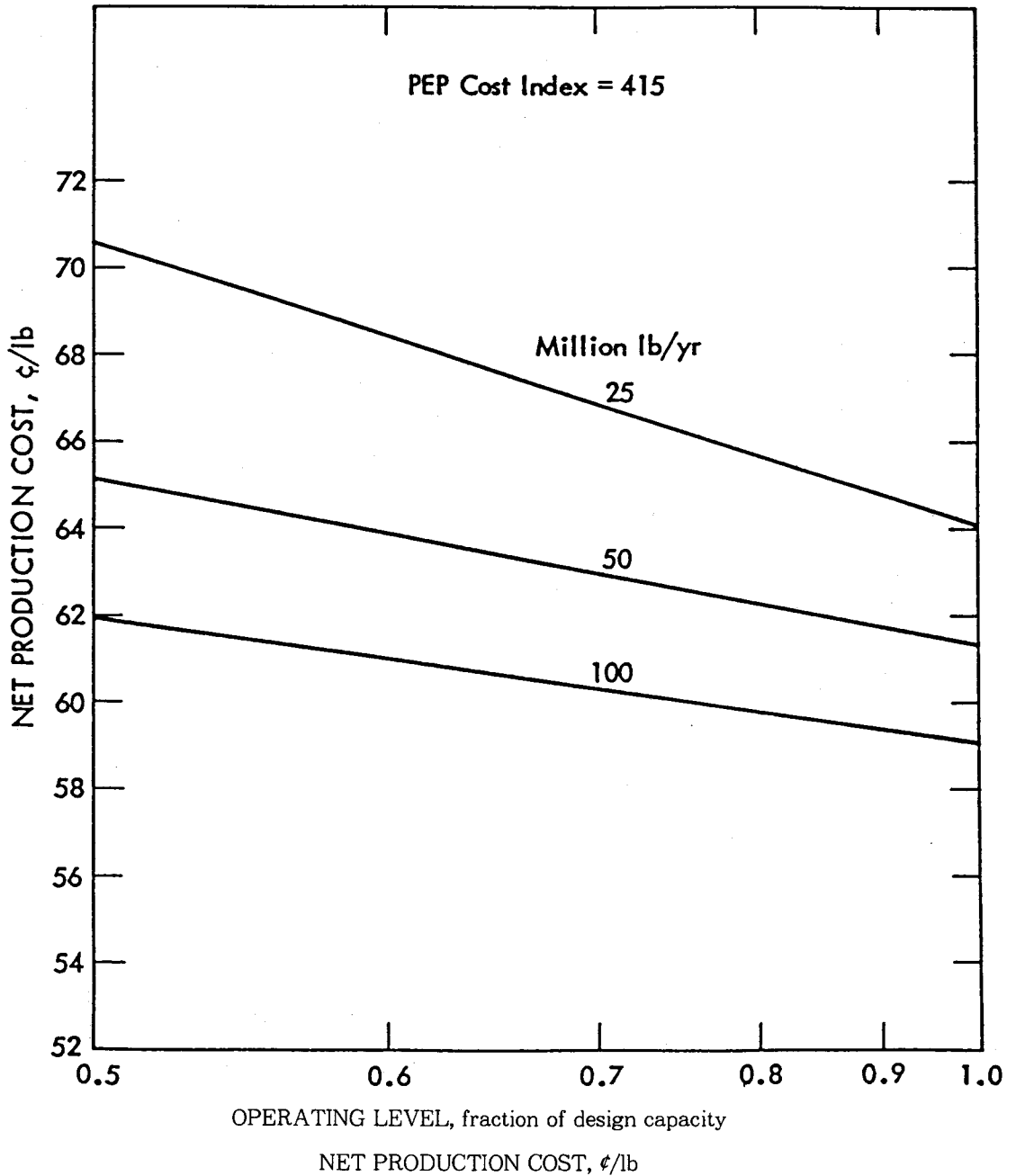


그림 4.3
MANUFACTURE OF POLYISOBUTENYL SUCCINIMIDE
EFFECT OF OPERATING LEVEL AND PLANT CAPACITY
ON PRODUCTION (50% Concentration)



하기 위한 가솔린 첨가제로서도 사용된다. 윤활유속에서의 이들의 농도는 무게로 0.1%-약 10% 범위를 갖는다. 주로 polyisobutenyl succinimides인 무회분 분산제는 대부분의 중요한 주된 첨가제 제조회사들인 Lubrizol사, Exxon화학, Chevron화학, Amoco화학, Edwin Cooper, Texaco, Shell 그리고 Mobil사에 의해 제조된다. 각 제조사들에 의해 보고된 Succinimides의 생산율에서의 자료는 유용하지 못하다. 이 일반적인 유형의 분산제의 1990년도 전체 미국내 생산량은 약 1,500백만 파운드로 믿어지고 있으며 이들 분산제는 주로 polyalkenyl succinimides 뿐만아니라 Succinamides, Succinic esters 그리고 유사한 제품들로 이루어져 있다.

향후 3~5년간 Succinimide 윤활유 첨가제에 대한 미국내 소비증가는 매년 2~3%로 기대되며 전세계에 걸쳐서 성장율은 매년 5~6%일 것으로 생각된다.

특허검토

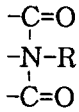
본 특허검토 요약 부분에 나타난 특허 참고문헌들에 대해서는 앞서의 “특허정보분석”에서의 표 및 참고문헌을 참고하시기 바랍니다. polyalkenyl succinic anhydride와 polyalkenyl succinimide 제조에 관한 특허들에 대해서는 이미 앞서의 특허정보분석에서 정리 요약해 두었다. Succinimides에 있어서의 몇가지 특허들은 역시 Succinic anhydride제조에 있어서의 정보를 역시 포함한다. 그러나 여기서 Succinic anhydride acylating agent와 주로 관련된 부분을 분리해 낸다는 것은 매우 유용하다. Polyisobutene (PIB)은 대부분의 공정들에서 사용되는 출발 고분자 물질이다. 반응생성물은 polyiso-

butenyl succinic anhydride(PIBSA)와 polyisobutenyl succinimide(PIBSI). 주로 분산제로서의 생성물 작용들인 에틸렌-프로필렌과 같은 공중합체 혹은 여러 가지 종류의 terpolymers를 열거하고 있는 특허들 역시 피력하였다.

PIBSA와 PIBSI 제조공정은 1970년전에 잘알려졌었다. 특허정보분석에서의 특허들에는 근본적으로 새로운 공정들이 아닌 것들이 열거되어 있다. 그러나 제조 공정에 관한 사항자체에 관해 전혀 소개된 적은 없었다. 대부분의 특허들은 수율을 증가시키기 위한 공정개선과 개선된 항 유화성능 혹은 부가된 점도지수 향상 특성과 같은 새로운 성질들을 갖는 생성물들을 생산키 위한 공정변환이나 변형을 기술하고 있다.

앞서의 특허정보분석 표에서의 PIBSA 제조에 관한 대부분의 특허들은 증가된 PIB 전환이나 타르형성 감소를 위한 공정 특허들이다. 염소기체는 PIB와 MA의 반응성을 증가시키기 위한 증진제로서 보편적으로 사용된다. 그러나 Standard Oil사는 촉매로서 할로겐화 카르복시산이나 황산을 제안하고 있으며 Texaco사의 공정특허는 브롬화페놀의 촉매로서의 사용을 제시하고 있다. 이후 Texaco사의 특허는 산소기체로써 염소기체를 대신해서 사용하고 있지만 보고된 PIB변환은 상대적으로 낮다.

앞서에서의 특허정보분석 내용을 주된 제품으로서 보편적으로 polyisobutenyl succinic anhydride와 polyamine과의 반응에 의해 생성되는 polyalkenyl succinimides에 관한 특허들로 임의로 제한하여 나타내었다. 주된 최종생성물은 다음과 같은 두 개의 아실기들(-C=O)에 부착된 질소원자로 구성된 imides이라고 가정한다.



실제 최종생성물들은 아마도 이미드, 아미드 그리고 다른 화합물의 혼합물들이다. 본고에서는 다른 제품을 생산키 위한 중간체로서의 succinimides에 관한 특허는 취급하지 않았다.

Polyisobutenyl succinic anhydride는 분산제이며 역시 중요한 윤활유 첨가제인 에스테르를 생성키 위해 알코올과 반응하지만 이들은 본고의 논의 밖이다. 비록 여러 가지 특허들이 alkanolamines이나 알코올과 아민의 혼합물의 아실화 반응에 관한 공정을 기술하고 있다할지라도 그 최종생성물들은 보편적으로 무수한 혼합된 조성을 갖는다. 이러한 특허들은 포함하지 않았다.

특허정보분석에서의 polyisobutenyl succinic anhydride(PIBSA)에 관한 특허들은 PIBSA에 의한 아민의 아실화반응에 관한 것들이다. 앞서의 PIBSI 표에서 나타낸 반응자료들은 PIBSA에 의한 아민들의 아실화 반응에 관한 것이다. 몇가지의 생산공정 특허들은 PIB와 MA사이의 반응을 역시 기술하고 있지만 이것은 일반적으로 아실화 반응에 부수하여 일어난다.

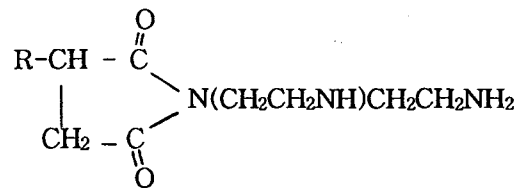
역시 이표에 있는 많은 특허들은 다기능의 첨가제들을 형성키 위해 몇가지 다른 성질을 갖는 분산성을 결합시키는 제품들에 관한 것이다. 몇가지 부가적인 작용들은 점도지수 향상, 녹방지 혹은 내부식성 혹은 청정성들이다. 본고에서는 비록 그것이 역

시 분산제라 할지라도 그 생성물의 주된 작용이 점도지수 향상인 특허들은 포함하지 않았다. Exxon Research and Engineering사의 특허는 분산성과 바니쉬 방지 성능은 PIB 조성이 좁은 분자량 범위로 한정, 제한되고 8~10% 이하의 C₃₀ 혹은 더 가벼운 라디칼들을 갖는 C₆₄-C₇₅의 탄화수소 평균 라디칼 구조를 나타내고 있을때 개선된다고 주장하고 있다.

여러가지의 최근 이 특허들에서의 주장들은 중간체로서 PIBSI의 사용과 4차 암모늄 succinimide염과 유사한 제품들과 같은 더 복잡한 제품을 제조키 위해 PIBSI를 다른 화학물질들과 반응시킴으로써 분산성과 다른 잇점들을 개선시켰다는 사실들이었다. 수많은 succinimides나 succinimides를 포함하는 혼합물들은 아민과 아미노 화합물들 그리고 아민과 알코올 혹은 다른 화합물들의 혼합물들로부터 제조될 수 있다. 많이 사용되는 아민들과 알코올들은 Lubrizol사의 특허에 잘 나타나 있다.

화 학

전형적인 polyisobutenyl succinimide에 대한 구조식은 다음과 같다.

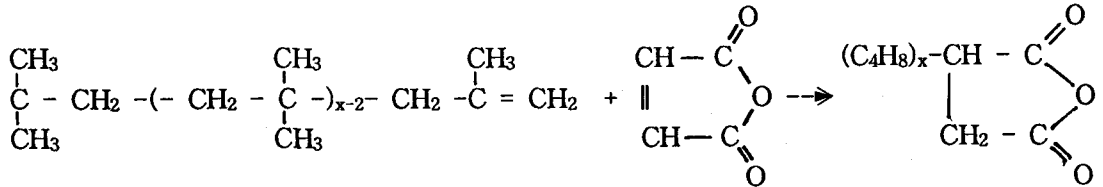


여기서 R은 polyisobutenyl이나 polyalkenyl 라디칼이며 n은 보통 1-5의 정수이다. 탄화수소 라디칼의 분자량은 약 500-

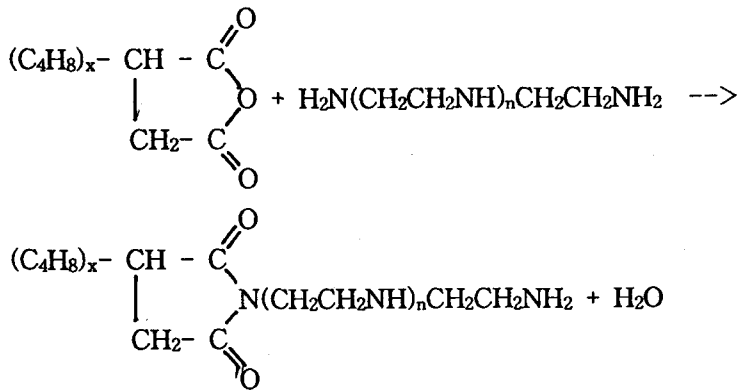
100,000 사이의 범위에서 변화하며, 윤활유 첨가제인 분산제로서 가장 유용한 것들은 일반적으로 950-2,500 사이 범위의 분자량을 갖는다.

주된 전체 반응들은 polyisobutene(PIB)

와 maleic anhydride(MA)와의 반응에 의한 polyisobutenyl succinic anhydride(PIBSA)의 제조와 PIBSA에 의한 아민의 아실화반응이다. 이들 반응들은 다음과 같다.



그리고



이들 반응들은 전형적으로 polyethylene polyamine의 사용을 보이고 있으며 다른 아민이나 아미노 화합물이 사용되기도 한다.

여기에 나타낸 식들은 가장 이상적인 전체반응들로 생각된다. 실제로 대부분의 반응물들은 순수한 화합물들이 아니며 종종 반응들은 훨씬 더 복잡하다.

본 생성물을 위해 보편적으로 사용되는 폴리부텐들은 정제된 부텐들의 중합반응으로부터 생성된 점성이 큰 액체이다. 이들 폴리부텐은 이소부틸렌, 시스-부텐-2, 그리고 부텐-1의 중합체들, 공중합체들 그리고

interpolymers의 복잡한 혼합물들이다. 폴리부텐들은 역시 비올레핀계불순물들을 포함한다. 폴리부텐들은 여러 가지 사슬길이의 분자들로 구성된다. 폴리부텐들을 특징 지우기 위해 사용되는 분자량들은 무게분포를 나타내는 평균값들이다. 예를들면, 평균 분자량 950을 나타내는 제품은 887-1,020 사이의 분자량 분포를 포함한다. 본고에서 사용된 평균분자량을 수평균이며 이것은 무게 분포곡선의 최고점 가까이 놓여 있으며 시료에 대한 가장 가능한 분자량을 나타낸다.

tetraethylenepentamine(TEPA)와 같은 고분자량의 아민들은 역시 일반적인 식들에

의해 표현된것과 같이 정확하게 반응하지 않는 linear, branched 그리고 cyclic 이성질체들의 혼합물들이다. 결과적으로 반응생성물들은 어떤 예측될 수 없는 조성의 혼합물들이다.

polyisobutene과 maleic anhydride 사이의 반응은 촉매존재없이 200°C(392°F)나 그이상의 온도에서 일어난다. 그러나 PIB 변환은 낮고 만약 온도가 변환율을 증진시키기 위해 증가된다면 반응물들은 분해된다. MA의 열분해는 반응기를 더럽혀서 지지분하게 하고 최종 반응생성물의 걸름을 방해하는 타르질의 잔류물을 초래한다.

염소화반응은 더낮은 반응온도에서 여러가지 방법으로 이용되며 PIB 변환을 증가시킨다. PIB는 MA와 반응하기전에 염소화되거나 PIB와 MA의 혼합물이 염소화된다. 이때 염소기체는 MA 1몰당 1몰씩의 양으로 반응한다. 이들 공정들에서 반응온도는 더낮게 되지만 반응시간은 길며 반응생성물은 보편적으로 바람직스럽지 못하게 많은양의 염소기체를 포함한다.

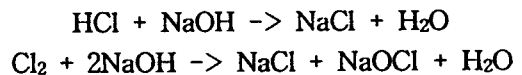
Lubrizol사 특허는 염소기체양을 MA 1몰당 0.7몰에서 0.5몰로 감소시키며 반응은 190°C(374°F)나 그보다 더높은 온도에서 일어난다는 것을 포함하고 있다.

Texaco사 특허는 단일 염소화로 PIB의 염소화 반응을 기술하고 있으며 약235°C(455°F)에서 탈염화수소화 반응이 일어난다. 이때 HCl과 반응않고 남아있는 염소기체를 제거키 위해 계속 N₂ 기체를 흘려보낸다. 활성화된 PIB는 아민과 반응하며 질

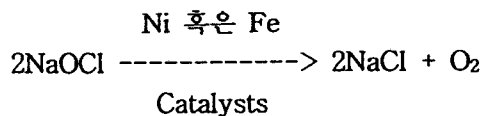
소기체 존재하에서 반응 생성물을 높은수율로 생성시킨다. 탈염화수소 반응은 분자구조 특히 이중결합의 재배열의 결과이며 더 좋은 반응성의 디엔(diene) 중간체를 생성시킨다. 이 반응공정의 주된 단점은 분리된 염소화반응과 탈염화수소화 반응단계들에 대해서 요구되는 반응시간이 길다는 점이다.

본고에서 평가된 공정은 Shell사 특허에 기초하고 있다. PIB와 MA의 혼합물은 180°C(356°F)에서 염소기체와 MA의 비율을 약 0.7:1로 사용하여 염소화반응시켰으며 약 210°C(410°F)에서 열적으로 탈 염화수소화 반응이 일어나는 이런 공정처리는 염소기체양을 0.25%에서 0.2%로 감소시키며 다른방법으로 polyamine과 염소기체 혹은 염화수소기체와의 반응으로 생성되는 불용해 물질의 양을 최소로 조절한다.

염소화반응과 탈염화수소화 반응단계동안 반응기는 질소기체의 흐름에서 염화수소와 반응않고 남아있는 염소기체를 포함하고 있다. NaOH 20%용액을 사용하는 흡수시스템은 산성물질들을 제거한다.



사용된 흡착제는 교체되며 이때 NaOCl은 니켈이나 철 촉매의 존재하에서 분해된다.



(계속)