

# 윤 활 기 술

## 윤활유 첨가제

최 주 환(이학박사)

실제 최종 생성물들은 아마도 이미드, 아미드 그리고 다른 화합물의 혼합물들이다. 이 장에서는 다른 제품을 생산하기 위한 중간체로서의 succinimides에 관한 특허는 취급하지 않았다.

Polyisobutetyl succinic anhydride는 분산제이며 역시 중요한 윤활유 첨가제인 에스테르를 생성하기 위해 알코올과 반응하지만 이들은 이 글의 논의 밖이다. 비록 여러 가지 특허들이 alkanolamines이나 알코올과 아민의 혼합물의 아실화 반응에 관한 공정을 기술하고 있다 할지라도 그 최종 생성물들은 보편적으로 무수한 혼합된 조성을 갖는다. 이러한 특허들은 포함하지 않았다.

특허정보 분석에서의 polyisobutetyl succinic anhydride(PIBSA)에 관한 특허들은 PIBSA에 의한 아민의 아실화반응에 관한 것들이다. 앞서의 PIBSI 표에서 나타낸 반응 자료들은 PIBSA에 의한 아민들의 아실화 반응에 관한 것이다. 몇 가지의 생산 공정 특허들은 PIB와 MA사이의 반응을 역시 기술하고 있지만 이것은 일반적으로 아실화 반응에 부수하여 일어난다.

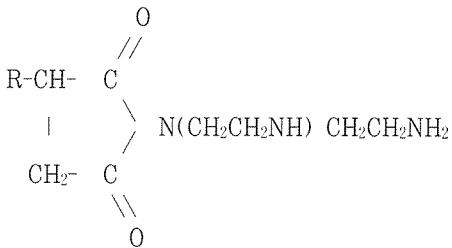
역시 이 표에 있는 많은 특허들은 다기능의 첨가제들을 형성하기 위해 몇 가지 다른 성질을 갖는 분산성을 결합시키는 제품들에 관한 것이다. 몇 가지 부가적인 작용들은 점도지수 향상, 녹방지 혹은 내부식성 혹은 청정성들이다. 이 장에서는 비록 그것이 역시 분산제라 할지라도 그 생성물의 주된 작용이 점도지수 향상인 특허들은 포함하지 않았다. Exxon Research and Engineering사의 특허는 분산성과 바니쉬 방지 성능은 PIB 조성이 좁은 분자량 범위로 한정, 제한되고 8~10% 이하의 C<sub>30</sub> 혹은 더 가벼운 라디칼들을 갖는 C<sub>64</sub>-C<sub>75</sub>의 탄화수소 평균 라디칼 구조를 나타내고 있을 때 개선된다고 주장하고 있다.

여러 가지의 최근 이 특허들에서의 주장들은 중간체로서 PIBSI의 사용과 4차 암모늄 succinimide염과 유사한 제품들과 같은 더 복잡한 제품을 제조하기 위해 PIBSI를 다른 화학물질들과 반응시킴으로써 분산성과 다른 이점들을 개선시켰다는 사실들이었다. 수많은 succinimides나 succinimides를 포함하는 혼합물들은 아민과 아미노 화합

물들 그리고 아민과 알코올 혹은 다른 화합물들의 혼합물들로부터 제조될 수 있다. 많이 사용되는 아민들과 알코올들은 Lubrizol사의 특허에 잘 나타나 있다.

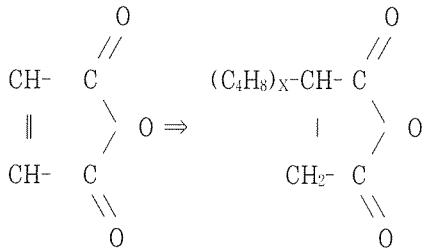
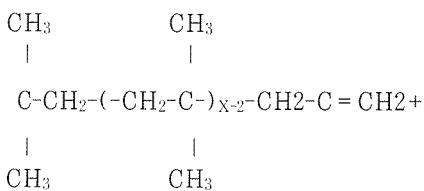
## 2) 화학

전형적인 polyisobutetyl succinimide에 대한 구조식은 다음과 같다.

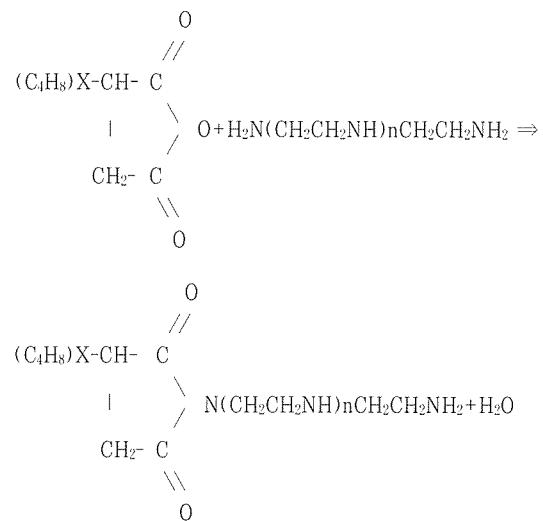


여기서 R은 polyisobutetyl이나 polyalkenyl 라디칼이며 n은 보통 1~5의 정수이다. 탄화수소 라디칼의 분자량은 약 500~100,000 사이의 범위에서 변화하며, 윤활유 첨가제인 분산제로서 가장 유용한 것들은 일반적으로 950~2,500 사이 범위의 분자량을 갖는다.

주된 전체 반응들은 polyisobutene(PIB)와 maleic anhydride(MA)와의 반응에 의한 polyisobutetyl succinic anhydride(PIBSA)의 제조와 PIBSA에 의한 아민의 아실화반응이다. 이들 반응들은 다음과 같다.



그리고



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

여기에 나타낸 식들은 가장 이상적인 전체 반응들로 생각된다. 실제로 대부분의 반응들은 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 비올레핀계 불순물들을 포

함한다. 폴리부텐들은 여러 가지 사슬길이의 분자들로 구성된다. 폴리부텐들을 특징짓기 위해 사용되는 분자량들은 무게 분포를 나타내는 평균값들이다. 예를 들면, 평균 분자량 950을 나타내는 제품은 887~1,020 사이의 분자량 분포를 포함한다. 본고에서 사용된 평균 분자량을 수평균이며 이것은 무게 분포곡선의 최고점 가까이 놓여 있으며 시료에 대한 가장 가능한 분자량을 나타낸다.

tetraethylenepentamine(TEPA)와 같은 고분자량의 아민들은 역시 일반적인 식들에 의해 표현된 것과 같이 정확하게 반응하지 않는 linear, branched 그리고 cyclic 이성질체들의 혼합물들이다. 결과적으로 반응생성물들은 어떤 예측될 수 없는 조성의 혼합물들이다.

polyisobutene과 maleic anhydride 사이의 반응은 측매 존재 없이 200°C(392°F)나 그 이상의 온도에서 일어난다. 그러나 PIB 변환은 낮고 만약 온도가 변환율을 증진시키기 위해 증가된다면 반응물들은 분해된다. MA의 열분해는 반응기를 더럽혀서 지저분하게 하고 최종 반응생성물의 거름을 방해하는 타르질의 잔류물을 초래한다.

염소화반응은 더 낮은 반응온도에서 여러 가지 방법으로 이용되며 PIB 변환을 증가시킨다. PIB는 MA와 반응하기 전에 염소화되거나 PIB와 MA의 혼합물이 염소화된다. 이때 염소기체는 MA 1몰당 1몰씩의 양으로 반응한다. 이들 공정들에서 반응온도는 더 낮게 되지만 반응시간은 길며 반응생성물은 보편적으로 바람직스럽지 못하게 많은 양의 염소기체를 포함한다.

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

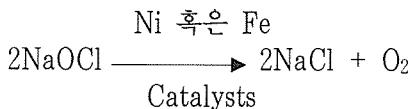
Texaco사 특허는 단일 염소화로 PIB의 염소화 반응을 기술하고 있으며 약 235°C(455°F)에서 탈염화수소화 반응이 일어나며 이때 HCl과 반응 않고 남아 있는 염소기체를 제거하기 위해 계속 N<sub>2</sub> 기체를 흘려 보낸다. 활성화된 PIB는 아민과 반응하며 질소기체 존재 하에서 반응생성물을 높은 수율로 생성시킨다. 탈염화수소 반응은 분자구조 특히 이중결합의 재배열의 결과이며 더 좋은 반응성의 디엔(diene) 중간체를 생성시킨다. 이 반응공정의 주된 단점은 분리된 염소화 반응과 탈염화수소화 반응 단계들에 대해서 요구되는 반응시간이 길다는 점이다.

여기에서 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 탈염화수소화 반응이 일어나는 이런 공정처리는 염소기체양을 0.25%에서 0.2%로 감소시키며 다른 방법으로 polyammine과 염소기체 혹은 염화수소기체와의 반응으로 생성되는 불용해 물질의 양을 최소로 조절한다.

염소화반응과 탈염화수소화 반응 단계 동안 반응기는 질소기체의 흐름에서 염화수소와 반응 않고 남아 있는 염소기체를 포함하고 있다. NaOH 20%용액을 사용하는 흡수 시스템은 산성물질들을 제거한다.

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$   
 $Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$

사용된 흡착제는 교체되며 이때  $NaOCl$ 은 니켈이나 철 촉매의 존재하에서 분해된다.



## 5. ZINC DIALKYLDITHIOPHOSPHATES

Zinc dialkyldithiophosphates(Zn-DTP, 역시 phosphorodithioates라고도 불린다)는 가장 광범위하게 사용되는 윤활유 첨가제들 중 하나이다. Zinc diaryl과 alkylaryldithiophosphates는 역시 사용되지만 그 양은 매우 적다. 이들 아연염들은 산화방지제, 부식방지제 그리고 마모방지제로서 작용한다. 그들의 주된 응용분야는 가솔린과 디젤엔진을 위한 윤활유들에 있으나 역시 그리스, 산업용 윤활유 그리고 특수작용 윤활유 등에도 사용된다. 그들이 윤활유에 사용되었을 때 그들은 보편적으로 청정제, 분산제, 점도지수 향상제 그리고 다른 첨가제들을 역시 포함할지도 모르는 첨가제 패키지의 하나의 조성성분을 형성한다. Zinc dithiophosphate의 보편적인 일상의 농도는 윤활유의 무게% 0.5%~3.0%의 범위에 있다.

비록 dihydrocarbyldithiophosphoric 산들과 염들의 제조에 관한 더 앞선 특허들이 있다 할지라도 윤활유 첨가제로서의 zinc dithiophosphates에 관한 첫 번째 특허는 아마도 1941년의 Lubrizol사의 특허이다. 기본적인 제조공정은 dialkyldithiophosphoric acid를 형성하기 위한 한 가지 종류의 알코

올이나 알코올들의 혼합물과  $P_2S_5$ 와의 반응을 수반한다.  $H_2S$ 는 부산물로서 형성된다. 산은 zinc dialkyldithiophosphate와 물을 생성하기 위해서 아연 화합물, 보편적으로 산화아연으로 중화시킨다. 최종 제품을 생성하기 위해 물은 제거되고 아연염은 걸러진다. 그리고 최종 생성물을 취급과 저장특성을 향상시키기 위해 석유계 오일로써 일반적으로 묽혀져 사용된다. 제품의 성질들은 알코올의 성질을 변화시킴으로써 조절될 수 있다. 그리고 만약 한 가지 종류 이상의 알코올이 사용된다면 그들의 비율을 변화 조절시킴으로써 최종 제품의 성질들을 조절할 수 있다. 한가지 혹은 더 이상의 알코올들은 오일에 용해되는 제품을 제조하기 위해 적어도 5개의 탄소 원자들을 포함하여야 한다.

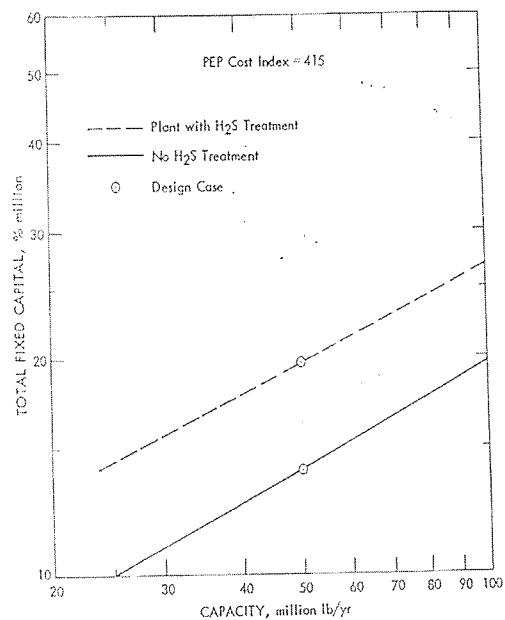
zinc dithiophosphates는 모든 주된 대형 윤활유 첨가제 제조사들에 의해 생산된다. 생산과 관련된 생산능력이나 생산율, 가동률에 관한 정확한 통계는 실제로 없는 실정이며 만약 보고되는 내용이 있다 하더라도 그리 유용한 정보는 되지 못한다. 산업적인 출처로부터의 정보로는 매년 미국 내 소비는 1,000백만 파운드/년인 것으로 추정된다. 미국 국제무역위원회 자료에서는 zinc dialkyldithiophosphates에 대해서 약 2US달러/파운드의 평균가격을 나타내고 있다.

zinc dithiophosphates에 있는 인은 대부분의 신차에 사용되는 촉매변환기 속의 배기ガ스 오염조절용 촉매들을 오염시킨다는 사항에 관한 보고가 있다. 그러나 이에 대한 효과적이고 융통성 있는 대처 방안은 아직 발견되지 못하고 있다. zinc dithiophosphates

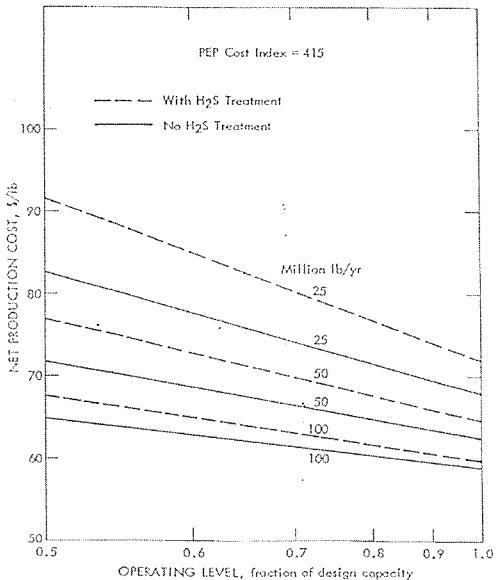
는 마모, 산화 그리고 부식을 방지할 뿐만 아니라 그들은 역시 자동차엔진 벨브 부품들에서 일어나는 그리고 나사기어들과 하이포이드 기어들의 윤활에서 일어나는 사항과 같은 극압조건 아래에서의 효과적인 윤활성능을 갖는다.

zinc dialkyldithiophosphates의 제조에 있어서 전체 고정자본에 미치는 생산 용량에 대해서는 <그림 7-3>에 나타냈고, 생산비에 미치는 가동 수준과 생산용량에 대해서는 <그림 7-4>에 나타냈다.

<그림 7-3>  
MANUFACTURE OF ZINC DIALKYL  
DITHIOPHOSPHATES EFFECT OF PLANT  
CAPACITY ON TOTAL FIXED CAPITAL



<그림 7-4>  
MANUFACTURE OF ZINC  
DI(ISOButyl-AMYL) DITHIOPHOSPHATE  
EFFECT OF OPERATING LEVEL AND PLANT  
CAPACITY ON PRODUCTION COST(100%  
Basis)



### 1) 특허검토

윤활유 첨가제로서의 zinc dihydrocarbyl dithiophosphates에 관한 특허는 전편의 특허정보분석에 잘 요약해 놓았다. 대부분의 특허들은 개선된 성능, 특히 고온과 극 압적 응용에 있어서의 향상된 성능을 주기 위한 공정개선이나 공정 구성요소의 개선에 관련된 것들이다.

비록 수 많은 권리주장이 공정개선에 대하여 이루어졌다. 할지라도 zinc dialkyldithiophosphates를 제조하기 위한 근본적인 공정에서의 변화는 없었다.

Standard Oil사의 특허는 연속적인 중화 공정을 기술하고 있는데 이 공정에서는 중

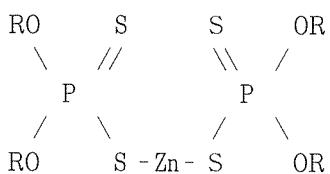
화반응은 정지한 파이프라인 혼합기에서 짧은 시간에 일어난다는 것이 핵심적인 사항이다. 그러나 다른 특허들은 diaryl산들의 중화반응은 어렵고 이를 위해서 특별한 공정이 요구된다고 말하고 있다.

여러 가지 특허들은 diaryldithiophosphates에 대한 중화반응 증진제들을 취급, 포함하고 있다. Edwin Cooper사 특허는 NO<sub>2</sub>로 처리된 광유에서의 반응을 실행하는 것에 대하여 기술하고 있다. Standard Oil사의 특허는 diaryl산의 중화반응을 위한 증진제로서 dialkyldithiophosphoric acid들의 사용을 주장하고 있다. 또 다른 Standard Oil사 특허에서는 만약 과량의 증진제가 질소원자를 포함하는 염기로써 중화된다면 요구되는 과량의 산화아연의 양은 감소될 수 있다는 것을 주장하고 있다. <계속>

최근의 특허들은 향상된 극압 성능을 위해서 더 복잡한 유기 라디칼들의 사용 쪽으로의 경향을 보이고 있다. 예를 들면 이들은 oxyalkylene groups, polyethers 그리고 sulfurized olefins, eposides 그리고 다른 화합물들.

## 2) 화학

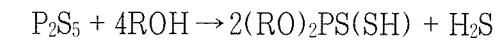
zinc dialkyldithiophosphate (dialkylphosphorodithioate)의 구조식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



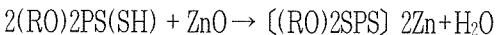
여기서 R's는 알킬 라디칼들이며 모두 동등하거나 다를 수도 있다. 여기에서는 주로

dialkyl인 화합물에 관하여 논의하겠다. 그러나 diaryl, alkaryl 그리고 cycloaliphatic과 같은 다른 화합물들도 오일첨가제들로서 역시 사용된다. 예를 들면 aryl화합물은 디젤 오일에서의 독특한 성능요구를 충족시키기에 적절하다. 아연 이외의 칼슘, 바륨, 카드뮴, 마그네슘, 납과 같은 금속들의 염들도 역시 사용된다. 아연은 가장 보편적인 금속이다.

zinc dialkyldithiophosphates의 제조에서 주된 반응들은 dialkyldithiophosphoric acid를 형성하기 위한 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>와 한개 혹은 2 이상의 알코올들 사이의 반응과 산화아연에 의한 이들 산의 중화반응이 그것이다. 산제조 반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.



그리고 중화반응은 다음과 같다.



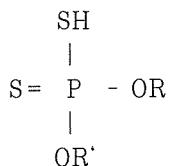
만약 하나의 알코올이 사용된다면 R은 적어도 5개의 탄소원자들을 포함해야 한다. 그렇지 않으면 아연염은 오일 용해성이 아니다. 알코올들의 혼합물이 사용될 때 한 가지 혹은 두 가지 이상의 다른 알코올들은 5개 이하의 탄소원자들을 포함한다. 그리하여 오일에 대한 용해도를 줄 수 있는 충분히 많은 고분자량의 염의 분율을 공급할 수 있다.

생성물은 그것의 아연량에 근거하여 보편적으로 판매되기 때문에 경제적인 관점에서 볼 때 가장 저분자량의 알코올을 사용하는 것은 그리고 필요한 안정도와 용해도를 공급해 줄 수 있는 가장 최저 비용이 가장 바람직하다. 그러나 특별한 응용분야의 요구에 따라 더욱더 고분자량이나 더

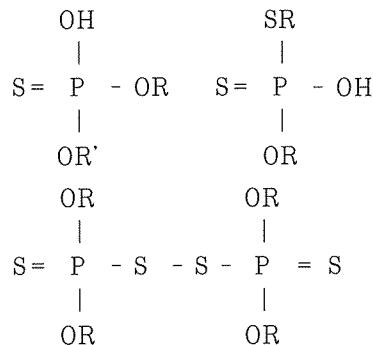
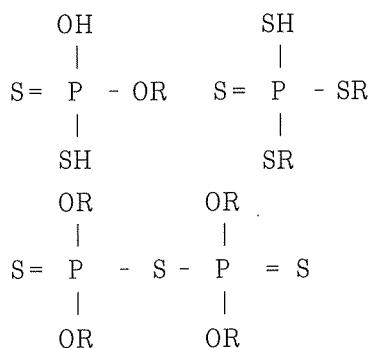
저분자량의 알코올이나가 결정된다. 거의 여러 가지의 한계를 두지 않은 수의 알코올의 혼합조합이 가능하다. 자동차용 윤화유에의 사용을 위해서는 4개와 6개 혹은 5개와 6개의 탄소원자를 포함하는 알코올들의 혼합조화가 아마도 가장 일반적인 경우이다.

$P_2S_5$ 와 알코올 사이의 반응은 발열반응이며 반응속도와 온도는 보편적으로 반응혼합물에  $P_2S_5$ 의 첨가속도에 의해 조절된다. 반응의 초기단계에서는 온도는 알코올의 끓는점 이하로 유지되지만 마지막 단계 부분에서는  $200^{\circ}F$ 나 그 이상으로 올려진다. 산생성물에 반응 않고 남은  $P_2S_5$ 의 존재를 최소화하기 위해 과량의 알코올을 사용하는 것이 아마도 바람직하다.

$P_2S_5$ 와 알코올 사이의 반응의 주된 생성물은 앞서 생각된 바와 같이 디에스테르인 것으로 추정된다.



정상적으로 적은 양으로 존재하지만 다른 에스테르들도 역시 반응으로 얻어진다.



반응조건들과 원료물질들의 조성에 의존하여 다른 생성물들도 역시 가능하다. 사용되는  $P_2S_5$ 의 조성은 특히 중요하며 대략적으로 다음과 같은 성질들을 가져야 한다.

- 녹는점( $oF$ )  $270\sim280$
- 인(wt. %)  $25\sim30$
- 황(wt. %)  $70\sim75$
- 기타 유기물질을 함유치 않아야 한다

알코올들은 필히 물을 포함하고 있어서는 안된다는 사실은 역시 바람직하다. 열적으로 불안정하거나 악취를 풍기는 부산물을 생성된 산원액은 일반적으로 정제 없이 사용되기 때문에 바람직스럽지 못하다.

산화아연으로 dialkyldithiophosphoric acids의 중화반응은  $16^{\circ}C(60^{\circ}F)$ 나 그 이상의 온도에서 실제로 일어난다. 중화반응은 발열반응이며 산이나 산화아연의 첨가속도를 조절함으로써 조절된다. 보편적으로 과량의 산화아연(약 60% 이상)이 사용된다. 반응 온도는 분해를 최소화하고 원치 않는 부산물의 형성을 피하기 위해 반응이 거의 완결 될 때까지 약  $82^{\circ}C(180^{\circ}F)$  이하로 유지된다.

반응의 마무리 부분에서 온도는 반응을 완결시키는 쪽으로 유도하기 위해  $121^{\circ}C$ 까지 올린다. 반응으로 생성된 물은 batch를

통해 질소기체와 같은 불활성기체를 흘려 보내거나 진공 stripping에 의해 제거된다. 반응최종생성물은 반응치 않고 남아 있는 산화아연을 제거하기 위해 걸러지며 저점도 석유계 오일로써 끓혀진다.

대부분의 dialkyl acids의 중화반응은 실제로 적당한 온도에서 일어난다. 그러나 고 분자량의 diaryl 화합물들은 더 높은 반응온도와 더긴 반응시간을 요구한다. 어떤 경우에서는 질산, 카르복실산 그리고 이들의 염과 같은 적은 양의 다른 화합물이나 dialkyldithiophosphoric acid는 중화반응 증진제로서 제안되고 있다. Standard Oil사의 특허는 질산과 같은 산성 증진제의 사용과 암모니아나 요소와 같은 질소원자를 포함하는 염기에 의해 과량의 증진제의 중화반응을 제안하고 있다.

실제 응용분야에서의 zinc dialkyldithiophosphates의 행동과 효과는 분자구조에 있는 유기 라디칼들의 성질에 크게 의존한다. 그러므로 여러 가지 다양한 응용분야들에 대한 적절한 제품들을 설계하는 것이 가능하다. 비록 윤활유 속에서 zinc dithiophosphates의 작용이 복잡하다 할지라도 그들의 열 안정도는 중요한 인자이며 이것은 사용되는 알코올, 페놀 혹은 다른 유기화합물의 종류에 의해 조절될 수 있다. 이차알킬알코올로 제조된 생성물을 일차 알킬알코올로 제조된 것보다 덜 안정하다. 페놀이나 다른 방향족 성분들로부터 제조된 제품은 가장 큰 열 안정도를 나타낸다.

고온에서 윤활유 제품 속의 zinc dialkyl-dithiophosphates는 금속표면과 반응하며, 가벼운 마멸 벗김, 용매 혹은 다른 처리로

제거될 수 없는 질긴 고체막을 형성하는 생성물들로 분해한다. zine dithiophosphate가 열적으로 더 불안정할수록 내마모 성능이 더 좋아진다.

일반적으로 오일의 산화는 유기과산화물이 오일을 공격하는 사슬반응에 의해 일어나며 산화의 순환을 반복하기 위해 과산화물은 공기로부터의 산소에 의해 재생되어 반응을 계속한다. zine dialkyldithiophosphates는 과산화물 라디칼들을 분명히 감소시키거나 파괴시키며 사슬반응을 방해한다. 과산화물을 분해시킴으로써 zinc dithiophosphates는 사슬-개시 과산화수소화물의 축적을 방지한다.

## 6. 술포네이트

오일 용해성 술포네이트들 특히 칼슘, 바륨 그리고 마그네슘 술포네이트들은 크랭크케이스 오일이나 다른 윤활제들에서 청정제로서 사용된다. 이들의 주된 작용은 고온에서 가동되는 엔진들에서 침적물의 형성을 방지하거나 감소시키는 것이다. 이들은 역시 연소에 의한 산성 생성물을 중화시키고 라커와 바니쉬의 형성을 억제한다. 가다 서다를 반복하는 단거리 주행과 같은 저온의 엔진가동에 의해 형성된 슬럿지를 분산시키는 첨가제들은 분산제로 명명된다. 이들 분산제들의 작용은 입자들의 응집을 방지하는 것이다. 청정제들은 일부 분산작용을 제공하지만 두 가지 작용들 사이의 분리는 첨가제 산업에서 인식된다.

청정제들은 어떤 다른 윤활유 첨가제보다 더 많이 사용된다. 술포네이트들은 가

장 광범위하게 사용된다. 다른 종류의 청정제 범주는 다음과 같다.

- phenates-normal and basic metal salts of alkyl phenols and alkylphenol sulfides.
- salicylates-normal and basic metal salts of alkyl substituted salicylic acids.
- phosphonates and thiophosphonates-normal and basic metal salts of phosphonic or thiophosphonic acids.

보편적이거나 중성인 금속염들은 금속과 산성성분을 화학양론적으로 포함하고 있다. 염기성 염은 중화반응을 위해 요구되는 금속 양보다 더 많은 금속을 포함하고 있거나 염기성 염구조에서 혹은 콜로이드상으로 분산된 입자들의 형태에서 더 많은 금속을 포함한다.

황산은 광유를  $\text{SO}_3$ 로 처리하여 제조되는 화이트 오일의 제조로부터의 부산물로서 얻어진다. 화이트 오일로부터 분리되는 황산혼합물은 어두운 검은 색의 오일 용해성 황산들을 포함한다. 그리고 이들은 그들의 색깔 때문에 마호가니산들로 알려져 있다. 그들은 윤활유 첨가제로서 사용되는 천연 술포네이트들을 제조하는 데 사용된다.

합성술포네이트들은 석유로부터 직접적으로 유도되지는 않고 대부분 가정용 세제의 제조로부터의 부산물로서 얻어지는 것들과 같은 긴 사슬의 알킬기로 치환된 벤젠들로부터 유도 제조될 수 있다.

마호가니산들에 기초한 정상적인 금속 술포네이트들은 첫째로 제2차 세계대전 기간동안 상업적으로 사용되었으며 1950년까지 두배의 금속을 포함하며 우수한 세척력과 중화 성질들을 갖는 염기성 술포네이트들을 제조하기 위해 기술들이 개발되었다. 이 술포네이트들은 거의 모든 칼슘이나 바륨 화합물들이었다. 초기 50년 동안 청정력과 중화 능력에서의 대응된 증가와 함께 콜로이드 형태의 염의분산(carbonates와 같은) 혹은 과산화수소화물의 형태로 술포네이트 제품에 대체로 더 많은 금속이 섞여 혼합될 수 있음이 발견되었다. 이들 제품들은 '과염기성'(overbased), 'hyperbasic', 혹은 'superbasic'으로 알려져 있으며 이들은 석유계 혹은 합성계 술포네이트들로부터 제조될 수 있다. 칼슘, 바륨 그리고 마그네슘은 보편적으로 사용되는 금속 성분들이다. 적절하게 제조되어졌을 때 그 제품들은 깨끗하고 밝고 투명한 액체이며 이들이 20~30%의 불용해성 금속염을 포함하고 있다 할지라도 윤활유에 완전하게 섞여 혼합될 수 있다. 분산된 입자들은 매우 미세하며 멈춘상태에서 분리될 수 없으며 자동차 엔진에서 사용되는 유형의 오일필터들에 의해서 제거된다. 점도는 손쉬운 취급과 배합을 위해 충분히 낮아야 한다. 높은 분산된 고체들의 농도에서 술포네이트 제품은 두껍게 뭉쳐지거나 젤타입으로 변화하는 경향이 있으며 윤활유 첨가제로서의 효용성을 잃게 된다.

(다음호에 계속)