

윤 활 기 술

윤활유 첨가제(I)

최 주 환(이화박사)

1. 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 작용들뿐만 아니라 많은 다른 작용들을 수행토록 요구된다. 윤활유는 슬러지와 바니쉬 그리고 침적물을 최소화시키고 녹과 부식을 방지하며 극압조건 아래에서 마모와 마찰을 방지하고 오일 속의 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 개발되어 오고 있다. 주된 유형의 윤활유 첨가제와 그들의 작용을 <표 7-1>에 정리해 놓았다. 여기에서는 이와 같은 첨가제에 대한 간결한 제조공정 및 특허점토 요약을 언급하기로 하겠다.

<표 7-1>에 나타낸 바와 같이 다른 중요한 첨가제들도 많이 있으나 위에 나타낸 첨가제들은 가장 많은 양으로 사용되는 아마도 대표적인 종류들로서 선택된 것들이다. 첨가제들로 처리되거나 배합된 윤활유들은 자동차 엔진들을 위해 거의 이상적으로 사용되고 있다. 현대의 고효율 엔진의 개발은 첨가제의 효력과 유용성 없이 불가

<표 7-1> 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

능하다고 말하는 것은 아마도 과장된 말이 아니다. 윤활유 정제기술에 있어서의 개발에 따라 자동차 및 자동장비들의 신빙성, 확실성, 경제성 그리고 편리성 등이 크게 개선, 향상되었다. 엔진설계 동향은 경량화와 소형화된 엔진으로부터 더 고출력을 낼 수 있는 엔진 쪽으로 개발이 이루어지고 있으며 그 결과 고온과 고압과 함께 고속의 엔진속도를 개발하게 되었으며 이들 모두는 윤활 문제점들을 보이고 있다. 그럼에도 불구하고 개선, 발전된 윤활기술은 엔진 검사주기를 연장시켰으며, 엔진오일 교환주기의 연장, 저온 시동성 향상 그리고 가스 사용 차량인 경우 가스 연비의 향상이 가능케 되었다. 윤활유 첨가제들은 유압밸브 리프터들, 자동변속기, 용차장치 그리고 다른 기계장치와 관련된 특별한 윤활유문제점들의 해결을 역시 가능케 한다.

첨가제의 가장 많은 양은 자동차 응용분야들(예를 들면 엔진오일 등)에서 사용되지만 가솔린과 디젤엔진, 증기터빈, 가스터빈 그리고 항공기 엔진들을 위한 상업적이고 산업용 윤활제에도 역시 사용되며 산업유 그리고 그리스, 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 첨

가제들은 석유계 윤활제들에 사용된다 하더라도 첨가제 자체는 전형적인 석유제품들이 아니다. 그들은 전문적인 특별한 화학제품으로서 분류된다. 그들의 대부분은 석유산업 보다는 유기화학 산업의 보다 더 전형적인 공정들에 의해 제조된다.

첨가제는 윤활제가 관심을 갖게 될 응용분야에 의존하여 총계로 그리고 혼합, 조화를 이루어 사용된다. 대부분의 응용범위는 <표 7-2>에 나타난 전체 범위의 요구 특성들을 모두 요구하지는 않는다. 새로운 윤활유 첨가제 배합에 의한 제품의 성능이나 실제 상황에서의 윤활유로서의 특성적 행동은 엔진이나 다른 기계적 기기들에서 이들을 시험함으로써 보편적으로 결정된다. 여기에서는 발행된 논문이나 기술총설, 서적, 특히 그리고 제조자들의 제품 안내서나 제품 전문 기술보고서에 있는 정보들로부터 이루어 졌다. 이들 제조자들로부터의 정보자료로서는 예를 들면 Chevron 화학, Edwin Cooper 그리고 Texaco사 등이다.

2. 요약

1991년 윤활유 첨가제의 미국 내 전체 소비량은 미국 무역 위원회에 의해 약 7,500 백만 파운드(약 3,500,000 M/T)으로 추정되었다. 주된 미국의 첨가제 생산자들은(본사와 공장의 위치 그리고 전세계 시장점유율 추정과 함께) <표 7-3>에 나열되어 있다. 이 장의 전체에 걸친 톤수를 포함하는

<표 7-2> 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 dialkyldithiophosphates, 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 dialkyldithiophosphates, 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 dialkyldithiophosphates, 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,

<표 7-3> World Market Shares of U. S. Lube Oil Additive Producers

Company Name & Headquarters	Plant Location	World Market Share %
Lubrizol Corp. Wickcliffe, 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	Wool 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
<u>Total</u>		89-103

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

그림은 활성성분과 함께 판매되는 묽힘오일의 양을 포함한다. 대략적으로 시장의 50%는 대규모 석유회사의 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. 여기에서는 다음과 같은 첨가제에 대한 공정들을 간략히 평가하였다.

Succinimides, Zinc dialkyldithiophosphates, Sulfonates, Ethylene-propylene copolymers, Phenates 각각에 대한 간략한 평가에서 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 여러 가지 제품생산 공장을 보유한다는 것은 가능하다. 이 글에서의 모든 제조공정들은 batch 공정이다.

1) Polyisobutenyl Succinimide 제조공정

이 공정에 대한 주된 반응을 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℃(356 F)에서 염소화 반응된다. 과량의 여분의 maleic anhydride가 진공상태에서 가해진 후 batch는 210℃(410F)에서 반응혼합물들을 가열함으로써 탈염화수소화되며 반응 생성물은 tetraethylene pentamine이 혼합되어 최종 생성물인 polyisobutenyl succinimide

의 생성을 완성하기 위해 160℃에서 4시간 동안 반응시킨다. batch 생성물은 걸러져 광유로서 50% 농도로 묽혀진다.

2) Zinc Dialkyldithiophosphates 제조공정

Zinc dialkyldithiophosphates는 dialkyldithiophosphoric acid를 형성하기 위한 P₂S₅와 한 가지 혹은 더 많은 수의 알코올들 사이의 반응과 Zinc oxide로써 생성된 산을 중화시킴으로써 제조된다. 고체의 P₂S₅는 70℃에서 80℃(160~180F)사이에서 이소부틸과 아밀 알코올 혼합물에 첨가되며 이때 H₂S 기체가 방출된다. 산성의 반응생물들은 질소기체를 불어넣어 잔류하고 있는 H₂S가 제거되며 80℃~85℃(175~185F)에서 고체 산화아연으로 중화된다. batch 최종 생성물은 10~20% 광유로 묽혀지고 걸러진다.

3) Overbased Magnesium Sulfonates 제조공정

윤활유 첨가제로서의 슬포네이트는 오일에 용해되는 슬폰산을 보통 Ca, Mg 혹은 Ba의 수산화물 혹은 산화물인 금속염기로서 중화시킨다. 만약 높은 알칼리성인 'overbased' 생성물이 요구된다면 과량의 여분의 금속염기가 사용되며 슬포네이트로부터 분리되지 않는 금속염의 안정한 콜로이드성 분산을 형성하기 위해 이산화탄소가 그 혼합물에 주입된다. overbased Mg sulfonate를 제조하기 위한 본 공정에서 알킬 벤젠(세계제조로부터의 부산물인)은 SO₃와 공기의 혼합물로서 슬폰화된다. 황산은 헵탄으로 묽혀지고 화학량론적 양을 MgO로써 중화된다. 과염기성화를 위해 요구되

는 여분의 부가적인 MgO는 용액 속으로 분산되며 반응 혼합물 속으로 기체상태의 이산화탄소를 주입시킴으로써 약 52℃(125F)에서 carbonated 된다. 메탄올, 암모니아 그리고 물을 포함하는 적은 양의 활성옥액이 염기성 마그네슘 화합물의 안정한 콜로이드성 분산의 형성을 증진시키기 위해 첨가된다. 최종 반응생성물을 광유계 오일로써 약 40% 농도로 묽혀지며 필터처리와 증류로써 정제된다.

4) Ethylene-Propylene Copolymers 제조공정

에틸렌과 프로필렌의 공중합체 혹은 에틸렌, 프로필렌 그리고 3중중합체(EPDM 고분자들)는 고무같은 물질이며 단독으로는 점도지수 향상제로서 사용될 수 있으며 다중기능의 점도지수 향상제-분산제를 형성하기 위해 여러 가지 질소포함 화합물과 함께 중합반응시킨다. 이 제조공정은 EPDM 점도지수 향상제-분산제를 위한 것이다.

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

5) Overbased Calcium Phenate 제조공정

윤활유 첨가제로 사용되는 페네이트는 전형적으로 알킬페놀이나 알킬페놀 설페이드를 Ca, Mg, 혹은 Ba의 산화물과 같은 알칼리토금속 염기와 반응시킴으로써 만들어

진다. 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℃(275F)에서 반응한다. 황화수소는 부산물로서 형성되며 batch에 걸쳐서 질소를 불어넣음으로써 제거된다. 반응생성물은 150℃(302F), 85psig의 압력 하에서 이산화탄소로 carbonation 시킨다. 최종 생성물은 2%의 농도로 오일로써 묽혀지며 필터와 진공증류에 의해 정제된다.

6) 생산비

이 글에 언급된 윤활유 첨가제 생산을 위한 자본투자와 생산비는 <표 7-4>에 요약해 놓았다. 이 표에서는 전체 고정자본에 연간 25%/년(세전)의 자본회수를 보이는 판매가격을 나타내고 있다. 모든 비용은 0.9의 stream factor에 기초하고 있다. 저장시설은 원료물질과 제품의 5일간의 재고를 공급해줄 수 있다. 생산비는 판매가의 15%에 해당하는 영업비, 연구개발비와 기술비(G&A)를 포함하고 있다. 각 제품에 대한 구체적인 추정이 주어졌다. 각 공정은 한 가지 혹은 그 이상의 최근의 특허에 기초하고 있으며 이들 특허들은 최근의 기술을 나타내고 있으나 이들이 실제 사용에서의 공정에 얼마나 가깝게 대응되고 있는지는 모른다. 이 글에서 첨가제 제품의 각각은 성질과 가격들이 변화하는 광범위한 조성들을 포함하는 부류의 일원임을 인식해야

<표 7-4> Lube Oil Additives Cost Summary

Product	Million lb/yr	% Actives	capital investment (\$ million)		Production Cost (c/lb)*			Selling Price for 25% ROI		Confidence Rating
			Batt. Limits	Total FC	Raw Mat'l	Other	Total	c/lb	S/gal	
Polyisobutenyl succinimide	50	50	4.6	7.3	45.5	15.2	60.7	64	5.9	B
Zinc di (isobutyl-amy) 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.

한다.

대부분의 윤활유 첨가제는 순수한 화학적인 화합물이 아니다. 무한한 조성의 혼합물들이며 과염기성 제품들의 경우에는 유기화합물뿐만 아니라 콜로이드성 무기입자들의 서스펜션들을 포함한다. 이들은 그들을 제조하기 위해 사용된 공정에 의해 혹은 실제 사용에 있어서 그들의 행동에 의해 가장 잘 정의된다. 많은 첨가제들은 농축형태에서는 매우 점성이 크기 때문에 취급과 배합에 있어서의 용이성을 위해 광유로써 묽힌다. 그들은 일반적으로 무게 단위보다는 부피단위로 가격이 책정된다.

3. 산업 동향

윤활유 첨가제의 제조는 여러 가지 독특

한 특징들을 갖는 고도로 특수한 사업이다. 거의 모든 윤활유 첨가제 제품은 석유계 윤활제 및 합성윤활제에 사용되며 많은 부분은 대형 정유회사의 계열사에 의해 생산된다. 그러나 첨가제는 전형적인 대규모의 석유화학 제품이 아니다. 즉 석유제품에 대해 일상적으로 알려지는 생산용량, 가동률과 소비에 대한 통계는 첨가제에 대해서는 유용하지 못하다. 그것은 제조공정 정보가 독점적으로 공개되지 않고 있기 때문이다.

여기에서는 "합성유기화합물, 미국에서의 생산과 판매"라는 제목하에 발행되는 그리고 미국국제무역위원회에 의해 편찬되는 자료를 이용하였다. 오일과 가솔린 첨가제들은 "잡다하게 뒤섞인 최종 사용 화합물과 화학제품" 범주에 포함된다. 이들 자료 수치들은 생산자들에 의한 보고가 임의적

이고 어떤 것들은 보고되지 않기 때문에 부정확하다. 산화방지제와 같은 몇 가지 첨가제 부류는 포함되지 않으며 보고되는 생산물에서 일치되지 않는다. 그러한 정보에 관한 다른 정보출처는 없는 것 같으므로 이 글에서는 이들 문제점들에도 불구하고 논의를 위한 근거로 이들 자료를 이용하였다. 여기에서는 이러한 문제점으로 인하여 정확한 수적인 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 Witco 화학회사는 술포네이트 전문생산업체이다. 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 서비스 사무실을 보유하고 있다. 최근 Lubrizol사는 점차적으로 성장을 거듭하여 과거 17년간 연속적으로 주주들에게 약 20% 이상의 이익배당이 돌아왔다. Lubrizol사의 실질적인 판매는 미국 밖에 있다. Lubrizol사의 전세계 영업비율은 다음과 같다. 즉 미국 37%, 유럽 29%, 라틴아메리카(중미 및 남미) 10%, 아시아

9%, 기타 지역 15%이다. 15개의 Lubrizol사의 제조공장 중 11개는 미국 밖의 지역에 있다.

Lubrizol사의 큰 시장점유율은 아마도 높은 제품의 품질과 석유산업에 대한 기술서비스에 의해 주로 이루어진 결과이다. Lubrizol사의 1991년의 판매수입의 감소(1992년까지 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 기술서비스 분야에서의 비용지출을 점차적으로 증가시켜오고 있다. 1991년에 이들은 연구개발에 약 1억5천만 달러와 기술 서비스에 약 5천만 달러를 사용하고 있다.

기술 서비스는 대부분 Package 형태로 여러 가지 첨가제를 혼합하여 그것을 특징적인 윤활기유에 첨가했을 때 원하는 성능규격을 갖는 윤활유를 제조하게 하는 데 있다. 첨가제 Package 생산자는 역시 여러 가지 종류의 서비스를 위해 최종 윤활제를 보증하기 위해 요구되는 엔진시험을 수행한다. 첨가제들의 Package의 모든 조성성분 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 연료유 첨가제, 보호용 코팅제와 다른 기타 제품과 같은 다른 특수한 화학제품을 포함하는 방향으로 넓혀나가고 있다. 이것은 역시 다른 진보된 기술회사들에서도 조사되고 있는 사항이다.

윤활유 첨가제 산업은 거의 모든 첨가제를 쇠하는 윤활유 생산자들과 그리고 윤활제에 대한 성능요구를 세우는 자동차와 상업적 엔진 생산자와 강한 기술적인 작업관계에 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. 즉 ① 윤활기유의 성질 ② 엔진형태, 설계 그리고 실요 서비스 ③ 가동조건 ④ 연료의 황성분양 ⑤ 예상되는 유지보수와 검사실제.

배합기술자들은 첨가제들 사이의 그리고 첨가제와 윤활기유 사이의 가능한 상호작용을 고려에 넣어 참작해야 한다. 예를 들면 파라핀계 윤활유는 주어진 성능규격을 만족시키기 위해 나프텐계 윤활유의 그것과는 다른 배합방법을 요구한다. 최종 윤활유 속의 첨가제양은 윤활유의 성질과 최종 사용에 의존하여 광범위하게 변한다. 고하중의 가혹한 조건 하에서의 다급점도유는 묽힘오일을 포함하여 부피%로 30% 이상의 첨가제가 포함되며 대부분의 자동차용 다급점도유는 15~20%의 첨가제를 포함하며 자동차용 단급오일은 5~10% 그리고 산업유는 5~10%의 첨가제를 포함한다.

윤활유 성능규격상에서의 변화들은 보편적으로 엔진설계에서의 변화 때문에 일어난다. 첨가제 제조업자들은 일반적으로 엔진제조자들과 밀접한 관계를 유지한다. 그리하여 개선된 윤활제가 개발될 수 있고

필요할 때 유용한 것을 만들어 낼 수 있다. 그리고 이들은 성능규격을 제정하는 API과도 관계를 밀접히 유지한다. 첨가제 성능은 주로 엔진시험에 의해 결정되기 때문에 첨가제 제조자들은 보편적으로 연구개발을 위해 그리고 기술적 서비스 활동을 위해 엔진시험장비에 많은 투자를 한다.

실험실에서 시험을 위해 사용되는 엔진들을 ASTM 시험과정들에 의해 특징지어진 여러 가지 단일 또는 다중의 실린더의 가솔린과 디젤 엔진들이다. 시험은 어떤 속도, 하중, 온도, 시간 등의 주어진 특징적인 조건하에서 엔진을 가동함으로 이루어진다. 윤활유 성능은 엔진에 남은 오일의 양, 위치 그리고 침적물의 유형 그리고 마모되는 양, 부식정도, 닳은 부분 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 소개하는 데까지의 비용은 족히 10만 US달러 이상의 비용이 든다.

미국에서 자동차용 엔진오일은 API, ASTM, SAE의 공동노력의 결과로 1970년에 채택된 API 엔진 서비스 분류에 따라 분류된다. 여러 가지 가혹도의 엔진 서비스들은 각각에 대하여 요구되는 오일품질과 관련되고 그것을 정의하게 된다. 일반적으로 높은 등급분류들에 있는 오일들은 가장 많은 양의 첨가제를 포함하고 있으며 더 낮은 서비스 분류의 오일들보다 더 좋은 성능수행을 한다. 엔진 시스템은 개봉되어져 마무리되어

있어서 새로운 분류는 이전의 오일을 없애거나 교체변화시키지 않고서 부가될 수 있다. 새로운 서비스 분류의 개발은 개선된 윤활제에 대한 요청이 SAE에 요구된 후 2~3년이 소요된다. 만약 SAE가 새로운 서비스 분류 필요성을 발견한다면 ASTM에는 새로운 시험과정을 개발하고 요구되는 윤활유 성질들을 평가하도록 요청한다. 만족스러운 시험과정이 개발되었을 때 API는 새로운 오일 서비스 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 서비스에서의 만족을 완전히 충족시키고 있지 못하고 있으므로 SAE는 고부하용 디젤 엔진유에 대한 새로운 분류 개발에 대한 과정 필요성을 개시하였으며 그 결과 제정된 것이 CE 등급이다.

실제로 이러한 기계적인 여러 가지 요구 사항이 있어 이러한 기술적인 것에 입각한 서비스 등급의 개정이 있기도 하지만 실제적으로 최근년에 접어들어 국내 윤활유 시장을 볼 때 이러한 상황보다는 윤활유 첨가제 메이커의 이익증대를 위한 목적으로 이러한 서비스 등급의 상향 개선의 속도들이 빨라지는 요인이 되기도 한다. 국내의 상황으로 판단할 때 국내 기술상황의 진보 속도와 비교해 첨가제 등급조정 속도는 너무 빠르며 무리한 불필요한 고급첨가제의 사용 등을 계속 기술제휴 선에서 부추기고 있는 실정이다. 이와 같은 불필요한 국내 윤활유 메이커들간의 쓸모없는 제품경쟁은 단지 해외 기술제휴선과 윤활유 첨가제 메

이커의 호주머니만 채워줄 뿐이다. 그러므로 국내 윤활유 업체간 협조로 이러한 막대한 낭비되는 외화를 자체 기술개발과 소비자에 대한 기술서비스에 투자하였을 때 건전한 시장조성과 윤활유 기술발전에 큰 도움이 될 것으로 본다.

4. 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 노킹 방지 화합물의 잔류물들의 복잡한 혼합물이다. 이것은 오일에 용해되지 못하며 엔진부분을 도포, 코팅할 수 있으며 오일 흐름 통로를 봉쇄한다. 만약 이 슬러지의 축적을 허용한다면 이것은 엔진 가동을 간섭 방해할 것이다. 그것은 주로 짧은 주행, 가다 서다를 반복하는 주행결과로서 그 동안에는 엔진은 정상적인 가동온도에 좀처럼 도달하지 못한다. 분산제의 작용은 청정제의 작용과는 다르다는 것으로 인식된다. 그것은 높은 가동온도에서 침적물 형성을 방지한다. 대부분의 청정제(술포네이트, 페네이트 그리고 기타 다른 것들), 계속되는 고온의 엔진가동 아래에서 효과적이지만 차거운 저온의 슬러지 침적물을 감소시키기 위해서는 효과가 적다. 그리고 이 현상은 고농도에서까지도 마찬가지로 효과가 적다. 많은 청정제는 유기산들의 금속염들이지만 반면 분산제는 보편적으로 금속화합물

들이 아니며 그러므로 'Ashless'라 불린다.

1955년 이래 methacrylates 공중합체가 분산제로서의 효과를 가지고 있다는 사실이 보고되었으며 그후 다른 효과적인 분산제들, 예를 들면 아민, 아미드 혹은 긴사슬의 methacrylates를 갖는 인산 에스테르 혹은 올레핀 고분자 물질들로부터의 극성 작용기들과 종종 혼합함으로써 개발되고 있다. 주된 전형적인 상업적 유형들은 다음과 같다.

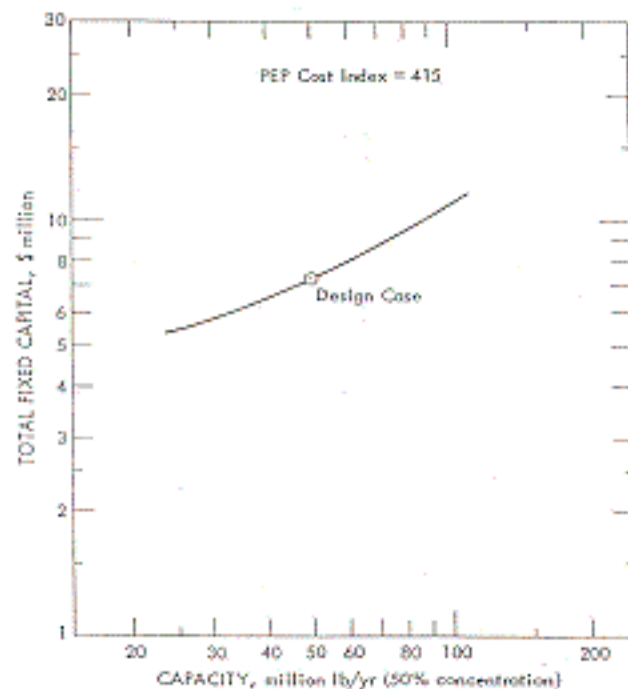
- N-substituted long-chain alkenyl succinimides, and polyalkenyl succinate esters,
- Hydrocarbon polymers(e.g., polybutene) reacted with phosphorus pentasulfide and an alkalene oxide(e.g., ethylene oxide).
- High molecular weight polymers containing oxygen- or nitrogen-bearing co- monomers such as, alkyl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

모터오일들에서의 이들의 주된 응용에 덧붙여서 무회분 분산제들은 자동변속기유에도 역시 사용되며 저분자량의 polyisobutenyl succinimides는 카부레터에서의 침적물을 방지하기 위한 가솔린 첨가제로서도 사용된다. 윤활유 속에서의 이들의 농도는 무게로 0.1%~약 10% 범위를 갖는다. 주로 polyisobutenyl succinimides인 무회분 분산제는 대부분의 주요한 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 미국 내 생산량은 약 1,500백만 파운드로 믿어지고 있으며 이들 분산제는 주로 polyalkenyl succinimides뿐만 아니라 Succinamides, Succinic esters 그리고 유사한 제품들로 이루어져 있다.

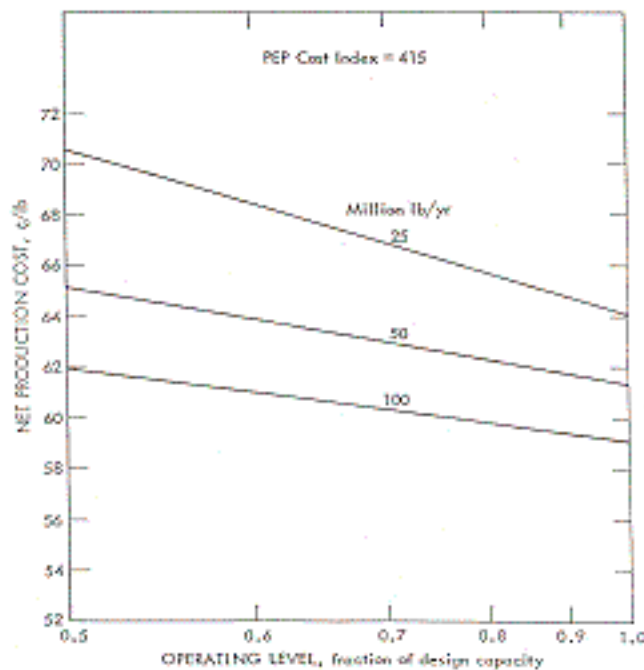
향후 3~5년간 Succinimide 윤활유 첨가제에 대한 미국 내 소비증가는 매년 2~3%로 기대되며 전세계에 걸친 성장률은 매년 5~6%일 것으로 생각된다. polyisobutenyl succinimides의 제조에 있어서 생산을 위한 전체 고정자본에 미치는 생산용량에 대해서는 <그림 7-1>에 나타냈고, 생산에 미치는 가동 수준과 생산용량에 대해서는 <그림 7-2>에 나타냈다.

<그림 7-1>
MANUFACTURE OF POLYISOBUTENYL SUCCINIMIDE EFFECT PLANT CAPACITY ON TOTAL FIXED CAPITAL



<그림 7-2>

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



1) 특허검토

본 특허검토 요약 부분에 나타난 특허 참고문헌들에 대해서는 제6장에서의 "특허 정보분석"에서의 표 및 참고문헌을 참고하기 바라며, polyalkenyl succinic anhydride와 polyalkenyl succinimide 제조에 관한 특허들에 대해서는 이미 앞서의 특허정보분석에서 정리 요약해 두었다. Succinimides에 있어서의 몇 가지 특허들은 역시 Succinic anhydride 제조에 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 polyisobutenyl 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 1970년 전에 잘 알려졌었다. 특허정보 분석에서의 특허들에는 근본적으로 새로운 공정들이 아닌 것들이 열거되어 있다. 그러나 제조 공정에 관한 사항 자체에 관해 전혀 소개된 적은 없었다. 대부분의 특허들은 수율을 증가시키기 위한 공정개선과 개선된 항 유화 성능 혹은 부가된 점도지수 향상 특성과 같은 새로운 성질들을 갖는 생성물들을 생산하기 위한 공정변환이나 변형을 기술하고 있다.

앞서의 특허정보분석 표에서의 PIBSA 제조에 관한 대부분의 특허들은 증가된 PIB 전환이나 타르형성 감소를 위한 공정특허들이다. 염소기체는 PIB와 MA의 반응성을 증가시키기 위한 중진제로서 보편적으로 사용된다. 그러나 Standard Oil사는 촉매로서 할로겐화 카르복시산이나 황산을 제안하고 있으며 Texaco사의 공정특허는 브롬화페놀의 촉매로서의 사용을 제시하고 있다. 이후 Texaco사 특허는 산소 기체로 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 나타냈다. 주된 최종 생성물은 다음과 같은 두 개의 아실기들(-C=O)에 부착된 질소원자로 구성된 imides이라고 가정한다.

