



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년12월30일
(11) 등록번호 10-1003865
(24) 등록일자 2010년12월17일

(51) Int. Cl.
F16C 33/24 (2006.01) *F16C 33/04* (2006.01)
C10M 129/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7026787(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년08월06일
심사청구일자 2009년07월10일

(85) 번역문제출일자 2007년11월16일
(65) 공개번호 10-2007-0122559
(43) 공개일자 2007년12월31일
(62) 원출원 특허 10-2006-7002388
원출원일자(국제출원일자) 2004년08월06일
심사청구일자 2006년02월06일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2004/002552
(87) 국제공개번호 WO 2005/014761
국제공개일자 2005년02월17일

(30) 우선권주장
JP-P-2003-00206197 2003년08월06일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
JP02777750 B2*
JP12297373 A*
JP13507724 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛산 지도우샤 가부시킴가이사
일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 다카라쵸 2반지
마르탱, 장 미셸
프랑스 69380 샤제 다제르그 뤼 클로 샤푸 21
제이엑스 닛코 닛세키 에네루기 가부시킴가이사
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2쵸메 6반 3고

(72) 발명자
마르탱, 장 미셸
프랑스 69380 샤제 다제르그 뤼 클로 샤푸 21
타케시마, 시게키
일본 231-0815 가나가와켄 요코하마시 나카구 치도리쵸 8반지신닛뽀 세끼유 가부시킴가이사 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
안국찬, 장수길

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김용안

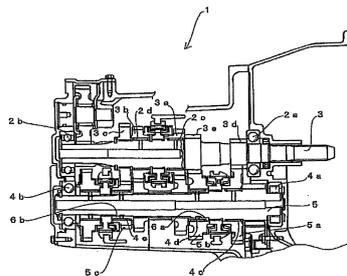
(54) 저마찰 접동 기구, 저마찰제 조성물 및 마찰 감소 방법

(57) 요약

본 발명은 여러가지 용도하에서 존재하는 접동면에 매우 우수한 저마찰 특성을 발휘할 수 있고, 특히 종래의 강철 재료와 유기 Mo 화합물의 조합보다 더 우수한 저마찰 특성을 갖는 저마찰 접동 기구, 저마찰제 조성물, 마찰 감소 방법, 수동 변속기 및 중감속기를 제공한다.

또한, 본 발명은 DLC 코팅 접동 부재와 접동 부재가 이루는 접동면에 산소 함유 유기 화합물이나 지방족 아민계 화합물 등을 개재시킨 저마찰 접동 기구이고, 산소 함유 유기 화합물이나 지방족 아민계 화합물을 함유하는 저마찰제 조성물이며, DLC 코팅 접동 부재와 접동 부재가 이루는 접동면에 저마찰제 조성물을 공급하여 유효하게 하는 마찰 감소 방법이고, 접동 부재의 적어도 한쪽에 DLC를 피복한 접동 부위를 구비하는 수동 변속기이며, 접동 부재의 적어도 한쪽에 DLC를 피복한 접동 부위를 구비하는 중감속기이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

코니시, 쇼자부로

일본 231-0815 가나가와켄 요코하마시 나카꾸 치도
리쵸 8반지신닛뽀 세끼유 가부시끼가이샤 내

카노, 마코토

일본 245-0002 가나가와켄 요코하마시 이즈미쿠 료
쿠엔 4-2-13-405

마부치, 유타카

일본 231-0834 가나가와켄 요코하마시 나카꾸 이케
부쿠로37-28-305

이시카와, 타카오

일본 231-0835 가나가와켄 요코하마시 나카꾸 네기
시카조다이 25가덴미나미야마테 6-13

우에노, 타카후미

일본 231-0804 가나가와켄 요코하마시 나카꾸 혼모
쿠미야바라 63-206

나카무라, 키요타카

일본 235-0016 가나가와켄 요코하마시 이소고쿠 이
소고 2-14-3

하마다, 타카히로

일본 230-0051 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 츠
루미추오3-3-1-에이203

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00206199 2003년08월06일 일본(JP)

JP-P-2003-00208264 2003년08월21일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

DLC 코팅 접동 부재 (A)와 접동 부재 (B)가 이루는 접동면에 저마찰제 조성물을 개재시키며,

상기 DLC 코팅 접동 부재 (A)는 기재에 수소 함유량이 0.5 원자% 이하인 다이아몬드형 탄소를 피복하여 이루어지고,

상기 접동 부재 (B)는 금속 재료, 비금속 재료 및 이들의 표면에 박막을 피복한 코팅 재료로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 재료를 이용하여 이루어지며,

상기 저마찰제 조성물은 산소 함유 유기 화합물 (C)를 함유하며,

상기 산소 함유 유기 화합물 (C)는 알코올류, 카르복실산류, 에스테르류, 에테르류, 케톤류, 알데히드류, 카르보네이트류 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 저마찰 접동 기구.

청구항 3

DLC 코팅 접동 부재 (A)와 접동 부재 (B)가 이루는 접동면에 저마찰제 조성물을 개재시키며,

상기 DLC 코팅 접동 부재 (A)는 기재에 수소를 포함하지 않는 a-C계 다이아몬드형 탄소를 피복하여 이루어지고,

상기 접동 부재 (B)는 금속 재료, 비금속 재료 및 이들의 표면에 박막을 피복한 코팅 재료로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 재료를 이용하여 이루어지며,

상기 저마찰제 조성물은 산소 함유 유기 화합물 (C)를 함유하며,

상기 산소 함유 유기 화합물 (C)는 알코올류, 카르복실산류, 에스테르류, 에테르류, 케톤류, 알데히드류, 카르보네이트류 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 저마찰 접동 기구.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 접동 부재 (B)에 있어서, 상기 금속 재료가 철계 재료, 알루미늄 합금 재료 및 마그네슘 합금계 재료로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 재료이고, 상기 코팅 재료가 DLC, TiN 및 CrN 으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 재료의 박막을 피복하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 저마찰 접동 기구.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 산소 함유 유기 화합물 (C)가 저마찰제 조성물 전량 기준으로 0.05 내지 3.0 % 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 저마찰 접동 기구.

청구항 6

삭제

청구항 7

제2항 또는 제3항에 기재된 저마찰 접동 기구를 이용한 것을 특징으로 하는 수동 변속기.

청구항 8

제2항 또는 제3항에 기재된 저마찰 접동 기구를 이용한 것을 특징으로 하는 종감속기.

청구항 9

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 산소 함유 유기 화합물 (C)가 올레일알코올, 올레산, 올레산아미드, 글리세린, 트리메틸올프로판과 i-C8, n-C8, C10 및 C11 지방산 혼합물과의 트리에스테르, 글리세롤 모노올레일

에테르 및 글리세롤 모노-2-에틸헥실에테르로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 저마찰 접동 기구.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 저마찰 접동 기구, 저마찰제 조성물, 마찰 감소 방법, 수동 변속기 및 종감속기에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 예를 들면 내연 기관이나 구동계 전달 기관 등에서의 여러가지 접동면의 마찰 특성을 향상시킬 수 있는 저마찰 접동 기구, 저마찰제 조성물 및 마찰 감소 방법, 마찰 계수가 작고, 늘어붙음 내성, 내마모성이 우수한 접동 부위를 구비하고, 장기간에 걸쳐 우수한 연비 성능을 발휘할 수 있는 수동 변속기, 및 접동 부위에서의 마찰 계수를 감소시켜 늘어붙음 내성, 내마모성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 마찰 저항을 적게 하여 자동차의 연비 성능을 향상시킬 수 있는 종감속기에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지구 전체의 온난화, 오존층의 파괴 등 지구 규모에서의 환경 문제가 크게 부각되고, 특히 지구 전체의 온난화에 큰 영향을 준다고 일컬어지고 있는 CO₂ 삭감에 대해서는 각국에서 그 규제치를 정하는 방법을 둘러싸고 큰 관심을 부르고 있다.

[0003] CO₂ 삭감에 대해서는 기계·장치 등의 마찰 손실에 의한 에너지 손실의 감소, 특히 자동차의 연비 삭감을 도모하는 것이 큰 과제 중 하나이며, 접동 재료와 윤활제가 하는 역할이 크다.

[0004] 접동 재료에서의 역할로서는 엔진의 접동 부위 중에서 마찰 마모 환경이 혹독한 부위에 대하여 내마모성이 우수하고, 낮은 마찰 계수를 발현하는 것이며, 최근에는 여러가지 경질 박막 재료의 적용이 진행되고 있다. 일반적인 DLC 재료는 공기 중, 윤활유 비존재하에서의 마찰 계수가 TiN이나 CrN과 같은 내마모성의 경질 피막 재료와 비교하여 낮기 때문에 저마찰 접동 재료로서 기대되고 있다.

[0005] 또한, 윤활유에서의 에너지 절약 대책, 예를 들면 엔진의 연비 대책으로서 1) 저점도화에 의한 유체역학적 윤활 영역에서의 점성 저항 및 엔진 내의 교반 저항의 감소, 2) 최적의 마찰 조정제와 각종 첨가제의 배합에 의한 혼합 및 경계 윤활 영역하에서의 마찰 손실의 감소가 제안되어 있다. 예를 들면, 마찰 조정제로서 MoDTC나 MoDTP와 같은 유기 Mo 화합물을 중심으로 한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 종래의 강철 재료를 포함하는 접동면에 있어서는 사용 개시 초기에 우수한 저마찰 계수를 나타내는 유기 Mo 화합물을 배합한 윤활유 조성물이 적용되어 효과를 높이고 있었다.

- [0006] 한편, 공기 중에 있어서 저마찰 특성이 우수한 일반적인 DLC 재료는, 윤활유 존재하에 있어서는 그 마찰 감소 효과가 작다는 것이 보고되어 있고(예를 들면 문헌[일본 트라이볼로지 학회 예고집·동경 1999.5, p11-12, 가노 외]), 또한 이 접동 재료에 유기 몰리브덴 화합물을 함유하는 윤활유 조성물을 적용했다고 해도 마찰 감소 효과가 충분히 발휘되지 않는다는 것을 알았다(예를 들면, 문헌[World Tribology Congress 2001.9, Vienna, Proceeding p342, Kano et.al.]).
- [0007] 또한, 자동차용 수동 변속기의 연비 절약 기술에 관해서는, 동력 분배 장치에 의한 윤활유의 교반을 회피하거나 또는 매우 작게 하여 교반 저항에 의한 동력 전달 효율의 저하를 방지하는 것이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 (평)10-166877호 공보 참조).
- [0008] 한편, 이러한 변속기에 사용되는 윤활유에 대해서는, 윤활유 기유(base oil)에 붕소 함유 무회(ash-less) 분산제와 알칼리 토금속계 청정제 및 황계 첨가제를 배합한 윤활유 조성물이 제안되어 있고(일본 특허 공개 (평)2003-82377호 공보 참조), 또한 저유황분, 소정 점도의 기유에 프라이머리 디티오인산 아연, 알칼리 토금속형 청정 분산제, 소정 분자량의 폴리부테닐기를 갖는 알케닐숙신산 이미드, 그의 유도체, 인산 에스테르의 아민염, 및 황 화합물을 함유하는 기어유(gear oil)가 제안되어 있다(일본 특허 공개 (평)11-181463호 공보 참조).
- [0009] 또한, 자동차용 중감속기의 연비 절약 기술에 대해서는 디퍼런셜 기어에서의 전달 효율의 향상을 목적으로, 특정 범위에서 선택되는 인계 극압제와, 특정 구조의 유기산류와, 특정 범위에서 선택되는 황계 극압제를 윤활유 기유 중에 함유하는 중감속기용 윤활유 조성물이 제안되어 있다(일본 특허 공개 (평)6-200274호 공보 참조).
- [0010] 또한, 롤러 단면과 내륜 라지 가드 사이의 슬라이딩 마찰 손실의 감소를 목적으로 원추 롤러의 외경면의 큰 센터를 내륜의 중심축으로부터 변이시킨 원추 롤러 베어링이나, 이러한 원추 롤러 베어링을 자동차용 디퍼런셜에 이용하는 것이 제안되어 있다(일본 특허 공개 (평)2000-192951호 공보 참조).

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0011] 상기 일본 특허 공개 (평)10-166877호 공보에 기재된 수동 변속기에 있어서는, 상기와 같이 윤활유의 교반 저항 감소가 검토되고 있지만, 접동 부위의 마찰을 감소시킴에 따른 성능 및 연비 향상에 대하여, 특히 접동 부재와 윤활유의 상성에 대해서는 검토되어 있지 않다.
- [0012] 또한, 윤활유 단독의 것으로서는, 상기 일본 특허 공개 (평)2003-82377호 공보 및 일본 특허 공개 (평)11-181463호 공보의 예에서 보여지는 구성으로 함으로써, 마모 방지, 피로 수명의 개선, 싱크로나이저 링과 기어 큰 사이의 마찰 특성 향상을 도모하도록 하고 있지만, 접동 부재의 특성을 고려한 후의 마찰 계수 감소에 대해서는 특별히 검토되어 있지 않다.
- [0013] 또한, 상기 일본 특허 공개 (평)6-200274호 공보에 기재된 중감속기용 윤활유 조성물에 있어서는, 처방 개량에 의한 기어부의 전달 효율 향상이 검토되고 있으며, 일본 특허 공개 (평)2000-192951호 공보에 있어서는 원추 롤러 베어링의 구조 개량에 의한 마찰 손실의 감소가 검토되어 있지만, 접동 표면 자체의 마찰을 감소시키는 것이나, 접동 부재와 윤활유의 상성에 대해서는 검토되어 있지 않다.

과제 해결수단

- [0014] 본 발명은 이러한 종래 기술이 갖는 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적으로 하는 바는 여러가지 용도하에서 존재하는 접동면에 매우 우수한 저마찰 특성을 발휘할 수 있고, 특히 종래의 강철 재료와 유기 Mo 화합물의 조합보다 더 우수한 저마찰 특성을 갖는 저마찰 접동 기구, 저마찰제 조성물, 마찰 감소 방법을 제공하는 데 있다.
- [0015] 또한, 본 발명이 목적으로 하는 바는 베어링부와 같은 수동 변속기에서의 각종 접동 부위에서의 마찰 계수를 감소시켜 늘어붙음 내성 및 내마모성을 향상시킴과 동시에, 각 부위의 접동 저항을 적게 하여 자동차의 연비 향상에 기여할 수 있는 수동 변속기를 제공하는 데 있다.
- [0016] 또한, 본 발명이 목적으로 하는 바는 중감속기에서의 각종 접동 부위, 예를 들면 와서를 통해 접동 접촉하는 사이드 기어 뒷면과 디퍼런셜 케이스 내면 사이 등에서의 마찰 계수를 감소시켜 늘어붙음 내성 및 내마모성을 향상시킴과 동시에, 각 부위의 접동 저항을 적게 하여 자동차의 연비 향상에 기여할 수 있는 중감속기를 제공하는 데 있다.

- [0017] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 적어도 한쪽이 DLC 재료인 접동 부재와 특정한 화합물의 조합이 종래의 윤활 이론으로부터는 도저히 실현할 수 없을 정도의 매우 우수한 저마찰 특성을 나타낸다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0018] 또한, 본 발명자들은 서로 접동 접촉하는 접동면의 한쪽 또는 양쪽에 수소 함유량이 적은 경질 탄소 박막을 형성함으로써, 저마찰제 조성물의 개재하에서 마찰 계수가 대폭적으로 감소한다는 것을 발견함과 동시에, 이러한 경질 탄소 박막을 피복하여 이루어지는 접동 부재에 있어서, 저마찰 계수를 실현하고, 늘어붙음 내성이나 내마모성을 개선하기 위해서는, 사용하는 저마찰제 조성물 중의 첨가제에 의한 영향도 적지 않다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0019] 본 발명의 저마찰 접동 기구는 DLC 코팅 접동 부재가 이루는 접동면에 산소 함유 유기 화합물이나 지방족 아민계 화합물을 개재시킴으로써, 종래의 접동 부재와 저마찰제 조성물이 조합보다 우수한 저마찰 특성을 갖는다.
- [0020] 또한, 본 발명의 수동 변속기는 베어링부와 같은 각종 접동 부위에서의 마찰 계수를 감소시켜 늘어붙음 내성 및 내마모성을 향상시킴과 동시에, 각 부위의 접동 저항을 적게 하여 자동차의 연비 향상에 기여한다.
- [0021] 또한, 본 발명의 종감속기는 사이드 기어 뒷면과 디퍼런셜 케이스 내면 사이 등에서의 마찰 계수를 감소시켜 늘어붙음 내성 및 내마모성을 향상시킴과 동시에, 각 부위의 접동 저항을 적게 하여 자동차의 연비 향상에 기여한다.
- [0022] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0023] 이하, 본 발명의 저마찰 접동 기구 및 저마찰제 조성물에 대하여 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「%」는 특별히 기재하지 않는 한 질량 백분율을 나타낸다.
- [0024] 이러한 저마찰 접동 기구는 DLC 코팅 접동 부재 (A)와 접동 부재 (B)를 접동시킬 때, 이들 접동 부재가 이루는 접동면에 저마찰제 조성물을 개재시켜 이루어진다. 또한, 이러한 저마찰제 조성물은 산소 함유 유기 화합물 (C) 및 지방족 아민계 화합물 (D)로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 함유하는 것을 사용한다. 이에 따라, DLC 코팅 접동 부재와 접동 부재가 종래보다 매우 저마찰로 접동한다.
- [0025] 여기서, 상기 DLC 코팅 접동 부재 (A)에 사용되는 DLC(다이아몬드형 탄소)재는 탄소 원소로 주로 구성된 비정질이며, 탄소끼리의 결합 형태가 다이아몬드 구조(SP³ 결합)와 흑연 결합(SP² 결합)의 양쪽으로 구성된다. 구체적으로는 탄소 원소만으로 이루어지는 a-C(비정질 탄소), 수소를 함유하는 a-C:H(수소 비정질 탄소) 및 티탄(Ti)이나 몰리브덴(Mo) 등의 금속 원소를 일부에 포함하는 MeC를 들 수 있다. 본 발명의 저마찰 접동 기구에서, 상기 DLC재는 대폭적인 마찰 감소 효과의 발휘면에서 수소를 포함하지 않는 a-C계 재료를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 DLC재는 수소 함유량이 증가하면 마찰 계수가 증가하기 때문에, 수소 함유량이 20 원자% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 저마찰제 조성물 중에서의 접동시의 마찰 계수를 충분히 저하시켜 더욱 안정된 접동 특성을 확보하기 위해서는 바람직하게는 10 원자% 이하, 보다 바람직하게는 5 원자% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 원자% 이하이다. 이러한 수소 함유량이 낮은 DLC재는, 예를 들면 스퍼터링법이나 이온 플레이팅법 등, 수소나 수소 함유 화합물을 실질적으로 사용하지 않는 PVD법에 의해 막 형성함으로써 얻을 수 있다.
- [0026] 이 경우, 막 형성시에 수소를 포함하지 않는 가스를 사용하는 것뿐만 아니라, 경우에 따라서는 반응 용기나 기재 유지구의 베이킹이나 기재 표면의 클리닝을 충분히 행한 후에 막 형성하는 것이 피막 중의 수소량을 감소시키기 때문에 바람직하다.
- [0027] 또한, 상기 DLC 코팅 접동 부재 (A)에 사용되는 기재로서는, 예를 들면 침탄강(carburized steel), 소입강(hardened steel), 알루미늄 등의 비철금속 등을 사용할 수 있다.
- [0028] DLC 코팅 전의 기재의 표면 조도에 대해서는, 경질 탄소 박막의 막 두께가 상당히 얇기 때문에, 막 형성 후에도 막 표면의 조도에 크게 영향을 주기 때문에 표면 조도 Ra(중심선 평균 조도)가 0.1 μm 이하인 것이 바람직하다. 즉, 기재의 표면 조도 Ra가 0.1 μm를 초과할 정도로 거친 경우, 막 표면의 조도에 기인하는 돌기부가 상대 재료와의 국부적인 접촉 면압을 증대시켜 막의 균열을 유발할 가능성이 높기 때문이다.
- [0029] 또한, 상기 접동 부재 (B)의 구성 재료로서는 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는 철계 재료, 알루미늄계 재료, 마그네슘계 재료, 티탄계 재료 등의 금속 재료 등을 들 수 있다. 특히, 철계 재료, 알루미늄계 재료 및 마그네슘계 재료는 기존의 기계·장치 등의 접동부에 적용하기 쉽고, 여러가지 분야에서 폭 넓게 에너지 절약

대책에 공헌할 수 있다는 점에서 바람직하다.

- [0030] 또한, 상기 접동 부재 (B)의 구성 재료로서는 수지, 플라스틱 및 탄소 등의 비금속 재료를 사용할 수도 있다.
- [0031] 또한, 이들 금속 재료나 비금속 재료에 각종 박막 코팅을 실시한 재료도 유용하다.
- [0032] 상기 철계 재료로서는 특별히 제한은 없으며, 고순도의 철 뿐만 아니라, 각종 철계 합금(니켈, 구리, 아연, 크롬, 코발트, 몰리브덴, 납, 규소 또는 티탄 및 이들을 임의로 조합한 것 등)을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 침탄강 SCM420이나 SCr420(JIS) 등을 들 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 알루미늄계 재료로서는 특별히 제한은 없으며, 고순도의 알루미늄 뿐만 아니라, 각종 알루미늄계 합금을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 실리콘(Si)을 4 내지 20 %, 구리(Cu)를 1.0 내지 5.0 % 포함하는 아공정 알루미늄 합금 또는 과공정 알루미늄 합금 등을 사용하는 것이 바람직하다. 알루미늄 합금의 바람직한 예로서는, 예를 들면 AC2A, AC8A, ADC12 및 ADC14(JIS) 등을 들 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 접동 부재 (B) 중 각종 코팅을 실시한 금속 재료로서는 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는 각종 금속계 재료, 예를 들면 상기 철계 재료, 알루미늄계 재료, 마그네슘계 재료 또는 티탄계 재료 등에 TiN, CrN 등, 또는 상기 DLC 재료 등을 표면에 박막 코팅한 금속계 재료를 들 수 있으며, 그 중에서도 상기 DLC 재료를 코팅한 금속 재료가 바람직하다. 또한, 이 DLC 재료는 수소를 포함하지 않는 a-C계의 다이아몬드형 탄소인 것이 보다 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 DLC 코팅 접동 부재 (A) 및 접동 부재 (B)(예를 들면, 금속 재료 또는 각종 박막 코팅을 실시한 해당 금속 재료)의 각각의 표면 조도 Ra는 0.1 μm 이하, 바람직하게는 0.08 μm 이하인 것이 접동의 안정성면에서 바람직하다. 0.1 μm 를 초과하면 국부적으로 스카핑(scaffing)을 형성하여 마찰 계수가 대폭적으로 향상되는 경우가 있다.
- [0036] 또한, 상기 DLC 코팅 접동 부재 (A)는 표면 경도가 마이크로 빅커스 경도(10 g 하중)로 Hv 1000 내지 3500, DLC 막 두께 0.3 내지 2.0 μm 인 것이 바람직하다. 또한, DLC 코팅 접동 부재 (A)의 표면 경도 및 두께가 상기 범위에서 벗어나면 Hv 1000 미만, 두께 0.3 μm 미만에서는 마멸하기 쉬워지고, 반대로 Hv 3500, 두께 2.0 μm 를 초과하면 박리하기 쉬워지며, 철 기초 부재의 표면 경도가 상기에서 벗어나면 HRC45 미만에서는 고면압하에서 좌굴하여 박리되기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0037] 또한, 상기 접동 부재 (B)에 철계 재료를 사용하는 경우, 그 표면 경도는 로크 웰 경도로 C 스케일에서 HRC 45 내지 60인 것이 바람직하다. 이 경우에는 캠 팔로우 부재와 같이 700 MPa 정도의 고면압하의 접동 조건에 있어서도, 막의 내구성을 유지할 수 있기 때문에 유효하다.
- [0038] 또한, 상기 접동 부재 (B)가 알루미늄계 재료를 사용하는 경우, 그 표면 경도가 브리넬(Brinell) 경도 H_B 80 내지 130인 것이 바람직하다. 알루미늄계 재료의 표면 경도가 상기에서 벗어나면 H_B 80 미만에서는 알루미늄계 재료가 마모되기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0039] 또한, 상기 접동 부재 (B)가 박막 코팅을 실시한 금속 재료를 사용하는 경우, 특히 DLC 재료를 코팅한 금속 재료를 포함하는 경우, 그 표면 경도가 마이크로 빅커스 경도(10 g 하중)로 Hv 1000 내지 3500, DLC 막 두께 0.3 내지 2.0 μm 인 것이 바람직하다. 표면 경도 및 두께가 상기 범위에서 벗어나면 Hv 1000 미만, 두께 0.3 μm 미만에서는 마멸하기 쉬워지고, 반대로 Hv 3500, 두께 2.0 μm 를 초과하면 박리하기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0040] 상기 DLC 코팅 접동 부재 (A) 및 접동 부재 (B)를 포함하는 접동면으로서, 저마찰제 조성물을 개재시킨 2개의 접동 표면이 접촉하는 접동면이라면 아무런 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 4 사이클이나 2 사이클 엔진 등의 내연 기관의 접동부(예를 들면 작동 밸브계, 피스톤, 피스톤 링, 피스톤 스커트, 실린더 라이너, 콘-로드, 크랭크 샤프트, 베어링, 롤러 베어링, 메탈, 기어, 체인, 벨트, 오일 펌프 등)를 비롯하여 구동계 전달 기구(예를 들면, 기어 등)나 하드 디스크 드라이브의 접동부, 기타 마찰 조건이 엄격하고, 저마찰성이 요구되는 여러가지 접동면이 대상이 된다. 이들 접동면에 있어서, 적어도 한쪽의 접동 부재에 DLC 코팅을 실시하고, 산소 함유 유기 화합물 및 지방족 아민계 화합물에서 선택되는 1종 이상을 공급하는 것만으로, 종래와 비교하여 보다 윤활하고, 매우 우수한 저마찰 특성을 얻을 수 있기 때문에 유효하다.
- [0041] 예를 들면, 내연 기관의 작동 밸브계에서의 바람직한 실시 양태로서는, 강철 재료의 기반에 DLC를 코팅한 원반형의 심이나 리프터 판면과 저합금 냉동 주철, 침탄강 또는 조질 탄소강, 및 이들의 임의의 조합에 관한 재료를

이용한 캠 로브를 포함하는 접동면 등을 들 수 있다.

[0042] 한편, 본 발명의 저마찰 접동 기구에서의 상기 산소 함유 유기 화합물 (C)는 분자 중에 산소를 함유하는 유기 화합물이라면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 탄소, 수소 및 산소로 이루어지는 산소 함유 유기 화합물일 수도 있고, 분자 중에 이들 이외의 원소, 예를 들면 질소, 황, 할로젠(불소, 염소 등), 인, 붕소, 금속 등을 함유하여 이루어지는 산소 함유 유기 화합물일 수도 있다. 특히, DLC 코팅 접동 부재 (A)와 접동 부재 (B)가 이루는 접동면의 마찰을 보다 감소시킬 수 있다는 점에서는 히드록실기를 갖고, 탄소, 수소 및 산소로 이루어지는 산소 함유 유기 화합물 및 그의 유도체가 바람직하다. 또한, 히드록실기는 2개 이상 갖는 것이 보다 바람직하다. 상기와 같은 이유로 황 함유량이 적거나, 또는 황을 함유하지 않는 산소 함유 유기 화합물이 보다 바람직하다.

[0043] 또한, 여기서 말하는 「유도체」란, 대표적으로는 탄소, 수소 및 산소로 이루어지는 산소 함유 유기 화합물에, 예를 들면 질소 함유 화합물, 인 함유 화합물, 황이나 황 함유 화합물, 붕소 함유 화합물, 할로젠 원소나 할로젠 원소 함유 화합물, 금속 원소나 금속 함유 화합물 등(유기, 무기를 불문함), 알킬렌옥시드를 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 들 수 있으며, 특별히 제한은 없다.

[0044] 또한, 상기 산소 함유 유기 화합물 (C)로서는, 구체적으로는 예를 들면 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기 등을 갖는 화합물, 에스테르 결합, 에테르 결합을 갖는 화합물 등(이들은 2종 이상의 기 또는 결합을 가질 수도 있음)을 들 수 있고, 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 에스테르 결합에서 선택되는 기 또는 결합을 1개 또는 2개 이상 갖는 것이 바람직하며, 히드록실기, 카르복실기, 에스테르 결합에서 선택되는 기 또는 결합을 1개 또는 2개 이상 갖는 산소 함유 유기 화합물인 것이 보다 바람직하고, 히드록실기 또는 카르복실기에서 선택되는 기를 1개 또는 2개 이상 갖는 산소 함유 유기 화합물인 것이 더욱 바람직하며, 히드록실기를 1개 또는 2개 이상 갖는 산소 함유 유기 화합물인 것이 특히 바람직하다.

[0045] 보다 구체적으로는, I) 알코올류, II) 카르복실산류, III) 에스테르류, IV) 에테르류, V) 케톤류, VI) 알데히드류, VII) 카르보네이트류(이들은 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기 또는 결합을 더 가질 수도 있음) 및 이들의 유도체, 및 이들의 임의의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0046] 여기서, I) 알코올류는 하기 화학식 1로 표시되는 산소 함유 유기 화합물이며, 히드록실기를 1개 또는 2개 이상 갖는 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 1

[0047] $R-(OH)_n$

[0048] 알코올류 (I)로서는, 구체적으로 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0049] · 1가 알코올류 (I-1)

[0050] · 2가 알코올류 (I-2)

[0051] · 3가 이상의 알코올류 (I-3)

[0052] · 상기 3종의 알코올류에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물 (I-4)

[0053] 상기 1가 알코올류 (I-1)은 히드록실기를 분자 중에 1개 갖는 것이며, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올(1-프로판올, 2-프로판올), 부탄올(1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 2-메틸-2-프로판올), 펜탄올(1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-2-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 2,2-디메틸-1-프로판올), 헥산올(1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 2,3-디메틸-1-부탄올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2,2-디메틸부탄올), 헵탄올(1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 2-메틸-1-헥산올, 2-메틸-2-헥산올, 2-메틸-3-헥산올, 5-메틸-2-헥산올, 3-에틸-3-펜탄올, 2,2-디메틸-3-펜탄올, 2,3-디메틸-3-펜탄올, 2,4-디메틸-3-펜탄올, 4,4-디메틸-2-펜탄올, 3-메틸-1-헥산올, 4-메틸-1-헥산올, 5-메틸-1-헥산올, 2-에틸펜탄올), 옥탄올(1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 4-메틸-3-헵탄올, 6-메틸-2-헵탄올, 2-에틸-1-헥산올, 2-프로필-1-펜탄올, 2,4,4-트리메틸-1-펜탄올, 3,5-디메틸-1-헥산올, 2-메틸-1-헵탄올, 2,2-디메틸-1-헥산올), 노난올(1-노난올, 2-노난올, 3,5,5-트리메틸-1-헥산올, 2,6-디메틸-4-헵탄올, 3-에틸-2,2-디메틸-3-펜탄올, 5-메틸옥탄올 등), 데칸올(1-데칸올, 2-데칸올, 4-데칸

올, 3,7-디메틸-1-옥탄올, 2,4,6-트리메틸헵탄올 등), 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올, 헥사데칸올, 헵타데칸올, 옥타데칸올(스테아릴알코올 등), 노나데칸올, 에이코산올, 헨에이코산올, 트리코산올, 테트라코산올 등의 탄소수 1 내지 40의 1가 알킬알코올류(이들 알킬기는 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있음); 에텐올, 프로펜올, 부텐올, 헥센올, 옥텐올, 데센올, 도데센올, 옥타데센올(올레일알코올 등) 등 탄소수 2 내지 40의 1가 알케닐알코올류(이들 알케닐기는 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 이중 결합의 위치도 임의적임); 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 시클로헵탄올, 시클로옥탄올, 메틸시클로펜탄올, 메틸시클로헥산올, 디메틸시클로헥산올, 에틸시클로헥산올, 프로필시클로헥산올, 부틸시클로헥산올, 디메틸시클로헥산올, 시클로펜틸메탄올, 시클로헥실메탄올(1-시클로헥실에탄올, 2-시클로헥실에탄올 등), 시클로헥실에탄올, 시클로헥실프로판올(3-시클로헥실프로판올 등), 시클로헥실부탄올(4-시클로헥실부탄올 등), 부틸시클로헥산올, 3,3,5,5-테트라메틸시클로헥산올 등의 탄소수 3 내지 40의 1가 (알킬)시클로알킬알코올류(이들 알킬기는 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 알킬기, 히드록실기의 치환 위치도 임의적임); 페닐알코올, 메틸페닐알코올(o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸), 크레오졸, 에틸페닐알코올, 프로필페닐알코올, 부틸페닐알코올, 부틸메틸페닐알코올(3-메틸-6-tert-부틸페닐알코올 등), 디메틸페닐알코올, 디에틸페닐알코올, 디부틸페닐알코올(2,6-디-tert-부틸페닐알코올, 2,4-디-tert-부틸페닐알코올 등), 디부틸메틸페닐알코올(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐알코올 등), 디부틸에틸페닐알코올(2,6-디-tert-부틸-4-에틸페닐알코올 등), 트리부틸페닐알코올(2,4,6-트리-tert-부틸페닐알코올 등), 나프톨(α -나프톨, β -나프톨 등), 디부틸나프톨(2,4-디-tert-부틸- α -나프톨 등) 등의 (알킬)아릴알코올류(이들 알킬기는 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 알킬기, 히드록실기의 치환 위치도 임의적임) 등; 6-(4-옥시-3,5-디-tert-부틸-아닐리노)-2,4-비스-(n-옥틸-티오)-1,3,5-트리아진 등 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0054] 이들 1가 알코올류에 있어서는, DLC 코팅 접동 부재 (A)와 접동 부재 (B)를 포함하는 접동면의 마찰을 보다 감소시킬 수 있고, 휘발성이 낮으며, 고온 조건(예를 들면, 내연 기관 등의 접동 조건)에 있어서도 마찰 감소 효과를 발휘할 수 있다는 점에서 올레일알코올, 스테아릴알코올 등의 탄소수 12 내지 18의 직쇄 또는 분지의 알킬알코올류나 알케닐알코올류를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0055] 또한, 상기 2가 알코올 (I-2)로서는, 구체적으로는 히드록실기를 분자 중에 2개 갖는 것이며, 예를 들면 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2-에틸-2-메틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 1,7-헵탄디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,14-테트라데칸디올, 1,15-헵타데칸디올, 1,16-헥사데칸디올, 1,17-헵타데칸디올, 1,18-옥타데칸디올, 1,19-노나데칸디올, 1,20-이코사데칸디올 등의 탄소수 2 내지 40의 알킬 또는 알케닐디올류(이들 알킬기 또는 알케닐기는 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 알케닐기의 이중 결합의 위치는 임의적이고, 히드록실기의 치환 위치도 임의적임); 시클로헥산디올, 메틸시클로헥산디올 등의 (알킬)시클로알칸디올류(알킬기는 직쇄상 또는 분지상일 수도 있고, 알킬기, 히드록실기의 치환 위치는 임의적임), 벤젠디올(카테콜 등), 메틸벤젠디올, 에틸벤젠디올, 부틸벤젠디올(p-tert-부틸카테콜 등), 디부틸벤젠디올(4,6-디-tert-부틸-레조르신 등), 4,4'-티오비스-(3-메틸-6-tert-부틸-페놀), 4,4'-부틸리덴 비스(3-메틸-6-tert-부틸-페놀), 2,2'-메틸렌 비스-(4-메틸-6-tert-부틸-페놀), 2,2'-티오 비스-(4,6-디-tert-부틸-레조르신), 2,2'-메틸렌 비스(4-에틸-6-tert-부틸-페놀), 4,4'-메틸렌 비스-(2,6-디-tert-부틸-페놀), 2,2'-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시)프로판, 4,4'-시클로헥실리덴 비스-(2,6-디-tert-부틸-페놀) 등의 탄소수 2 내지 40의 2가 (알킬)아릴알코올류(알킬기는 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 알킬기, 히드록실기의 치환 위치는 임의적임) 등; p-tert-부틸페놀과 포름알데히드의 축합물, p-tert-부틸페놀과 아세트알데히드의 축합물 등; 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0056] 이들 2가 알코올류에 있어서는, DLC 코팅 접동 부재 (A)와 접동 부재 (B)를 포함하는 접동면의 마찰을 보다 감소할 수 있다는 점에서, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2-에틸-2-메틸-1,3-프로판디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올 등을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 2,6-디-tert-부틸-4-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-벤질)페닐알코올 등의 분자량 300 이상, 바람직하게는 400의 고분자량의 헨더드 알코올류는 고온 조건(예를 들면, 내연 기관 등의 접동 조건)에 있어서도 휘발하기 어렵고 내열성이 우수하며, 마찰 감소 효과를 발휘할 수 있음과 동시에, 우수한 산화 안정성도 부여할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0057] 또한, 3가 이상의 알코올류 (I-3)으로서는, 구체적으로는 히드록실기를 3개 이상 갖는 것이며, 통상 3 내지 10가, 바람직하게는 3 내지 6가의 다가 알코올이 사용된다. 구체예로서는 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄 등의 트리메틸올알칸, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 1,2,4-부탄트리올, 1,3,5-펜탄트리올, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,3,4-부탄테트롤, 소르비톨, 아도니톨, 아라비톨, 크실리톨, 만니톨 등 및 이들의 중합체 또는 축합물(예를 들면, 디글리세린, 트리글리세린, 테트라글리세린 등의 글리세린의 2 내지 8량체 등, 디트리메틸올프로판 등의 트리메틸올프로판의 2 내지 8량체 등, 디펜타에리트리톨 등의 펜타에리트리톨의 2 내지 4량체 등, 소르비탄, 소르비톨-글리세린 축합물 등의 축합 화합물(분자 내 축합 화합물, 분자간 축합 화합물 또는 자기 축합 화합물) 등을 들 수 있다.

[0058] 또한, 크실로오스, 아라비톨, 리보오스, 람노오스, 글루코오스, 프룩토오스, 갈락토오스, 만노오스, 소르보오스, 셀로비오스, 만토오스, 이소말토오스, 트레할로오스, 수크로오스 등의 당류도 사용할 수 있다.

[0059] 이들 3가 이상의 알코올류에 있어서는 글리세린, 트리메틸올알칸(예를 들면, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄), 펜타에리트리톨, 1,2,4-부탄트리올, 1,3,5-펜탄트리올, 1,2,6-헥산트리올, 1,2,3,4-부탄테트롤, 소르비톨, 소르비탄, 소르비톨-글리세린 축합물, 아도니톨, 아라비톨, 크실리톨, 만니톨 등의 3 내지 6가의 다가 알코올 및 이들의 혼합물 등이 보다 바람직하고, 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비탄 및 이들의 혼합물이 더욱 바람직하며, 산소 함유량이 20 % 이상, 바람직하게는 30 % 이상, 특히 바람직하게는 40 %인 다가 알코올류이다. 또한, 6가를 초과하는 다가 알코올의 경우, 점도가 지나치게 높아진다.

[0060] 카르복실산류 (II)는 하기 화학식 2로 표시되는 산소 함유 유기 화합물이며, 카르복실기를 1개 또는 2개 이상 갖는 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 2

[0061] $R-(COOH)_n$

[0062] 상기 카르복실산류 (II)로서는, 구체적으로 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

- [0063] · 지방족 모노카르복실산류(지방산류) (II-1)
- [0064] · 지방족 다가 카르복실산류 (II-2)
- [0065] · 탄소환 카르복실산류 (II-3)
- [0066] · 복소환식 카르복실산류 (II-4)
- [0067] · 상기 4종의 카르복실산류에서 선택되는 2종 이상의 혼합물 (II-5)

[0068] 상기 지방족 모노카르복실산류(지방산류) (II-1)은 구체적으로는 카르복실기를 분자 중에 하나 갖는 지방족 모노카르복실산류이며, 예를 들면 메탄산, 에탄산(아세트산), 프로판산(프로피온산), 부탄산(부티르산, 이소부티르산 등), 펜탄산(발레르산, 이소발레르산, 피발산 등), 헥산산(카프로산 등), 헵탄산, 옥탄산(카프릴산 등), 노난산(펠라르곤산 등), 데칸산, 운데칸산, 도데칸산(라우르산 등), 트리데칸산, 테트라데칸산(미리스틴산 등), 펜타데칸산, 헥사데칸산(팔미트산 등), 헵타데칸산, 옥타데칸산(스테아르산 등), 노나데칸산, 이코산산, 헨이코산산, 도코산산, 트리코산산, 테트라코산산, 펜타코산산, 헥사코산산, 헵타코산산, 옥타코산산, 노나코산산, 트리아콘탄산 등의 탄소수 1 내지 40의 포화 지방족 모노카르복실산(이들 포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있음); 프로펜산(아크릴산 등), 프로핀산(프로피올산 등), 부텐산(메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산 등), 펜텐산, 헥센산, 헵텐산, 옥텐산, 노넨산, 데센산, 운데센산, 도데센산, 트리데센산, 테트라데센산, 펜타데센산, 헥사데센산, 헵타데센산, 옥타데센산(올레산 등), 노나데센산, 이코센산, 헨이코센산, 도코센산, 트리코센산, 테트라코센산, 펜타코센산, 헥사코센산, 헵타코센산, 옥타코센산, 노나코센산, 트리아콘텐산 등의 탄소수 1 내지 40의 불포화 지방족 모노카르복실산(이들 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치도 임의적임) 등을 들 수 있다.

[0069] 또한, 상기 지방족 다가 카르복실산류 (II-2)로서는 에탄이산(옥살산), 프로판이산(말론산 등), 부탄이산(숙신산, 메틸말론산 등), 펜탄이산(글루타르산, 에틸말론산 등), 헥산이산(아디프산 등), 헵타이산(피멜산 등), 옥타이산(수베르산 등), 노난이산(아젤라산 등), 데칸이산(세박산 등), 프로펜이산, 부텐이산(말레산, 푸마르산 등), 펜텐이산(시트라콘산, 메사콘산 등), 헥센이산, 헵텐이산, 옥텐이산, 노넨이산, 데센이산 등의 탄소수 2 내지 40의 포화 또는 불포화 지방족 디카르복실산(이들 포화 지방족 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고,

분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치도 임의적임); 프로판 트리카르복실산, 부탄 트리카르복실산, 펜탄 트리카르복실산, 헥산 트리카르복실산, 헵탄 트리카르복실산, 옥탄 트리카르복실산, 노난 트리카르복실산, 데칸 트리카르복실산 등의 포화 또는 불포화 지방족 트리카르복실산(이들 포화 지방족 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치도 임의적임); 포화 또는 불포화 지방족 테트라카르복실산(이들 포화 지방족 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치도 임의적임) 등을 들 수 있다.

[0070] 또한, 상기 탄소환 카르복실산류 (II-3)은, 구체적으로는 탄소환에 카르복실기를 분자 중에 1개 또는 2개 이상 갖는 카르복실산류이며, 예를 들면 시클로헥산 모노카르복실산, 메틸시클로헥산 모노카르복실산, 에틸시클로헥산 모노카르복실산, 프로필시클로헥산 모노카르복실산, 부틸시클로헥산 모노카르복실산, 펜틸시클로헥산 모노카르복실산, 헥실시클로헥산 모노카르복실산, 헵틸시클로헥산 모노카르복실산, 옥틸시클로헥산 모노카르복실산, 시클로헵탄 모노카르복실산, 시클로옥탄 모노카르복실산, 트리메틸시클로펜탄 디카르복실산(캄포산 등) 등의 탄소수 3 내지 40의 나프텐환을 갖는 모노, 디, 트리 또는 테트라카르복실산(알킬기, 알케닐기를 치환기로서 갖는 경우, 이들은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 이중 결합의 위치도 임의적이고, 그 치환수, 치환 위치도 임의적임); 벤젠카르복실산(벤조산), 메틸벤젠카르복실산(톨루일산 등), 에틸벤젠카르복실산, 프로필벤젠카르복실산, 벤젠디카르복실산(프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 등), 벤젠트리카르복실산(트리멜리트산 등), 벤젠테트라카르복실산(피로멜리트산 등), 나프탈렌카르복실산(나프토산 등) 등, 탄소수 7 내지 40의 방향족 모노카르복실산류, 페닐프로판산(히드로아트로프산), 페닐프로펜산(아트로프산, 신남산 등), 살리실산, 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 1개 또는 2개 이상 갖는 알킬살리실산 등의 탄소수 7 내지 40의 아릴기를 갖는 모노, 디, 트리 또는 테트라카르복실산(알킬기, 알케닐기를 치환기로서 갖는 경우, 이들은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 이중 결합의 위치도 임의적이고, 그 치환수, 치환 위치도 임의적임) 등을 들 수 있다.

[0071] 또한, 상기 복소환식 카르복실산류 (II-4)로서는, 구체적으로 카르복실기를 분자 중에 1개 또는 2개 이상 갖는 복소환식 카르복실산류이며, 예를 들면 푸란카르복실산, 티오펜카르복실산, 피리딘카르복실산(니코틴산, 이소니코틴산 등) 등, 탄소수 5 내지 40의 복소환식 카르복실산류를 들 수 있다.

[0072] 에스테르류 (III)은 하기 화학식 3으로 표시되는 산소 함유 유기 화합물이며, 에스테르 결합을 1개 또는 2개 이상 갖는 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 3

[0073] $R-(COO-R')_n$

[0074] 상기 에스테르류 (III)으로서는, 구체적으로 이하의 것을 들 수 있다.

[0075] · 지방산 모노카르복실산류(지방산류)의 에스테르 (III-1)

[0076] · 지방족 다가 카르복실산류의 에스테르 (III-2)

[0077] · 탄소환 카르복실산류의 에스테르 (III-3)

[0078] · 복소환식 카르복실산류의 에스테르 (III-4)

[0079] · 상기 5종의 에스테르 등에서 선택되는 임의의 혼합물 (III-5)

[0080] 또한, 상기 III-1 내지 5에 예시한 에스테르류는 히드록실기 또는 카르복실기가 모두 에스테르화된 완전 에스테르일 수도 있고, 히드록실기 또는 카르복실기가 일부 잔존한 부분 에스테르일 수도 있다.

[0081] 상기 지방산 모노카르복실산류(지방산류)의 에스테르 (III-1)은, 상술한 지방산 모노카르복실산류 (II-1)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과, 상술한 1가, 2가 또는 3가 이상의 알코올류 (I-1 내지 3)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과의 에스테르이다. 또한, 이러한 에스테르로서는 지방족 모노카르복실산으로서, 예를 들면 구체적으로 글리세린 모노올레이트, 글리세린 디올레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 디올레이트 등을 들 수 있다.

[0082] 또한, 지방족 다가 카르복실산류의 에스테르 (III-2)는, 상술한 지방족 다가 카르복실산류 (II-2)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과, 상술한 1가, 2가 또는 3가 이상의 알코올류 (I-1 내지 3)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과의 에스테르 등이다. 구체적인 예로서는, 디부틸말레이트, 디트리테실글루타레이트, 디-2-에틸헥실아디페이트, 디이소데실아디페이트, 디트리테실아디페이트, 디-2-에틸헥실세바케이트 등의 탄소수 2 내지 40, 바람직하게는 탄소수 4 내지 18, 특히 바람직하게는 6 내지 12의 디카르복실산류에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의

다가 카르복실산류와, 탄소수 4 내지 40, 바람직하게는 탄소수 4 내지 18, 특히 바람직하게는 6 내지 14의 1가 알코올류에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과의 디에스테르류, 이들 디에스테르류(예를 들면, 디부틸말레레이트 등)와 탄소수 4 내지 16의 폴리 α-올레핀 등과의 공중합체, 무수 아세트산 등에 α-올레핀을 부가한 화합물과 탄소수 1 내지 40의 알코올류와의 에스테르 등을 들 수 있다.

[0083] 또한, 탄소화 카르복실산류의 에스테르 (III-3)으로서는, 상술한 탄소화 카르복실산류 (II-3)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과, 상술한 1가, 2가 또는 3가 이상의 알코올류(I-1 내지 3)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과의 에스테르 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 프탈산 에스테르류, 트리멜리트산 에스테르류, 피로멜리트산 에스테르류, 살리실산 에스테르류 등의 방향족 카르복실산 에스테르류를 들 수 있다.

[0084] 또한, 복소환식 카르복실산류의 에스테르 (III-4)로서는, 상술한 복소환식 카르복실산류 (II-4)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과, 상술한 1가, 2가 또는 3가 이상의 알코올류(I-1 내지 3)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과의 에스테르류를 들 수 있다.

[0085] 에테르류 (IV)는 하기 화학식 4로 표시되는 산소 함유 유기 화합물이며, 에테르 결합을 1개 또는 2개 이상 갖는 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 4

[0086] $R-(O-R')_n$

[0087] 상기 에테르류 (IV)로서는, 구체적으로 예를 들면 이하의 것 등을 들 수 있다.

- [0088] · 포화 또는 불포화 지방족 에테르류 (IV-1)
- [0089] · 방향족 에테르류 (IV-2)
- [0090] · 환식 에테르류 (IV-3)
- [0091] · 다가 알코올의 에테르류 (IV-4)
- [0092] · 상기 3종의 에테르류에서 선택되는 2종 이상의 혼합물 (IV-5)

[0093] 포화 또는 불포화 지방족 에테르류(지방족 단일 에테르류) (IV-1)로서는, 구체적으로 예를 들면 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디-n-프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디-n-아밀에테르, 디이소아밀에테르, 디헥실에테르, 디헵틸에테르, 디옥틸에테르, 디노닐에테르, 디데실에테르, 디운데실에테르, 디도데실에테르, 디트리데실에테르, 디테트라데실에테르, 디펜타데실에테르, 디헥사데실에테르, 디헵타데실에테르, 디옥타데실에테르, 디노나데실에테르, 디코실에테르, 메틸에틸에테르, 메틸-n-프로필에테르, 메틸이소프로필에테르, 메틸이소부틸에테르, 메틸-tert-부틸에테르, 메틸-n-아밀에테르, 메틸이소아밀에테르, 에틸-n-프로필에테르, 에틸이소프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 에틸-tert-부틸에테르, 에틸-n-아밀에테르, 에틸이소아밀에테르, 디비닐에테르, 디알릴에테르, 메틸비닐에테르, 메틸알릴에테르, 에틸비닐에테르, 에틸알릴에테르 등의 탄소수 1 내지 40의 포화 또는 불포화 지방족 에테르류(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적임)를 들 수 있다.

[0094] 또한, 방향족 에테르류 (IV-2)로서는, 구체적으로 예를 들면 아니솔, 페넨톨, 페닐에테르, 벤질에테르, 페닐벤질에테르, α-나프틸에테르, β-나프틸에테르, 폴리페닐에테르, 퍼플루오로에테르 등을 들 수 있으며, 이들은 포화 또는 불포화 지방족기를 가질 수도 있다(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적이고, 그 치환 위치 및 수도 임의적임). 이들은 그 사용 조건, 특히 상온에서 액상인 것이 바람직하다.

[0095] 또한, 환식 에테르류 (IV-3)으로서는, 구체적으로 예를 들면 산화에틸렌, 산화프로필렌, 산화트리메틸렌, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산, 글리시딜에테르류 등의 탄소수 2 내지 40의 환식 에테르류를 들 수 있으며, 이들은 포화 또는 불포화 지방족기, 탄소화, 포화 또는 불포화 지방족기를 갖는 탄소환을 가질 수도 있다(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적이고, 그 치환 위치 및 수도 임의적임).

[0096] 다가 알코올의 에테르류 (IV-4)는, 상술한 2가 또는 3가 이상의 알코올 (I-2 내지 3)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 다가 알코올과, 1가 알코올 (I-1)에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 에테르이다. 또한, 여기서 말하는 에테르란, 다가 알코올의 히드록실기가 모두 에테르화된 완전 에테르일 수도 있고, 히드록실기가 일부 잔

존한 부분 에테르일 수도 있지만, 보다 저마찰 특성을 나타내기 때문에 부분 에테르인 것이 바람직하다.

[0097] 케톤류 (V)는 하기 화학식 5로 표시되는 산소 함유 유기 화합물이며, 카르보닐 결합을 1개 또는 2개 이상 갖는 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 5

[0098] $R-(CO-R')_n$

[0099] 상기 케톤류 (V)로서는, 구체적으로 예를 들면 이하의 것 등을 들 수 있다.

[0100] · 포화 또는 불포화 지방족 케톤류 (V-1)

[0101] · 탄소환 케톤류 (V-2)

[0102] · 복소환 케톤류 (V-3)

[0103] · 케톤알코올류 (V-4)

[0104] · 케톤산류 (V-5)

[0105] · 상기 5종의 케톤류 등에서 선택되는 2종 이상의 혼합물 (V-6)

[0106] 포화 또는 불포화 지방족 케톤류 (V-1)로서는, 구체적으로 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 피나콜론, 디에틸케톤, 부티론, 디이소프로필케톤, 메틸비닐케톤, 메시틸옥시드, 메틸팜테논 등의 탄소수 1 내지 40의 포화 또는 불포화 지방족 케톤류(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적임) 등을 들 수 있다.

[0107] 또한, 탄소환 케톤류 (V-2)로서는, 구체적으로 예를 들면 시클로부타논, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 아세토펜논, 프로피오페논, 부티로페논, 발레로페논, 벤조페논, 디벤질케톤, 2-아세토나프톤 등의 탄소수 1 내지 40의 탄소환 케톤류를 들 수 있고, 이들은 포화 또는 불포화 지방족기를 가질 수도 있다(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적이고, 그 치환 위치 및 수도 임의적임).

[0108] 또한, 복소환 케톤류 (V-3)으로서는, 구체적으로 예를 들면 아세토티에논, 2-아세토프론 등의 탄소수 1 내지 40의 탄소환 케톤류를 들 수 있으며, 이들은 포화 또는 불포화 지방족기를 가질 수도 있다(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적이고, 그 치환 위치 및 수도 임의적임).

[0109] 또한, 케톤알코올(케톨)류 (V-4)로서는, 구체적으로 예를 들면 아세톨, 아세토인, 아세토에틸알코올, 디아세톤알코올, 페나실알코올, 벤조인 등의 탄소수 1 내지 40의 케톤알코올류를 들 수 있고, 이들은 탄소환, 복소환을 가질 수도 있으며, 포화 또는 불포화 지방족기를 갖는 탄소환, 복소환을 가질 수도 있다(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적이고, 그 치환 위치 및 수도 임의적임).

[0110] 또한, 케톤산류 (V-5)로서는, 구체적으로 예를 들면 피루브산, 벤조일포름산, 페닐피루브산 등의 α-케톤산류, 아세토아세트산, 프로피오닐아세트산, 벤조일 아세트산 등의 β-케톤산류, 레블린산, β-벤조일프로피온산 등의 γ-케톤산류 등의 탄소수 1 내지 40의 케톤산류를 들 수 있다.

[0111] 알데히드류 (VI)은 하기 화학식 6으로 표시되는 산소 함유 유기 화합물이며, 알데히드기 1개 또는 2개 이상을 갖는 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 6

[0112] $R-(CHO)_n$

[0113] 상기 알데히드류 (VI)으로서는, 구체적으로 예를 들면 이하의 것 등을 들 수 있다.

[0114] · 포화 또는 불포화 지방족 알데히드류 (VI-1)

[0115] · 탄소환 알데히드류 (VI-2)

- [0116] · 복소환 알데히드류 (VI-3)
- [0117] · 상기 3종의 알데히드류에서 선택되는 2종 이상의 혼합물 (VI-4)
- [0118] 포화 또는 불포화 지방족 알데히드류 (VI-1)로서는, 구체적으로 예를 들면 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드, 이소부틸알데히드, 발레르알데히드, 이소발레르알데히드, 피발린알데히드, 카프론알데히드, 헵탈알데히드, 카프릴알데히드, 페팔콘알데히드, 카프린알데히드, 운데실알데히드, 라우린알데히드, 트리데실알데히드, 미리스틴알데히드, 펜타데실알데히드, 팔미틴알데히드, 마가린알데히드, 스테아린알데히드, 아크로레인, 크로톤알데히드, 프로피올알데히드, 글리옥살, 숙신디알데히드 등의 탄소수 1 내지 40의 포화 또는 불포화 지방족 알데히드류(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적임) 등을 들 수 있다.
- [0119] 또한, 탄소환 알데히드류 (VI-2)로서는, 구체적으로 예를 들면 벤즈알데히드, o-톨루알데히드, m-톨루알데히드, p-톨루알데히드, 살리실알데히드, 신남알데히드, α-나프토알데히드, β-나프토알데히드 등의 탄소수 1 내지 40의 탄소환 알데히드류 등을 들 수 있으며, 이들은 포화 또는 불포화 지방족기를 가질 수도 있다(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적이고, 치환 위치 및 수도 임의적임).
- [0120] 또한, 복소환 알데히드류 (VI-3)로서는, 구체적으로 예를 들면 푸르푸랄 등의 탄소수 1 내지 40의 복소환 알데히드류 등을 들 수 있으며, 이들은 포화 또는 불포화 지방족기를 가질 수도 있다(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적이고, 치환 위치 및 수도 임의적임).
- [0121] 카르보네이트류 (VII)은 하기 화학식 7로 표시되는 산소 함유 유기 화합물이며, 카르보네이트 결합을 1개 또는 2개 이상 갖는 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 7

- [0122] $R-(O-COO-R')_n$
- [0123] 상기 카르보네이트류 (VII)로서는, 구체적으로 예를 들면 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디-n-프로필 카르보네이트, 디이소프로필 카르보네이트, 디-n-부틸 카르보네이트, 디이소부틸 카르보네이트, 디-tert-부틸 카르보네이트, 디펜틸 카르보네이트, 디헥실 카르보네이트, 디헵틸 카르보네이트, 디옥틸 카르보네이트, 디노닐 카르보네이트, 디데실 카르보네이트, 디운데실 카르보네이트, 디도데실 카르보네이트, 디트리데실 카르보네이트, 디테트라데실 카르보네이트, 디펜타데실 카르보네이트, 디헥사데실 카르보네이트, 디헵타데실 카르보네이트, 디옥타데실 카르보네이트, 디페닐 카르보네이트 등의 탄소수 1 내지 40의 포화 또는 불포화 지방족, 탄소환, 포화 또는 불포화 지방족을 갖는 탄소환, 탄소환을 갖는 포화 또는 불포화 지방족 등을 갖는 카르보네이트류(이들 포화 또는 불포화 지방족은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있으며, 불포화 결합의 위치는 임의적이고, 치환 위치 및 수도 임의적임) 등, 또는 이들 카르보네이트류에 알킬렌옥시드를 부가한 히드록시(폴리)옥시알킬렌 카르보네이트류 등을 들 수 있다.
- [0124] 한편, 화학식 1 내지 7에서의 R 및 R'는 각각 개별적으로 알킬기, 알케닐기, 알킬렌기, 시클로알킬기, 알킬시클로알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기 등의 탄화수소기 또는 이들 탄화수소기에서 1개 또는 2개 이상의 수소 원자를 제외한 탄화수소기(이들 탄화수소기는 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기 또는 결합을 더 가질 수도 있으며, 탄소, 수소 및 산소 이외의 원소, 예를 들면 질소나 황(예를 들면 복소환 화합물), 할로젠(불소, 염소 등), 인, 붕소, 금속 등을 함유할 수도 있음)를 나타낸다.
- [0125] 또한, 상기 탄화수소기는 그 탄소수에 전혀 제한은 없지만, 바람직하게는 탄소수 1 내지 40, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 30, 특히 바람직하게는 탄소수 3 내지 20이다.
- [0126] 상기 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 직쇄 또는 분지의 펜틸기, 직쇄 또는 분지의 헥실기, 직쇄 또는 분지의 헵틸기, 직쇄 또는 분지의 옥틸기, 직쇄 또는 분지의 노닐기, 직쇄 또는 분지의 데실기, 직쇄 또는 분지의 운데실기, 직쇄 또는 분지의 도데실기, 직쇄 또는 분지의 트리데실기, 직쇄 또는 분지의 테트라데실기, 직쇄 또는 분지의 펜타데실기, 직쇄 또는 분지의 헥사데실기, 직쇄 또는 분지의 헵타데실기, 직쇄 또는 분지의 옥타데실기, 직쇄 또는 분지의 노나데실기, 직쇄 또는 분지의 이코실기, 직쇄 또는 분지의 헨이코실기, 직쇄 또는 분지의 도코실기, 직쇄 또는 분지의 트리코

실기, 직쇄 또는 분지의 테트라코실기 등의 탄소수 1 내지 40의 알킬기 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 2 내지 30의 알킬기, 특히 바람직하게는 탄소수 3 내지 20의 알킬기이다.

[0127] 또한, 상기 알케닐기로서는 비닐기, 직쇄 또는 분지의 프로페닐기, 직쇄 또는 분지의 부테닐기, 직쇄 또는 분지의 펜테닐기, 직쇄 또는 분지의 헥세닐기, 직쇄 또는 분지의 헵테닐기, 직쇄 또는 분지의 옥테닐기, 직쇄 또는 분지의 노네닐기, 직쇄 또는 분지의 데세닐기, 직쇄 또는 분지의 운데세닐기, 직쇄 또는 분지의 도데세닐기, 직쇄 또는 분지의 트리데세닐기, 직쇄 또는 분지의 테트라데세닐기, 직쇄 또는 분지의 펜타데세닐기, 직쇄 또는 분지의 헥사데세닐기, 직쇄 또는 분지의 헵타데세닐기, 직쇄 또는 분지의 옥타데세닐기, 직쇄 또는 분지의 노나데세닐기, 직쇄 또는 분지의 이코세닐기, 직쇄 또는 분지의 헨이코세닐기, 직쇄 또는 분지의 도코세닐기, 직쇄 또는 분지의 트리코세닐기, 직쇄 또는 분지의 테트라코세닐기 등의 탄소수 2 내지 40의 알케닐기 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 특히 바람직하게는 탄소수 3 내지 20의 알케닐기이다.

[0128] 또한, 상기 시클로알킬기로서는 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 특히 바람직하게는 탄소수 5 내지 8의 시클로알킬기이다.

[0129] 또한, 상기 알킬시클로알킬기로서는 메틸시클로펜틸기, 디메틸시클로펜틸기(모든 구조 이성체를 포함함), 메틸에틸시클로펜틸기(모든 구조 이성체를 포함함), 디에틸시클로펜틸기(모든 구조 이성체를 포함함), 메틸시클로헥실기, 디메틸시클로헥실기(모든 구조 이성체를 포함함), 메틸에틸시클로헥실기(모든 구조 이성체를 포함함), 디에틸시클로헥실기(모든 구조 이성체를 포함함), 메틸시클로헵틸기, 디메틸시클로헵틸기(모든 구조 이성체를 포함함), 메틸에틸시클로헵틸기(모든 구조 이성체를 포함함), 디에틸시클로헵틸기(모든 구조 이성체를 포함함) 등의 탄소수 4 내지 40의 알킬시클로알킬기 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 5 내지 20의 알킬시클로알킬기, 특히 바람직하게는 탄소수 6 내지 12의 알킬시클로알킬기이다.

[0130] 또한, 상기 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기 등 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 바람직하게는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이다.

[0131] 또한, 상기 알킬아릴기로서는 톨릴기(모든 구조 이성체를 포함함), 에틸페닐기(모든 구조 이성체를 포함함), 직쇄 또는 분지의 프로필페닐기(모든 구조 이성체를 포함함), 직쇄 또는 분지의 부틸페닐기(모든 구조 이성체를 포함함), 직쇄 또는 분지의 펜틸페닐기(모든 구조 이성체를 포함함), 직쇄 또는 분지의 헥실페닐기(모든 구조 이성체를 포함함), 직쇄 또는 분지의 헵틸페닐기(모든 구조 이성체를 포함함), 직쇄 또는 분지의 옥틸페닐기(모든 구조 이성체를 포함함), 직쇄 또는 분지의 노닐페닐기(모든 구조 이성체를 포함함), 직쇄 또는 분지의 데실페닐기(모든 구조 이성체를 포함함), 직쇄 또는 분지의 운데실페닐기(모든 구조 이성체를 포함함), 직쇄 또는 분지의 도데실페닐기(모든 구조 이성체를 포함함)와 같은 1 치환 페닐기; 크실릴기(모든 구조 이성체를 포함함), 디에틸페닐기, 디프로필페닐기, 2-메틸-6-tert-부틸페닐기, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐기, 2,6-디-tert-부틸-4-(3,5-디-tert-부틸-4-벤질)페닐기 등과 같은 동일하거나 또는 상이한 직쇄 또는 분지의 알킬기를 2개 이상 갖는 아릴기(알킬기는 아릴기, 알킬아릴기, 아릴알킬기를 더 포함할 수도 있고, 모든 구조 이성체를 포함함) 등의 알킬아릴기 등을 들 수 있으며, 탄소수 7 내지 40의 알킬아릴기, 바람직하게는 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 특히 바람직하게는 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기이다.

[0132] 또한, 아릴알킬기로서는 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기(프로필기의 이성체를 포함함), 페닐부틸기(부틸기의 이성체를 포함함), 페닐펜틸기(펜틸기의 이성체를 포함함), 페닐헥실기(헥실기의 이성체를 포함함) 등의 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 바람직하게는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 특히 바람직하게는 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기이다.

[0133] 또한, 산소 함유 유기 화합물 (C)는, 상기한 각 화합물의 유도체라도 동일하게 사용할 수 있다. 유도체로서는 질소 함유 화합물, 황이나 황 함유 화합물, 붕소 함유 화합물, 할로젠 원소나 할로젠 원소 화합물, 금속 원소나 금속 함유 화합물(유기, 무기를 불문함), 알킬렌옥시드를 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 들 수 있지만, 특별히 이것으로 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면 상기 알코올류, 카르복실산류, 에스테르류, 에테르류, 케톤류, 알데히드류 및 카르보네이트류에서 선택되는 1종을 황화한 화합물이나, 할로겐화(불화, 염화 등)한 화합물이나, 황산, 질산, 붕산, 인산 및 이들 산의 에스테르류 또는 금속염류와의 반응 생성물이나, 금속, 금속 함유 화합물, 또는 알킬렌옥시드와 반응시킨 알킬렌옥시드 부가물, 아민 화합물과의 반응 생성물 등을 들 수 있다.

[0134] 이들 중에서는 알코올류, 카르복실산류 및 알데히드류 및 이들의 유도체에서 선택되는 1종 또는 2종 이상과, 아

민 화합물과의 반응 생성물(예를 들면, 만니히 반응 생성물, 아실화 반응 생성물, 아미드 등)을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0135] 상기 아민 화합물로서는 암모니아, 모노아민, 디아민, 폴리아민을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 암모니아; 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 운데실아민, 도데실아민, 트리데실아민, 테트라데실아민, 펜타데실아민, 헥사데실아민, 헵타데실아민, 옥타데실아민, 스테아릴아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디운데실아민, 디도데실아민, 디트리데실아민, 디테트라데실아민, 디펜타데실아민, 디헥사데실아민, 디헵타데실아민, 디옥타데실아민, 메틸에틸아민, 메틸프로필아민, 메틸부틸아민, 에틸프로필아민, 에틸부틸아민 및 프로필부틸아민 등의 탄소수 1 내지 30의 알킬기(이들 알킬기는 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있음)를 갖는 알킬아민;

[0136] 에테닐아민, 프로페닐아민, 부테닐아민, 옥테닐아민 및 올레일아민 등의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기(이들 알케닐기는 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있음)를 갖는 알케닐아민; 메탄올아민, 에탄올아민, 프로판올아민, 부탄올아민, 펜탄올아민, 헥산올아민, 헵탄올아민, 옥탄올아민, 노난올아민, 메탄올에탄올아민, 메탄올프로판올아민, 메탄올부탄올아민, 에탄올프로판올아민, 에탄올부탄올아민 및 프로판올부탄올아민 등의 탄소수 1 내지 30의 알칸올기(이들 알칸올기는 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있음)를 갖는 알칸올아민;

[0137] 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 및 부틸렌디아민 등의 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기를 갖는 알킬렌디아민; 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민 등의 폴리아민; 운데실디에틸아민, 운데실디에탄올아민, 도데실디프로판올아민, 올레일디에탄올아민, 올레일프로필렌디아민, 스테아릴테트라에틸렌펜타민 등의 상기 모노아민, 디아민, 폴리아민에 탄소수 8 내지 20의 알킬기 또는 알케닐기를 갖는 화합물이나 N-히드록시에틸올레일 이미다졸린 등의 복소환 화합물; 이들 화합물의 알킬렌옥시드 부가물; 및 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다.

[0138] 이들 질소 화합물 중에서도 데실아민, 도데실아민, 트리데실아민, 헵타데실아민, 옥타데실아민, 올레일아민 및 스테아릴아민 등의 탄소수 10 내지 20의 알킬기 또는 알케닐기를 갖는 알킬아민 또는 알케닐아민(이들은 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있음)을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0139] 이들 산소 함유 유기 화합물의 유도체 중에서도, 올레산 아미드와 같은 상술한 지방산 모노카르복실산류(지방산류) (II-1) 중 탄소수 8 내지 20의 카르복실산과 상술한 아민 화합물과의 아미드를 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0140] 이상, 산소 함유 유기 화합물에 대하여 설명했지만, 이들 중에서도 보다 마찰 감소 효과가 우수하다는 점에서 수산기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 수산기 중에서도 카르복실기 등의 카르보닐기에 직접 결합한 수산기보다, 알코올성 수산기쪽이 보다 마찰 감소 효과가 우수하기 때문에 바람직하다. 또한, 화합물 중의 이러한 수산기의 수에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 보다 마찰 감소 효과가 우수하기 때문에 보다 많은 수산기를 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 후술하는 윤활유 기유 등의 매체 등과 함께 사용하는 경우에는, 용해성면에서 수산기의 수는 제한을 받는 경우가 있다.

[0141] 한편, 본 발명의 저마찰제 조성물에서의 상기 지방족 아민계 화합물 (D)로서는 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 8 내지 24, 특히 바람직하게는 탄소수 10 내지 20의 직쇄상 또는 지방족 탄화수소기를 갖는 것을 들 수 있다. 탄소수가 6 내지 30의 범위 밖일 때에는 마찰 감소 효과가 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다. 또한, 해당 범위의 직쇄상 또는 분지상 지방족 탄화수소기를 갖고 있으면, 그 밖의 탄화수소기를 가질 수도 있다는 것은 당연한 것이다.

[0142] 탄소수 6 내지 30의 직쇄상 또는 분지상 지방족 탄화수소기로서는, 구체적으로 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헨이코실기, 도코실기, 트리코실기, 테트라코실기, 펜타코실기, 헥사코실기, 헵타코실기, 옥타코실기, 노나코실기, 트리아코실기 등의 알킬기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 노네닐기, 데세닐기, 운데세닐기, 도데세닐기, 트리데세닐기, 테트라데세닐기, 펜타데세닐기, 헥사데세닐기, 헵타데세닐기, 옥타데세닐기, 노나데세닐기, 이코세닐기, 헨이코세닐기, 도코세닐기, 트리코세닐기, 테트라코세닐기, 펜타코세닐기, 헥사코세닐기, 헵타코세닐기, 옥타코세닐기, 노나코세닐기, 트리아콘테닐기 등의 알케닐기 등을 들 수 있다.

[0143] 또한, 상기 알킬기 및 알케닐기에는 생각할 수 있는 모든 직쇄상 구조 및 분지상 구조가 포함되며, 알케닐기에

서의 이중 결합의 위치는 임의적이다.

- [0144] 상기 지방족 아민 화합물 (D)로서는, 상술한 탄소수 6 내지 30의 직쇄상 또는 분지상 지방족 탄화수소기를 갖는 모노아민, 폴리아민, 알칸올아민, 이미다졸린 화합물 등의 질소 함유 복소환 화합물 등의 각종 아민 화합물, 및 이들의 유도체 등을 예시할 수 있다.
- [0145] 모노아민으로서, 구체적으로 라우틸아민, 라우틸디에틸아민, 팔미틸아민, 스테아릴아민, 올레일아민 등을 들 수 있다.
- [0146] 폴리아민으로서, 구체적으로 스테아릴테트라에틸렌펜타민, 올레일프로필렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0147] 알칸올아민으로서, 구체적으로 라우틸디에탄올아민, 도데실디프로판올아민, 올레일디에탄올아민 등을 들 수 있다.
- [0148] 질소 함유 복소환 화합물로서, 구체적으로 N-히드록시에틸올레일이미다졸린 등을 들 수 있다.
- [0149] 또한, 유도체로서는 알킬렌옥시드 부가물, 산 변성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0150] 알킬렌옥시드 부가물로서는, 상술한 각종 아민 화합물 중의 질소 원자에 알킬렌옥시드를 부가시킨 것 등을 들 수 있다. 구체적으로는 탄소수 6 내지 28의 알킬렌 또는 알케닐기를 갖는 1급 모노아민에 알킬렌옥시드를 부가시켜 얻어지는 N,N-디폴리옥시알킬렌-N-알킬(알케닐)아민, 보다 구체적으로는 N,N-디폴리옥시에틸렌-N-올레일아민 등을 들 수 있다.
- [0151] 산 변성 화합물로서는 상술한 각종 아민 화합물에 상술한 카르복실산류 (II), 바람직하게는 상술한 지방족 모노 카르복실산류 (II-1)(보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 30), 상술한 지방족 다가 카르복실산류 (II-2)(보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 30; 옥살산 등을 포함함), 상술한 탄소환 카르복실산류 (II-3)(보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 30; 프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 등을 포함함) 등을 작용시켜 아미노기 및(또는) 이미노기의 일부 또는 전부를 중화하거나 아미드화한 것 등을 들 수 있다.
- [0152] 상기 산소 함유 유기 화합물 (C) 및 지방족 아민계 화합물 (D)는 DLC 코팅 접동 부재 (A)와 접동 부재 (B)를 포함하는 접동면에, 본 발명에서의 저마찰제 조성물로서 단독(즉 100 %)으로 사용됨으로써 매우 우수한 저마찰 특성을 발휘한다. 그러나, 본 발명에서의 저마찰제 조성물로서는, 산소 함유 유기 화합물 (C) 및(또는) 지방족 아민계 화합물 (D)에 그 밖의 성분을 배합한 것을 사용하고, 이것을 해당 접동면에 공급하여 윤활시킬 수도 있다. 그 밖의 성분으로서의 윤활유 기유 등의 매체, 각종 첨가제 등을 들 수 있다.
- [0153] 산소 함유 유기 화합물 (C), 지방족 아민계 화합물 (D)의 함유량은 특별히 제한은 없지만, 마찰 감소 효과면에서 저마찰제 조성물 전량 기준으로 통상 그 하한치는 0.001 %, 바람직하게는 0.05 %, 더욱 바람직하게는 0.1 %, 특히 바람직하게는 0.5 %이다. 한편, 상한치는 상기한 바와 같이 100 %이지만, 그 밖의 성분, 특히 매체를 배합한 경우에는 매체에 대한 용해성이나 저장 안정성의 점에서 저마찰제 조성물 전량 기준으로 통상 50 %, 바람직하게는 20 %, 더욱 바람직하게는 10 %, 특히 바람직하게는 5 %이다. 본 발명에 있어서는, 산소 함유 유기 화합물 (C), 지방족 아민계 화합물 (D)는 0.1 내지 2 % 정도의 소량의 첨가라도 우수한 저마찰 특성을 발휘할 수 있다. 또한, 3.0 %를 초과하여 함유시킬 수도 있다. 또한, 지방족 아민계 화합물 (D)의 매체에 대한 용해성이나 저장 안정성의 점을 보다 중시하면, 그 상한치는 3.0 %인 것이 바람직하고, 2.0 %인 것이 보다 바람직하며, 1.4 %인 것이 더욱 바람직하다.
- [0154] 상술한 매체로서는, 구체적으로 예를 들면 광유, 합성유, 천연 유지, 회석유, 그리이스, 왁스, 탄소수 3 내지 40의 탄화수소, 탄화수소계 용제, 탄화수소계 이외의 유기 용제, 물 등 및 이들의 혼합물, 특히 그 접동 조건이나 상온에서 액상, 그리이스상 또는 왁스상인 것 등을 들 수 있다.
- [0155] 또한, 상기 매체로서는 특히 윤활유 기유를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 윤활유 기유는 특별히 한정되는 것은 아니며, 통상 윤활유 조성물의 기유로서 사용되는 것이라면 광유계 기유, 합성계 기유를 불문하고 사용할 수 있다.
- [0156] 광유계 윤활유 기유로서는, 구체적으로 원유를 상압 증류 및 감압 증류하여 얻어진 윤활유 증류분을 용제 탈아스팔트, 용제 추출, 수소화 분해, 용제 탈랍, 수소화 정제, 왁스 이성화 등의 처리를 하나 이상 행하여 정제한 것 등을 들 수 있으며, 특히 수소화 분해 처리나 수소화 정제 처리 또는 왁스 이성화 처리가 실시된 것 등의 각종 기유를 사용할 수 있다. 이들 중에서도 수소화 정제 또는 수소화 분해 광유, 피셔 트로피쉬 공정 등에 의한 GTL(가스 투 리퀴드) 왁스나 윤활유의 탈랍 과정에서 얻어지는 노말 파라핀을 많이 포함하는 왁스 등을 이성화

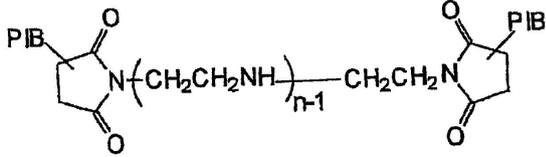
하여 얻어지는 이소파라핀계 광유인 것이 바람직하다.

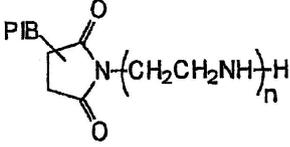
- [0157] 합성계 윤활유 기유로서는, 구체적으로 알킬나프탈렌, 알킬벤젠, 폴리부텐 또는 그의 수소화물; 1-옥텐 올리고머, 1-데센 올리고머, 에틸렌-프로필렌 올리고머 등의 폴리- α -올레핀 또는 그의 수소화물; 이소부텐 올리고머, 이소부텐 올리고머의 수소화물; 이소파라핀, 알킬벤젠, 알킬나프탈렌, 디에스테르(예를 들면, 디트리테실글루타레이트, 디옥틸아디페이트, 디이소데실아디페이트, 디트리테실아디페이트, 디옥틸세바케이트 등), 폴리올에스테르(예를 들면, 트리메틸올프로판 카프릴레이트, 트리메틸올프로판 펠라르고네이트, 트리메틸올프로판 이소스테아리네이트 등의 트리메틸올프로판 에스테르; 펜타에리트리톨-2-에틸헥사노에이트, 펜타에리트리톨 펠라르고네이트 등의 펜타에리트리톨 에스테르), 폴리옥시알킬렌글리콜, 디알킬디페닐에테르, 폴리페닐에테르 등; 및 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 해당 합성계 윤활유 기유로서는 1-옥텐 올리고머, 1-데센 올리고머 등의 폴리- α -올레핀 또는 그의 수소화물을 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0158] 또한, 광유계 윤활유 기유 또는 합성계 윤활유 기유를 단독 또는 혼합하여 사용하는 것 이외에, 2종 이상의 광유계 기유 또는 2종 이상의 합성계 기유의 혼합물일 수도 있다. 또한, 상기 혼합물에서의 2종 이상의 기유의 혼합비도 특별히 한정되지 않으며, 임의적으로 선택할 수 있다.
- [0159] 또한, 윤활유 기유의 전체 방향족 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 15 % 이하인 것이 바람직하고, 10 % 이하인 것이 보다 바람직하며, 8 %인 것이 더욱 바람직하다. 윤활유 기유의 전체 방향족 함유량이 15 %를 초과하는 경우에는, 산화 안정성이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 고도 수소화 분해 광유 또는 왁스 이성화 광유, 폴리- α -올레핀 또는 그의 수소화물 1-데센 올리고머 수소화물, 폴리올에스테르 등의 에스테르계 윤활유 기유 등 및 이들의 혼합물 등, 윤활유 기유의 전체 방향족 함유량이 2 % 이하 또는 0 %라도 마찰 감소 효과가 높은 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 산소 함유 유기 화합물 (C)(윤활유 기유로서의 에스테르류를 제외함)의 함유량이 많은 경우, 예를 들면 2 %를 초과하는 경우에는 저장 안정성이 떨어질 가능성이 있기 때문에, 이러한 경우 필요에 따라 용제 정제 광유나 알킬벤젠 등을 배합함으로써 윤활유 기유의 전체 방향족 함유량을 조정하거나(예를 들면, 2 % 이상으로 함), 윤활유 기유로서 에스테르류를 병용함으로써 산소 함유 화합물 (C)의 용해성을 높이는 것이 바람직하다. 여기서, 「전체 방향족 함유량」이란, ASTM D2549에 준하여 측정된 방향족 증류분(aromatic fraction) 함유량을 의미하며, 통상 이 방향족 증류분에는 알킬벤젠, 알킬나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 및 이들의 알킬화물, 4환 이상의 벤젠환이 축합된 화합물 또는 피리딘류, 퀴놀린류, 페놀류, 나프톨류 등의 헤테로 방향족을 갖는 화합물 등이 포함된다.
- [0160] 또한, 윤활유 기유 중의 유황분에 대하여 특별히 한정은 없지만, 기유 전량 기준으로 0.2 % 이하인 것이 바람직하고, 0.1 % 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.05 % 이하인 것이 더욱 바람직하다. 특히, 수소화 정제 광유나 합성계 기유의 유황분은 0.005 % 이하, 또는 실질적으로 유황분을 함유하지 않기 때문에(5 ppm 이하), 이들을 기유로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0161] 또한, 윤활유 기유의 동점도는 특별히 제한은 없지만, 내연 기관용 윤활유 조성물로서 사용하는 경우에는, 100 °C에서의 동점도가 2 mm²/s 이상인 것이 바람직하고, 3 mm²/s 이상인 것이 보다 바람직하며, 한편 그 상한은 20 mm²/s 이하인 것이 바람직하고, 10 mm²/s 이하, 특히 8 mm²/s 이하인 것이 바람직하다. 윤활유 기유의 100 °C에서의 동점도를 2 mm²/s 이상으로 함에 따라 유막 형성이 충분하고, 윤활성이 우수하며, 고온 조건하에서의 기유의 증발 손실이 보다 적은 조성물을 얻을 수 있다. 한편, 100 °C에서의 동점도를 20 mm²/s 이하로 함으로써, 유체 저항이 작아지기 때문에 윤활 부분에서의 마찰 저항이 보다 작은 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 동점도가 2 mm²/s 미만인 경우에는 충분한 내마모성이 얻어지지 않는 데다가 증발 특성이 떨어질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 동점도가 20 mm²/s를 초과하는 경우에는 저마찰 성능을 발휘하기 어렵고, 저온 성능이 불량해질 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 본 발명에 있어서는, 상기 기유 중에서 선택되는 2종 이상의 기유를 임의로 혼합한 혼합물 등을 사용할 수 있고, 100 °C에서의 동점도가 상기의 바람직한 범위 내에 들어가는 한, 기유 단독의 동점도가 상기 이외의 것이라도 사용할 수 있다.
- [0162] 또한, 윤활유 기유의 점도 지수는 특별히 제한은 없지만, 80 이상인 것이 바람직하고, 내연 기관용 윤활유 조성물로서 사용하는 경우에는 100 이상인 것이 바람직하며, 120 이상인 것이 더욱 바람직하고, 140 이상 250 이하일 수도 있다. 윤활유 기유의 점도 지수가 높은 것을 선택함으로써 저온 점도 특성이 우수할 뿐만 아니라, 오일 소비가 적고, 저온 점도 특성, 연비 절약 성능, 마찰 감소 효과가 우수한 조성물을 얻을 수 있다.
- [0163] 또한, 저마찰제 조성물에는 무회 분산제, 마모 방지제 또는 극압제, 금속계 청정제, 산화 방지제, 점도 지수 향

상제, (C) 및 (D) 이외의 마찰 조정제, 방청제, 비이온계 계면 활성제, 항유화제, 금속 불활성화제 및 소포제 등의 각종 첨가제를 단독으로 또는 복수종을 조합하여 배합하여 필요한 성능을 높일 수 있다.

[0164] 무회 분산제로서는 각종 공지된 무회 분산제를 사용할 수 있지만, 예를 들면 폴리부테닐숙신산 이미드나 그의 유도체를 함유하는 것이 바람직하다.

[0165] 상기 폴리부테닐숙신산 이미드로서는 하기 화학식 (1) 및 (2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 이들 화학식에서의 PIB는 폴리부테닐기를 나타내고, 고순도 이소부텐 또는 1-부텐과 이소부텐의 혼합물을 불화 붕소계 촉매 또는 염화알루미늄계 촉매로 중합시켜 얻어지는 수 평균 분자량이 900 내지 3500, 바람직하게는 1000 내지 2000인 폴리부텐으로부터 얻을 수 있다. 상기 평균 분자량이 900 미만인 경우에는 청정성 효과가 떨어지기 쉽고, 3500을 초과하는 경우에는 저온 유동성이 열화하기 쉬워지므로 바람직하지 않다.

[0166]  (1)

[0167]  (2)

[0168] 또한, 상기 화학식에서의 n은 청정성이 우수하다는 점에서 1 내지 5의 정수, 보다 바람직하게는 2 내지 4의 정수이다. 또한, 상기 폴리부텐은 제조 과정의 촉매에 기인하여 잔류하는 미량의 불소분이나 염소분을 흡착법이나 충분한 수세 등의 적절한 방법에 의해 50 ppm 이하, 보다 바람직하게는 10 ppm 이하, 특히 바람직하게는 1 ppm 이하까지 제거하고 나서 사용할 수도 있다.

[0169] 또한, 상기 폴리부테닐숙신산 이미드의 제조 방법으로서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 상기 폴리부텐의 염소화물 또는 염소나 불소가 충분히 제거된 폴리부텐과 무수 말레산을 100 내지 200 °C에서 반응시켜 얻어지는 부테닐숙신산을 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 및 펜타에틸렌헥사민 등의 폴리아민과 반응시키는 것 등에 의해 얻을 수 있다.

[0170] 한편, 상기 폴리부테닐숙신산 이미드의 유도체로서는, 상기 화학식 (1) 및 (2)에 나타낸 화합물에 붕소 화합물이나 산소 함유 유기 화합물을 작용시켜 잔존하는 아미노기 및(또는) 이미노기의 일부 또는 전부를 중화하거나 이미드화한, 이른바 붕소 변성 화합물 또는 산 변성 화합물을 예시할 수 있다. 대표적으로는 붕소 함유 폴리부테닐숙신산 이미드, 특히 붕소 함유 비스폴리부테닐숙신산 이미드를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0171] 상기 붕소 화합물로서는 붕산, 붕산염 및 붕산 에스테르 등을 들 수 있다. 구체적으로 상기 붕산으로서, 예를 들면 오르토 붕산, 메타 붕산 및 파라 붕산 등을 들 수 있다. 또한, 상기 붕산염으로서 암모늄염 등, 예를 들면 붕산 암모늄, 사붕산 암모늄, 오붕산 암모늄 및 팔붕산 암모늄 등의 붕산 암모늄 등을 바람직한 예로서 들 수 있다. 또한, 붕산 에스테르로서는 붕산과 알킬알코올(바람직하게는 탄소수 1 내지 6)의 에스테르, 예를 들면 붕산 모노메틸, 붕산 디메틸, 붕산 트리메틸, 붕산 모노에틸, 붕산 디에틸, 붕산 트리에틸, 붕산 모노프로필, 붕산 디프로필, 붕산 트리프로필, 붕산 모노부틸, 붕산 디부틸 및 붕산 트리부틸 등을 바람직한 예로서 들 수 있다. 또한, 붕소 함유 폴리부테닐숙신산 이미드에서의 붕소 함유량 B와 질소 함유량 N의 질량비 「B/N」은 통상 0.1 내지 3이고, 바람직하게는 0.2 내지 1이다.

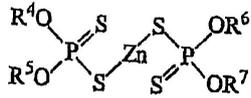
[0172] 또한, 상기 산소 함유 유기 화합물로서는, 구체적으로 예를 들면 포름산, 아세트산, 글리콜산, 프로피온산, 락트산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 운데실산, 라우르산, 트리데칸산, 미리스트산, 펜타데칸산, 팔미트산, 마가르산, 스테아르산, 올레산, 노나데칸산 및 에이코산산 등의 탄소수 1 내지 30의 모노카르복실산, 옥살산, 프탈산, 트리멜리트산 및 피로멜리트산 등의 탄소수 2 내지 30의 폴리카르복실산 및 이들의 무수물, 또는 에스테르 화합물, 탄소수 2 내지 6의 알킬렌옥시드 및 히드록시(폴리)옥시알킬렌 카르보네이트 등을 들 수 있다.

[0173] 또한, 본 발명에 사용하는 저마찰제 조성물에 있어서, 폴리부테닐숙신산 이미드 및(또는) 그의 유도체의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 0.1 내지 15 %가 바람직하고, 1.0 내지 12 %가 보다 바람직하다. 0.1 % 미만

서는 청정성 효과가 부족해지는 경우가 있고, 15 %를 초과하면 함유량에 적당한 청정성 효과를 얻기 어려워 항유화성이 악화되기 쉽다.

[0174] 또한, 다른 무회 분산제로서는 수 평균 분자량이 900 내지 3500인 폴리부테닐기를 갖는 폴리부테닐벤질아민, 폴리부테닐아민, 수 평균 분자량이 900 미만인 폴리부테닐기를 갖는 폴리부테닐숙신산 이미드 등 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0175] 마모 방지제 또는 극압제로서는 공지된 여러가지의 것을 배합할 수 있지만, 예를 들면 하기 화학식 (3)으로 표시되는 디티오인산 아연을 함유하는 것이 바람직하다.



[0176] (3)

[0177] 상기 화학식 (3) 중의 R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 별개로 탄소수 1 내지 24의 탄화수소기를 나타낸다. 이들 탄화수소기로서는 탄소수 1 내지 24의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 탄소수 3 내지 24의 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기, 탄소수 5 내지 13의 시클로알킬기 또는 직쇄상 또는 분지상의 알킬시클로알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기 또는 직쇄상 또는 분지상의 알킬아릴기 및 탄소수 7 내지 19의 아릴알킬기 등 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 또한, 알킬기나 알케닐기는 1급, 2급 및 3급 중 어느 하나일 수도 있다.

[0178] 상기 R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 로서는, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헨이코실기, 도코실기, 트리코실기 및 테트라코실기 등의 알킬기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 부타디에닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 노네닐기, 데세닐기, 운데세닐기, 도데세닐기, 트리데세닐기, 테트라데세닐기, 펜타데세닐기, 헥사데세닐기, 헵타데세닐기 및 올레일기 등의 옥타데세닐기, 노나데세닐기, 이코세닐기, 헨이코세닐기, 도코세닐기, 트리코세닐기 및 테트라코세닐기 등의 알케닐기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 및 시클로헵틸기 등의 시클로알킬기, 메틸시클로펜틸기, 디메틸시클로펜틸기, 에틸시클로펜틸기, 프로필시클로펜틸기, 에틸메틸시클로펜틸기, 트리메틸시클로펜틸기, 디에틸시클로펜틸기, 에틸디메틸시클로펜틸기, 프로필메틸시클로펜틸기, 프로필에틸시클로펜틸기, 디-프로필시클로펜틸기, 프로필에틸메틸시클로펜틸기, 메틸시클로헥실기, 디메틸시클로헥실기, 에틸시클로헥실기, 프로필시클로헥실기, 에틸메틸시클로헥실기, 트리메틸시클로헥실기, 디에틸시클로헥실기, 에틸디메틸시클로헥실기, 프로필메틸시클로헥실기, 프로필에틸시클로헥실기, 디프로필시클로헥실기, 프로필에틸메틸시클로헥실기, 메틸시클로헵틸기, 디메틸시클로헵틸기, 에틸시클로헵틸기, 프로필시클로헵틸기, 에틸메틸시클로헵틸기, 트리메틸시클로헵틸기, 디에틸시클로헵틸기, 에틸디메틸시클로헵틸기, 프로필메틸시클로헵틸기, 프로필에틸시클로헵틸기, 디-프로필시클로헵틸기 및 프로필에틸메틸시클로헵틸기 등의 알킬시클로알킬기, 페닐기 및 나프틸기 등의 아릴기, 톨릴기, 크실릴기, 에틸페닐기, 프로필페닐기, 에틸메틸페닐기, 트리메틸페닐기, 부틸페닐기, 프로필메틸페닐기, 디에틸페닐기, 에틸디메틸페닐기, 테트라메틸페닐기, 펜틸페닐기, 헥실페닐기, 헵틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기, 데실페닐기, 운데실페닐기 및 도데실페닐기 등의 알킬아릴기, 벤질기, 메틸벤질기, 디메틸벤질기, 페네틸기, 메틸페네틸기 및 디메틸페네틸기 등의 아릴알킬기 등을 예시할 수 있다.

[0179] 또한, 상기 탄화수소기에는 생각할 수 있는 모든 직쇄상 구조 및 분지상 구조가 포함되며, 알케닐기의 이중 결합의 위치, 알킬기의 시클로알킬기로의 결합 위치, 알킬기의 아릴기로의 결합 위치 및 아릴기의 알킬기로의 결합 위치는 임의적이다.

[0180] 상기 디티오인산 아연의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 디이소프로필 디티오인산 아연, 디이소부틸 디티오인산 아연, 디-sec-부틸 디티오인산 아연, 디-sec-펜틸 디티오인산 아연, 디-n-헥실 디티오인산 아연, 디-sec-헥실 디티오인산 아연, 디-옥틸 디티오인산 아연, 디-2-에틸헥실 디티오인산 아연, 디-n-데실 디티오인산 아연, 디-n-도데실 디티오인산 아연, 디이소트리데실 디티오인산 아연 및 이들의 임의의 조합에 관한 혼합물 등을 들 수 있다.

[0181] 또한, 상기 디티오인산 아연의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 보다 높은 마찰 감소 효과를 발휘시킨다는 관점에서 조성물 전량 기준 또한 인 원소 환산량으로 0.1 % 이하인 것이 바람직하고, 0.06 % 이하인 것이 보다 바람직하며, 디티오인산 아연이 함유되지 않는 것이 특히 바람직하다. 디티오인산 아연의 함유량이 인 원소 환산량으로 0.1 %를 초과하면, DLC 부재와 각종 금속 재료, 특히 철강 기초 재료와의 접동면에서의 산소 함유 유

기 화합물 (C)의 우수한 마찰 감소 효과가 저해될 우려가 있다.

- [0182] 또한, 상기 디티오인산 아연은 특별히 한정되지 않고, 임의의 종래 방법을 채용하여 제조할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 상기 화학식 (3) 중의 R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷에 대응하는 탄화수소기를 갖는 알코올 또는 페놀을 오황화이인과 반응시켜 디티오인산으로 하고, 이것을 산화아연으로 중화시킴으로써 합성할 수 있다. 또한, 상기 디티오인산 아연의 구조가 상이한 것은, 사용하는 원료 알코올 등에 의한다는 것은 말할 필요도 없다.
- [0183] 또한, 다른 마모 방지제 또는 극압제로서는 디술폴피드, 황화 유지, 황화 올레핀, 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기를 1 내지 3개 함유하는 인산 에스테르, 티오인산 에스테르, 아인산 에스테르, 티오아인산 에스테르 및 이들의 아민염 등을 들 수 있다.
- [0184] 금속계 청정제로서는 윤활유용의 금속계 청정제로서 통상 사용되는 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 술포네이트, 페네이트, 살리실레이트 및 나프테네이트 등을 단독으로 또는 복수종을 조합하여 사용할 수 있다. 여기서, 상기 알칼리 금속으로서는 나트륨(Na)이나 칼륨(K) 등, 상기 알칼리 토금속으로서는 칼슘(Ca)이나 마그네슘(Mg) 등을 예시할 수 있다. 또한, 구체적인 바람직한 예로서는 Ca 또는 Mg의 술포네이트, 페네이트 및 살리실레이트를 들 수 있다.
- [0185] 또한, 이들 금속계 청정제의 전체 염기가 및 첨가량은, 요구되는 윤활유의 성능에 따라 임의적으로 선택할 수 있다. 통상은 과염소산염으로 0 내지 500 mgKO H/g, 바람직하게는 150 내지 400 mgKOH/g이고, 그 첨가량은 조성물 전량 기준으로 통상 0.1 내지 10 %이다.
- [0186] 산화 방지제로서는 윤활유용의 산화 방지제로서 통상 사용되는 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 4,4-메틸렌 비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 및 옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 옥틸-3-(3-메틸-5-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 등의 페놀계 산화 방지제, 페닐- α -나프틸아민, 알킬페닐- α -나프틸아민 및 알킬디페닐아민 등의 아민계 산화 방지제 및 이들의 임의의 조합에 관한 혼합물 등을 들 수 있다. 또한, 이러한 산화 방지제의 첨가량은, 조성물 전량 기준으로 통상 0.01 내지 5 %이다.
- [0187] 점도 지수 향상제로서는, 구체적으로 각종 메타크릴산 또는 이들 임의의 조합에 관한 공중합체나 그의 수소 첨가물 등의 이른바 비분산형 점도 지수 향상제, 및 추가로 질소 화합물을 포함하는 각종 메타크릴산 에스테르를 공중합시킨 이른바 분산형 점도 지수 향상제 등을 예시할 수 있다. 또한, 비분산형 또는 분산형 에틸렌- α -올레핀 공중합체(α -올레핀으로서는, 예를 들면 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐 등) 및 그의 수소화물, 폴리이소부틸렌 및 그의 수소 첨가물, 스티렌-디엔 수소화 공중합체, 스티렌-무수 말레산 에스테르 공중합체 및 폴리알킬스티렌 등도 예시할 수 있다.
- [0188] 이들 점도 지수 향상제의 분자량은, 전단 안정성을 고려하여 선정하는 것이 필요하다. 구체적으로 점도 지수 향상제의 수 평균 분자량은, 예를 들면 분산형 및 비분산형 폴리메타크릴레이트에서는 5000 내지 1000000, 바람직하게는 100000 내지 800000이고, 폴리이소부틸렌 또는 그의 수소화물에서는 800 내지 5000, 에틸렌- α -올레핀 공중합체 및 그의 수소화물에서는 800 내지 300000, 바람직하게는 10000 내지 200000이다. 또한, 이러한 점도 지수 향상제는 단독으로 또는 복수종을 임의로 조합하여 함유시킬 수 있지만, 통상 그 함유량은 조성물 기준으로 0.1 내지 40.0 %인 것이 바람직하다.
- [0189] (C) 및 (D) 이외의 마찰 조정제로서는 붕산 에스테르, 디티오인산 몰리브덴, 디티오카르바산 몰리브덴 및 이황화 몰리브덴 등의 금속계 마찰 조정제 등을 들 수 있다.
- [0190] 또한, 상기 방청제로서는 알킬벤젠술포네이트, 디노닐나프탈렌술포네이트, 알케닐숙신산 에스테르, 다가 알코올 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0191] 또한, 상기 비이온계 계면 활성제 및 향유화제로서는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 및 폴리옥시에틸렌알킬나프틸에테르 등의 폴리알킬렌글리콜계 비이온계 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0192] 또한, 상기 금속 불활성화제로서는 이미다졸린, 피리미딘 유도체, 티아디아졸, 벤조트리아졸 및 티아디아졸 등을 들 수 있다.
- [0193] 또한, 상기 소포제로서는 실리콘, 플루오로 실리콘 및 플루오로알킬에테르 등을 들 수 있다.
- [0194] 또한, 이들 첨가제를 본 발명에 사용하는 저마찰제 조성물에 함유하는 경우, 그 함유량은 조성물 전량 기준으로 (C) 및 (D) 이외의 마찰 조정제, 방청제 및 향유화제는 0.01 내지 5 %, 및 금속 불활성제는 0.0005 내지 1 %의 범위에서 적절하게 선택할 수 있다.

- [0195] 이어서, 본 발명의 마찰 감소 방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0196] 이러한 마찰 감소 방법은 다이아몬드형 탄소를 피복하여 이루어지는 DLC 코팅 접동 부재 (A)와, 금속 재료, 비금속 재료 또는 이들의 표면에 박막을 피복하여 이루어지는 코팅 재료 및 이들의 임의의 조합에 관한 재료를 이용한 접동 부재 (B)가 이루는 접동면에 저마찰제 조성물을 개재시키는 것이며, 해당 접동면에 산소 함유 유기 화합물 (C) 및 지방족 아민계 화합물 (D)로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 공급하는 것을 특징으로 한다. 이에 따라 다양한 접동면의 저마찰 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0197] 이어서, 본 발명의 수동 변속기에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0198] 본 발명의 수동 변속기는, 상술한 저마찰 접동 기구를 이용하여 저마찰제 조성물의 존재하에서 서로 접동하는 부재의 적어도 한쪽의 접동면에 다이아몬드형 탄소를 피복하여 이루어지는 접동 부위를 구비한다. 이에 따라 접동 부위의 마찰 계수를 감소시켜 늘어붙음 내성 및 내마모성이 향상됨과 동시에, 각 부위의 접동 저항이 적기 때문에 자동차의 연비 향상에 기여한다.
- [0199] 도 1은 본 발명의 자동차용 수동 변속기에서의 접동 부위의 예를 나타내는 단면도이며, 본 발명의 수동 변속기 (1)은 클러치 하우징 중에 2개의 볼 베어링 (2a, 2b)에 의해 회전이 자유롭게 지지된 인풋 샤프트 (3)과, 롤러 베어링 (4a) 및 볼 베어링 (4b)에 의해 회전이 자유롭게 지지된 메인 샤프트 (5)를 구비하고 있고, 상기 인풋 샤프트 (3)에는 3속 인풋 기어 (3a) 및 4속 인풋 기어 (3b)가 각각 니들 베어링 (2c) 및 (2d)를 통해 회전 가능하게 접합되어 있음과 동시에, 5속 인풋 기어 (3c)가 고정되어 있다.
- [0200] 한편, 메인 샤프트 (5)에는 상기 인풋 샤프트 (3)에 형성된 기어 (3d)에 맞물리는 1속 메인 기어 (5a)가 니들 베어링 (4c)에 의해, 또한 인풋 샤프트 (3)의 기어 (3e)에 맞물리는 2속 메인 기어 (5b)가 2속 부쉬 (6a)를 통해 부착된 니들 베어링 (4d)에 의해 각각 회전 가능하게 접합되어 있다. 또한, 해당 메인 샤프트 (5)에는, 상기 인풋 샤프트 (3)의 5속 인풋 기어 (3c)에 맞물리는 5속 메인 기어 (5c)가 5속 부쉬 (6b)를 통해 부착된 니들 베어링 (4e)에 의해 회전 가능하도록 접합되어 있다.
- [0201] 또한, 본 발명의 수동 변속기 (1)에 있어서는, 인풋 샤프트 (3)과 3속 인풋 기어 (3a)의 니들 베어링 (2c)와의 사이의 접동 부위, 및 인풋 샤프트 (3)과 4속 인풋 기어 (3b)의 니들 베어링 (2d)와의 사이의 접동 부위에서의 인풋 샤프트 (3)측 표면에 경질 탄소 박막을 피복할 수 있다. 물론, 니들 베어링 (2c) 및 (2d)의 표면에 경질 탄소 박막을 피복할 수도 있고, 이들의 양쪽에 경질 탄소 피막을 형성할 수도 있다.
- [0202] 또한, 메인 샤프트 (5)에 대해서는 메인 샤프트 (5)와 1속 메인 기어 (5a)의 니들 베어링 (4c)와의 사이의 접동 부위에서의 메인 샤프트 (5)의 표면, 메인 샤프트 (5)의 2속 부쉬 (6a)와 니들 베어링 (4d)와의 사이의 접동 부위 및 5속 부쉬 (6b)와 니들 베어링 (4e)와의 사이의 접동 부위에서의 부쉬 (6a) 및 (6b)의 표면에 경질 탄소 피막을 피복할 수 있다. 이 경우에도 니들 베어링 (4c, 4d, 4e)의 표면, 또는 서로 접동 접촉하는 접동면의 양쪽에 경질 탄소 피막을 형성하는 것도 가능하다.
- [0203] 또한, 각 니들 베어링 (2c, 2d, 4c, 4d, 4e)와 각각 접동 접촉하는 3속 인풋 기어 (3a), 4속 인풋 기어 (3b), 1속 메인 기어 (5a), 2속 메인 기어 (5b), 5속 메인 기어 (5c)의 내주면에 경질 탄소 피막을 형성하는 것도 필요에 따라 바람직하다.
- [0204] 또한, 상기에 있어서는 인풋 샤프트 (3)의 3속 인풋 기어 (3a) 및 4속 인풋 기어 (3b)와, 메인 샤프트 (5)의 1속 메인 기어 (5a), 2속 메인 기어 (5b) 및 5속 메인 기어 (5c)의 경우, 5 군데의 접동 부위에 경질 탄소 박막을 형성한 예를 나타냈지만, 다른 접동 부위, 예를 들면 인풋 샤프트 (3)이나 메인 샤프트 (5)를 회전 가능하게 지지하는 볼 베어링 (2a, 2b, 4b) 및 롤러 베어링 (4a)의 각 접동 부위에 경질 탄소 피막을 형성할 수도 있다.
- [0205] 또한, 사용하는 수동 변속기용 저마찰제 조성물은 DLC 등의 경질 탄소 박막과의 접동면에 사용했을 경우, 매우 우수한 저마찰 특성을 나타내는데, 특히 변속기의 작동유로서 필요한 성능을 높일 목적으로 금속계 청정제, 산화 방지제, 점도 지수 향상제, 다른 무회 마찰 조정제, 다른 무회 분산제, 마모 방지제 또는 극압제, 방청제, 비이온계 계면 활성제, 항유화제, 금속 불활성화제, 소포제 등을 단독으로 또는 복수종을 조합하여 배합하고, 필요한 성능을 높일 수 있다.
- [0206] 이어서, 본 발명의 중감속기에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0207] 본 발명의 중감속기는 상술한 저마찰 접동 기구를 이용하여 저마찰제 조성물의 존재하에서 서로 접동하는 부재 중 적어도 한쪽의 접동면에 다이아몬드형 탄소를 피복하여 이루어지는 접동 부위를 구비한다. 이에 따라, 접동 부위의 마찰 계수를 감소시켜 늘어붙음 내성 및 내마모성이 향상됨과 동시에, 각 부위의 접동 저항이 적기 때문

에 자동차의 연비 향상에 기여한다.

[0208] 도 2는 본 발명의 자동차용 종감속기에서의 접동 부위의 예를 나타내는 단면도이며, 본 발명의 종감속기 (20)은 디퍼런셜 캐리어(감속 기어 박스) (22) 중에 선단부에 드라이브 피니온 (23a)를 구비한 드라이브 샤프트 (23)과, 드라이브 피니온 (23a)와 맞물리는 링 기어 (25a)가 고정되고, 사이드 베어링 (24)를 통해 디퍼런셜 캐리어 (22)에 회전 가능하게 지지된 디퍼런셜 케이스 (25)와, 이 디퍼런셜 케이스 (25)의 내부에 회전 가능하게 유지된 2개의 사이드 기어 (26)과, 디퍼런셜 케이스 (25) 내의 피니온 메이트 샤프트 (27)에 회전 가능하게 지지되어, 상기 사이드 기어 (26)에 각각 맞물리는 2개의 피니온 메이트 기어 (28)을 구비하며, 상기 드라이브 샤프트 (23)은 2개의 롤러 베어링 (29)에 의해 디퍼런셜 캐리어 (22)에 회전 가능하게 지지되고, 프로펠라 샤프트에 연결되어 있다.

[0209] 상기 종감속기 (20)에 있어서, 프로펠라 샤프트가 회전하면 그 회전은 드라이브 피니온 (23a) 및 링 기어 (25a)를 통해 디퍼런셜 케이스 (25)에 전달되는데, 차량의 직진시에는 디퍼런셜 케이스 (25)가 사이드 기어 (26) 및 피니온 메이트 기어 (28)과 일체적으로 회전하고, 좌우의 구동륜 차축과 동일한 속도로 회전한다.

[0210] 한편, 차량이 커브에 다다르면, 내측의 차축의 저항이 증가하기 때문에 사이드 기어 (26) 및 피니온 메이트 기어 (28)이 디퍼런셜 케이스 (25) 내에서 각각 회전하여 내측의 차축의 회전이 느려지고, 그 만큼 외측 차축의 회전 속도가 빨라져 차량의 원활한 방향 전환을 가능하게 한다.

[0211] 여기서, 상기 종감속기 (20)에서의 접동 부재로서는, 예를 들면 사이드 베어링 (24)의 롤러 (24a)와 내측 레이스 (24b), 디퍼런셜 케이스 (25), 사이드 기어 (26), 피니온 메이트 샤프트 (27), 피니온 메이트 기어 (28), 또한 디퍼런셜 케이스 (25)와 사이드 기어 (26)의 사이에 개재하여 백 래쉬를 조정하는 워셔 (30) 등을 들 수 있으며, 상기 사이드 베어링 (24)의 롤러 (24a)의 단면과 내측 레이스 (24b)의 사이, 디퍼런셜 케이스 (25)의 내면과 사이드 기어 (26)의 사이, 디퍼런셜 케이스 (25)의 내면과 워셔 (30)의 사이, 사이드 기어 (26)의 뒷면과 워셔 (30)의 사이, 피니온 메이트 샤프트 (27)의 외주면과 피니온 메이트 기어 (28)의 사이, 피니온 메이트 기어 (28)의 뒷면과 디퍼런셜 케이스 (25)의 내면의 사이가 종감속기용 저마찰제 조성물의 존재하에서 서로 접동하는 접동 부위라고 하는 것이 되며, 이들 접동 부위에서의 한쪽 접동면, 예를 들면 사이드 베어링 (24)에서의 롤러 (24a)의 단면, 디퍼런셜 케이스 (25)의 내면, 피니온 메이트 샤프트 (27)의 외주면, 피니온 메이트 기어 (28)의 뒷면, 워셔 (30)의 양면에 경질 탄소 박막을 피복할 수 있다. 물론, 이들 접동면의 상대측 접동면에 피복할 수도 있고, 이들 접동면의 양쪽에 경질 탄소 피막을 형성할 수도 있다.

[0212] 또한, 상기 이외의 접동 부위, 예를 들면 상기 드라이브 샤프트 (23)을 지지하는 롤러 베어링 (29)에서의 롤러 (29a)의 단면 및 내측 레이스 (29b)의 외주면의 한쪽 또는 양쪽에 경질 탄소 박막을 형성할 수도 있다.

[0213] 또한, 사용하는 종감속기용 저마찰제 조성물은 DLC 등의 경질 탄소 박막과의 접동면에 사용했을 경우, 매우 우수한 저마찰 특성을 나타내는데, 특히 변속기의 작동유로서 필요한 성능을 높일 목적으로 금속계 청정제, 산화방지제, 점도 지수 향상제, 다른 무회 마찰 조정제, 다른 무회 분산제, 마모 방지제 또는 극압제, 방청제, 비이온계 계면 활성제, 향유화제, 금속 불활성화제, 소포제 등을 단독으로 또는 복수종을 조합하여 배합하고, 필요한 성능을 높일 수 있다.

효 과

[0214] 본 발명은 저마찰 접동 기구, 저마찰제 조성물, 마찰 감소 방법, 수동 변속기 및 종감속기에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 예를 들면 내연 기관이나 구동계 전달 기관 등에서의 여러가지 접동면의 마찰 특성을 향상시킬 수 있는 저마찰 접동 기구, 저마찰제 조성물 및 마찰 감소 방법, 마찰 계수가 작고, 늘어붙음 내성, 내마모성이 우수한 접동 부위를 구비하고, 장기간에 걸쳐 우수한 연비 성능을 발휘할 수 있는 수동 변속기, 및 접동 부위에서의 마찰 계수를 감소시켜 늘어붙음 내성, 내마모성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 마찰 저항을 적게 하여 자동차의 연비 성능을 향상시킬 수 있는 종감속기에 관한 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0215] <실시예>

[0216] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세하지만, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0217] 1. 저마찰 접동 기구

- [0218] (접동 부재)
- [0219] 접동 부재의 일례로서, 도 3에 나타낸 바와 같은 핀 온 디스크 단체 마찰용 시험편을 제조하였다. 이 단체 시험편은 3개의 핀과 원판(디스크)으로 이루어지고, 이하의 방법에 의해 얻어진 접동 부재를 이용하여 제조한 것이다.
- [0220] · 핀 재료
- [0221] SUJ2 열 처리재료로부터 소정의 핀 형상으로 연마 가공한 후, 랩핑 테이프를 이용한 연마에 의해 핀을 여러가지 표면 조도(Ra 0.2 μm 이하)로 마무리하였다.
- [0222] · 원판 재료
- [0223] SUJ2 열 처리재, AC2A재로 이루어지는 원판형 소재에 소정의 시효 경화 처리 후, 핀과의 접동 표면을 연마에 의해 여러가지 표면 조도로 마무리하였다.
- [0224] · 표면 처리
- [0225] 상기에 의해 마무리된 핀 재료 또는 원판 재료의 표면에 흑연을 타겟으로 한 PVD 처리 또는 CVD 처리에 의해, 하기 (1) 내지 (3)의 재료를 여러가지 막 두께가 되도록 코팅하였다. 코팅된 표면은 추가로 랩핑 테이프를 이용한 연마에 의해 여러가지 표면 조도(Ra 0.1 μm 이하)로 마무리하였다.
- [0226] (1) a-C(PVD 처리)
- [0227] (2) DLC(a-C:H)(CVD 처리)
- [0228] (3) CrN
- [0229] 이들 접동 부재에 대하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	핀 은 디스크 재료				막 두께 (µm)		포면 경도		포면 조도 Ra (µm)		샘플 오일 No.	마찰 계수
	디스크	기재	코팅	기재	디스크	핀	디스크	핀	디스크	핀		
실시예 1	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	a-C	1.1	Hv	1800	750	0.04	0.05	1	0.034
실시예 2	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	a-C	1.1	1800	1850	0.04	0.03	0.03	1	0.029
실시예 3	SU12 엘 처리제	DLG(a-C:H)	SU12 엘 처리제	없음	2	1850	750	0.03	0.03	0.03	1	0.055
실시예 4	SU12 엘 처리제	DLG(a-C:H)	SU12 엘 처리제	DLG(a-C:H)	2	1850	1500	0.03	0.03	0.03	1	0.049
실시예 5	ACG2	None	SU12 엘 처리제	a-C	0.8	80	1550	0.05	0.02	0.02	1	0.048
실시예 6	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	없음	1.5	2550	750	0.05	0.05	0.05	2	0.029
실시예 7	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	없음	0.8	1850	750	0.05	0.05	0.05	3	0.055
실시예 8	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	없음	0.5	1350	750	0.04	0.05	0.05	4	0.037
실시예 9	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	없음	0.5	1350	750	0.04	0.05	0.05	5	0.040
실시예 10	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	없음	1.1	1800	750	0.04	0.05	0.05	8	0.015
실시예 11	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	없음	1.1	1800	750	0.04	0.05	0.05	9	0.04
실시예 12	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	없음	1.1	1800	750	0.04	0.05	0.05	10	0.048
실시예 13	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	없음	1.1	1800	750	0.04	0.03	0.03	11	0.052
비교예 1	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	없음	1.1	1800	750	0.04	0.05	0.05	6	0.14
비교예 2	SU12 엘 처리제	a-C	SU12 엘 처리제	없음	1.1	1800	750	0.04	0.05	0.05	7	0.098
비교예 3	SU12 엘 처리제	PVD/GN	SU12 엘 처리제	없음	2.0	1700	750	0.04	0.03	0.03	4	0.132
비교예 4	SU12 엘 처리제	PVD/GN	SU12 엘 처리제	없음	2.0	1700	750	0.04	0.03	0.03	2	0.148
비교예 1	SU12 엘 처리제	PVD/GN	SU12 엘 처리제	없음	2.0	1700	750	0.04	0.03	0.03	7	0.056

[0230] (저마찰제 조성물의 제조)

[0231] · 샘플 오일 1

[0232] 윤활유 기유로서 1-데센 올리고머 수소화물(100 °C 동점도: 3.9 mm²/s, 점도 지수: 124, 전체 방향족 함유량: 0.0 %)을 사용하고, 여기에 산소 함유 유기 화합물로서 올레일알코올 1.0 % 및 그 밖의 첨가제 13.0 %(무회계 분산제: 폴리부테닐숙신산 이미드(질소 함유량: 1.2 %) 5.0 %, 금속계 청정제: 칼슘 술포네이트(전체 염기가: 300 mgKOH/g, 칼슘 함유량: 12.0 %) 0.5 % 및 칼슘 페네이트(전체 염기가: 255 mgKOH/g, 칼슘 함유량: 9.2 %) 0.9 %) 및 점도 지수 향상제, 산화 방지제, 극압제, 방청제, 항유화제, 비이온계 계면 활성제, 금속 불활성화제, 소포제 등)을 배합하여 제조하였다.

[0233] · 샘플 오일 2

[0234] 그 밖의 첨가제 13.0 %를 배합하지 않은 것 이외에는 시료 1과 동일한 조작을 반복하여 제조하였다.

- [0236] · 샘플 오일 3
- [0237] 산소 함유 유기 화합물로서 올레산을 사용한 것 이외에는, 시료 1과 동일한 조작을 반복하여 제조하였다.
- [0238] · 샘플 오일 4
- [0239] 산소 함유 유기 화합물로서 올레일알코올 0.5 %와 올레산 0.5 %를 사용한 것 이외에는, 시료 1과 동일한 조작을 반복하여 제조하였다.
- [0240] · 샘플 오일 5
- [0241] 윤활유 기유로서 수소화 분해 광유(100 °C 동점도: 5.0 mm²/s, 점도 지수: 120, 전체 방향족 함유량: 5.5 %)를 사용하고, 산소 함유 유기 화합물로서 올레산 아마이드 1.0 %를 첨가한 것 이외에는, 시료 1과 동일한 조작을 반복하여 제조하였다.
- [0242] · 샘플 오일 6
- [0243] 100 °C에서의 동점도가 10.2 mm²/s인 시판 엔진유를 사용하였다.
- [0244] · 샘플 오일 7
- [0245] 올레산 아마이드 대신에 몰리브덴 디티오카르바메이트 1.0 %를 첨가한 것 이외에는, 시료 5와 동일한 조작을 반복하여 제조하였다.
- [0246] · 샘플 오일 8
- [0247] 글리세린(글리세롤 무수물: 1,2,3-프로판트리올, 플루카(시그마 알드리치 재팬 가부시키 가이샤 제조)을 단독(100 %)으로 사용하였다.
- [0248] · 샘플 오일 9
- [0249] 트리메틸올프로판과 i-C8, n-C8, C10, C11 지방산 혼합물과의 트리에스테르(KAOLUBE KSL-268)를 단독(100 %)으로 사용하였다.
- [0250] · 샘플 오일 10
- [0251] 산소 함유 유기 화합물로서 글리세롤 모노올레일에테르 1.0 %를 첨가한 것 이외에는, 시료 5와 동일한 조작을 반복하여 제조하였다.
- [0252] · 샘플 오일 11
- [0253] 글리세롤 모노-2-에틸헥실에테르를 단독(100 %)으로 사용하였다. 이들 저마찰제 조성물의 조성과 그 시료 성상을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	샘플 오일 1	샘플 오일 2	샘플 오일 3	샘플 오일 4	샘플 오일 5	샘플 오일 6 ⁸⁾	샘플 오일 7	샘플 오일 8	샘플 오일 9	샘플 오일 10	샘플 오일 11
점성유(1)	점량 %	100	100	100	100	100	100	-	-	100	-
황유(2)	점량 %	-	1.00	-	-	-	100	-	-	-	-
올레일(알코올)(3)	점량 %	1.00	-	0.50	-	-	-	-	-	-	-
올레산(4)	점량 %	-	-	1.00	0.50	-	-	-	-	-	-
올레산아미드(5)	점량 %	-	-	-	1.00	상세한 것	-	-	-	-	-
몰리브덴 함유물(6)	점량 %	-	-	-	-	불명확	1.00	-	-	-	-
몰리브덴(9)	점량 %	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
트리메틸올프로판 에스테르(10)	점량 %	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
폴리세틀 모노-2-에틸헥실에테르(11)	점량 %	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
그 밖의 첨가제(7)	점량 %	13.0	-	13.0	13.0	-	13.0	-	-	13.0	100
샘플 오일 점도 동점도 (100℃)	mm ² /s	10.2	3.9	10.2	10.3	10.3	10.2	10.3	5.3	10.2	미측정

[0254]

[0255] 1) PAO(폴리 α-올레핀): 100 °C 동점도: 3.9 mm²/s, 점도 지수: 124, 방향족분: 0.0 질량%

[0256] 2) 수소화 분해 기유: 100 °C 동점도: 5.0 mm²/s, 점도 지수: 120, 방향족분: 5.5 질량%

[0257] 3) 올레일알코올

[0258] 4) 올레산

[0259] 5) 올레산 아미드

[0260] 6) 몰리브덴 디티오카르바메이트(Mo 함유량, 9.9 질량%)

[0261] 7) 그 밖의 첨가 가능한 첨가제로서 무회 분산제, 점도 지수 향상제, 산화 방지제, 극압제, 방청제, 향유화제, 비이온계 계면 활성제, 금속 불활성화제, 소포제를 포함함

[0262] 8) 시판 중인 SG급 오일

- [0263] 9) 글리세린(Fluka49767 글리세롤 무수물: 1,2,3-프로판트리에올)
- [0264] 10) 트리메틸올프로판(트리메틸올프로판, 이소-C8, n-C8, C10, 11 에스테르)
- [0265] 11) 글리세롤 모노올레일에테르
- [0266] 12) 글리세롤 모노-2-에틸헥실에테르
- [0267] <실시에 1 내지 13>
- [0268] 표 1에 나타낸 바와 같이, 각각의 접동 부재를 조합하고, 추가로 표 1에 병기한 각 저마찰제 조성물(상기 샘플 오일 1 내지 5, 8 내지 11)을 사용하여 저마찰 접동 기구를 제조하고, 하기의 핀 온 디스크 마찰 시험을 실시하였다. 그 결과를 합쳐서 표 1에 나타내었다.
- [0269] [핀 온 디스크 마찰 시험]
- [0270] 최대 헤르쯔 압력: 80 MPa
- [0271] 원판 회전 속도: 30 rpm
- [0272] 오일 공급 방법: 유욕
- [0273] 공급 오일 온도: 80 °C
- [0274] 시험 시간: 60 분
- [0275] <비교예 1 내지 4>
- [0276] 실시예와 동일하게 각각의 접동 부재를 조합하고, 추가로 표 1에 병기한 각 저마찰제 조성물(상기 샘플 오일 1, 2, 6, 7)을 사용하여 저마찰 접동 기구를 제조하고, 상기의 핀 온 디스크 마찰 시험을 실시하였다. 그 결과를 합쳐 표 1에 나타내었다.
- [0277] 표 1로부터 실시예 1 내지 13에서 얻어진 기재와 샘플 오일의 조합은 모두 우수한 저마찰 계수를 나타낸다는 것을 알았다. 예를 들면, 이들은 일반적인 가솔린 엔진에 사용되고 있는 기재와 샘플 오일 6의 조합을 이용한 비교예 1과 비교하여 약 50 내지 70 %의 마찰 감소 효과가 얻어졌다.
- [0278] 또한, 실시예 6 내지 8의 결과로부터 저마찰제 조성물 중의 수산기가 마찰 감소 효과가 우수하다는 것을 알았다.
- [0279] 또한, 실시예 10, 11의 결과로부터 알코올성 수산기를 갖는 화합물이 마찰 감소 효과가 우수하다는 것을 알았다.
- [0280] 또한, 실시예 1 내지 11에서 얻어진 시험편은 시험 후의 표면 형상에 전혀 문제가 없고, 내마모성도 매우 우수하며, 안정한 저마찰 특성을 나타내었다.
- [0281] 여기서, 참고예 1의 시험편 기재와 저마찰제 조성물의 조합은, 한쪽에 질화크롬 처리를 실시한 강철재와, 저마찰제 조성물로서 강철 재료 사이의 접동면에 가장 유효하다고 여겨지는 유기 폴리브덴을 배합한 조합이다. 그 결과, 마찰 계수는 약 0.06으로 낮은 값을 나타낸다. 이것은 종래부터 각 방면에서 그 메카니즘이 검토되고 있는 것과 마찬가지로, 접동면에 이황화몰리브덴 피막이 형성됨에 따른 저마찰화라고 추측된다. 본 발명에서는 이 저마찰화가 하나의 목표이며, 앞서 설명한 실시예에서의 저마찰 특성은 매우 우수한 것이라는 것을 알 수 있었다.
- [0282] 또한, 비교예 1의 시험편 기재와 저마찰제 조성물의 조합은, 일반적인 베어링 강철과 엔진유이다. 그 결과, 마찰 계수가 0.1을 초과하여 마찰 특성이 떨어진다. 이것은 본 특허에서 시사되는 저마찰 거동을 나타내는 기구가 충분히 작용하지 않았기 때문이라고 추정할 수 있다.
- [0283] 한편, 비교예 2는 한쪽에 다이아몬드형 탄소 처리를 실시한 강철재와 샘플 오일에 유기 폴리브덴 화합물을 배합한 조합인데, 마찰 계수가 약 0.1로 높고, 실시예 2 정도의 효과가 얻어지지 않았다. 이것은 종래의 강철 재료 사이의 접동면과는 마찰 감소 기구가 상이하기 때문이라고 추측된다.
- [0284] 또한, 비교예 3 및 비교예 4는 비교예 2에서 사용한 기재에 질화크롬 처리를 실시한 강철재와, 실시예에서 사용한 샘플 오일, 즉 한쪽에 다이아몬드형 탄소 처리를 실시한 강철재에 적용했을 경우, 저마찰 효과가 얻어진 샘플 오일과의 조합이다. 그 결과, 마찰 계수는 0.1을 초과하는 값을 나타내었다. 이것은 본 특허에서 나타내는

금속 재료와 샘플 오일과는 상이한 조합이며, 저마찰화에는 이르지 못하기 때문이라고 추측된다.

- [0285] 또한, 참고예 1의 시험편 기재와 저마찰제 조성물의 조합은, 한쪽에 질화크롬 처리를 실시한 강철재와, 저마찰제 조성물로서 종래의 강철 재료 사이의 접동면에 가장 유효했던 유기 몰리브덴을 배합한 샘플 오일 7과의 조합이다. 그 결과, 마찰 계수는 약 0.05로 낮았다. 이것은 종래부터 그 메카니즘이 검토되고 있는 것과 마찬가지로, 접동면에 이황화몰리브덴 피막이 형성됨에 따른 저마찰화라고 추측된다.
- [0286] 2. 수동 변속기
- [0287] 도 4에 나타낸 바와 같이, 접동측 시험편으로서 실린더상 시험편 (11), 상대측 시험편으로서 디스크상 시험편 (12)를 사용하여 실린더 온 디스크 단체 왕복 동마찰 시험을 행하고, 이하에 나타내는 조건하에서 마찰 계수를 측정하였다.
- [0288] [1] 마찰 시험 조건
- [0289] 시험 장치: 실린더 온 디스크 단체 왕복 동마찰 시험기
- [0290] 접동측 시험편: $\phi 15 \times 22$ mm 실린더상 시험편
- [0291] 상대측 시험편: $\phi 24 \times 7.9$ mm 디스크상 시험편
- [0292] 하중: 400 N(접동측 시험편의 압력 하중)
- [0293] 진폭: 3.0 mm
- [0294] 주파수: 50 Hz
- [0295] 시험 온도: 80 °C
- [0296] 측정 시간 :30 분
- [0297] [2] 실린더상 시험편(접동측)의 제조
- [0298] JIS G4805에 고탄소 크롬 베어링강 강철재로서 규정되는 SUJ2강을 소재로서 접동측 시험편인 실린더상 시험편 (11)을 상기 치수로 기계 가공한 후, 표면 조도 Ra를 0.04 μm 로 마무리하였다.
- [0299] [3] 디스크상 시험편(접동 상대측)의 제조
- [0300] 마찬가지로 SUJ2강을 사용하여 상대측 시험편인 디스크상 시험편 (12)를 상기 치수로 기계 가공하고, 상부 접동면의 표면 조도 Ra를 0.05 μm 로 마무리한 후, PVD 아크 이온식 이온 플레이팅법에 의해, 이 표면 상에 수소 원자의 양이 0.5 원자% 이하, 누프 경도 Hk=2170 kg/mm², 표면 조도 Ry=0.03 μm 의 DLC 박막을 두께 0.5 μm 로 막 형성하였다. 또한, 비교예에는 DLC 박막을 피복하지 않은 것을 사용하였다.
- [0301] [4] 수동 변속기용 저마찰제 조성물의 제조
- [0302] 수동 변속기용 저마찰제 조성물로서, 기유로서의 광유 또는 합성유(PAO: 폴리 α -올레핀(1-옥텐 올리고머))에 SP계(S 및 P를 함유하거나, 광물에서 티오인산 아민염을 0.5 질량% 함유), ZnDTP(디티오산 아연)계 극압제(화합물로서 1.5 질량%), 내마모제와 지방산 에스테르계 또는 지방족 아민계 마찰 조정제를 각각 조합한 것을 제조하였다.
- [0303] [5] 시험 결과
- [0304] 상기 실린더상 시험편 및 디스크상 시험편, 수동 변속기용 저마찰제 조성물을 하기 표 3에 나타낸 바와 같이 조합하고, 상기 요령에 따라 마찰 계수를 측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

구분	디스크상 시험편		수동 변속기용 직마찰계 조정물			
	소재 (DLC 박막)	수소량 (at%)	실린더상 시험편 소재	기유	구압계/내마모제	마찰 조정제
실시에 14	SUJ2(유)	0.5	SUJ2	광유	SP + ZnDTP 계	지방산 에스테르
실시에 15	SUJ2(유)	0.5	SUJ2	광유	SP 계	지방산 에스테르
실시에 16	SUJ2(유)	0.5	SUJ2	광유	SP + ZnDTP 계	지방족 아민
실시에 17	SUJ2(유)	0.5	SUJ2	광유	SP 계	지방족 아민
실시에 18	SUJ2(유)	0.5	SUJ2	PAO	SP + ZnDTP 계	지방산 에스테르
실시에 19	SUJ2(유)	0.5	SUJ2	PAO	SP 계	지방산 에스테르
실시에 20	SUJ2(유)	0.5	SUJ2	PAO	SP + ZnDTP 계	지방족 아민
실시에 21	SUJ2(유)	0.5	SUJ2	PAO	SP 계	지방족 아민
비교예 5	SUJ2(무)	-	SUJ2	광유	SP + ZnDTP 계	지방산 에스테르
비교예 6	SUJ2(무)	-	SUJ2	광유	SP 계	지방산 에스테르
비교예 7	SUJ2(무)	-	SUJ2	광유	SP + ZnDTP 계	지방족 아민
비교예 8	SUJ2(무)	-	SUJ2	광유	SP 계	지방족 아민
비교예 9	SUJ2(무)	-	SUJ2	PAO	SP + ZnDTP 계	지방산 에스테르
비교예 10	SUJ2(무)	-	SUJ2	PAO	SP 계	지방산 에스테르
비교예 11	SUJ2(무)	-	SUJ2	PAO	SP + ZnDTP 계	지방족 아민
비교예 12	SUJ2(무)	-	SUJ2	PAO	SP 계	지방족 아민

- [0305]
- [0306] 도 5의 결과로부터 명확한 바와 같이, 상부 접동 표면에 DLC 박막을 형성한 디스크상 시험편을 사용한 실시예에 있어서는, DLC 박막이 없는 디스크상 시험편을 사용한 비교예와 비교하여 마찰 계수가 대폭적으로 저하하는 것이 확인되었다.
- [0307] 3. 종감속기
- [0308] 도 4에 나타난 바와 같이, 접동측 시험편으로서 실린더상 시험편 (11), 상대측 시험편으로서 디스크상 시험편 (12)를 사용하고, 실린더 온 디스크 단체 왕복 동마찰 시험을 행하여, 이하에 나타내는 조건하에서 마찰 계수를 측정하였다.
- [0309] [1] 마찰 시험 조건
- [0310] 시험 장치: 실린더 온 디스크 단체 왕복 동마찰 시험기
- [0311] 접동측 시험편: $\Phi 15 \times 22$ mm 실린더상 시험편
- [0312] 상대측 시험편: $\Phi 24 \times 7.9$ mm 디스크상 시험편
- [0313] 하중: 400 N(접동측 시험편의 압력 하중)
- [0314] 진폭: 3.0 mm

- [0315] 주파수: 50 Hz
- [0316] 시험 온도: 80 °C
- [0317] 측정 시간: 30 분
- [0318] [2] 실린더상 시험편(접동측)의 제조
- [0319] JIS G4805에 고탄소 크롬 베어링강 강철재로서 규정되는 SUJ2강을 소재로서 접동측 시험편인 실린더상 시험편 (11)을 상기 치수로 기계 가공한 후, 표면 조도 Ra를 0.04 μm 로 마무리하였다.
- [0320] [3] 디스크상 시험편(접동 상대측)의 제조
- [0321] 마찬가지로 SUJ2강을 사용하고, 상대측 시험편인 디스크상 시험편 (12)를 상기 치수로 기계 가공하여 상부 접동 면의 표면 조도 Ra를 0.05 μm 로 마무리한 후, PVD 아크 이온식 이온 플레이팅법에 의해, 이 표면 상에 수소 원자의 양이 0.5 원자% 이하, 누프 경도 Hk=2170 kg/mm², 표면 조도 Ry=0.03 μm 의 DLC 박막을 두께 0.5 μm 로 형성하였다. 또한, 비교예에는 DLC 박막을 피복하지 않은 것을 사용하였다.
- [0322] [4] 종감속기용 저마찰제 조성물의 제조
- [0323] 종감속기용 저마찰제 조성물로서, 기유로서의 광유 또는 합성유(PAO: 폴리 α -올레핀(1-옥텐 올리고머))에 S계(화합물로서 4 질량%), SP계(화합물로서 1.5 질량%), 보레이트계 극압제(화합물로서 3 질량%), 내마모제와 지방산 에스테르계 마찰 조정제를 각각 조합한 것을 제조하였다.
- [0324] [5] 시험 결과
- [0325] 상기 실린더상 시험편 및 디스크상 시험편, 종감속기용 저마찰제 조성물을 하기 표 4에 나타낸 바와 같이 조합하여 상기 요령에 의해 마찰 계수를 측정하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었다.

표 4

구분	디스크상 시험편		실린더상 시험편 소재	종감속기용 저마찰계 조성물		
	소재 (DLC 박막)	수소량 (at%)		기유	극압계/내마모계	마찰 측정계
실시예 22	SUJ2 (유)	0.5	SUJ2	광유	S 계	지방산 에스테르
실시예 23	SUJ2 (유)	0.5	SUJ2	광유	SP 계	지방산 에스테르
실시예 24	SUJ2 (유)	0.5	SUJ2	광유	보레이트계	지방산 에스테르
실시예 25	SUJ2 (유)	0.5	SUJ2	PAO	S 계	지방산 에스테르
실시예 26	SUJ2 (유)	0.5	SUJ2	PAO	SP 계	지방산 에스테르
실시예 27	SUJ2 (유)	0.5	SUJ2	PAO	보레이트계	지방산 에스테르
비교예 13	SUJ2 (무)	-	SUJ2	광유	S 계	지방산 에스테르
비교예 14	SUJ2 (무)	-	SUJ2	광유	SP 계	지방산 에스테르
비교예 15	SUJ2 (무)	-	SUJ2	광유	보레이트계	지방산 에스테르
비교예 16	SUJ2 (무)	-	SUJ2	PAO	S 계	지방산 에스테르
비교예 17	SUJ2 (무)	-	SUJ2	PAO	SP 계	지방산 에스테르
비교예 18	SUJ2 (무)	-	SUJ2	PAO	보레이트계	지방산 에스테르

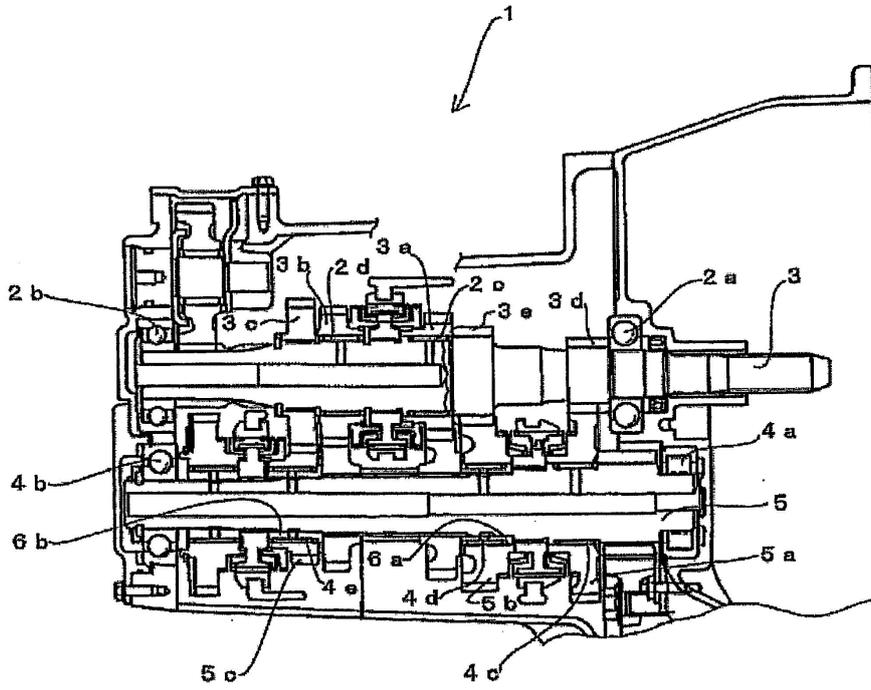
- [0326]
- [0327] 도 6의 결과로부터 명확한 바와 같이, 상부 접동 표면에 DLC 박막을 형성한 디스크상 시험편을 사용한 실시예에 있어서는, DLC 박막이 없는 디스크상 시험편을 사용한 비교예와 비교하여 마찰 계수가 대폭적으로 저하하는 것이 확인되었다.
- [0328] 이상, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 상세하게 설명했지만, 본 발명은 이것들로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지 내라면 여러가지의 변형이 가능하다.
- [0329] 예를 들면, 산업 기계에 사용되고 있는 기어 접동 부재 등에 이용할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

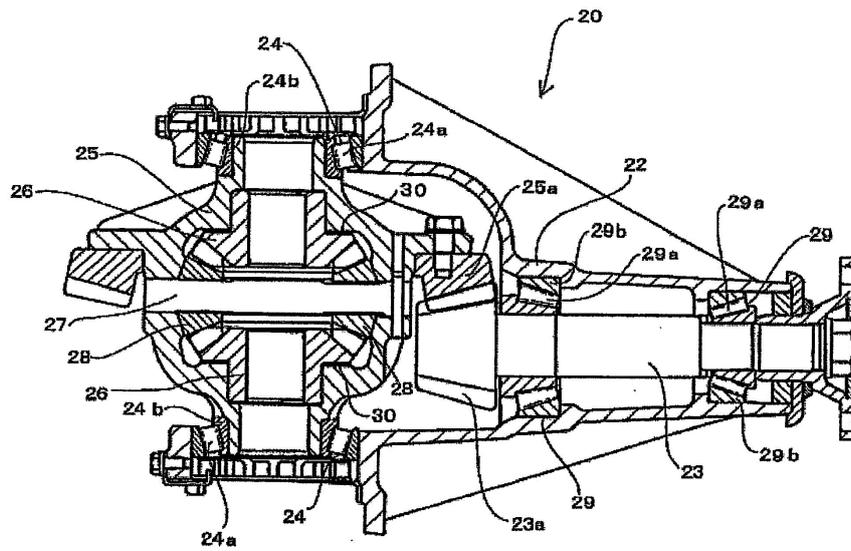
- [0330] 도 1은 본 발명의 수동 변속기에 있어서 경질 탄소 박막을 피복하는 접동 부위를 예시하는 단면 설명도이다.
- [0331] 도 2는 본 발명의 종감속기에 있어서 경질 탄소 박막을 피복하는 접동 부위를 예시하는 단면 설명도이다.
- [0332] 도 3은 핀 온 디스크 마찰 시험의 일례를 나타내는 개략도이다.
- [0333] 도 4는 본 발명의 실시예에서 마모 시험에 사용한 실린더 온 디스크 단체 왕복 동마찰 시험 요령을 나타내는 사 시도이다.
- [0334] 도 5는 도 3에 나타난 실린더 온 디스크 단체 왕복 동마찰 시험에 의한 마찰 계수의 측정 결과를 비교하여 나타 낸 그래프이다.
- [0335] 도 6은 도 3에 나타난 실린더 온 디스크 단체 왕복 동마찰 시험에 의한 마찰 계수의 측정 결과를 비교하여 나타 낸 그래프이다.

도면

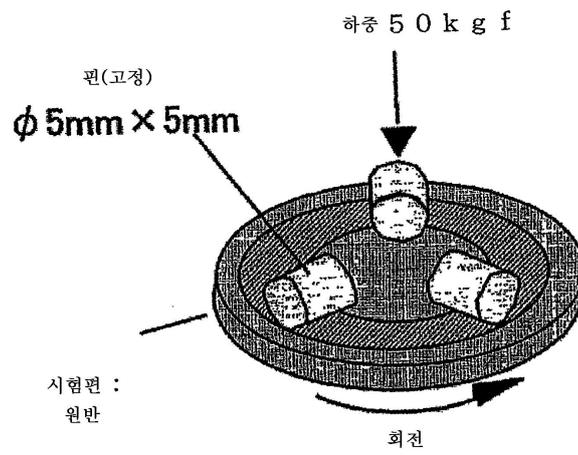
도면1



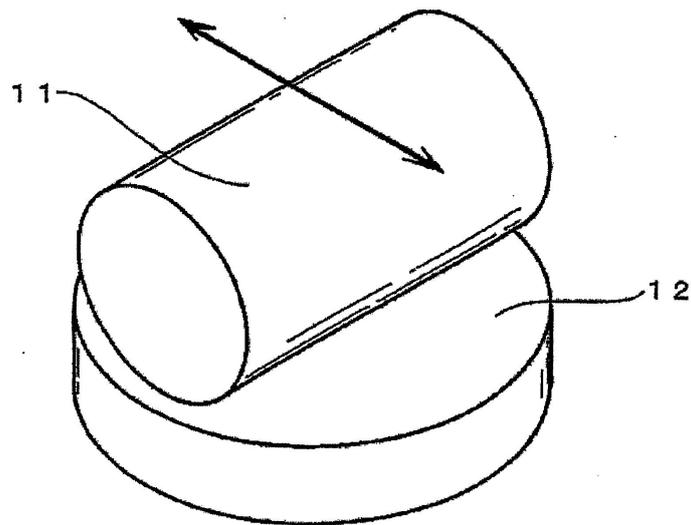
도면2



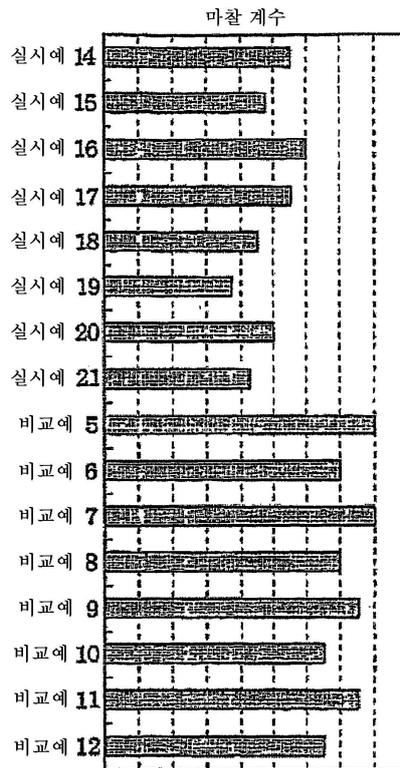
도면3



도면4



도면5



도면6

