(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0018581
(43) 공개일자 2015년02월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 107/00 (2006.01) *C10M 145/14* (2006.01)
C10M 149/02 (2006.01) *C10M 149/10* (2006.01)
C10M 161/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7035401
(22) 출원일자(국제) 2013년06월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년12월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/061529
(87) 국제공개번호 WO 2013/182581
국제공개일자 2013년12월12일
(30) 우선권주장
61/656,111 2012년06월06일 미국(US)
12171229.3 2012년06월08일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
반더빌트 케미칼스, 엘엘씨
미국 코넥티커트 노워크 윈필드 스트리트 30
(72) 발명자
바텔스, 토르스텐
독일 67256 와이센하임, 칼미트슈트라쎄 13 베
그레이, 데이비드 비
미국 펜실베니아 18914, 칼폰트, 143 버치우드 드라이브
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박종만

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **연료 효율성 윤활유**

(57) 요 약

본 발명은 내연기관에 사용되는 엔진 오일 윤활제 조성물에 관한 것으로서, 개선된 연료 절약 및 터보 과급기(turbocharger) 관련 증착을 위하여, 완성된 오일에 1-1000 ppm 몰리브덴을 전달하는 하나 이상의 몰리브덴 함유 화합물, 완성된 오일에 25-650 ppm 인을 전달하는 하나 이상의 인 함유 화합물, 그리고 기능화되거나 되지 않은 하나 이상의 폴리(메타)아크릴레이트 점도 지수 향상제(VI 향상제)를 포함한다. 또한, 본 발명의 조성물은 아민 산화방지제, 페놀 산화방지제 및 재 없는 디치오카바메이트를 포함하는, 개선된 연료 절약을 제공하기 위하여 균형이 잡힌 산화방지 시스템을 포함한다. 또한, 제제화된 오일은 종래의 석신이미드 분산제의 양을 감소하기 위하여 PAMA VI 향상제에 더하여 분산성 폴리(메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

(72) 발명자
에체, 칼 케이.
미국 버지니아 23238, 리치몬드, 1505 윌링햄 로드

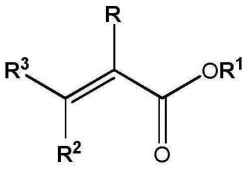
마자마로, 글렌 에이.
미국 코넥티커트 06762, 미들버리, 6 데온 코트

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 다음 (a)~(e) 단량체 단위를 포함하는, 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%의 하나 이상의 폴리알킬(메타)아크릴레이트:

(a) 식 (I)의 0 내지 40 중량%의 하나 이상의 에틸렌(ethylenically) 불포화 에스테르 화합물



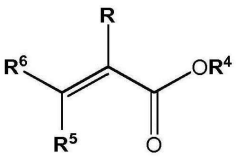
(I)

여기서, R은 수소 또는 메틸,

R^1은 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 3 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 사이클로알킬 그룹,

R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR' 그룹, 여기서 R'는 수소 또는 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

(b) 식 (II)의 10 내지 98 중량%, 바람직하게는 20 내지 95 중량%의 하나 이상의 에틸렌 불포화 에스테르 화합물



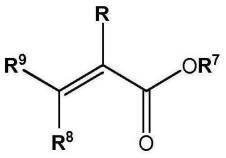
(II)

여기서, R은 수소 또는 메틸,

R^4는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 사이클로알킬 그룹,

R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR'' 그룹, 여기서 R''는 수소 또는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

(c) 식 (III)의 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 하나 이상의 에틸렌 불포화 에스테르 화합물



(III)

여기서, R은 수소 또는 메틸,

R^7는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬 그룹,

R^8 및 R^9는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR''' 그룹, 여기서 R'''는 수소 또는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

(d) 0 내지 30 중량% 비닐 단량체;

(e) 2 내지 10 중량%의 적어도 하나의 N-분산제 단량체,

여기서 성분 (a)~(e)의 합은 100 중량%;

(B) 1 ppm 내지 1000 ppm, 바람직하게는 500 내지 1000 ppm 몰리브덴(Mo)을 제공하는 양의 하나 이상의 올가노몰리브덴 화합물;

(C) 25 ppm 내지 650 ppm, 바람직하게는 150 내지 500 ppm 인(P)을 제공하는 양의 인(phosphorus) 화합물;

(D) 다음을 포함하는 산화방지제 시스템:

(i) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.25 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량% 아민(aminic) 산화방지제;

(ii) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.75 내지 1.5 중량% 페놀(phenolic) 산화방지제;

(iii) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 1.0 중량%, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.9 중량% 재 없는 디치오카바메이트; 및

(E) 베이스 오일(base oil)을 포함하고,

여기서, 조성물의 모든 성분 (A)~(D)의 합은 100 중량%인 윤활제 조성물.

청구항 2

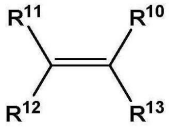
제1항에 있어서, 상기 비닐 단량체(d)는 스티렌 및 치환 스티렌으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 윤활제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 N-분산제 단량체(e)는 N-비닐 단량체, (메타)아크릴릭 에스테르, (메타)아크릴릭 아미드 및 (메타)아크릴릭 이미드로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 윤활제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 N-분산제 단량체(e)는 식 (IV)를 갖는 윤활제 조성물.



(IV)

여기서, R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 독립적으로 H 또는 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 그룹,

R^{13}는 그룹 C(Y)X-R^{14}의 하나, X=O 또는 X=NH 그리고 Y는 (=O) 또는 (=NR^{15}),

R^{15}는 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹 또는 아릴 그룹,

R^{14}는 그룹 -$NR^{16}R^{17}$ 로 치환된 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 그룹이고, 여기서 R^{16} 및 R^{17}은 독립적으로 H 또는 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 그룹, 또는 R^{16} 및 R^{17}은 질소와 함께 결합하여 4-8 멤버 포화 또는 불포화 링을 형성하고, 선택적으로 질소, 산소, 황으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 이종 원소를 포함하고, 링은 알킬 또는 아릴 그룹으로 더 치환될 수 있고, 또는

R^{13}은 $NR^{18}R^{19}$ 그룹이고, R^{18} 및 R^{19}는 질소와 함께 결합하여 4-8 멤버 포화 또는 불포화 링을 형성할 수 있고, 링의 부분으로서 질소, 산소 또는 황으로 구성된 그룹으로부터 선택된 이종원자와 이중결합을 형성하는 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하고, 링은 알킬 또는 아릴 그룹으로 더 치환될 수 있다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 N-분산제 단량체(e)는 비닐 치환 질소 헤테로사이클릭 단량체, N-비닐-치환 질소 헤테로

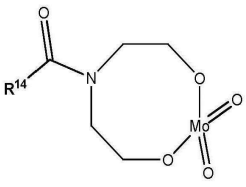
사이클릭 단량체, 디알킬아미노알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체, 디알킬아미노알킬 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 단량체, N-tert 알킬 아크릴아미드 및 대응하는 메타크릴아미드, 비닐 치환 아민 및 N-비닐 락탐으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 윤활제 조성물.

청구항 6

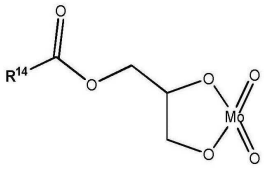
제1항에 있어서, 상기 N-분산제 단량체(e)는 N-비닐 피롤리디논 및 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 윤활제 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 올가노몰리브덴 화합물은 (a) 식 (VIa) 또는 (VIb)를 갖는 적어도 몇 개의 화합물을 포함하고, 약 1 몰 지방 오일, 약 1.0 내지 2.5 몰 디에탄올아민 및 복합물의 중량에 기준하여 몰리브덴 약 0.1 내지 12.0 %를 얻기에 충분한 몰리브덴원의 상승된 온도에서의 반응 생성물과 (b) 몰리브덴 디알킬디치오카바메이트의 하나 또는 모두를 포함하는 윤활제 조성물.



(VIa) 또는



(VIb)

여기서, R^{14} 는 지방 오일 잔기를 나타낸다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 지방 오일 잔기는 적어도 22 탄소 원자를 포함하는 고 지방산의 글리세릴 에스테르인 윤활제 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 글리세릴 에스테르는 식물성 오일과 동물성 오일로 구성된 그룹으로부터 선택되는 윤활제 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 식물성 오일은 코코넛, 콘, 코튼시드, 린시드, 피너트, 소이빈 및 선플라워시드로부터 유도되는 윤활제 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 동물 지방오일은 쇠기름(tallow)인 윤활제 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 인 함유 화합물은 하나 이상의 아연 디알킬디치오포스페이트(ZDDP) 화합물을 포함하는 아연 디알킬디치오포스페이트(ZDDP) 조성물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 윤활제 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 베이스 오일은 API 그룹 I, II, III, IV 또는 V 오일로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 윤활제 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 따른 윤활제 조성물로 엔진을 윤활하는 것을 포함하는, 저온, 정상 및/또는 고온 연료 절약을 제공하는 엔진 윤활 방법.

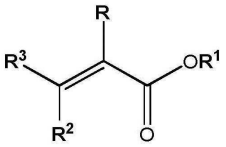
청구항 15

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 따른 윤활제 조성물을 오일에 첨가함으로써 동 부식을 감소하고, 터보 과급기 증착을 낮추는 방법.

청구항 16

(A) 다음 (a)~(e) 단량체 단위를 포함하는, 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%의 하나 이상의 폴리알킬(메타)아크릴레이트:

(a) 식 (I)의 0 내지 40 중량%의 하나 이상의 에틸렌(ethylenically) 불포화 에스테르 화합물



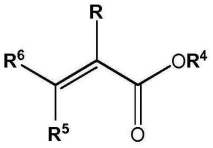
(I)

여기서, R은 수소 또는 메틸,

R^1은 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형(linear) 또는 측쇄(branched) 알킬 라디칼, 또는 3 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 사이클로알킬 그룹,

R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR' 그룹, 여기서 R'는 수소 또는 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

(b) 식 (II)의 10 내지 98 중량%, 바람직하게는 20 내지 95 중량%의 하나 이상의 에틸렌 불포화 에스테르 화합물



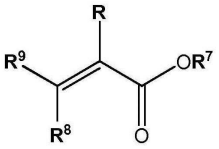
(II)

여기서, R은 수소 또는 메틸,

R^4는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 사이클로알킬 그룹,

R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR'' 그룹, 여기서 R''는 수소 또는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

(c) 식 (III)의 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 하나 이상의 에틸렌 불포화 에스테르 화합물



(III)

여기서, R은 수소 또는 메틸,

R^7는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬 그룹,

R^8 및 R^9는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR''' 그룹, 여기서 R'''는 수소 또는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

(d) 0 내지 30 중량% 비닐 단량체; 및

(e) 2 내지 10 중량%의 적어도 하나의 N-분산제 단량체,

여기서 성분 (a)~(e)의 합은 100 중량%;

(B) 1 내지 1000 ppm, 바람직하게는 500 내지 1000 ppm의 몰리브덴(Mo)을 제공하는 양의 하나 이상의 올가노몰리브덴 화합물;

(C) 25 내지 650 ppm, 바람직하게는 150 내지 500 ppm 인(P)을 제공하는 양의 인(phosphorus) 화합물;

(D) 베이스 오일(base oil);

(E) 선택적으로, 1.0 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 2.0 내지 6.0 중량% 분산제;

(F) 선택적으로, 다음의 하나 이상을 포함하는 0.3 내지 6.0 중량%, 바람직하게는 1.4 내지 4.0 중량% 산화방지제 시스템:

(i) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.25 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량% 아민 산화방지제;

(ii) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.75 내지 1.5 중량% 페놀 산화방지제;

(iii) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 1.0 중량%, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.9 중량% 재 없는 디치오카바메이트;

(G) 선택적으로, 1.0 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 4.0 중량% 금속 세정제;

(H) 선택적으로, 0 내지 3.0 중량%, 바람직하게는 0 내지 2.0 중량% 부식 억제제;

(I) 선택적으로, 0.1 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.6 중량% 유동점 저하제(depressants);

(J) 선택적으로, 전체 0.1 내지 8.0 중량%, 바람직하게는 2.0 내지 6.0 중량% 의 하나 이상의 추가 VI 향상제; 및

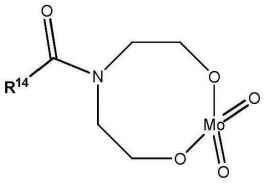
(K) 선택적으로, 저분자량 VI 향상제에 기준한 추가 폴리알킬(메타)아크릴레이트를 포함하고,

여기서, 조성물의 모든 성분 (A)~(K)의 합은 100 중량%인 윤활제 조성물.

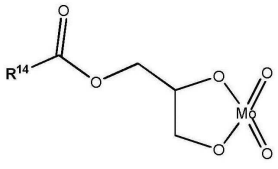
청구항 17

제16항에 있어서, 상기 하나 이상의 올가노몰리브덴 화합물로서,

(a) 식 (VIa) 또는 (VIb)를 갖는 적어도 몇 개의 화합물을 포함하고, 약 1 몰 지방 오일, 약 1.0 내지 2.5 몰 디에탄올아민 및 복합물의 중량에 기준하여 몰리브덴 약 0.1 내지 12.0 %를 얻기에 충분한 몰리브덴원의 상승된 온도에서의 반응 생성물로 형성된 화합물과,



(VIa) 또는



(VIb)

여기서, R^{14}는 지방 오일 잔기를 나타내고,

(b) 몰리브덴 디알킬디치오카바메이트; 인 화합물로서 아연 디알킬디치오포스페이트; 알킬레이티드 디페닐아민; 재 없는 디치오카바메이트, 바람직하게는 메틸렌 비스 디부틸디치오카바메이트; 및 페놀 산화방지제, 바람직하게는 이소-옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트를 모두 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서,

● 금속 세정제, 바람직하게는 칼슘 설포네이트,

- 분산제, 바람직하게는 비스-석신이미드 분산제,
- 유동점 저하제, 바람직하게는 폴리(메타)아크릴레이트, 및
- 부식 억제제, 바람직하게는 톨루트리아졸을 더 포함하는 윤활제 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내연기관(internal combustion engines)에 사용되는 엔진 오일 윤활제 조성물에 관한 것으로서, 개선된 연료 절약 및 터보 과급기(turbocharger) 관련 증착을 위하여, 완성된 오일(finished oils)에 1-1000 ppm 몰리브덴을 전달하는 하나 이상의 몰리브덴 함유 화합물, 완성된 오일에 25-650 ppm 인(phosphorus)을 전달하는 하나 이상의 인 함유 화합물, 그리고 기능화(functionalized) 되거나 되지 않은 하나 이상의 폴리(메타)아크릴레이트(PAMA) 점도 지수(viscosity index) 향상제(VI 향상제)를 포함한다. 또한, 본 발명의 조성물은 아민(aminic) 산화방지제, 페놀(phenolic) 산화방지제 및 재 없는(ashless) 디치오카바메이트를 포함하는, 개선된 연료 절약을 제공하기 위하여 균형이 잡힌 산화방지(antioxidant) 시스템을 포함한다. 또한, 제제화된 오일은 종래의 석신이미드 분산제(dispersants)의 양을 감소하기 위하여 PAMA VI 향상제에 더하여 분산제 폴리(메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 세계적인 경제 및 오염에 대한 관심은 현대의 엔진 오일이 어떻게 제제화되는 가에 대하여 큰 영향을 주었다. 전 세계의 정부는 승용차 및 대중용 차량을 위한 더 높은 연료 절약을 요구하는 새로운 규정을 찾고 있다. 현대의 엔진 오일은 오염 제어장치의 효율을 보호하기 위하여 감소한 수준의 인 및 황을 요구하는 새로운 규격을 만족하여야 한다.

[0003] 세계적인 오염에 대한 우려에 더하여, 현대의 엔진 오일은 소비자에 대한 고 가격 가솔린 및 디젤 연료의 영향을 줄이기 위하여 이전의 세대보다 더 연료 효율적이어야 한다. 동시에, 오일의 산화, 마모 및 부식 성능이 손상되지 않아야 한다.

[0004] 엔진 오일은 차량 연료 절약, 청결도(cleanliness) 및 마모를 개선하기 위하여 산화방지제, 마찰 조절제(friction modifiers), 분산제 및 마모방지(antiwear) 첨가제로 제제화된다. 유감스럽게도, 이들 첨가제의 다수는 오염 제어장치의 오염에 기여한다. 오염이 발생하면, 오염 제어장치의 떨어진 성능에 의하여 차량은 높은 수준의 오염을 방출한다.

[0005] 가솔린 및 디젤 엔진 오일 내의 인, 황 및 재(ash)의 높은 수준은 오염 제어장치의 성능에 부정적으로 영향을 미친다. 오염 제어장치의 적절한 성능에 중요한 것은 엔진 오일의 인의 수준뿐만 아니라 인 휘발도(volatility)이다. 인 휘발도는 오염 제어장치의 성능에 중요한 부정적인 영향을 가질 수 있다. 예를 들어, 높은 수준의 인 휘발도를 갖는 인 화합물은 낮은 수준의 인 휘발도를 갖는 인 화합물보다 차량 오염 제어장치의 성능에 큰 영향을 갖는다. 새로운 가솔린 및 디젤 엔진 오일의 규격은 오염 제어장치를 보호하기 위하여, 낮은 수준의 인, 황 및 재를 포함하는 엔진 오일을 필요로 한다. 유감스럽게도, 엔진을 보호하기 위하여 엔진 오일에 사용되는 마모방지 첨가제는 인 및 황을 함유한다. 가솔린 파워 엔진 및 오염 제어장치, GF-5의 절절한 마모 보호를 확보하기 위하여, 가솔린 파워 차량을 위한 가장 최근의 엔진 오일 규격은 600 ppm 내지 800 ppm의 인 범위 및 적어도 최소 79%의 인 휘발도 잔류(retention)이다.

[0006] 몰리브덴 첨가제는 엔진 마찰을 낮추고 연료 절약을 촉진하는 마찰 조절제로서 작용하는 것이 오일 제조분야의 기술자에게 잘 알려져 있다. 그러나, 몰리브덴의 수준이 너무 높으면 부식과 증착을 초래하여 과대한 마모로 이어지고 엔진 수명을 짧게 한다.

[0007] 또한, 낮은 고온 고전단(High Temperature High Shear; HTHS) 점도로 제제화된 엔진 오일이 결과적으로 얇은 오일 필름으로 인하여 우수한 연료 절약을 촉진한다는 것은 산업계에 잘 알려져 있다. 그러나, 얇은 오일 필름으로 윤활된 엔진은 과다하게 마모되기 쉽고 엔진의 수명을 짧게 한다. 따라서, 본 발명의 다른 관점은 개선된 연료 절약 및 우수한 마모 보호를 위한 얇은 필름 제조를 위하여 폴리(메타)아크릴레이트 VI 향상제를 함유하는 완성 오일을 제제화하는 것이다.

[0008] 새로운 더욱 강한 연료 절약 규정을 만족하기 위하여, 주문자 상표 부착 생산자(OEMs)는 터보 과급기를 구비한

더 적은 엔진을 조립하고 있다. 터보 과급기는 고온에서 작동하므로, 터보 과급기가 코킹(coking) 관련 증착 형성을 촉진한다는 것이 산업계에 잘 알려져 있다. 따라서, 본 발명의 다른 관점은 몰리브덴을 많이 함유하는 오일의 증착 제어에 관련된 개선된 고온 터보 과급기이다.

[0009] 이러한 세계적인 관심에 역점을 두어, 오염 촉매를 높은 연료 효율성 엔진 오일에 우호적으로 제제화하는 독특한 오일 제제화에 대한 접근이 사용되었다. 완전히 제제화된 오일은 분산제 PAMA VI 향상제를 포함하고, 개선된 연료 절약을 위한 높은 몰리브덴 수준과 우수한 촉매 호환성(compatibility)을 위한 낮은 인을 포함한다.

[0010] 또한, 제제화된 오일은 아민 산화방지제, 페놀 산화방지제 및 재 없는 디치오카바메이트를 포함하는, 개선된 연료 절약을 제공하기 위하여 균형이 잡힌 산화방지 시스템을 포함한다. 또한, 제제화된 오일은 종래의 석신이미드 분산제의 양을 줄이기 위하여 PAMA VI 향상제에 더하여 분산제 폴리(메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0011] 모터 오일에서의 매연 분산(soot dispersion)(피스톤 청결도), 마모 보호 및 마찰 조절에 대한 유리한 특성이 N-비닐 화합물(일반적으로 N-비닐피롤리딘)을 PAMA 베이스 중합체(polymers)에 그래프팅(grafting) 함으로써 종래의 PAMA 산업계에서 확립될 수 있다(독일 DE 1 520 696 롬 앤드 하스(Roh and Haas) 및 유럽 WO 2006/007934 로맥스 애디티브스(RohMax Additives)).

[0012] 상기에 기술한 방법은 연료 소비의 감소를 이룰 수 있다. 그러나, 아직 더욱 개선된 연료 소비에 대한 영원한 요구가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 저온, 정상 및/또는 고온에서 더 나은 연료 절약을 제공하는 것이다.

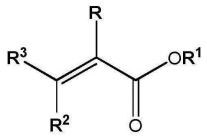
[0014] 본 발명의 다른 목적은 간단하고 값싼 방식으로 제조될 수 있는 첨가제를 제공하는 것이다. 동시에, 상기 첨가제는 제조를 위하여 새로운 플랜트나 복잡한 구조물을 필요로 하지 않고 산업적인 규모로 제조될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 다음을 포함하는 윤활제 조성물에 관한 것이다:

[0016] (A) 다음 (a)~(e) 단량체 단위를 포함하는, 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%의 하나 이상의 폴리알킬(메타)아크릴레이트:

[0017] (a) 식 (I)의 0 내지 40 중량%의 하나 이상의 에틸렌(ethylenically) 불포화 에스테르 화합물

[0018] 

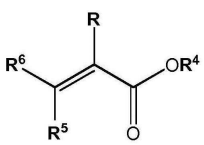
(I)

[0019] 여기서, R은 수소 또는 메틸,

[0020] R^1은 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형(linear) 또는 측쇄(branched) 알킬 라디칼, 또는 3 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 사이클로알킬 그룹,

[0021] R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR' 그룹, 여기서 R'는 수소 또는 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

[0022] (b) 식 (II)의 10 내지 98 중량%, 바람직하게는 20 내지 95 중량%의 하나 이상의 에틸렌 불포화 에스테르 화합물

[0023] 

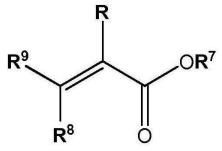
(II)

[0024] 여기서, R은 수소 또는 메틸,

[0025] R^4 는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 사이클로알킬 그룹,

[0026] R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR'' 그룹, 여기서 R''는 수소 또는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

[0027] (c) 식 (III)의 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 하나 이상의 에틸렌 불포화 에스테르 화합물

[0028] 

(III)

[0029] 여기서, R은 수소 또는 메틸,

[0030] R^7는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬 그룹,

[0031] R^8 및 R^9는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR''' 그룹, 여기서 R'''는 수소 또는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

[0032] (d) 0 내지 30 중량% 비닐 단량체;

[0033] (e) 2 내지 10 중량%의 적어도 하나의 N-분산제 단량체,

[0034] 여기서 성분 (a)~(e)의 합은 100 중량%;

[0035] (B) 1 내지 1000 ppm, 바람직하게는 500 내지 1000 ppm 몰리브덴(Mo)을 제공하는 양의 하나 이상의 올가노몰리브덴 화합물;

[0036] (C) 25 내지 650 ppm, 바람직하게는 150 내지 500 ppm 인(P)을 제공하는 양의 인(phosphorus) 화합물;

[0037] (D) 다음을 포함하는 산화방지제 시스템:

[0038] (i) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.25 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량% 아민(aminic) 산화방지제;

[0039] (ii) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.75 내지 1.5 중량% 페놀(phenolic) 산화방지제;

[0040] (iii) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 1.0 중량%, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.9 중량% 재 없는(ashless) 디치오카바메이트; 및

[0041] (E) 베이스 오일(base oil)

[0042] 여기서, 조성물의 모든 성분 (A)~(D)의 합은 100 중량%이다.

[0043] 상기 윤활제 조성물은 완성된 오일에 개선된 연료 절약, 감소된 동(copper) 부식 및 낮은 터보 과급기 증착을 부여한다.

[0044] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따른 윤활제 조성물을 엔진에 윤활하는 것을 포함하는 저온, 정상 및/또는 고온에서 연료를 절약하는 엔진의 윤활 방법을 제공하는 것이다.

[0045] 본 발명의 다른 목적은 상기 윤활제 조성물을 오일에 첨가하는 것을 포함하는 연료 절약을 개선하는 방법을 제공하는 것이다.

[0046] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 윤활제 조성물을 오일에 첨가함으로써 동 부식을 감소하고, 터보 과급기 증착을

낮추는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0047] 본 발명에 따라 사용되는 중합체는 특히 유리한 특성을 나타낸다. 예를 들어, 상기 중합체는 놀랍게도 전단-안정도가 있는 것으로 특징 되고, 윤활제는 매우 긴 서비스 수명을 갖는다. 또한, 본 발명에 사용되는 첨가제는 윤활제에서 만족할만한 다수의 특성을 나타낸다. 예를 들어, 현저한 저온 특성 또는 점도 특성을 갖는, 에스테르를 포함하는 본 발명의 중합체를 포함하는 윤활제를 생산할 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 많은 첨가제와 호환성(compatible)이 있다. 따라서 윤활제는 다양한 다른 요구에 맞춰 조정될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 발명에서, 용어 "(메타)아크릴레이트"는 메타크릴레이트와 아크릴레이트와 이 두 개의 혼합물을 포함한다. 이들 단량체는 잘 알려져 있다.

[0049] 단량체 단위(a)는 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 전체 중량에 기준하여 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 양으로 존재한다.

[0050] 식 (I)의 단량체 단위의 비-제한적인 예로서는, (메타)아크릴레이트, 푸말레이트(fumarates) 및 말리에이트(maleates), 바람직하게는 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소-프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, tert-부틸 (메타)아크릴레이트 및 펜틸 (메타)아크릴레이트와 같은 포화 알콜로부터 유도되는 (메타)아크릴레이트, 이 중 메틸 (메타)아크릴레이트 및/또는 n-부틸 (메타)아크릴레이트가 바람직하고; 사이클로펜틸 (메타)아크릴레이트와 같은 사이클로알킬 (메타)아크릴레이트; 2-프로피닐 (메타)아크릴레이트, 알릴 (메타)아크릴레이트 및 비닐 (메타)아크릴레이트 또는 디메틸푸말레이트와 같은 불포화 알콜로부터 유도되는 (메타)아크릴레이트를 포함한다.

[0051] 단량체 단위 (b)는 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 전체 중량에 기준하여 10 내지 98 중량%, 바람직하게는 20 내지 95 중량%의 양으로 존재한다.

[0052] 식 (II)의 단량체 단위의 비-제한적인 예로서는, (메타)아크릴레이트, 푸말레이트 및 말리에이트, 바람직하게는 헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 헵틸 (메타)아크릴레이트, 2-tert-부틸헵틸 (메타)아크릴레이트, 옥틸 (메타)아크릴레이트, 3-이소프로필헵틸 (메타)아크릴레이트, 노닐 (메타)아크릴레이트, 데실 (메타)아크릴레이트, 언데실 (메타)아크릴레이트, 5-메틸언데실 (메타)아크릴레이트, 도데실 (메타)아크릴레이트, 2-메틸도데실 (메타)아크릴레이트, 트리데실 (메타)아크릴레이트, 5-메틸트리데실 (메타)아크릴레이트, 테트라데실 (메타)아크릴레이트, 펜타데실 (메타)아크릴레이트와 같은 포화 알콜로부터 유도되는 (메타)아크릴레이트; 올레일 (메타)아크릴레이트와 같은 불포화 알콜로부터 유도되는 (메타)아크릴레이트; 3-비닐사이클로헥실 (메타)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메타)아크릴레이트, 보닐(borny1) (메타)아크릴레이트와 같은 사이클로알킬 (메타)아크릴레이트; 및 대응하는 푸말레이트 및 말리에이트를 포함한다.

[0053] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 단량체 (b)는 C_{8-15}-알킬 (메타)아크릴레이트, 바람직하게는 상업적 라우릴(lauryl)(메타)아크릴레이트, 또는 C_{10-15}-알킬 (메타)아크릴레이트 분획(fraction)이다. 더 바람직하게는 기본 골격(backbone) 단량체는 C_{8-15}-알킬 메타크릴레이트, 바람직하게는 상업적 라우릴 메타크릴레이트 또는 C_{10-15}-알킬 메타크릴레이트 분획이다.

[0054] 단량체 단위 (c)는 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 전체 중량에 기준하여 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 양으로 존재한다.

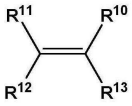
[0055] 식 (III)의 단량체 단위의 비-제한적인 예로서는, 헥사데실 (메타)아크릴레이트, 2-메틸헥사데실 (메타)아크릴레이트, 헵타데실 (메타)아크릴레이트, 5-이소프로필헵타데실 (메타)아크릴레이트, 4-tert-부틸옥타데실 (메타)아크릴레이트, 5-에틸옥타데실 (메타)아크릴레이트, 3-이소프로필옥타데실 (메타)아크릴레이트, 옥타데실 (메타)아크릴레이트, 노나데실 (메타)아크릴레이트, 에이코실 (메타)아크릴레이트, 세틸 에이코실(cetyl eicosyl) (메타)아크릴레이트, 스테아릴에이코실 (메타)아크릴레이트, 도코실(docosyl) (메타)아크릴레이트 및/또는 에이코실테트라트리아콘틸 (메타)아크릴레이트와 같은 포화 알콜로부터 유도되는 (메타)아크릴레이트; 2,4,5-트리-tert-부틸-3-비닐사이클로헥실 (메타)아크릴레이트, 2,3,4,5-테트라-tert-부틸사이클로헥실 (메타)아크릴레이트와 같은 사이클로알킬 (메타)아크릴레이트; 10,11-에폭시헥사데실 메타크릴레이트와 같은 옥시라닐

(oxiranyl) 메타크릴레이트; 및 대응하는 푸말레이트 및 말리에이트를 포함한다.

[0056] 단량체 (d)는 존재하는 경우 스티렌 및 치환 스티렌과 같은 비닐 방향족 단량체이고, 다른 비닐 단량체도 사용될 수 있다. 상기 치환 스티렌은 할로-, 아미노-, 알콕시-, 카복시-, 하이드록시-, 설포닐- 또는 하이드로카빌-치환체를 갖는 스티렌을 포함하고, 여기서 하이드로카빌 그룹은 1 내지 12 탄소 원자 및 다른 치환체를 갖는다. 하이드로카빌-치환 스티렌의 예로는, 알파-메틸스티렌, 파라-tert-부틸스티렌, 알파-에틸스티렌 및 파라-저급 알콕시 스티렌을 포함한다. 둘 이상의 비닐 단량체의 혼합물이 사용될 수도 있다. 본 발명에 따르면 스티렌이 바람직하다.

[0057] 사용되는 비닐 단량체의 양은 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 전체 중량에 기준하여 0 내지 30 중량%이다.

[0058] 단량체 (e)는 각각 측쇄에 분산성 성분을 갖고, 다음 식(IV)의 N-분산제 단량체일 수 있는, N-비닐 단량체, (메타)아크릴릭 에스테르, (메타)아크릴릭 아미드, (메타)아크릴릭 이미드로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체이다.

[0059] 

(IV)

[0060] 여기서, R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 독립적으로 H 또는 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 그룹,

[0061] R^{13}는 그룹 C(Y)X-R^{14}의 하나, X=O 또는 X=NH 그리고 Y는 (=O) 또는 (=NR^{15}),

[0062] R^{15}는 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹 또는 아릴 그룹,

[0063] R^{14}는 그룹 -$NR^{16}R^{17}$ 로 치환된 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 그룹이고, 여기서 R^{16} 및 R^{17}은 독립적으로 H 또는 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 그룹, 또는 R^{16} 및 R^{17}은 질소와 함께 결합하여 4-8 멤버 포화 또는 불포화 링을 형성하고, 선택적으로 질소, 산소, 황으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 이종 원소를 포함하고, 링은 알킬 또는 아릴 그룹으로 더 치환될 수 있고, 또는

[0064] R^{13}은 $NR^{18}R^{19}$ 그룹이고, 여기서 R^{18} 및 R^{19}는 질소와 함께 결합하여 4-8 멤버 포화 또는 불포화 링을 형성할 수 있고, 링의 부분으로서 질소, 산소 또는 황으로 구성된 그룹으로부터 선택된 이종원자와 이중결합을 형성하는 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하고, 링은 알킬 또는 아릴 그룹으로 더 치환될 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에서, R^{14} 는 H 또는 2 내지 6 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 그룹을 나타낸다.

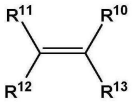
[0066] N-분산제 단량체의 비-제한적인 예로서는, 비닐 치환 질소 헤테로사이클릭 단량체, 예를 들어 비닐 피리딘 및 N-비닐-치환 질소 헤테로사이클릭 단량체, 예를 들어, N-비닐 이미다졸, N-비닐 피롤리디논(NVP), 모르포리노에틸 메타크릴레이트 및 N-비닐 카프로락탐; 디알킬아미노알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체, 예를 들어 N,N-디알킬아미노알킬 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA), tert-부틸 아미노에틸 메타크릴레이트, 디알킬아미노알킬 아크릴아미드 및 메타크릴아미드, 예를 들어 디-저급 알킬아미노알킬아크릴아미드, 특히 여기서 각각의 알킬 또는 아미노알킬 그룹은 1 내지 8, 특히 1 내지 3의 탄소 원자를 갖고, 예를 들어 N,N-디알킬, 특히 N,N-디메틸아미노프로필메타크릴아미드(DMAPMAM), 디메틸아미노프로필아크릴아미드, 디메틸아미노에틸아크릴아미드, N-tert 알킬 아크릴아미드 및 대응하는 메타크릴아미드, 예를 들어 tert 부틸 아크릴아미드, 비닐 치환 아민 및 N-비닐 피롤리돈과 같은 N-비닐 락탐으로 구성된 그룹으로부터 선택된 것을 포함한다.

[0067] 특히 상기 N-분산제 단량체는 비닐 피롤리디논, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체일 수 있다.

[0068] 중합체 내의 염기성 질소 그룹의 존재에 의하여, 질소 원자의 일부 또는 전부가 산과의 반응에 의하여 전환되어 염을 형성하는 것이 명백하다. 따라서, 본 발명의 범위 내에서 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 산 화합물과의 반응에 의하여 부분적으로 또는 완전히 중성화될 수 있다.

[0069] 본 발명의 다른 실시예에서, N-분산제 단량체 (e)는 다음의 조합을 포함할 수 있다:

[0070] (i) 식 (IV)의 N-분산제 단량체에 기준한 아크릴아미드



[0071] (IV)

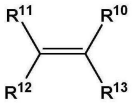
[0072] 여기서, R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 독립적으로 H 또는 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹,

[0073] R^{13}는 그룹 C(Y)X-R^{14}의 하나, X=O 또는 X=NH 그리고 Y는 (=O) 또는 (=NR^{15}),

[0074] R^{15}는 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹 또는 아릴 그룹,

[0075] R^{14}는 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 그룹이고, 그룹 -$NR^{16}R^{17}$ 로 치환되고, 여기서 R^{16} 및 R^{17}은 독립적으로 H 또는 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 그룹, 또는 R^{16} 및 R^{17}은 선택적으로 질소, 산소, 황으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 이종 원소를 포함하는 4-8 멤버 포화 또는 불포화 링의 일부이고, 링은 알킬 또는 아릴 그룹으로 더 치환될 수 있고,

[0076] (ii) 식 (IV)의 N-분산제 단량체



[0077] (IV)

[0078] 여기서, R^{10}, R^{11} 및 R^{12}는 독립적으로 H 또는 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹,

[0079] R^{13}은 $NR^{18}R^{19}$ 그룹이**고,** 여기서 R^{18} 및 R^{19}는 질소, 산소 또는 황으로 구성된 그룹으로부터 선택된 이종원자와 이중결합을 형성하는 링의 일부로서 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 4-8 멤버 포화 또는 불포화 링의 일부이고, 링은 알킬 또는 아릴 그룹으로 더 치환될 수 있고,

[0080] 폴리알킬(메타)아크릴레이트의 전체 중량에 기준하여 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 4 중량%까지의 양을 함유하고, N-분산제 단량체는 폴리알킬(메타)아크릴레이트의 전체 중량에 기준하여 25 중량%를 넘지 않는다.

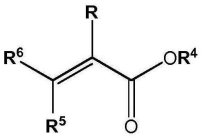
[0081] 바람직하게는, 상기 단량체에서 R^{13}은 그룹 -$NR^{18}R^{19}$인 N-비닐 피롤리디논이다.

[0082] 상기 N-분산제 단량체의 양은 통상적으로 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 전체 중량에 기준하여 2 내지 10중량%이다.

[0083] 적어도 두 개의 N-분산제 단량체를 사용하는 것이 유리하고, 특히 N-분산제 단량체의 전체 양이 상술한 범위의 하단에 있을 때 유리하다.

[0084] 본 발명의 다른 실시예에서, 폴리알킬(메타)아크릴레이트(A)는 다음을 포함할 수 있다:

[0085] (a) 식 (II)의 10 내지 98 중량%, 바람직하게는 20 내지 95 중량%의 하나 이상의 에틸렌 불포화 에스테르 화합물



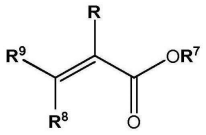
[0086] (II)

[0087] 여기서, R은 수소 또는 메틸,

[0088] R^{4}는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 사이클로알킬 그룹,

[0089] R^{5} 및 R^{6}는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR'' 그룹, 여기서 R''는 수소 또는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

[0090] (b) 식 (III)의 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 하나 이상의 에틸렌 불포화 에스테르 화합물

[0091] 

(III)

[0092] 여기서, R은 수소 또는 메틸,

[0093] R^7는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬 그룹,

[0094] R^8 및 R^9는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR''' 그룹, 여기서 R''' 는 수소 또는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

[0095] (c) 2 내지 10 중량%의 적어도 하나의 N-분산제 단량체,

[0096] 여기서 성분 (a),(b) 및 (c)의 합은 100 중량%이다.

[0097] 폴리알킬(메타)아크릴레이트(A)는 폴리스티렌 표준과 대비하여, 조정된 크기별 배제 크로마토그라피(size exclusion chromatography)에 의하여 측정된, 통상적으로 5,000 내지 1,000,000 g/mol, 바람직하게는 25,000 내지 1,000,000 g/mol의 평균 분자량 M_n 을 갖는다.

[0098] 그중에서도 특히 흥미있는 것은 7,500 내지 1,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 600,000 g/mol 그리고 가장 바람직하게는 25,000 내지 400,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량 M_w을 갖는 폴리알킬(메타)아크릴레이트(A)이다.

[0099] 추가로 적당한 것은, 폴리분산도 지수 M_w/M_n이 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1.05 내지 4 범위인 폴리알킬(메타)아크릴레이트(A)이다. 평균 분자량-중량 평균 분자량은 알려진 방법, 예를 들어 겔투과(gel permeation) 크로마토그라피(GPC)에 의하여 결정될 수 있다.

[0100] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 폴리알킬(메타)아크릴레이트(A)는 폴리스티렌 표준과 대비하여, 조정된 크기별 배제 크로마토그라피(size exclusion chromatography)에 의하여 측정된, 5,000 내지 1,000,000 g/mol, 바람직하게는 25,000 내지 1,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 300,000 내지 800,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량 M_w을 갖고, 그리고 7,500 내지 1,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 600,000 g/mol 그리고 바람직하게는 25,000 내지 400,000 g/mol, 가장 바람직하게는 25,000 내지 20,0000 g/mol 범위의 평균 분자량 M_n 을 갖는다.

[0101] 선택적으로, 폴리알킬(메타)아크릴레이트(A)는 20 시간 KRL 전단 안정도 시험(CEC 45-T-53) 측정된, 통상적으로 2 내지 55%의 전단 안정도(shear stability)를 갖는다.

[0102] 폴리알킬(메타)아크릴레이트(A)는 다양한 구조를 갖는다. 예를 들어, 중합체는 디블록(diblock), 트리블록, 멀티블록, 콤브(comb) 및/또는 대응하는 극성(polar) 및 비극성(nonpolar) 단편을 갖는 스타(star) 공중합체(copolymer)로 존재할 수 있다. 또한, 중합체는 특히 그라프트 공중합체일 수 있다.

[0103] 본 발명에 따른 폴리알킬(메타)아크릴레이트(A)는 다양한 방법으로 얻을 수 있다. 바람직한 방법은 알려진 프리-라디칼 그라프트 공중합, 예를 들어, 제1 단계로 그라프트 베이스가 얻어지고, 제2 단계에서 여기에 분산제 단량체가 그라프트된다.

[0104] 긴-사슬 알콜 라디칼을 갖는 단량체, 특히 성분 (b) 및 (c)는 예를 들어, (메타)아크릴레이트, 푸말레이트, 말리에이트 및/또는 대응하는 산을 긴-사슬 지방산 알콜과 반응함으로써 얻을 수 있고, 에스테르의 혼합물, 예를 들어 서로 다른 긴-사슬 알콜 라디칼을 갖는 (메타)아크릴레이트를 얻는다. 이들 지방산 알콜은 옥소(Oxo) 알콜® 7911, Oxo 알콜® 7900, Oxo 알콜® 1100; Alfol® 610, Alfol® 810, Lial® 125 및 Nafol® 형태 (Sasol); Alphanol® 79 (ICI); Epal® 610 및 Epal® 810 (Afton); Linevol® 79, Linevol® 911 및 Neodol® 25E (Shell); Dehydad®, Hydrenol® 및 Lorol® 형태 (Cognis); Acropol® 35 및 Exxal® 10 (Exxon

Chemicals); Kalcol® 2465 (Kao Chemicals)을 포함한다.

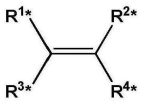
[0105] 에틸렌 불포화 에스테르 화합물 중에서, (메타)아크릴레이트는 특히 말리에이트 및 푸말레이트가 바람직하고, 예를 들어 식 (I), (II) 및 (III)에서 R^2, R^3, R^5, R^6, R^8 및 R^9 는 각각 수소이다.

[0106] 식 (III)의 에스테르 단량체에 대한 식 (II)의 에스테르 단량체의 중량비(weight ratio)는 넓은 범위일 수 있다. 알콜 라디칼에서 16 내지 40 탄소 원자를 갖는 식 (III)의 에스테르 화합물에 대한 알콜 라디칼에서 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 식 (II)의 에스테르 화합물의 비는, 바람직하게는 50:1 내지 1:30, 더욱 바람직하게는 10:1 내지 1:3, 특히 바람직하게는 5:1 내지 1:1의 범위에 있다.

[0107] 상기 에틸렌 불포화 단량체는 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

[0108] 또한 본 발명에 따른 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 하나 이상의 다른 공단량체(comonomers)를 포함할 수 있다.

[0109] 본 발명에 따른 중합을 위한 특히 적합한 공단량체는 식 (V)에 해당하는 것이다.

[0110] 

(V)

[0111] 여기서, R^1* 및 R^2*는 수소, 할로겐, CN, 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 6, 가장 바람직하게는 1 내지 4 탄소 원자를 갖고, 1 내지 (2n+1) 할로겐 원자로 치환될 수 있고, n은 알킬 그룹의 탄소 원자의 숫자인(예를 들어 CF_3), 선형 또는 측쇄 알킬 그룹, 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 6 및 더욱 바람직하게는 2 내지 4 탄소 원자를 갖고, 1 내지 (2n-1) 할로겐 원자, 바람직하게는 염소로 치환될 수 있고, n은 알킬 그룹의 탄소 원자의 숫자인, 예를 들어 CH_2=CCl-의, α,β-불포화 선형 또는 측쇄 알케닐 또는 알키닐 그룹, 3 내지 8 탄소 원자를 갖고, 1 내지 (2n-1) 할로겐 원자, 바람직하게는 염소로 치환될 수 있고, n은 사이클로알킬 그룹의 탄소 원자의 숫자인 사이클로알킬 그룹; C(=Y*)R^5*, C(=Y*)NR^6*R^7*, Y*C(=Y*)R^5*, SOR^5*, SO_2R^5*, OSO_2R^5*, NR^8*SO_2R^5*, PR^5*_2, P(=Y*)R^5*_2, Y*PR^5*_2, Y*P(=Y*)R^5*_2, 추가의 R^8*, 아릴 또는 헤테로사이클릴 그룹으로 4원화(quanternized) 될 수 있는 NR^8*_2, 여기서 Y*는 NR^8*, S 또는 O, 바람직하게는 O; R^5*는 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 알킬치오, OR^{15}(R^{15}는 수소 또는 알칼리 금속), 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 알콕시, 아릴옥시 또는 헤테로사이크릴옥시; R^6* 및 R^7*은 각각 독립적으로 수소 또는 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 또는 R^6* 및 R^7*은 함께 2 내지 7, 바람직하게는 2 내지 5 탄소 원자를 갖는 알킬렌 그룹을 형성할 수 있고, 3- 내지 8-멤버 링, 바람직하게는 3- 내지 6-멤버 링을 형성할 수 있고, 그리고 R^8*은 수소, 1 내지 20 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 또는 아릴 그룹으로 구성된 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택되고;

[0112] R^3* 및 R^4*는 수소, 할로겐, 바람직하게는 불소 또는 염소, 1 내지 6 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹 및 $COOR^9$*로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 R^9*는 수소, 알칼리 금속 또는 1 내지 40 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 또는 R^1* 및 R^3*는 함께 1 내지 2n' 할로겐 원자 또는 C_{1-4}-알킬 그룹으로 치환될 수 있는 식 $(CH_2)_{n'}$ 그룹을 형성할 수 있고, 또는 식 C(=O)-Y*-C(=O)를 형성할 수 있고, 여기서 n'은 2 내지 6, 바람직하게는 3 또는 4, 그리고 Y*는 상기 정의된 것과 같고; 적어도 R^{1*}, R^{2*}, R^{3*} 및 R^{4*} 라디칼의 적어도 둘은 수소 또는 할로겐이다.

[0113] 상기 바람직한 공단량체는 비닐 할라이드, 예를 들어 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드;

[0114] 스티렌, 측쇄에 알킬 치환체를 갖는 치환 스티렌, 예를 들어 알파-메틸스티렌 및 알파-에틸스티렌, 링에 알킬 치환체를 갖는 치환 스티렌, 예를 들어 비닐톨루엔 및 p-메틸스티렌, 할로겐화 스티렌, 예를 들어 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리브로모스티렌 및 테트라브로모스티렌;

[0115] 비닐 및 이소프레닐 에테르;

[0116] 상기 (I), (II) 및 (III)에서 기술한 것과 다른 말레인산 및 말레인산 유도체, 예를 들어 말레익 안하이드라이드(무수물), 메틸말레익 안하이드라이드, 말레이미드, 메틸말레이미드;

[0117] 상기 (I), (II) 및 (III)에서 기술한 것과 다른 푸마르산 및 푸마르산 유도체를 포함한다.

[0118] 상기 공단량체의 비율은 단량체 조성물의 중량에 기준하여 바람직하게는 0 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 40 중량% 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%이다.

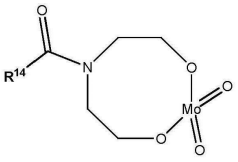
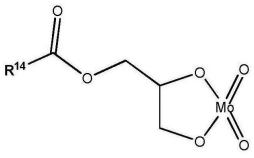
[0119] 본 발명에 따라 사용되는 중합체는 특히 유리한 특성을 나타낸다. 예를 들어, 상기 중합체는 놀랍게도 전단-안정도가 있는 것으로 특징하고, 윤활제는 매우 긴 서비스 수명을 갖는다. 또한, 본 발명에 사용되는 첨가제는 윤활제에서 만족할만한 다수의 특성을 나타낸다. 예를 들어, 현저한 저온 특성 또는 점도 특성을 갖는, 에스테르를 포함하는 본 발명의 중합체를 포함하는 윤활제를 생산할 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 많은 첨가제와 호환성(compatible)이 있다. 따라서 윤활제는 다양한 다른 요구에 맞춰 조정될 수 있다.

[0120] 몰리브덴 첨가제(B)는 엔진 마찰을 줄이고 차량 연료 절약을 개선하는 마찰 조절제로 작용하는 것이 엔진 오일 제조분야의 기술자에게 잘 알려져 있다. 그러나, 엔진 오일에서의 높은 수준의 몰리브덴은 엔진 부식, 증착 및 마모를 초래할 수 있다는 것이 또한 알려져 있다. 이러한 일이 발생하면, 엔진 예측 수명이 매우 감소된다.

[0121] 바람직한 올가노몰리브덴 화합물이 약 1 몰 지방 오일, 약 1.0 내지 2.5 몰 디에탄올아민 및 몰리브덴원을 상승된 온도(예를 들어 실온보다 큰)에서 충분히 반응시킴으로써 제조되고, 복합물(complex)의 중량에 기준하여 몰리브덴 약 0.1 내지 12.0 %를 얻는다. 본 발명의 실시예에서 온도 범위는 약 70℃ 내지 160 ℃이다. 본 발명의 올가노몰리브덴 성분은, 본 발명에 참조로 삽입된 미국특허 U.S. Pat. No. 4,889,647에 기술된 축합 방법에 의하여 지방 오일, 디에탄올아민 및 몰리브덴원을 순차적으로 반응시킴으로써 제조되고, 알.티. 반더빌트(R.T. Vanderbilt Company, Inc. of Norwalk, CT)로부터 Molyvan® 855로 상업적으로 구입 가능하다.

[0122] Molyvan® 855는 또한 촉매로서 1-하이드록시에틸-2-알킬 또는 알케닐(C15-19, 주로 C17)-이미다졸의 존재하에 코코넛 오일을 디에탄올아민과 반응하고, 이어서 몰리브덴 트리옥사이드와 반응시켜서 얻을 수 있는 제품으로 나타낼 수 있고, 주로 [2,2'-(알킬(C7-17, 주로 C11)이미노) 디에탄올라토]디옥소몰리브덴 (VI) 및 [3-(알킬(C7-17, 주로 C11)옥시)-1,2-프로판디올라토]디옥소몰리브덴 (VI)로 구성된다. 반응에서 반응 생성물 혼합물을 얻는다.

[0123] 그 중에서 주요 성분은 다음 구조식 (VIa) 또는 (VIb)을 갖는 것으로 생각한다.

[0124]  (VIa) 또는  (VIb)

[0125] 여기서, R^{14}는 지방 오일 잔기를 나타낸다.

[0126] 본 발명의 실시예에서 지방 오일은 적어도 12 탄소 원자를 포함하고 22 탄소 원자 이상을 포함할 수 있는 고 지방산의 글리세릴 에스테르이다. 이러한 에스테르는 식물성 또는 동물성 오일로 잘 알려져 있다. 유용한 식물성 오일의 예로서는, 코코넛, 콘(corn), 코튼시드(cottonseed), 린시드(linseed), 피너트, 소이빈(soybean) 및 선플라워시드(sunflower seed)로부터 유도되는 오일이다. 마찬가지로 쇠기름(tallow) 같은 동물성 지방 오일이 사용될 수 있다. 몰리브덴원은 산소-함유 몰리브덴 화합물이고, 지방 오일과 디에탄올아민의 중간 반응 생성물과 반응하여 에스테르 형태의 몰리브덴 복합물을 형성한다. 몰리브덴원은 다른 것 중에서도 암모니움 몰리브데이트, 몰리브덴 옥사이드의 이들의 혼합물을 포함한다.

[0127] 사용될 수 있는 황- 및 인-프리 올가노몰리브덴 화합물은 황- 및 인-프리 몰리브덴원을 아미노 및/또는 알콜 그룹을 포함하는 유기 화합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 황- 및 인-프리 몰리브덴원의 예로서는, 몰리브덴 트리옥사이드, 암모니움 몰리브데이트, 소디움 몰리브데이트 및 포타시움 몰리브데이트를 들 수 있다. 아미노 그룹은 모노아민, 디아민, 또는 폴리아민이다. 알콜 그룹은 모노-치환 알콜, 디올 또는 비스-알콜, 또는 폴리알콜이다. 예로서, 디아민과 지방 오일의 반응은 아미노 및 알콜 그룹을 모두 포함하고, 황- 및 인-프리 몰리브덴원과 반응할 수 있는 생성물을 제조한다.

[0128] 황- 및 인-프리 올가노몰리브덴 화합물의 예는 다음을 포함한다:

[0129] 1. 특정 염기성(basic) 질소 화합물과 몰리브덴원의 반응에 의하여 제조된 화합물; 미국특허 U.S. Pat. Nos. 4,259,195 및 4,261,843에 기술.

[0130] 2. 하이드로카빌 치환 하이드록시 알킬레이티드 아민과 몰리브덴원의 반응에 의하여 제조된 화합물; U.S. Pat. No. 4,164,473.

[0131] 3. 페놀 알데히드 축합 생성물, 모노-알킬레이티드 알킬렌 디아민 및 몰리브덴원의 반응에 의하여 제조된 화합물; U.S. Pat. No. 4,266,945.

[0132] 4. 지방 오일, 디에탄올아민 및 몰리브덴원의 반응에 의하여 제조된 화합물; U.S. Pat. No. 4,889,647.

[0133] 5. 지방 오일 또는 산과 2-(2-아미노에틸)아미노에탄올 및 몰리브덴원의 반응에 의하여 제조된 화합물; U.S. Pat. No. 5,137,647.

[0134] 6. 2차(secondary) 아민과 몰리브덴원의 반응에 의하여 제조된 화합물; U.S. Pat. No. 4,692,256.

[0135] 7. 디올, 디아미노, 또는 아미노-알콜 화합물과 몰리브덴원의 반응에 의하여 제조된 화합물; U.S. Pat. No. 5,412,130.

[0136] 8. 지방 오일, 모노-알킬레이티트 알킬렌 디아민 및 몰리브덴원의 반응에 의하여 제조된 화합물; U.S. Pat. No. 6,509,303.

[0137] 9. 지방산, 모노-알킬레이티드 알킬렌 디아민, 글리세라이드 및 몰리브덴원 의 반응에 의하여 제조된 화합물; U.S. Pat. No. 6,528,463.

[0138] 상업적으로 이용가능한 황- 및 인-프리 유용성(oil soluble) 몰리브덴 화합물은 아데카 코포레이션(Adeka Corporation; 전 Asahi Denka Kogyo K.K.)으로부터 SAKURA-LUBE의 상표명으로, 그리고 알.티. 반더빌트(R.T. Vanderbilt Company, Inc.)로부터 MOLYVAN®으로 구입 가능하다.

[0139] 황-함유 올가노몰리브덴 화합물이 사용될 수 있고 다양한 방법에 의하여 제조될 수 있다. 하나의 방법은, 황 및 인-프리 몰리브덴원을 아미노 그룹과 하나 이상의 황원(sulfur sources)과 반응시키는 것을 포함한다. 상기 황원은 예를 들어, 카본 디설파이드, 하이드로겐 설파이드, 소디움 설파이드 및 원소 황을 포함할 수 있고, 이에 한정되지는 않는다. 선택적으로, 황-함유 몰리브덴 화합물은 황-함유 몰리브덴원을 아미노 그룹 또는 치우람(thiuram) 그룹 및 선택적으로 제2 황원과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 황- 및 포스포러스-프리 몰리브덴원은 몰리브덴 트리옥사이드, 암모니움 몰리브데이트, 소디움 몰리브데이트, 포타시움 몰리브데이트 및 몰리브덴 할라이드를 포함한다. 아미노 그룹은 모노아민, 디아민, 또는 폴리아민일 수 있다. 하나의 예로서, 몰리브덴 트리옥사이드와 2차 아민 및 카본 디설파이드의 반응은 몰리브덴 디치오카바메이트를 생성한다. 선택적으로, $(NH_4)_2Mo_3S_{13}\cdot H_2O$와 테트라알킬치우람 디설파이드의 반응은 트리뉴클리어 황-함유 몰리브덴 디치오카바메이트를 생성하고, 여기서 n은 0 내지 2 사이에서 변화한다.

[0140] 특허 및 특허출원에 보이는 황-함유 올가노몰리브덴 화합물은 다음을 포함한다:

[0141] 1. 몰리브덴 트리옥사이드와 2차 아민 및 카본 디설파이드의 반응에 의하여 제조된 화합물: 미국특허 U.S. Pat. Nos. 3,509,051 및 3,356,702.

[0142] 2. 황-프리 몰리브덴원과 2차 아민, 카본 디설파이드 및 추가 황원의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,098,705.

[0143] 3. 몰리브덴 할라이드와 2차 아민 및 카본 디설파이드의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,178,258.

[0144] 4. 몰리브덴원과 염기성 질소 화합물 및 황원의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. Nos. 4,263,152, 4,265,773, 4,272,387, 4,285,822, 4,369,119 및 4,395,343.

[0145] 5. 암모니움 테트라치오몰리브데이트와 염기성 질소 화합물의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,283,295.

[0146] 6. 올레핀, 황, 아민 및 몰리브덴원의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,362,633.

[0147] 7. 암모니움 테트라치오몰리브데이트와 염기성 질소 화합물 및 유기 황원의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,402,840.

[0148] 8. 페놀 화합물, 아민 및 몰리브덴원과 황원의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,466,901.

[0149] 9. 트리글리세라이드, 염기성 질소 화합물, 몰리브덴원 및 황원의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,765,918.

[0150] 10. 알칼리 금속 알킬치오크산테이트 염과 몰리브덴 할라이드의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,966,719.

[0151] 11. 테트라알킬치우람 디설파이드와 몰리브덴 헥사카보닐의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,978,464.

[0152] 12. 알킬 디크산토겐(dixanthogen)과 몰리브덴 헥사카보닐의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,990,271.

[0153] 13. 알칼리 금속 알킬크산테이트 염과 디몰리브덴 테트라-아세테이트의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 4,995,996.

[0154] 14. $(NH_4)_2Mo_3S_{13}\cdot H_2O$와 알칼리 금속 디알킬디치오카바메이트 또는 테트라알킬 치우람 디설파이드의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 6,232,276.

[0155] 15. 에스테르 또는 산과 디아민, 몰리브덴원 및 카본 디설파이드의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 6,103,674.

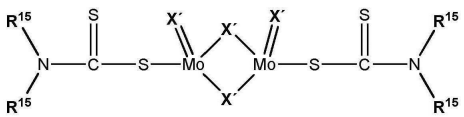
[0156] 16. 알칼리 금속 디알킬디치오카바메이트와 3-클로로프로피온산, 이어서 몰리브덴 트리옥사이드의 반응에 의하여 제조된 화합물: U.S. Pat. No. 6,117,826.

[0157] 17. 유용성 몰리브덴 첨가제로 변하는 리간드(ligand)를 갖는 몰리브덴원과 황원의 반응에 의하여 제조된 트리뉴클리어 몰리브덴 화합물: U.S Pat. No. 6,232,276; 7,309,680 및 WO 99/31113, 예를 들어 Infineum® C9455B.

[0158] 18. 다량(>50%)의 2-부틸렌으로 구성된 부틸렌 공급원료의 올리고머화로부터 유도된 디-이소트리데실아민과 소량의 1-부틸렌 및/또는 이소부틸렌으로부터 생성된 몰리브덴 디치오카바메이트 조성물, 치환체 R 그룹으로서 존재하는 C_{13}의 98%보다 큰 평균을 갖는다.

[0159] 상업적으로 이용가능한 황-함유, 유용성 몰리브덴 화합물은 아데카(Adeka Corporation)로부터 상표명 SAKURA-LUBE로, 알.티 반더빌트(R. T. Vanderbilt Company)로부터 MOLYVAN® 첨가제로, 그리고 크롬프톤(Crompton Corporation)으로부터 NAUGALUBE로 얻을 수 있다.

[0160] 몰리브덴 디치오카바메이트는 올가노몰리브덴 화합물 및/또는 디치오카바메이트의 하나로 존재할 수 있고, 다음 식 (VII)로 나타낼 수 있다.

[0161] 

(VII)

[0162] 여기서, R^{15}는 독립적으로 같거나 다른 4 내지 18 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹 또는 H이고, 그리고 X'는 O 또는 S를 나타낸다.

[0163] 본 발명에서 사용될 수 있는 다른 유용성 올가노몰리브덴 화합물은 몰리브덴 디치오카바메이트, 아민 몰리브데이트, 몰리브데이트 에스테르, 몰리브데이트 아미드 및 알킬 몰리브데이트를 포함한다.

[0164] 유용성 올가노텅스텐 화합물이 올가노몰리브덴 화합물로 치환될 수 있고, 아민 텅스테이트(Vanlube® W 324) 및 텅스텐 디치오카바메이트를 포함한다.

[0165] 본 발명에 따른 바람직한 몰리브덴-함유 화합물은 MOLYVAN®-855 같은 몰리브덴 에스테르 아미드 그리고

MOLYVAN®-822 및 MOLYVAN®-2000 같은 몰리브덴 디치오카바메이트이다.

[0166] 본 발명에 사용될 수 있는 인 함유 화합물(C)은 참조로서 삽입된 미국특허 US 8,084,403 B2에 기술되어 있다. 이러한 화합물은 하나 이상의 아연 디알킬디치오포스페이트(ZDDP) 화합물을 포함하는 아연 디알킬디치오포스페이트(ZDDP)를 포함한다. GF- 5 인 휘발도 규격 및 미래의 승용차 모터 오일 규격을 만족하는 어떠한 ZDDP 화합물도 사용될 수 있다.

[0167] 적합한 ZDDP 화합물은 1차 알콜, 2차 알콜 및 1차와 2차 알콜의 혼합물의 특정 양으로부터 제조될 수 있다. 상기 ZDDP 화합물은 약 100:0 내지 65:35 범위의 1차-대-2차 알콕시 성분비를 갖는 ZDDP 조성물을 제공하기 위하여 혼합될 수 있다. 다른 실시예로서, ZDDP 화합물은 1차 대 2차 알콕시 성분의 몰 비가 95:5 내지 70:30의 범위가 되도록 혼합될 수 있다.

[0168] 1차 및/또는 2차 알콜로부터 만들어지는 ZDDP의 선택에 더하여, 엔진 증착의 감소에 유효한 ZDDP 조성물을 위하여 다른 것보다 특정의 알콕시 성분 사슬 길이가 적합하다. 예를 들어, ZDDP 조성물은 3 내지 12 탄소 원자를 갖는 알콜로부터 유도된 알콕시 성분을 포함할 수 있다. 사용된 알콜은 1차 또는 2차 알콜 그리고 선형 또는 측쇄일 수 있다.

[0169] 용어 및 정의 (Terms and Definitions)

[0170] 본 발명에 따르면, 방향족(aromatic) 또는 아릴(aryl) 그룹은 바람직하게는 6 내지 20 및 특히 6 내지 12 탄소 원자를 갖는 모노- 또는 폴리사이클릭 방향족 화합물 라디칼을 나타낸다. 헤테로 방향족 또는 헤테로아릴 그룹은 적어도 하나의 CH 그룹이 N으로 치환되고 및/또는 적어도 두 개의 인접한 CH 그룹이 S, NH 또는 O로 치환된 아릴 라디칼을 나타내고, 헤테로 방향족 그룹은 3 내지 19 탄소 원자를 갖는다.

[0171] 본 발명에 따라 바람직한 방향족 또는 헤테로 방향족 그룹은, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 디페닐 에테르, 디페닐메탄, 디페닐디메틸메탄, 비스페논, 디페닐 설폰, 치오펜, 푸란, 피롤, 치아졸, 옥사졸, 이미다졸, 이소치아졸, 이속사졸, 피라졸, 1,3,4-옥사디아졸, 2,5-디페닐-1,3,4-옥사디아졸, 1,3,4-치아디아졸, 1,3,4-트리아졸, 2,5-디페닐-1,3,4-트리아졸, 1,2,5-트리페닐-1,3,4-트리아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,4-치아디아졸, 1,2,4-트리아졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,3,4-테트라졸, 벤조[b]치오펜, 벤조[b]푸란, 인돌, 벤조[c]치오펜, 벤조[c]푸란, 이소인돌, 벤즈옥사졸, 벤조치아졸, 벤즈이미다졸, 벤즈이속사졸, 벤즈이소치아졸, 벤조피라졸, 벤조치아디아졸, 벤조트리아졸, 디벤조푸란, 디벤조치오펜, 카바졸, 피리딘, 비피리딘, 피라진, 피라졸, 피리미딘, 피리다진, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,4,5-트리아진, 테트라진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 시놀린, 1,8-나프티리딘, 1,5-나프티리딘, 1,6-나프티리딘, 1,7-나프티리딘, 프타라진, 피리도피리미딘, 푸린, 프테리딘 또는 퀴놀리진, 4H-퀴놀리진, 디페닐 에테르, 안트라센, 벤조피롤, 벤즈옥사치아디아졸, 벤즈옥사디아졸, 벤조피리딘, 벤조피라진, 벤조피라지딘, 벤조피리미딘, 벤조트리아진, 인돌리진, 피리도피리딘, 이미다조피리미딘, 피라지노피리미딘, 카바졸, 아시리딘, 페나진, 벤조퀴놀린, 페녹사진, 페노치아진, 아크리디진, 벤조프테리딘, 페난트롤린 및 페난트렌으로부터 유도되고, 각각은 치환될 수 있다.

[0172] 바람직한 알킬 그룹은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 1-부틸, 2-부틸, 2-메틸프로필, tert-부틸, 펜틸, 2-메틸부틸, 1,1-디메틸프로필, 헥실, 헵틸, 옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 노닐, 1-데실, 2-데실, 언데실, 도데실, 펜타데실 및 에이코실(eicosyl) 그룹을 포함한다.

[0173] 바람직한 사이클로알킬 그룹은 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 및 사이클로옥틸 그룹을 포함하고, 각각은 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 선형 또는 측쇄 알킬 그룹으로 임의로 치환될 수 있다.

[0174] 바람직한 알카노일 그룹은 포밀, 아세틸, 프로피오닐, 2-메틸프로피오닐, 부티릴, 발레로일, 피바로일, 헥사노일, 데카노일 및 도데카노일 그룹을 포함한다.

[0175] 바람직한 알콕시카보닐 그룹은 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 부톡시카보닐, tert-부톡시카보닐, 헥실옥시카보닐, 2-메틸헥실옥시카보닐, 데실옥시카보닐 또는 도데실옥시카보닐 그룹을 포함한다.

[0176] 바람직한 알콕시 그룹은 탄화수소 라디칼이 상기 기술한 바람직한 알킬 그룹의 하나인 알콕시 그룹을 포함한다.

[0177] 바람직한 사이클로알콕시 그룹은 탄화수소 라디칼이 상기 기술한 바람직한 사이클로알킬 그룹의 하나인 사이클

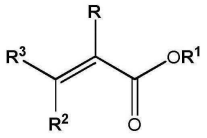
로알콕시 그룹을 포함한다.

[0178] 상기 기술한 성분 이외에, 윤활제 오일 조성물은 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 바람직한 첨가제는 특히 알콜 그룹에서 1 내지 30 탄소 원자를 갖는 선형 폴리알킬(메타)아크릴레이트(PAMA)에 기준한다. 이들 첨가제는 분산제로서 분산성 억제제(inhibitor)(DI), 세정제(detergents), 소포제(defoamers), 부식 억제제, 산화방지제, 마모방지 첨가제, 극압(extreme pressure) 첨가제, 마찰 조절제, 유동점(pour point) 향상제(더 바람직하게는 알콜 그룹에서 1 내지 30 탄소 원자를 갖는 폴리알킬(메타)아크릴레이트 기준함) 및/또는 염료를 포함한다.

[0179] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 본 발명은 다음을 포함하는 윤활제 조성물에 관한 것이다:

[0180] (A) 다음 (a)~(e) 단량체 단위를 포함하는, 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%의 하나 이상의 폴리알킬(메타)아크릴레이트:

[0181] (a) 식 (I)의 0 내지 40 중량%의 하나 이상의 에틸렌(ethylenically) 불포화 에스테르 화합물

[0182] 

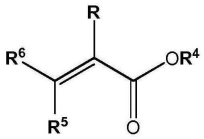
(I)

[0183] 여기서, R은 수소 또는 메틸,

[0184] R^1은 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 3 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 사이클로알킬 그룹,

[0185] R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR' 그룹, 여기서 R'는 수소 또는 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

[0186] (b) 식 (II)의 10 내지 98 중량%, 바람직하게는 20 내지 95 중량%의 하나 이상의 에틸렌 불포화 에스테르 화합물

[0187] 

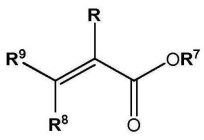
(II)

[0188] 여기서, R은 수소 또는 메틸,

[0189] R^4는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 사이클로알킬 그룹,

[0190] R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR'' 그룹, 여기서 R''는 수소 또는 6 내지 15 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

[0191] (c) 식 (III)의 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 하나 이상의 에틸렌 불포화 에스테르 화합물

[0192] 

(III)

[0193] 여기서, R은 수소 또는 메틸,

[0194] R^7는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 라디칼, 또는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 30 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬 그룹,

[0195] R^8 및 R^9는 각각 독립적으로 수소 또는 식 -COOR''' 그룹, 여기서 R'''는 수소 또는 16 내지 40, 바람직하게는

16 내지 30 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 선형 또는 측쇄 알킬 그룹;

[0196] (d) 0 내지 30 중량% 비닐 단량체;

[0197] (e) 2 내지 10 중량%의 적어도 하나의 N-분산제 단량체,

[0198] 여기서 성분 (a)~(e)의 합은 100 중량%;

[0199] (B) 1 내지 1000 ppm, 바람직하게는 500 내지 1000 ppm 몰리브덴(Mo)을 제공하는 양의 하나 이상의 올가노몰리브덴 화합물;

[0200] (C) 25 내지 650 ppm, 바람직하게는 150 내지 500 ppm 인(P)을 제공하는 양의 인 화합물;

[0201] (D) 베이스 오일(base oil);

[0202] (E) 선택적으로, 1.0 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 2.0 내지 6.0 중량% 분산제;

[0203] (F) 선택적으로, 다음의 하나 이상을 포함하는 0.3 내지 6.0 중량%, 바람직하게는 1.4 내지 4.0 중량% 산화방지제 시스템:

[0204] (i) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.25 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량% 아민 산화방지제;

[0205] (ii) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.75 내지 1.5 중량% 페놀 산화방지제;

[0206] (iii) 약 0.1 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.25 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 1.0 중량%, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.9 중량% 재 없는 디치오카바메이트;

[0207] (G) 선택적으로, 1.0 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 4.0 중량% 금속 세정제;

[0208] (H) 선택적으로, 0 내지 3.0 중량%, 바람직하게는 0 내지 2.0 중량% 부식 억제제;

[0209] (I) 선택적으로, 0.1 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.6 중량% 유동점 저하제;

[0210] (J) 선택적으로, 전체 0.1 내지 8.0 중량%, 바람직하게는 2.0 내지 6.0 중량%의 하나 이상의 추가 VI 향상제; 및

[0211] (K) 선택적으로, 저분자량 VI 향상제에 기준한 추가 폴리알킬(메타)아크릴레이트,

[0212] 여기서, 조성물의 모든 성분 (A)~(K)의 합은 100 중량%이다.

[0213] 바람직한 조성물은 베이스 오일과 조합하여

[0214] ● 상기에서 (A)로 기술한 폴리(메타)아크릴레이트와

[0215] 성분 (B)-(K)로부터 다음을 포함한다:

[0216] ● Molyvan® 855와 같은 몰리브데이트 에스테르와 몰리브덴 디치오카바메이트 모두를 포함하는 올가노몰리브덴 화합물,

[0217] ● 아연 디알킬디치오포스페이트와 같은 인 화합물, 및

[0218] ● Vanlube® 961 (혼합 옥틸레이티드 및 부틸레이티드 디페닐아민)과 같은 알킬레이티드 디페닐아민; Vanlube® 7723 메틸렌 비스 디부틸디치오카바메이트와 같은 재 없는 디치오카바메이트; 및 Vanlube® BHC 이소-옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트와 같은 페놀 산화방지제를 포함하는 산화방지제 시스템.

[0219] 특히 바람직한 조성물은 상기에 더하여 다음을 더 포함한다:

[0220] ● 칼슘 설포네이트와 같은 금속 세정제,

[0221] ● C-9268 비스-석신이미드 분산제와 같은 분산제,

[0222] ● Viscoplex® 1-333 폴리(메타)아크릴레이트와 같은 유동점 저하제, 및

[0223] ● Vanlube® 887E 톨루트리아졸같은 부식 억제제.

[0224] 분산제 억제제(DI) 패키지에 포함된 분산제는, 분산되는 입자와 결합할 수 있는 기능기를 갖는 유용성 중합체 탄화수소 기본 골격을 포함할 수 있고, 이에 제한되지는 않는다. 통상적으로, 분산제는 가교(bridging) 그룹을 통하여 중합체 기본 골격에 결합하는 아민, 알콜, 아미드, 또는 에스테르 극성 성분을 포함한다. 분산제는 예를 들어, 미국특허 US Patent Nos. 3,697,574 및 3,736,357에 기술된 만니히(mannich) 분산제; US Patent Nos. 4,234,435 및 4,636,322에 기술된 재 없는 석신이미드 분산제; US Patent Nos. 3,219,666, 3,565,804 및 5,633,326에 기술된 아민 분산제; US Patent Nos. 5,936,041, 5,643,859 및 5,627,259에 기술된 코흐(Koch) 분산제; 그리고 US Patent Nos. 5,851,965, 5,853,434 및 5,792,729에 기술된 폴리알킬렌 석신이미드로부터 선택될 수 있다.

[0225] 사용될 수 있는 금속 세정제는 유용성 중성(neutral) 및 과염기화(overbased) 설포네이트, 페네이트(phenates), 황화(sulfurized) 페네이트, 치오포스포네이트, 살리실레이트 및 나프테네이트 및 금속, 특히 알칼리 또는 알칼리토금속 예를 들어 바륨, 소디움, 포타시움, 리튬, 칼슘 및 마그네슘의 다른 유용성 카복실레이트를 포함한다. 가장 일반적으로 사용되는 금속은 칼슘 및 마그네슘이고, 이들은 모두 윤활제에 사용되는 세정제에 존재할 수 있고, 그리고 칼슘 및/또는 마그네슘과 소디움의 혼합물로 존재한다. 특히 편리한 금속 세정제는 20 내지 450의 TBN을 갖는 중성 및 과염기화 칼슘 설포네이트, 50 내지 450의 TBN을 갖는 중성 및 과염기화 칼슘 페네이트 및 황화 페네이트 및 20 내지 450의 TBN을 갖는 중성 및 과염기화 마그네슘 또는 칼슘 살리실레이트이다. 과염기화 또는 중성 또는 이들 모든 세정제의 복합 또한 사용될 수 있다.

[0226] 폴리실록산 형태의 첨가제, 예를 들어 실리콘 오일 또는 폴리디메틸 실록산은 거품 제어를 제공할 수 있다.

[0227] 소량의 항유화(demulsifying) 성분이 소포제로 사용될 수 있다. 바람직한 항유화 성분은 유럽특허 EP 330 522 A에 기재되어 있다. 항유화 성분은 비스-에폭사이드를 폴리하이드릭 알콜과 반응하여 얻어진 부가생성물(adduct)에 알킬렌 옥사이드를 반응하여 얻어질 수 있다. 항유화제(demulsifier)는 0.1 질량% 활성 성분을 넘지 않는 수준으로 사용되어야 한다. 0.001 내지 0.05 질량% 활성 성분의 처리율(treat rate)이 바람직하다.

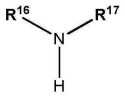
[0228] 본 발명의 윤활제 오일 조성물은 부식 억제제를 포함할 수 있다. 이들은 많은 경우에서 녹방지(antirust) 첨가제 및 금속 부동화제(passivators)/불활성화제(deactivators)로 분류된다. 사용되는 녹방지 첨가제는 특히 설포네이트, 예를 들어 퍼트롤리움설포네이트 또는 많은 과염기화 경우에 합성 알킬벤젠설포네이트, 예를 들어 디노닐나프텐설포네이트; 카복실산 유도체, 예를 들어 라놀린(탈수 라놀린), 산화(oxidized) 파라핀, 아연 나프테네이트, 알킬레이티드 석신산, 4-노닐페녹시 아세트산, 아미드 및 이미드(N-아실사르코신, 이미다졸린 유도체); 아민-중성화 모노- 및 디알킬 포스페이트; 몰포린, 디사이클로헥실아민 또는 디에탄올아민이다. 금속 부동화제/불활성화제는 벤조트리아졸, 토릴트리아졸, 톨루트리아졸(Vanlube® 887 또는 887E), 2-머캅토벤조치아졸, 디알킬-2,5-디머캅토-1,3,4-치아디아졸; N,N'-디살리실리덴에틸렌디아민, N,N'-디살리실리덴프로필렌디아민; 아연 디알킬디치오포스페이트 및 디알킬 디치오카바메이트를 포함한다.

[0229] 본 발명의 윤활제 오일 조성물은 하나 이상의 산화방지제를 포함할 수 있다. 상기 산화방지제는 예를 들어 페놀, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸페놀(2,6-DTB), 부틸레이티드 하이드록시톨루엔(BHT), 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀); 방향족 아민, 특히 알킬레이티드 디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민(PNA), 중합체 2,2,4-트리메틸디하이드로퀴논(TMQ); 황 및 인 함유 화합물, 예를 들어 금속 디치오포스페이트, 예를 들어 아연 디치오포스페이트 (ZnDTP), "OOS 트리에스테르" = 디치오포스포릭산과 올레핀으로부터의 활성화 이중결합의 반응 생성물, 사이클로펜타디엔, 노르보나디엔(norbornadiene), 알파-피넨(pienne), 폴리부텐, 아크릴릭 에스테르, 말레익 에스테르 (재 없는 연소); 올가노 황 화합물, 예를 들어 디알킬 설파이드, 디아릴 설파이드, 폴리설파이드, 모디파이드 치올, 치오펜 유도체, 크산테이트, 치오글리콜, 치오알데히드, 황-함유 카복실산; 헤테로사이클릭 황/질소 화합물, 특히 디알킬디머캅토치아디아졸, 2-머캅토벤즈이미다졸; 아연 및 메틸렌 비스(디알킬디치오카바메이트); 올가노포스포러스 화합물, 예를 들어 트리아릴 및 트리알킬 포스파이트(phosphites); 올가노 동(copper) 화합물 및 과염기화 칼슘- 및 마그네슘-기준 페놀레이트 및 살리실레이트를 포함한다.

[0230] 윤활제를 위한 산화방지제로서 넓게 사용될 수 있는 다른 화합물은 알킬레이티드 디페닐 아민이다. 본 발명의 알킬레이티트 디페닐 아민의 하나의 가능한 실시예는 참조로 삽입된 미국특허 U.S. Patent 5,840,672에 기술된

바와 같은 2차 알킬레이티드 디페닐아민이다. 이들 2차 알킬레이티드 디페닐아민은 식 X-NH-Y로 나타내고, 여기서 X 및 Y는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환 페닐 그룹을 나타내고, 페닐 그룹의 치환체는 1 내지 20 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 12 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 알킬아릴 그룹, 하이드록실, 카복실 및 니트로 그룹을 포함하고, 적어도 하나의 페닐 그룹은 1 내지 20, 바람직하게는 4-12 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹으로 치환된다. 또한, 알.티. 반더빌트에서 제조된 VANLUBE® SL(혼합 알킬레이티드 디페닐아민), Vanlube® NA(혼합 알킬레이티드 디페닐아민), Vanlube® 81 (p,p'-디옥틸디페닐아민) 및 Vanlube® 961 (혼합 옥틸레이티드 및 부틸레이티드 디페닐아민), 켐튜라 코포레이션(Chemtura Corporation)에서 제조된 Naugalube® 640, 680 및 438L, 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(Ciba Specialty Chemicals Corporation)에서 제조된 Irganox® L-57 및 L-67 그리고 루브리졸(Lubrizol)에서 제조된 Lubrizol 5150A & C를 포함하는 상업적으로 이용가능한 ADPAs를 사용하는 것도 가능하다. 본 발명에서 사용하는 다른 가능한 ADPA는 N-페닐-벤젠아민과 2,4,4-트리메틸펜텐의 반응 생성물이다.

[0231] 다른 산화방지제는 디아릴아민 산화방지제로 알려져 있는 식 (VIII)의 알킬레이티드 디페닐아민을 포함하고, 이에 제한되지는 않는다.

[0232] 

(VIII)

[0233] 여기서, R^{16} 및 R^{17}은 각각 독립적으로 6 내지 30 탄소 원자를 갖는 치환 또는 미치환 아릴 그룹을 나타낸다.

[0234] 아릴 그룹의 치환체의 예로서, 1 내지 30 탄소 원자를 갖는 알킬과 같은 지방족(aliphatic) 탄화수소 그룹, 하이드록시 그룹, 할로겐 라디칼, 카복실산 또는 에스테르 그룹, 또는 니트로 그룹을 포함한다.

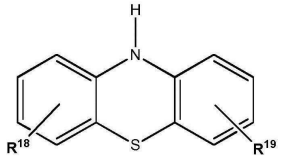
[0235] 아릴 그룹은 바람직하게는 치환 또는 미치환 페닐 또는 나프틸, 특히 아릴 그룹의 하나 또는 모두는 4 내지 30 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 18 탄소 원자, 가장 바람직하게는 4 내지 9 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 알킬로 치환된다. 아릴 그룹의 하나 또는 모두는 치환되는 것이 바람직하고, 예를 들어 모노-알킬레이티드 디페닐아민, 디-알킬레이티드 디페닐아민, 또는 모노- 및 디-알킬레이티드 디페닐아민이다.

[0236] 디아릴아민은 분자 내에 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 구조일 수 있다. 따라서, 예를 들어 2차 질소 원자뿐만 아니라 질소 원자의 하나에 결합되는 두 개의 아릴을 갖는 다양한 디아민의 경우와 같이, 디아릴아민은 적어도 두 개의 질소 원자를 포함하고, 적어도 하나의 질소 원자는 여기에 결합되는 두 개의 아릴 그룹을 갖는다.

[0237] 사용될 수 있는 디아릴아민의 예로는 디페닐아민; 다양한 알킬레이티드 디페닐아민; 3-하이드록시디페닐아민; N-페닐-1,2-페닐렌디아민; N-페닐-1,4-페닐렌디아민; 모노부틸디페닐아민; 디부틸디페닐아민; 모노옥틸디페닐아민; 디옥틸디페닐아민; 모노노닐디페닐아민; 디노닐디페닐아민; 모노테트라데실디페닐아민; 디테트라데실디페닐아민, 페닐-알파-나프틸아민; 모노옥틸 페닐-알파-나프틸아민; 페닐-베타-나프틸아민; 모노헵틸디페닐아민; 디헵틸디페닐아민; p-방향성 스티레네이티드(p-oriented styrenated) 디페닐아민; 혼합 부틸옥틸디페닐아민; 및 혼합 옥틸스티릴디페닐아민을 포함하고, 이에 한정되지는 않는다.

[0238] 상업적으로 이용가능한 디아릴아민은, 예를 들어 시바 스페셜티 케미컬스(Ciba Specialty Chemicals)의 상표명 IRGANOX®; 크롬프톤 코포레이션의 NAUGALUBE®; 비에프 굳리히 스페셜티 케미칼스(BF Goodrich Specialty Chemicals)의 GOODRITE®; 알.티.반더빌트 컴퍼니의 VANLUBE® 등의 구입가능한 디아릴아민을 포함한다.

[0239] 아민 산화방지제의 다른 종류는 화학식 (IX)를 갖는 페노치아진 또는 알킬레이티드 페노치아진을 포함한다.

[0240] 

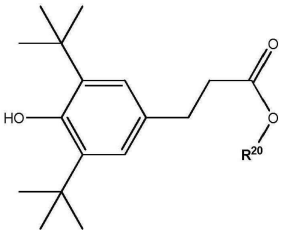
(IX)

[0241] 여기서, R^{18}은 선형 또는 측쇄 C_{1-24}-알킬, 아릴, 헤테로알킬 또는 알킬아릴 그룹, R^{19}는 수소 또는 선형 또는 측쇄 C_{1-24}-알킬, 헤테로알킬, 또는 알킬아릴 그룹.

[0242] 알킬레이티드 페노치아진은 모노테트라데실페노치아진, 디테트라데실페노치아진, 모노데실페노치아진, 디데실페노치아진, 모노노닐페노치아진, 디노닐페노치아진, 모노옥틸페노치아진, 디옥틸페노치아진,

모노부틸페노치아진, 디부틸페노치아진, 모노스티릴페노치아진, 디스티릴페노치아진, 부틸옥틸페노치아진 및 스티릴옥틸페노치아진으로 구성되는 그룹에서 선택될 수 있다.

[0243] 힌더드 페놀(hindered phenol)페놀은 화학식 (X)을 갖는다:

[0244] 

(X)

[0245] 여기서, R^{20}은 4 내지 16 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹이고, 또는 힌더드 페놀 은 비스-2',6'-디-tert-부틸페놀이다.

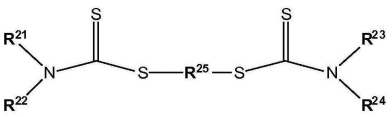
[0246] 바람직한 알킬 그룹은 부틸, 에틸헥실, 이소-옥틸, 이소스테아릴 및 스테아릴이다. 특히 바람직한 힌더드 페놀은 알.티. 반더빌트 컴퍼니로부터 부틸 하이드록시-하이드로 신나메이트로 알려진 Vanlube® BHC (이소-옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트)로 얻을 수 있다. 다른 힌더드 페놀은 참조로 삽입된 미국특허 US 5,772,921에 기술된 유용성 비-황 페놀 수지(phenolics)를 포함하고, 이에 한정되지는 않는다.

[0247] 입체적 힌더드 페놀의 비-한정적 예로는, 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸 메틸페놀, 4-에틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-프로필-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-부틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-펜틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-헥실-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-헵틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-(2-에틸헥실)-2,6-디-tert-부틸-페놀, 4-옥틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-노닐-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-데실-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-언데실-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-도데실-2,6-디-tert-부틸페놀, 미국공고 US Publication No. 2004/0266630에 기술된 것과 같은 4,4-메틸렌비스(6-tert-부틸-o-크레솔), 4,4-메틸렌비스(2-tert-아밀-o-크레솔), 2,2-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀, 4,4-메틸렌-비스(2,6-디-tert-부틸페놀) 및 그 혼합물을 포함하는 메틸렌 가교 입체적 힌더드 페놀을 포함하고, 이에 제한되지는 않는다.

[0248] 본 발명의 산화방지제 시스템의 일부로서 재 없는 디치오카바메이트는 다음을 포함한다:

[0249] (i) 재 없는 비스디치오카바메이트

[0250] 화학식 (XI)의 비스디치오카바메이트는 미국특허 U.S. Patent No. 4,648,985에 기술된 알려진 화합물이다.

[0251] 

(XI)

[0252] 상기 화합물은 같거나 다르고, 1 내지 13 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 그룹인 R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}로 특징된다. 본 발명의 실시예는 R^{21}, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 같거나 또는 다르고, 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 측쇄 또는 직쇄 알킬 그룹인 비스디치오카바메이트를 포함한다. R^{25}는 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 직쇄 및 측쇄 알킬렌 그룹과 같은 지방족 그룹이다.

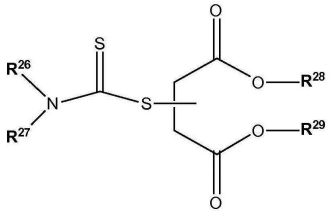
[0253] 바람직한 재 없는 디치오카바메이트는 메틸렌-비스-디알킬디치오카바메이트, 여기서 알킬 그룹은 3 내지 16 탄소 원자를 갖고, 알.티. 반더빌트 컴퍼니로부터 상표명 VANLUBE® 7723으로 상업적으로 구입 가능하다.

[0254] 재 없는 디알킬디치오카바메이트는 첨가 패키지에 용해성인 또는 분산성인 화합물을 포함한다. 재 없는 디알킬디치오카바메이트는 저 휘발도이고, 바람직하게는 250 달톤보다 큰 분자량, 가장 바람직하게는 400 달톤보다 큰 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 재 없는 디치오카바메이트의 예로서는, 메틸렌비스(디알킬디치오카바메이트), 에틸렌비스(디알킬디치오카바메이트), 이소부틸 디설파이드-2,2'-비스(디알킬디치오카바메이트), 하이드록시알킬 치환 디알킬디치오카바메이트, 불포화 화합물로부터 제조된 디치오카바메이트, 노르보닐렌(norbornylene)으로부터 제조된 디치오카바메이트 및 에폭사이드로부터 제조된 디치오카바메이트를 포함하고,

여기서 디알킬디치오카바메이트의 알킬 그룹은 바람직하게는 1 내지 16 탄소 원자를 갖는다. 사용될 수 있는 디알킬디치오카바메이트 의 예는 다음 특허에 기술되어 있다: U.S. Pat. Nos. 5,693,598; 4,876,375; 4,927,552; 4,957,643; 4,885,365; 5,789,357; 5,686,397; 5,902,776; 2,786,866; 2,710,872; 2,384,577; 2,897,152; 3,407,222; 3,867,359; 및 4,758,362.

[0255] 바람직한 재 없는 디치오카바메이트의 예는 다음과 같다: 메틸렌비스(디부틸디치오카바메이트), 에틸렌비스(디부틸디치오카바메이트), 이소부틸 디설파이드-2,2'-비스(디부틸디치오카바메이트), 디부틸-N,N-디부틸-(디치오카바밀)석시네이트, 2-하이드록시프로필 디부틸디치오카바메이트, 부틸(디부틸디치오카바밀)아세테이트 및 S-카보메톡시-에틸-N,N-디부틸 디치오카바메이트. 가장 바람직한 재 없는 디치오카바메이트는 메틸렌비스(디부틸디치오카바메이트)이다.

[0256] (ii) 재 없는 디치오카바메이트 에스테르 (XII)

[0257] 

(XII)

[0258] 화학식 XII의 화합물은 같거나 다르고 1 내지 13 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 그룹인 R^{26}, R^{27}, R^{28} 및 R^{29} 그룹으로 특징된다. VANLUBE® 732 (디치오카바메이트 유도체) 및 VANLUBE® 981 (디치오카바메이트 유도체)는 알.티. 반더빌트 컴퍼니로부터 상업적으로 구입가능하다.

[0259] 윤활유(lube oil) 흐름 향상제(folw improvers)로 알려진 유동점 저하제는 유체가 흐르거나 유동할 수 있는 최소 온도를 낮춘다. 이러한 첨가제는 잘 알려져 있다. 유체의 낮은 온도 유동도(fluidity)를 개선하는 유동점 저하제 첨가제의 비-제한적인 예로는 Viscoplex® 1-333 등과 같은 약 C8-C18 디알킬 푸말레이트/비닐 아세테이트 공중합체, 폴리알킬메타크릴레이트이다.

[0260] 상업적으로 널리 보급된 VI 향상제는 수소화(hydrogenated) 스티렌-디엔 공중합체(HSDs)이다. HSDs는 $(-B-A)_n$ 스타(stars) 형태(US 4 116 917; 셸 오일 컴퍼니(Shell Oil Company)) 및 A-B 디블록 및 A-B-A 트리블록 공중합체(US 3 772 196 및 US 4 788 316; 셸 오일 컴퍼니) 모두로 존재할 수 있다. 이들 식에서, A는 수소화 폴리이소프렌의 블록이고, B는 디비닐벤젠-가교결합된 폴리스티렌 링(ring) 또는 폴리스티렌 블록이다. 영국 인피넘 인터내쇼날 리미티드(Infineum International Ltd., Abingdon, UK)의 Infineum SV 시리즈는 이러한 형태의 제품을 포함한다. 통상적인 스타 중합체는 인피넘(Infineum) SV 200, 250 및 260이다. 인피넘(Infineum) SV 150은 디블록 중합체이다.

[0261] 또한, 여기에 상술한 윤활제 오일 조성물은 통상적인 VI 향상제와의 혼합물로 존재할 수 있다. 이들은 특히 수소화 스티렌-디엔 공중합체(HSDs, US 4,116,917, US 3,772,196 및 US 4,788,316; 셸 오일 컴퍼니)를 포함하고, 특히 부타디엔 및 이소프렌 및 올레핀 공중합체를 기준으로 한다(OCPs, K. Marsden: "Literature Review of OCP Viscosity Modifiers", Lubrication Science 1 (1988), 265).

[0262] 윤활제 오일, 특히 모터 오일을 위한 VI 향상제 및 유동점 향상제의 편집물은 예를 들어 다음에 상세히 기술되어 있다; T. Mang, W. Dresel(eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001: R. M. Mortier, S. T. Orzulik(eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London 1992; 또는 J. Bartz: "Additive fur Schmierstoffe", Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994.

[0263] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 적어도 하나의 윤활유 또는 베이스 오일을 포함한다.

[0264] 상기 윤활유는 특히 미네랄 오일, 합성 오일 및 천연(natural) 오일을 포함한다.

[0265] 미네랄 오일은 알려져 있고 상업적으로 구입 가능하다. 미네랄 오일은 미네랄 오일 또는 원유(crude oil)로부터 증류 및/또는 정제 그리고 선택적으로 다른 정제 및 마감처리를 통하여 얻어지고, 용어 "미네랄 오일"은 특히 원유 또는 미네랄 오일의 고-비등 분획(higher-boiling fractions)을 포함한다. 일반적으로, 미네랄 오일의 비등점은 5000 Pa에서 200℃보다 높고, 바람직하게는 300℃보다 높다. 셰일유(shale oil)의 저온 탄화반응, 역청

탄(bituminous coal)의 코킹, 공기의 배출과 갈탄의 증류 및 역청탄 또는 갈탄의 수소화에 의한 제조 또한 가능하다. 따라서, 미네랄 오일은 그 기원에 따라 방향족, 사이클릭, 측쇄 또는 선형 탄화수소의 서로 다른 특성을 갖는다.

[0266] 일반적으로, 원유 또는 미네랄 오일에서 파라핀-기준, 나프텐 및 방향족 분획 사이에 차별을 둔다. 용어 "파라핀-기준 분획"은 긴-사슬 또는 고 측쇄 이소알칸을 나타내고, 그리고 "나프텐 분획"은 사이클로알칸을 나타낸다. 또한, 미네랄 오일은 그 기원 및 마감처리에 따라, n-알칸, 낮은 분지도를 갖고 모노-메틸-측쇄 파라핀으로 알려진 이소알칸 및 극성도에 기여하는 이종원자, 특히 O, N 및/또는 S를 갖는 화합물의 서로 다른 분획을 갖는다. 그러나, 각각의 알칸 분자는 긴-사슬 측쇄 그룹 및 사이클로알칸 라디칼 및 방향족 부분을 가질 수 있으므로, 할당(assignment)은 어렵다. 본 발명의 목적을 위하여, 할당은 예를 들어 DIN 51 378에 따라 달성된다. 극성 분획은 또한 ASTM D 2007에 따라 결정된다.

[0267] 바람직한 미네랄 오일에서의 n-알칸 비율은 3 중량% 미만이고, O-, N- 및/또는 S-함유 화합물의 분획은 6 중량% 미만이다. 방향족 및 모노-메틸-측쇄 파라핀의 분획은 일반적으로 각각 0 내지 40 중량% 범위이다. 하나의 흥미로운 사실은, 미네랄 오일은 주로 나프텐 및 일반적으로 13 이상, 바람직하게는 18 이상 그리고 가장 바람직하게는 20 탄소 원자 이상을 갖는 파라핀-기준 알칸을 포함한다. 이들 화합물의 분획은 일반적으로 ≥60 중량%, 바람직하게는 ≥80 중량%이고, 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 미네랄 오일은 미네랄 오일의 전체 중량에 기준하여 0.5 내지 30 중량% 방향족 분획, 15 내지 40 중량% 나프텐 분획, 35 내지 80 중량% 파라핀-기준 분획, 3 중량%까지의 n-알칸 및 0.05 내지 5 중량% 극성 화합물을 포함한다.

[0268] 우레아 분리 및 실리카 겔상의 액체 크로마토그라피와 같은 통상의 방법에 의하여 수행된, 특히 바람직한 미네랄 오일에 대한 분석은, 사용된 특정의 미네랄 오일 전체 중량에 대하여 예를 들어 다음 성분, %를 나타낸다:

[0269] 18 내지 31 탄소 원자를 갖는 n-알칸: 0.7-1.0 %,

[0270] 18 내지 31 탄소 원자를 갖는 약간의 측쇄 알칸: 1.0-8.0 %,

[0271] 14 내지 32 탄소 원자를 갖는 방향족 화합물: 0.4-10.7 %,

[0272] 20 내지 32 탄소 원자를 갖는 이소- 및 사이클로알칸: 60.7-82.4 %,

[0273] 극성 화합물: 0.1-0.8 %,

[0274] 손실량(loss): 6.9-19.4 %

[0275] 미네랄 오일의 개선된 종류(감소된 황 함량, 감소된 질소 함량, 고 점도 지수, 낮은 유동점)는 미네랄 오일의 수소 처리로부터 생긴다(수소이성질체화(hydroisomerization), 수소분해(hydrocracking), 수소처리(hydrotreatment), 수소 마감처리(hydrofinishing). 수소의 존재하에, 이들은 방향족 성분을 감소하고 나프테닉 성분을 만든다.

[0276] 미네랄 오일의 분석에 대한 유용한 정보 및 다른 조성물을 갖는 미네랄 오일 리스트는 예를 들어, 울만 백과사전(Ullmann's Encycolpedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM, 1997, under "lubricants and related products")에서 찾을 수 있다.

[0277] 합성 오일은 유기 에스테르, 예를 들어 디에스테르 및 폴리에스테르, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에테르, 합성 탄화수소, 특히 폴리올레핀, 그 중에서 폴리알파올레핀(PAOs)이 바람직하고, 실리콘 오일 및 퍼플루오로알킬 에테르를 포함한다. 또한, 가스-액체(gas to liquid; GTL), 석탄-액체(coal to liquid; CTL) 또는 바이오매스-액체(biomass to liquid; BTL) 공정으로부터 유래하는 합성 베이스 오일을 사용하는 것도 가능하다. 이들은 일반적으로 미네랄 오일보다 약간 더 비싸지만 그들의 성능에 있어서 이점을 갖는다.

[0278] GTL 오일은 피셔-트롭스(Fischer-Tropsch) 촉매를 사용하여 수소 및 카본 모노옥사이드를 포함하는 합성 가스로부터 만들어지는 피셔-트롭스- 합성 탄화수소로부터의 오일이다. 이들 탄화수소는 통상적으로 베이스 오일로 사용하기 위하여 다른 처리가 필요하다. 예를 들어, 이들은 당해 기술분야에 알려진 방법에 의하여 수소이성체화, 탈왁스(dewaxed) 또는 수소 이성체화 및 탈왁스 될 수 있다.

[0279] 천연 오일은 동물성 또는 식물성 오일, 예를 들어 우각유(neatsfoot oils) 또는 호호바(jojoba) 오일이다.

[0280] 윤활제 오일 제제화를 위한 베이스 오일은 API(American Petroleum Institute)에 따라 그룹으로 분류된다. 미네

랄 오일은 포화도, 황 함량 및 점도 지수에 따라 그룹 I(비-수소-처리된; 황 함량 > 0.03 중량% 및/또는 90 중량% 포화도, 점도 지수 80-120), 그룹 II(수소-처리된; 황 함량 < 0.03 중량% 및 > 90 중량% 포화도, 점도 지수 80-120) 및 그룹 III(수소-처리된; 황 함량 < 0.03 중량% 및 > 90 중량% 포화도, 점도 지수 > 120)으로 분류된다. 폴리알파올레핀(PAOs)은 그룹 IV에 해당된다. 다른 모든 오일은 그룹 V에 포함된다.

[0281] 사용된 윤활제 오일(베이스 오일)은 특히 ASTM 445 에 따라 40℃에서 측정된 3 ㎟/s 내지 100 ㎟/s, 더욱 바람직하게는 13 ㎟/s 내지 65 ㎟/s 범위의 점도를 갖는 오일이다. 이들 오일의 사용은 에너지 필요량에 대하여 놀랄만한 이점을 준다.

[0282] 이들 윤활제 오일은 혼합물로 사용될 수 있고, 많은 경우에 상업적으로 구입 가능하다.

[0283] 제조방법(Process for Preparing)

[0284] 본 발명의 중합체는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 알려진 프리-라디칼 공중합반응(free-radical copolymerization)이다.

[0285] 본 발명의 공중합체는 프리 라디칼 개시제(initiator)의 존재하에, 단량체 (a) 내지 (e)를, 선택적으로 사슬 이동제(chain transfer agent)의 존재하여 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의하여 제조된다. 상기 단량체는 동시에(cuncurrently) 반응할 수 있다.

[0286] 예를 들어, 이들 중합체는 특히 프리-라디칼 중합반응 및 예를 들어 원소 이동 라디칼 중합반응(Atom Transfer Radical Polymerization; ATRP) 또는 가역 부가 분열 사슬 이동(Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer; RAFT)과 같은 제어된 프리-라디칼 중합반응 관련 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0287] 종래의 프리-라디칼 중합반응은 울만 백과사전(Ullmannes's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition)에 나와 있다. 일반적으로 중합반응 개시제 및 사슬 이동제가 중합반응을 위하여 사용된다.

[0288] 사용가능한 개시제는 예를 들어 AIBN 및 1,1-아조비스사이클로헥산카보니트릴과 같은 당해 기술분야에 잘 알려진 아조 개시제 및 메틸-에틸-케톤 퍼옥사이드, 아세틸아세톤 퍼옥사이드, 디라우릴 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼-2-에틸헥사노에이트, 케톤 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 이소부틸 케톤 퍼옥사이드, 사이클로헥사논 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시이소프로필카보네이트, 2,5-비스(2-에틸헥사노일퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸-퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, 디큐밀 퍼옥사이드, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)사이클로헥산, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 큐밀(cumyl) 하이드로퍼옥사이드, tert-부틸 하이드로퍼옥사이드, 비스(4-tert-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트, 상기 화합물의 둘 이상과 다른 화합물의 혼합물을 포함하는 퍼옥시 화합물, 그리고 상기 기술한 화합물과 기술하지 않았지만 프리 라디칼을 생성할 수 있는 화합물과의 혼합물을 포함한다. 적합한 사슬 이동제는 특히 유용성 머캅탄(mercaptans), 예를 들어 n-도데실 머캅탄 또는 2-머캅토에탄올, 또는 예를 들어 테르피놀렌(terpinolene)과 같은 테르펜(terpenes) 종류의 사슬 이동제이다.

[0289] ATRP 방법은 알려져 있다. 이 방법은 메카니즘의 개시를 제한하는 어떠한 의도도 없는 "리빙(living)" 프리-라디칼 중합반응으로 추정된다. 이들 방법에서, 천이 금속(transition metal) 화합물은 이동성 원자 그룹을 갖는 화합물과 반응한다. 이동성 원자 그룹을 천이 금속 화합물로 이동하여 금속을 산화한다. 이 반응은 에킬렌 그룹에 부가되는 라디칼을 생성한다. 그러나, 원자 그룹의 천이 금속 화합물로의 이동은 가역적이고, 원자 그룹은 성장하는 중합체 사슬로 다시 이동되어 제어된 중합반응 시스템을 형성한다. 중합체의 구조, 분자량 및 분자량 분포는 대응하여 제어될 수 있다.

[0290] 이 반응은 예를 들어, 제이-에스 왕(J-S. Wang) 등에 의하여 저널 오브 아메리칸 케미칼 소사이어티(J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 5614-5615 (1995))에, 마티자제스키(Matyjaszewski)에 의하여 마크로몰레큘스(Macromolecules, vol. 28, p. 7901-7910 (1995))에 개시되어 있다. 또한, 특허출원 국제특허 공보 WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 및 WO 99/10387는 상술한 ATRP의 다양한 방법을 개시하고 있다.

[0291] 또한, 본 발명의 중합체는 예를 들어 RAFT 방법에 의하여 얻어질 수 있다. 이 방법은 예를 들어 WO 98/01478 및 WO 2004/083169 상세히 개시되어 있다.

[0292] 중합반응은 표준 압력, 감소된 압력 또는 상승된 압력에서 수행될 수 있다. 중합반응 온도는 임계적이지는

않다. 그러나, 온도는 일반적으로 -20℃ 내지 200℃, 바람직하게는 50℃ 내지 150℃ 그리고 더욱 바람직하게는 80℃ 내지 130℃ 범위이다.

[0293] 중합반응은 용매와 함께 또는 용매 없이 수행될 수 있다. 용매는 광범위한 범위로 이해되어야 한다. 용매는 사용되는 단량체의 극성에 따라 선택되어야 하고, 100N 오일, 상대적으로 가벼운 가스 오일 및/또는 예를 들어 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족 탄화수소가 바람직하다.

[0294] 바람직한 윤활제 오일 조성물은 ASTM D 445에 따른 40℃에서 측정한, 10 내지 120 ㎟/s, 더욱 바람직하게는 22 내지 100 ㎟/s 범위의 점도를 갖는다. 100℃에서 측정한 유동성 점도(kinetic viscosity) KV_{100}는 바람직하게는 적어도 5.5 ㎟/s, 더욱 바람직하게는 적어도 5.6 ㎟/s 그리고 가장 바람직하게는 적어도 5.8 ㎟/s이다.

[0295] 본 발명의 관점에 따르면, 바람직한 윤활제 오일 조성물은 ASTM D 2270에 따른 결정된 100 내지 400, 더욱 바람직하게는 150 내지 350 그리고 가장 바람직하게는 175 내지 275 범위의 점도 지수를 갖는다.

[0296] 특히 흥미있는 윤활제 오일 조성물은, 적어도 2.3 mPas, 더욱 바람직하게는 적어도 2.6 mPas에서 150℃에서 측정된 고온 고전단(HTHS) 점도를 갖는 것이다. 100℃에서 측정된 고온 고전단 점도 HTHS는 바람직하게는 최대 10 mPas, 더욱 바람직하게는 최대 7 mPas, 가장 바람직하게는 최대 5.5 mPas이다. 100℃와 150℃에서 측정된 고온 고전단 점도 HTHS-100: HTHS 150의 차이는 바람직하게는 최대 4 mPas, 더욱 바람직하게는 최대 3.3 mPas 그리고 가장 바람직하게는 최대 2.5 mPas 이다. 100℃에서의 고온 고전단 점도($HTHS_{100}$)와 150℃의 고온 고전단 점도($HTHS_{150}$)의 비 $HTHS_{100}/HTHS_{150}$은 바람직하게는 최대 2.0, 더욱 바람직하게는 최대 1.9이다. 고온 고전단 점도 HTHS는 ASTM D4683에 따라 특정 온도에서 측정될 수 있다.

[0297] 본 발명의 바람직한 변형예에서, ASTM D2603 Ref. B (초음파 처리 12.5분)에 따른 영구 전단 안정도 지수(permanent shear stability index; PSSI)는 36과 같거나 그 미만, 더욱 바람직하게는 20과 같거나 그 미만이다. DIN 51381 (30 사이클 보쉬 펌프(Bosch pump))에 따른 최대 5, 바람직하게는 최대 2 그리고 가장 바람직하게는 최대 1의 영구 전단 안정도 지수(PSSI)를 갖는 윤활제 오일 조성물을 얻는 것이 가능하다.

[0298] 승객용 모터 차량의 사용을 위한 연료 절약(15W 40- 대조 모터 오일 RL 191에 비하여)이 유럽에서 일반적으로 시험 방법 CEC L 54-T-96에 따라 결정되었다 ("Mercedes-Benz M111 연료 절약 시험"; CEC = Coordinating European Council for Development of Performance Tests for Transportation Fuels, Lubricants and Other Fluids). 더욱 최근의 연구 결과는 다른 시험 방법("RohMax 시험")이 비교할만한 결과를 제공할 수 있다는 것을 나타낸다(K. Hedrich, M. A. Mueller, M. Fischer: "Evaluation of Ashless, Phosphorus Free and Low Sulfur Polymeric Additives that Improve the Performance of Fuel Efficient Engine Oils" in Conference Proceedings of the International Tribology Conference (ITC 2005) at Kobe/Japan; K. Hedrich, G. Renner: "New Challenge of VI Improver for Next Generation 엔진 Oils" in Conference Proceedings of the International Tribology Conference (ITC 2000) at Nagasaki/Japan). 여기서, 2.0 L 가솔린 엔진이 아니라 1.9 L 디젤 엔진(4150 rpm 에서 81 kW)이 사용되었다. 이 엔진의 세트업(setup)은 시험 방법 CEC L-78-T-99("Volkswagen Turbocharged DI Diesel Piston Cleanliness and Ring Sticking Evaluation")에 기술된 세트업에 해당된다. CEC L-54-T-96에 따른 오일 온도의 정확한 유지는 세트업에서 추가의 냉각을 필요로 한다. CEC L-54-T-96와 로흐맥스 시험("RohMax 시험")의 공통적인 특징과 차이는 다음과 같다:

[0299] 저 점도 오일이 고 점도 오일보다 더 나은 연료 절약을 한다는 것은 산업계에 공통된 지식이다. 유감스럽게도, 저 점도 오일은 두꺼운 오일보다 낮은 마모 보호를 제공하는 얇은 오일필름을 갖는 경향이 있다. 또한, 엔진 오일에서 마찰 조절제에 기준한 몰리브덴 수준을 증가시킴으로써 연료 절약이 개선될 수 있다는 것이 산업계에 알려져 있다. 그러나, 엔진 오일에 너무 많은 몰리브덴을 부가하는 것은 베어링 부식 및 터보 과급기 코킹 증착이라는 문제를 일으킬 수 있다.

[0300] 새로운 정부 공동 평균 연료 절약(Corporate Average Fuel Economy; CAFE)의 연료 절약 표준을 만족하기 위하여, 주문자 상표 부착 생산자(OEMS)는 터보 과급기를 갖는 적은 엔진을 만들고 있다. 이들 적은 고성능 터보 과급기 엔진은 엔진 오일을 매우 높은 온도로 만든다. 터보 과급기는 엔진 오일을 특히 빠른 엔진 운전정지(shut down) 후에 가열하는 것으로 알려져 있다. 이것이 발생하면, 오일은 터보 과급기의 주요 부분에 코킹 증착을 형성한다. 터보 과급기 결함은 충분한 증착이 형성되면 발생하는 것으로 알려져 있다. 고 몰리브덴 함유 엔진 오일이 저 몰리브덴 함유 엔진 오일보다 터보 과급기 관련 코킹 증착을 형성하는 경향이 크다는 것이 산업계에 알려져 있다.

[0301] 따라서, 엔진 오일 산업계는 얇은 고 몰리브덴 엔진 오일을 제제화함으로써, 이들 새로운 강한 CAFE 연료 절약 표준을 만족하려는 시도에 실망하였다. 엔진 오일 제조자는 엔진 또는 터보 과급기에 해를 초래하지 않고 원하는 연료 절약 성능을 달성하기 위하여 베이스 오일과 마찰 조절제의 적합한 바란스를 찾아야 하는 어려운 상황에 있다. 본 발명의 실험적인 오일은, 상업적 고 몰리브덴 함유 엔진 오일 규격품과 대비하여 광범위한 온도 범위에 걸쳐 우수한 연료 절약 성능을 제공하는, 특정의 고 몰리브덴 함유 엔진 오일과 관련된 터보 과급기 관련 코킹 증착 및 동 부식 관련 베어링 마모 모두를 최소화하기 위하여 특히 제제화되었다.

[0302] 실시예 (Experimental Part)

[0303] 그룹 III 베이스 오일을 사용하여 완전히 제제화된 윤활제 조성물이 준비되었다. 제제 1은 완성된 오일에 250 ppm 인을 전달하기에 충분한 0.35 중량% ZDDP, 4.2 중량% 분산제 폴리알킬(메타)아크릴레이트 중합체 1 및 인피니움(Infineum)의 분산제 첨가제 C-9268에 기준한 3.0 중량% 폴리이소부틸렌(PIB)을 포함한다. 서로 다른 두 몰리브덴원(Molyvan® 855 몰리브데이트 에스테르 및 Molyvan® 822 몰리브덴 디알킬디치오카바메이트)으로부터 충분한 몰리브덴이 오일에 첨가되었고, 몰리브덴 함량은 대략 700 ppm 이었다.

[0304] 제제 1은 또한 다음을 포함하는 산화방지제 시스템을 포함한다: Vanlube®961(혼합 옥틸레이티드 및 부틸레이티드 디페닐아민); Vanlube® 7723 메틸렌 비스 디부틸디치오카바메이트; 및 Vanlube® BHC 이소-옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐) 프로피오네이트; 그리고 300 TBN (전체 베이스 수) 칼슘 설포네이트, Viscoplex® 1-333 폴리(메타)아크릴레이트 유동점 저하제 및 Vanlube® 887E 톨루트리아졸 부식 억제제.

[0305] 유동점 저하제(PPD)는 윤활제에서의 왁스 결정화 현상(wax crystallization phenomenon)을 제어함으로써 오일 저온 점도를 감소하는 첨가제이다.

중합체 1:

	C1-5-알킬 메타크릴레이트 [중량%]	C6-15-알킬 메타크릴레이트 [중량%]	C16-40-알킬 메타크릴레이트 [중량%]	비닐 단량체 [중량%]	N-분산제 단량체 [중량%]
중합체 1	13	84	0	0	3

대조 오일은 규격품으로 구입한 상업적 0W-20 모터 오일이고, 850 ppm 인 및 776 ppm 몰리브덴을 포함한다(비교 제제 1).

	제제 1	비교 제제 1
SAE 등급	0W-20	0W-20
분산제 [중량%]	3.0	미지
중합체 1 [중량%]	4.2	미지
몰리브덴 [ppm]	701	766
인 [ppm]	234	740

[0306]

[0307] (1) 유동성 점도(Kinematic Viscosity) 및 HTHS 결과

[0308] 얇은 오일은 두꺼운 오일보다 더 나은 연료 절약을 하는 것으로 알려져 있다. 본 발명의 실험적으로 완전히 제제화된 엔진 오일의 연료 절약 이익을 최대화하기 위하여, 오일은 특히 SAE J300의 요구 조건을 모두 만족하면서, 낮은 고온 고전단(HTHS) 및 유동성 점도를 갖도록 제제화되었다. J300은 엔진 오일을 분류하는 유동적 한계를 정의하는 국제적으로 인정된 문서이다. 제제 1과 비교 제제 1의 유동점 점도 및 HTHS 점도 데이터는 하기에 표 1로서 나타내었다. 양 오일은 SAE 등급 0W-20이다. 제제 1의 유동성 점도 데이터는 비교 제제 1에 비하여 -5℃, 20℃ 및 40℃에서 낮은 유동성 점도를 갖는 것으로 나타났다. 또한 비교 제제 1에 비하여 100℃ 및 150℃에서 낮은 HTHS를 갖는다.

표 1

[0309] 제제 1 및 비교 제제 1의 HTHS 및 유동성 점도 결과

SAE class J300		0W-20	0W-20
오일 제제 코드	비교 제제 1	제제 1	시험방법
화학-물리 데이터 및 냉온 특성			ASTM D 445
점도 @ -5℃ [㎟/s]	430.60	406.70	
점도 @ 20℃ [㎟/s]	96.10	93.11	
점도 @ 40℃ [㎟/s]	40.84	40.20	
점도 @ 100℃ [㎟/s]	8.56	8.66	
점도 @ 120℃ [㎟/s]	6.12	6.23	
점도 지수	194	203	ASTM D 2270
CCS -30℃ mPas	3233	2874	ASTM D 5293
CCS -35℃ mPas	5968	5200	
유동점 [℃]	< -51.2	< -50.2	ASTM D 6829
HTHS 100℃ mPas	5.8	5.5	ASTM D 4683
HTHS 150℃ mPas	2.7	2.6	ASTM D 6616

[0310] (2) TEOST 33C

[0311] TEOST 33C는 엔진 오일의 터보 과급기 관련 코킹 증착 경향도를 측정하기 위하여 산업계에서 사용되는 고온 산화 벤치(bench) 시험이다. 통상적으로 이 벤치 시험에서 고 몰리브덴 및 고 인 엔진 오일은 열등하게 수행되었다. 본 발명의 제제1은 우수한 연료 절약을 위하여 고 수준의 몰리브덴 및 TEOST 33C 증착을 낮추기 위하여 감소된 수준의 인을 포함한다. 본 발명의 제제 1은 현재 승용차 모터 오일 규격 GF-5에 상술된 통상적인 수준의 인 수준을 갖는다. 양 시험 오일은 ASTM 규격 D-6335에 따라 TEOST 33C에서 구동되었다. 제제 1의 시험 결과는 비교 제제 1에 비하여 인 증착에 대하여 현저히 감소된 수준을 갖는 것을 나타낸다(표 2 참조). 고 몰리브덴 및 고 인 함량을 갖는 대조 오일은 규격품으로 상업적으로 구입 가능하다.

표 2

[0312] 제제 1 및 비교 제제 1의 TEOST 33C 증착 결과

	제제 1	비교 제제 1
TEOST 33C 증착 [mg]	60.8	86.4
몰리브덴 [ppm]	700	766
인 [ppm]	250	740

[0313] (3) 동 부식(Copper Corrosion)

[0314] 부식은 고 몰리브덴 함유 엔진 오일의 또 다른 관심 분야이다. 몰리브덴 디치오카바메이트(MoDTC)는 모터 오일에 첨가되는 공통의 몰리브덴 함유 마찰 조절제의 하나이다. MoDTC는 높은 수준의 베어링 관련 동 부식을 초래한다는 것이 산업계의 기술자에게 잘 알려져 있다. 높은 수준의 동 부식은 엔진의 비싼 수리를 초래하거나 기대 수명을 매우 짧게 한다. 고온 부식 벤치 시험(High Temperature Corrosion Bench 시험; HTCBT)은 모터 오일의 납(lead), 동 및 주석(tin)의 부식 경향을 측정하기 위하여 산업계에서 사용된다. 제제 1 및 비교 제제 1의 동 부식 경향이 ASTM 규격 D-6594에 따라 HTCBT를 사용하여 결정되었다. 2번 구동된 HTCBT 시험 결과는 제제 1이 비교 제제 1에 비하여 수배 적은 동 부식을 갖는 것을 나타내고, 이를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0315] 제제 1 및 비교 제제 1의 HTCBT 동 시험 결과

	제제 1	비교 제제 1
동 부식 [ppm]	17/17	226/300

[0316] (4) 시퀀스(Sequence) VID 및 에보닉(Evonik) 엔진 시험 결과 요약

[0317] GF-5는 가솔린 발화 엔진을 위한 현재의 승용차 모터 오일(Passenger Car Motor Oil; PCMO) 성능 규격이다. 이 규격은 모터 오일 특히 연료 절약을 위한 최소 성능 수준을 설정한다. 시퀀스 VID 엔진 시험은 연료 절약을 측정하기 위하여 사용되고 GF-5 규격에서 중요한 시험이다. 이 엔진 시험은 초기 연료 절약 변수 FEI 1 및 연료 절약 보존(retention) 변수 FEI 2를 측정한다. 이들 두 변수에 기준하여 FEI 1 및 FEI 2를 더하여 FEI 합계를 계산한다.

[0318] J300에 정의된 SAE 등급 0W-20의 제제 1은 ASTM 공정 D-7589에 따른 독립적인 시험에서 ASTM 조정된(calibrated) 시퀀스 VID 엔진 시험에서 구동되었다. 제제1 의 시퀀스 VID 엔진 시험 결과는 연료 절약을 위한 시퀀스 VID 엔진 시험규격, GF-5를 쉽게 초과하는 것을 나타내고, 우수한 연료 절약 효과를 갖는다(표 4 참조).

표 4

[0319] 제제 1의 시퀀스 VID 엔진 시험 결과

	GF-5 규격	제제 1
FEI 1	1.4	1.93
FEI 2	1.2	1.52
FEI 합계(합계 FEI 1 + FEI 2)	2.6	3.45

[0320] 전매 사내(proprietary in-house) 연료 절약 엔진 시험이 VW TDI 엔진 및 연료 소비 측정을 가능케 하는 변형 CEC M111(PL-054) 시험 공정을 사용하여 전개되었다. 시험은 4번의 엔진 시험으로 구성되고, 각각은 다른 온도에서 구동된다. 4번의 시험 온도는 두 개의 공통 구동 조건을 이중으로 하는 것으로 선택되었다. 시험 조건 및 온도는 20℃ 및 33℃에서의 도시 구동(urban driving) 및 70℃ 및 88℃에서의 가혹(severe) 도시 구동이다. 시험 오일의 상대적인 연료 절약 성능은 베이스 라인 오일의 초기 구동 및 그 연료 소비 기록에 의하여 결정된다. 이어서, 비교 제제 1과 제제 1은 베이스 라인 오일과 그들의 연료 소비가 측정된 후에 즉시 구동된다. 양 시험 오일은 세 번 구동된다. 이어서 베이스 라인 오일에 비한 연료 소비에서의 % 증가 또는 감소가 계산된다. 비교 제제 1에 비하여 제제 1에서 연료 절약 개선을 나타내고, 비교 제제 1보다 더 적은 연료가 소비된다. 이 특별한 엔진 시험에 의하여 연구 과학자는 온도 성능 프로파일에 비하여 연료 절약을 창출할 수 있다.

[0321] 제제 1은 VW TDI 엔진 시험에서 구동되었고, 유사한 고 몰리브덴의 규격품 상업 오일과 비교되었다. 양 시험 오일은 J300에 정의된 0W-20 등급 오일이고, 모든 4번의 시험 온도에서 세 번 구동되었다. 본 발명의 시험과 대조 오일의 데이터는 표 5a, 5b, 5c 및, 5d에 나타내었다.

[0322] VW TDI 엔진 시험 데이터는 비교 제제 1에 비하여 제제 1이 모든 4번의 시험 온도에서 낮은 연료 소비, 더 나은 연료 절약을 하는 것을 나타낸다. 도시 시험 조건 20℃ 및 33℃에서, 제제 1은 비교 제제 1에 비하여 % 기준으로 측정된 연료 소비에 있어서 2배 떨어짐을 나타냈다. 시험 온도가 증가함에 따라, 제제 1은 비교 제제 1에 비하여 더 나은 연료 소비를 나타내지만, 그러나 낮은 수준이다.

[0323] 요약하면, 우수한 시퀀스 VID 엔진 시험 결과에 의하여 증명되는 바와 같이, 제제 1은 GF-5에서 필요로 하는 것보다 현저히 나은 연료 절약을 나타낸다. 더욱, VW TDI 엔진 시험 데이터는 20℃ 및 33℃의 가장 낮은 온도에서 발생하는 연료 절약의 큰 개선과 함께 제제 1이 모든 4번의 시험 온도에서 낮은 연료 소비를 나타내었다.

표 5

【표 5a 】 20℃에서의 연료 소비 데이터의 VW TDI 엔진 시험 % 강하

	비교 제제 1	제제 1
구동 1	-1.63%	-3.56%
구동 2	-1.84%	-2.88%
구동 3	-1.30%	-3.35%
평균	-1.59%	-3.26%

【표 5b 】 33℃에서의 연료 소비 데이터의 VW TDI 엔진 시험 % 강하

	비교 제제 1	제제 1
구동 1	-1.63%	-3.56%
구동 2	-1.84%	-2.88%
구동 3	-1.30%	-3.35%
평균	-1.62%	-3.46%

【표 5c 】 70℃에서의 연료 소비 데이터의 VW TDI 엔진 시험 % 강하

	비교 제제 1	제제 1
구동 1	+0.06%	-2.11%
구동 2	-0.75%	-3.34%
구동 3	+0.09%	-3.34%
평균	-0.20%	-2.82%

【표 5d 】 88℃에서의 연료 소비 데이터의 VW TDI 엔진 시험 % 강하

	비교 제제 1	제제 1
구동 1	-0.81	-1.10
구동 2	-0.72	-1.12
구동 3	-0.55	-0.63
평균	-0.69	-0.95

[0324]

[0325] 본 발명의 제제, 특히 폴리(메타)아크릴레이트 VI 향상제 및 산화방지제/마모방지 시스템의 결합의 연료 효율 상승 효과를 나타내기 위하여, 비교 제제 2가 준비되었다. 이 비교 제제 2는 특히 그 성분에서 폴리(메타)아크릴레이트 VI 향상제가 없는 것을 제외하고는 중합체 1에 대응한다. 제제는 표 6에 나타내고, 비교 데이터는 표 7에 나타낸다:

표 6

[0326]

	종류	비교 제제 2	제제 1
분산제			
C-9268	2225 Mwt. PIB 기준 분산제	5.00	3.00
세정제			
C-313	300 TBN Ca 설포네이트	2.00	2.00
산화방지제/마모방지 시스템		---	---
	Vanlube®961 Vanlube®7723 Vanlube®BHC Vanlube®887E Molyvan®855 Molyvan®822 Oloa-262(ZDDP)	3.95	3.95
VI 향상제			

중합체 1	분산제 PAMA	---	4.20
Lz-7070D	OCP	6.8	---
PPD			---
VISCOPLEX®1-333	PAMA PPD	0.30	0.30
베이스 오일			
VHVI-4-2010		60.55	83.35
VHVI-2-2010		21.4	3.2
전체		100.00	100.00

[0327] Mwt.: 분자량

[0328] Lz: 루브리졸(Lubrizol)

표 7

[0329]

		비교 제제 2	제제 1	
점도 @ -5℃	㎟/s	109.5	93.11	ASTM D-445
점도 @ 20℃	㎟/s	44.83	40.20	
HTHS @ 100℃	mPas	5.82	5.5	ASTM D 4683
노크(Noack) 시험 1h @ 250℃	%	20.6	13.2	

[0330] 비교 제제 2는 제제 1에서 분산제 PAMA와 산화방지제/마모방지 시스템의 사용과 관련한 점도의 이점을 확실히 강조한다. 분산제 PAMA가 없는 제제는 베이스 오일 시스템의 서로 다른 바란스로 귀착하는 동등한 성능을 위하여 추가의 분산제를 반드시 사용하여야 한다는 것을 알 수 있다. 분산제 PAMA가 있는 제제(제제 1)는 40℃에서, 20℃에서 그리고 -5℃에서 낮은 점도로 최적화될 수 있다. 또한, 100℃에서의 HTHS 점도는 마찬가지로 낮다.

[0331] 연구는 연료 절약이 40℃의 점도, 20℃의 점도 및 100℃의 HTMS와 서로 상관한다는 것을 나타낸다. 결론적으로, 분산제 PAMA와 본 발명의 산화방지제/마모방지 시스템을 이용하는 제제(제제 1)은 최적의 점도 특성을 갖고 비교 제제 2보다 우수하게 연료를 절약한다.

[0332] 또한, 비교 제제 2는 교정된 베이스 오일 바란스에 의하여 매우 낮은 노크(Noack) 휘발도 결과를 갖고, 분산제 PAMA를 갖는 제제에 비교하여 OCP 점도 지수 향상제 (VII) 및 고 수준의 분산제를 필요로 한다.