



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0003036
(43) 공개일자 2022년01월07일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C10M 133/22</i> (2006.01) <i>C10M 163/00</i> (2006.01)
 <i>C10M 169/04</i> (2006.01) <i>C10N 20/00</i> (2006.01)
 <i>C10N 30/00</i> (2006.01) <i>C10N 30/02</i> (2006.01)
 <i>C10N 30/04</i> (2006.01) <i>C10N 30/08</i> (2006.01)
 <i>C10N 40/25</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C10M 133/22</i> (2013.01)
 <i>C10M 163/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-7038694
 (22) 출원일자(국제) 2020년04월15일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2021년11월25일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2020/060537
 (87) 국제공개번호 WO 2020/216655
 국제공개일자 2020년10월29일
 (30) 우선권주장
 19305537.3 2019년04월26일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 토탈 마케팅 서비스
 프랑스 에프-92800 뷔또 꾸르 미셀레 24</p> <p>(72) 발명자
 디 페오, 모데스티노
 프랑스, 69360 솔라이즈, 체민 두 카날 비피22,
 센트레 드 레체르체 드 솔라이즈, 토탈 마케팅 서
 비스
 슈베르트, 토마스
 독일, 74206 배드 뎀펜, 세르비안스트라세 23
 일리브, 보안
 독일, 74081 헤일브론, 파펠웨그 6</p> <p>(74) 대리인
 청운특허법인</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **윤활제 조성물 및 구아니디늄-계 이온성 액체의 윤활제 첨가제로서의 용도**

(57) 요약

특히 선박 엔진을 윤활하기 위한 윤활제 조성물에서의 세제로서의 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용 방법이다. 윤활제 조성물은 구아니디늄-계 이온성 액체를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C10M 169/045 (2013.01)
C10M 2203/1006 (2013.01)
C10M 2207/021 (2013.01)
C10M 2207/023 (2013.01)
C10M 2207/028 (2013.01)
C10M 2207/122 (2013.01)
C10M 2207/124 (2013.01)
C10M 2207/126 (2013.01)
C10M 2207/141 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

윤활제 조성물에서의 세제로서의 구아니디늄(guanidinium)-계 이온성 액체의 사용 방법.

청구항 2

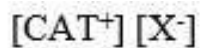
청구항 1에 있어서,

선박 엔진을 윤활하기 위한 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

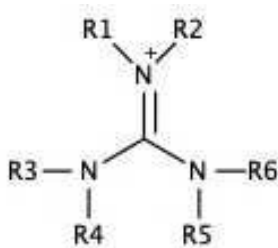
상기 구아니디늄-계 이온성 액체는 화학식 (I)에 대응하며:



(I)

여기서

$[\text{X}^-]$ 는 일 이상의 음이온성 종을 나타내고; $[\text{CAT}^+]$ 는 화학식 (II)의 양이온으로부터 선택되며:



(II)

여기서:

R1, R2는 H, C1-C30 선형 또는 분지형 알킬기, C3-C8 시클로알킬기, C6-C12 아릴기, 또는 C7-C12 아랄킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되거나,

R3, R4, R5, R6은 C1-C30 선형 또는 분지형 알킬기, C3-C8 시클로알킬기, C6-C12 아릴기, 또는 C7-C12 아랄킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되거나, 또는

(R3, R4) 또는 (R5, R6) 중 임의의 둘은 함께 메틸렌 사슬 $-(\text{CH}_2)_p-$ 를 형성하며, p는 2 내지 5의 정수인, 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

화학식 (II)에서:

R1, R2는 H, C1-C6 선형 또는 분지형 알킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고,

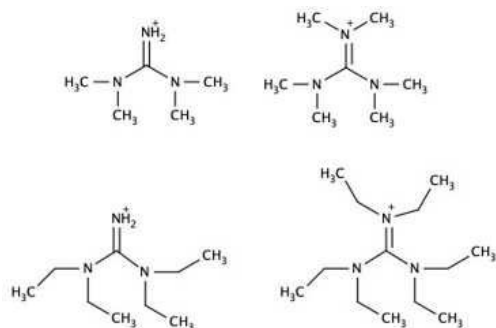
R3, R4, R5, R6은 C1-C6 선형 또는 분지형 알킬기로부터 각각 독립적으로 선택되는, 구아니디늄-계 이온성 액체

의 사용 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

[CAT⁺]는:



로부터 선택되는, 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용 방법.

청구항 6

청구항 3 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

[X⁻]는:

- 카르복실레이트 Ra-COO⁻, 여기서 Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되며;
- 알콜레이트 RaRbHCO⁻, 여기서 Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, Rb는 H, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되며;
- 히드록시카르복실레이트 HO-Rc-COO⁻로부터 선택되며, 여기서 Rc는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되는 2가 라디칼(di-radical)이며, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되는, 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

[X⁻]는 2-에틸헥사노에이트, 2-히드록시프로파노에이트, tert-아밀페놀레이트, 이소옥틸페놀레이트 또는 디옥틸아미노페놀레이트로부터 선택되는, 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용 방법.

청구항 8

윤활제 조성물로서:

30.0 내지 99.95%의 적어도 하나의 기유,

0.05 내지 15.0%의 적어도 구아니디늄-계 이온성 액체를 포함하고,

상기 퍼센티지는 조성물의 총 중량에 대한 구성 성분의 중량으로 정의되는, 윤활제 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 윤활제 조성물은 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기 번호(Total Base Number)를 갖는 과염기성 및 중성 세제로부터 선택되는 적어도 하나의 세제(Det)를 포함하는, 윤활제 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 윤활제 조성물은 윤활제 조성물의 총 중량에 대해, 1 내지 35 wt%의 중성 및 과염기성 세제를 포함하는, 윤활제 조성물.

청구항 11

청구항 8 내지 10 중 어느 한 항에 있어서,

윤활제 조성물의 총 중량에 대한 구아니디늄-계 이온성 액체의 wt%는 유용성 구아니디늄-계 이온성 액체에 의해 제공되는 대안적인 BN이 상기 윤활제 조성물의 BN의 적어도 3%를 나타내도록 선택되는, 윤활제 조성물.

청구항 12

청구항 8 내지 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활제 조성물은 5 mg KOH/g 초과인 ASTM D2896에 따른 총 염기값(TBN)을 갖는, 윤활제 조성물.

청구항 13

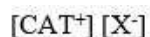
청구항 8 내지 12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 윤활제 조성물은 100 °C에서의 동점도가 5.6 mm²/s 이상 21.9 mm²/s 이하인, 윤활제 조성물.

청구항 14

청구항 8 내지 13 중 어느 한 항에 있어서,

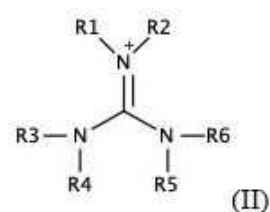
상기 구아니디늄-계 이온성 액체는 화학식 (I)에 대응하며:



(I)

여기서

[X⁻]는 일 이상의 음이온성 종을 나타내고, [CAT⁺]는 화학식 (II)의 양이온으로부터 선택되고:



여기서:

R1, R2는 H, C1-C30 선형 또는 분지형 알킬기, C3-C8 시클로알킬기, C6-C12 아릴기, 또는 C7-C12 아랄킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되거나,

R3, R4, R5, R6은 C1-C30 선형 또는 분지형 알킬기, C3-C8 시클로알킬기, C6-C12 아릴기, 또는 C7-C12 아랄킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되거나, 또는

(R3, R4) 또는 (R5, R6) 중 임의의 둘은 함께 메틸렌 사슬 $-(CH_2)_p-$ 을 형성하고, 여기서 p는 2 내지 5의 정수인, 윤활제 조성물.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

[X]⁻는:

- a) 카르복실레이트 $Ra-COO^-$, 여기서 Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되며;
- b) 알콜레이트 $RaRbHCO^-$, 여기서 Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, Rb는 H, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되며, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되고;
- c) 히드록시카르복실레이트 $HO-Rc-COO^-$ 로부터 선택되며, 여기서 Rc는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되는 2가 라디칼이고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되는, 윤활제 조성물.

청구항 16

2-스트로크 선반 엔진 및 4-스트로크 선박 엔진, 보다 바람직하게는 2-스트로크 선박 엔진을 윤활하는 방법으로서, 상기 방법은 청구항 8 내지 15 중 어느 한 항에서 정의된 윤활제 조성물의 선박 엔진에 대한 적용을 포함하는, 선박 엔진을 윤활하는 방법.

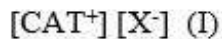
청구항 17

구아니디늄-계 이온성 액체의 적용을 포함하는, 침착물(deposit)의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나, 연소 엔진, 특히 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키는 방법.

청구항 18

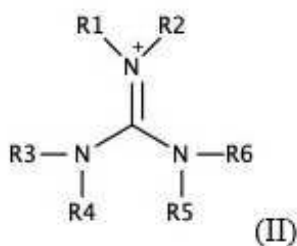
청구항 17에 있어서,

상기 구아니디늄-계 이온성 액체는 화학식 (I)을 갖고:



여기서

[X]⁻는 일 이상의 음이온성 종을 나타내고; [CAT]⁺는 화학식 (II)의 양이온으로부터 선택되며:



여기서:

R1, R2는 H, C1-C30 선형 또는 분지형 알킬기, C3-C8 시클로알킬기, C6-C12 아릴기, 또는 C7-C12 아랄킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되거나,

R3, R4, R5, R6은 C1-C30 선형 또는 분지형 알킬기, C3-C8 시클로알킬기, C6-C12 아릴기, 또는 C7-C12 아랄킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되거나, 또는

(R3, R4) 또는 (R5, R6) 중 임의의 둘은 함께 메틸렌 사슬 $-(CH_2)_p-$ 를 형성하고, 여기서 p는 2 내지 5의 정수인, 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나, 연소 엔진, 특히 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키는 방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

화학식 (II)에서:

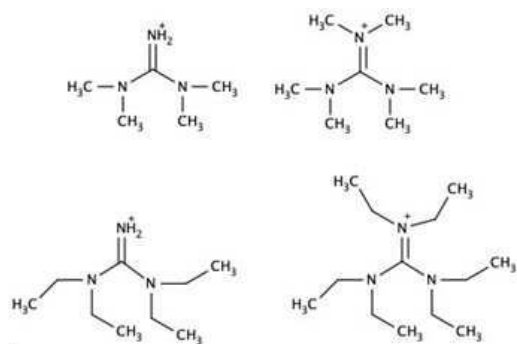
R1, R2는 H, C1-C6 선형 또는 분지형 알킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고, 및

R3, R4, R5, R6은 C1-C6 선형 또는 분지형 알킬기로부터 각각 독립적으로 선택되는, 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나, 연소 엔진, 특히 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키는 방법.

청구항 20

청구항 18 또는 19에 있어서,

[CAT+]는:



로부터 선택되는, 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나, 연소 엔진, 특히 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키는 방법.

청구항 21

청구항 18 내지 20 중 어느 한 항에 있어서,

[X⁻]는:

카르복실레이트 $Ra-COO^-$, 여기서 Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되며;

b) 알콜레이트 $RaRbHCO^-$, 여기서 Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, Rb는 H, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되며, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되고;

c) 히드록시카르복실레이트 HO-Rc-COO^- 로부터 선택되며, 여기서 Rc는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되는 2가 라디칼이며, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되는, 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나, 연소 엔진, 특히 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키는 방법.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

[X⁻]는 2-에틸헥사노에이트, 2-히드록시프로파노에이트, tert-아밀페놀레이트, 이소옥틸페놀레이트 또는 디옥틸아미노 페놀레이트로부터 선택되는, 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나, 연소 엔진, 특히 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 선박 엔진용 윤활제 조성물 내에서의 세제로서의 구아니디늄-계 이온성 액체의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 내연 기고나, 특히 선박 엔진의 내부 부품 중 적어도 하나를 깨끗하게 유지(청결-유지)하거나 및/또는 세척(clean-up)하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 구아니디늄-계 이온성 액체를 포함하는 선박 엔진용 윤활제 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 윤활제의 주요 기능 중 하나는 마찰을 감소시키는 것이다. 그러나, 종종 윤활유는 효과적으로 사용되기 위해 추가적인 특성이 필요하다. 예를 들어, 선박 디젤 엔진과 같은 대형 디젤 엔진에 사용되는 윤활제는 종종 특별한 고려가 필요한 작동 조건에 도입된다.

[0003] 저속 2-스트로크 크로스헤드 엔진에 사용되는 선박용 오일은 두 가지 유형이 있다. 한편, 실린더 오일은 실린더-피스톤 어셈블리의 윤활을 보장하고, 한편으로는 시스템 오일이 실린더-피스톤 어셈블리를 제외한 모든 이동 부품의 윤활을 보장한다. 실린더-피스톤 어셈블리 내에서, 산성 가스를 함유하는 연소 잔류물은 윤활유와 접촉한다.

[0004] 산성 가스는 연료 오일의 연소로부터 형성되고; 이는 특히 연소 가스 및/또는 오일 내에 존재하는 수분과 접촉하여 가수분해되는 황 산화물(SO_2 , SO_3)이다. 이 가수분해는 아황산(HSO_3) 또는 황산(H_2SO_4)을 생성한다.

[0005] 피스톤 라이너의 표면을 보호하고 과도한 부식 마모를 회피하기 위해, 이러한 산은 중화되어야 하며, 이는 일반적으로 윤활제에 포함된 염기 부위와의 반응에 의해 수행된다.

[0006] 오일의 중화 능력은 염기도에 의해 특징지어지는 BN 또는 염기값에 의해 측정된다. 이는 표준 ASTM D-2896에 따라 측정되며 오일의 그램 당 칼륨의 밀리그램("KOH/g의 mg" 또는 "BN 포인트"로도 지칭됨)의 등가로 표현된다. BN은 연료에 함유된 모든 황을 중화할 수 있도록 사용된 연료 오일의 황 함량에 대해 실린더 오일의 염기도를 조절할 수 있게 하고, 연소 및 가수분해에 의해 황산으로 전환될 수 있는 표준 기준이다.

[0007] 따라서, 연료 오일의 황 함량이 높을수록, 선박 오일의 BNdl 보다 높을 것이 요구된다. 이는 시장에서 5 내지 140 mg KOH/g의 다양한 BN을 갖는 선박 오일이 발견되는 이유이다.

[0008] 이 염기도는 일반적으로 중성이거나 및/또는 불용성 금속염, 특히 금속성 카보네이트에 의해 과염기화된 세제에 의해 제공된다. 주로 음이온성 유형의 세제는 예를 들어 살리실레이트, 페네이트, 설포네이트, 카르복실레이트 유형 등의 금속성 비누이며, 이는 불용성 금속성 염의 입자가 현탁액으로 유지되는 미셀을 형성한다. 일반적인 중성 세제는 본질적으로 세제의 그램 당 일반적으로 150 mg KOH 미만의 BN을 가지며 일반적인 과염기성 세제는 본질적으로 세제의 그램 당 150 내지 700 mg KOH로 구성된 표준 방식의 BN을 갖는다. 윤활제 내의 이들의 질량 퍼센트는 원하는 BN 수준의 함수로 고정된다.

[0009] 특정 지역, 특히 해안 지역에서 환경 문제는 선박에 사용되는 연료유의 황 수준의 제한과 관련된 요구사항을 초래하였다. 따라서, IMO(International Maritime Organization)에 의해 발행된 규정 MARPOL Annex 6

(Regulations for the Prevention of Air Pollution from Ships)은 2005년 5월에 발효되었다. 이는 중질 연료유의 황 함량에 대한 4.5% w/w의 글로벌 캡을 설정하고 SECAs(Sulphur Emission Control Areas)로 불리는 황산화물 배출 통제 구역을 생성한다. 이 구역에 진입하는 선박은 1.5% w/w의 최대 황 함량을 갖는 연료유를 사용하거나 지정된 값을 준수하기 위해 SO_x 배출을 제한하도록 의도된 임의의 다른 대안적인 처리를 사용해야 한다. w/w 표기는 화합물이 포함된 연료유 또는 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 화합물의 중량 퍼센트를 나타낸다.

[0010] 그 후, MEPC(Marine Environment Protection Committee)는 2008년 4월에 회의를 열어 MARPOL Annex 6 규정에 대한 제안된 수정안을 승인했다. 2012년부터, 최대 황 함량에 대한 제한이 보다 엄격해졌으며, 전 세계적으로 최대 함량이 4.5% w/w에서 3.5% w/w로 감소하였다. 2010년부터, SECAs(Sulphur Emission Control Areas)는 최대 허용 가능한 황 함량을 1.5% w/w로부터 1.0% w/w로 추가 감소시키고 NO_x 및 입자의 함량에 대한 새로운 제한을 추가한 ECAs(Emission Control Areas)가 되었다. 2020년에는 최대 황 함량이 아래 표에 상세히 설명된 바와 같이 더욱 감소될 것이다.

MARPOL Annex 6에 대한 개정 (MEPC Meeting No. 57 - 2008년 4월)		
	일반적 제한	ECAs에 대한 제한
최대 황	연료 함량에 대해 3.5% w/w (2012년 1월 1일)	연료 함량에 대해 1% w/w (2010년 7월 1일)
	연료 함량에 대해 0.5% w/w (2020년 1월 1일)	연료 함량에 대해 0.1% w/w (2015년 1월 1일)

[0011]

[0012] 현재, 높은 황 함량(3.5% w/w 이하)을 갖는 연료유의 존재 하에, 100 이하의 BN을 갖는 선박 윤활제가 사용된다. 낮은 황 함량(0.1% w/w)을 갖는 연료유의 존재 하에, 40 이하의 BN을 갖는 선박 윤활제가 사용된다. 이러한 두 경우에, 충분한 중화 능력은 선박 윤활제의 중성 및/또는 과염기성 세제에 의해 제공되는 염기성 부위에 필요한 농도에 도달할 때 달성된다.

[0013] 또한, 이들 윤활제 각각은 다음의 관측으로부터의 결과로 사용 제한을 갖는다: 낮은 황 함량(0.1 w/w)을 갖는 연료유의 존재 하, 및 고정 윤활 수준에서의 높은 BN 실린더 윤활제의 사용은 염기성 부위(높은 BN)의 상당한 초과 및 불용성 금속성 염을 함유하는 미사용 과염기성 세제의 미셀의 불안정화 위험을 생성한다. 이러한 불안정화는 주로 피스톤 크라운 상의 불용성 금속성 염(예를 들어, 칼슘 카보네이트)의 침착의 형성을 초래하고 결국 라이너-폴리싱 유형의 과도한 마모의 위험을 초래할 수 있다. 이러한 이유로, 낮은 황 연료가 사용되는 경우, 윤활제의 TBN은 상대적으로 낮아야 하며, 이는 세제 농도의 감소를 초래한다. 윤활제 형성자(formulator)는 회분이 없거나 감소된 회분 함량을 갖는 다른 종류의 세제가 필요하다는 것이 명백하다. 또한, 낮은 BN 실린더 윤활제의 사용은 높은 황 함량을 갖는 연료유의 존재 하에 총 중화 능력 관점에서 충분하지 않으며, 따라서 부식의 중요한 위험을 야기할 수 있다.

[0014] 고-황 연료 및 저-황 연료의 존재 하에 사용될 수 있고 우수한 내열성을 유지하면서 우수한 황산의 중화 능력을 가져 엔진의 핫 섹션에서의 침전물 형성 위험을 낮추는 선박 세제에 대한 요구가 있다.

[0015] 높은-황 연료 및 낮은-황 연료의 존재 하에 사용될 수 있고 우수한 내열성을 유지하면서 우수한 황산의 중화 능력을 가져 엔진의 핫 섹션에서의 침전물 형성 위험을 낮추는, BN, 특히 70 이하의 BN을 갖는 선박 윤활제에 대한 요구 또한 있다.

[0016] 또한, 개선된 세정 특성: 침전물을 제한함으로써("청결-유지" 효과) 또는 연소 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침전물을 감소시킴으로써("세척" 효과) 엔진을 깨끗하게 유지하는 능력을 갖는 선박 윤활제에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 전술한 단점의 전부 또는 일부를 극복하는 윤활제 첨가제를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 윤활제 조성물 내의 제형이 구현하기 쉬운 윤활제 조성물에 관한 것이다.

[0018] 본 발명의 또 다른 목적은 선박 엔진을 윤활하는 방법, 특히 2-스트로크 선박 엔진을 윤활하는 방법으로서 저-황 연료 및 고-황 연료 모두와 사용될 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

- [0019] 본 발명의 또 다른 목적은 선박 엔진을 윤활하는 방법, 및 특히 매우 낮은-황 연료와 사용되는 2-스트로크 선박 엔진을 윤활하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 목적은 선박 엔진, 특히 2-스트로크 선박 엔진의 핫 섹션 내에서의 침착물의 형성을 감소시키기 위한 방법을 제공하는 것이다.
- [0021] 놀랍게도, 출원인은 실린더 윤활제를 위한 통상적인 제형에서 세제로서 특정 유형의 이온성 액체의 도입이 2-스트로크 선박 엔진에서 4.5% 미만인 황 함량의 임의의 유형의 연료유의 연서 동안 형성된 황산의 중화에 대한 상기 통상적인 윤활제의 유효성의 증가를 초래함을 발견하였다. 성능의 개선은 특히 눈에 띄게 증가되는 형성된 황산의 중화 속도 또는 동역학과 관련이 있다. 통상적인 기준 윤활제와 첨가된 세제를 갖는 동일한 윤활제 사이의 이러한 성능 차이는 아래의 예에 기재된 엔탈피 테스트를 사용하여 측정된 중화 유효성 지수를 특징으로 한다.
- [0022] 일부 이온성 액체는 윤활제에서 첨가제로서 사용하기 위해 선행 기술에서 인용되었으나, 구아니디늄-계 이온성 액체는 선박 엔진용 윤활제 조성물에서 세제 첨가제로 사용될 수 있다는 것은 알려지지 않았다.
- [0023] US2012/178658은 항공기 터빈에서 코킹 및 슬러지의 빌드-업(build-up)을 감소시키기 위해 윤활 조성물에 이온성 액체를 사용하는 것을 개시한다. 이온성 액체는 화학식 C+A-로 표현될 수 있으며, 여기서 C+는 양이온이고 A-는 음이온이다. 바람직한 양이온은 4차 암모늄 양이온 및 포스포늄 양이온이다. 바람직한 음이온은 플루오르화된 음이온이다.
- [0024] EP 2022840은 풍력 터빈 내의 이동 부품의 윤활, 특히 기어 윤활을 위한 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용을 개시한다.
- [0025] US 2011/077177은 선박 엔진용 윤활제 조성물을 개시하며, 이는:
- [0026] - 윤활 기유,
- [0027] - 적어도 하나의 알칼리 또는 알칼리 토금속 기반의 과염기성 세제, 및
- [0028] - 0.01% 내지 10%의 일 이상의 계면 활성제 화합물을 포함한다.
- [0029] 본 출원인은 구아니디늄-계 이온성 액체가 선박 엔진, 특히 2-스트로크 선박 엔진용 윤활제 조성물에서 세제 첨가제로서 주목할 만한 특성을 갖는다는 것을 발견했다. 윤활제 조성물에서 본 발명에 따라 사용되는 이온성 액체는 특히 침착물의 형성을 제한 또는 방지함으로써("청결-유지" 효과) 또는 연소 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시킴으로써("세척" 효과) 엔진을 청결하게 유지할 수 있다.

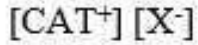
과제의 해결 수단

- [0030] 본 발명은 윤활제 조성물에서의 세제로서의 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용에 관한 것이다.
- [0031] 바람직한 구체예에 따르면, 상기 사용은 선박 엔진을 윤활하기 위한 것이다.
- [0032] 바람직한 구체예에 따르면, 본 발명은 2-스트로크 선박 엔진 및 4-스트로크 선박 엔진, 보다 바람직하게는 2-스트로크 선박 엔진을 윤활하기 위한 윤활 조성물 내 세제로서의 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 목적은 윤활제 조성물로서:
- [0034] 적어도 하나의 기유,
- [0035] 적어도 하나의 구아니디늄-계 이온성 액체,
- [0036] 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기값을 갖는 과염기성 세제 및 중성 세제로부터 선택되는 적어도 하나의 세제(Det)를 포함하는 것에 관한 것이다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 목적은 윤활제 조성물로서:
- [0038] 30.0 내지 99.95%의 적어도 하나의 기유,
- [0039] 0.05 내지 15.0%의 적어도 하나의 구아니디늄-계 이온성 액체를 포함하는 것이며,
- [0040] 상기 퍼센트는 조성물의 총 중량에 대한 구성 성분의 중량으로 정의된다.

[0041] 본 발명은 또한 2-스트로크 선박 엔진 및 4-스트로크 선박 엔진, 보다 바람직하게는 2-스트로크 선박 엔진을 운
 활하기 위한 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 전술한 바와 같은 윤활제 조성물의 상기 선박 엔진에 대한 적용
 을 포함한다.

[0042] 본 발명의 또 다른 목적은 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나 연소 엔진,
 특히 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키기 위한 방법으로서, 이는 앞서 정의된 바와 같
 은 구아니디늄-계 이온성 액체 또는 윤활제 조성물의 적용을 포함한다.

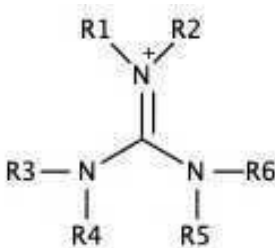
[0043] 바람직한 구체예에 따르면, 상기 구아니디늄-계 이온성 액체는 화학식 (I)에 대응하며:



(I)

[0044]
 [0045] 여기서

[0046] $[\text{X}^-]$ 는 일 이상의 음이온성 종을 나타내고; $[\text{CAT}^+]$ 는 화학식 (II)의 양이온으로부터 선택되며:



(II)

[0047]
 [0048] 여기서:

[0049] R1, R2는 H, C1-C30 선형 또는 분지형 알킬기, C3-C8 시클로알킬기, C6-C12 아릴기, 또는 C7-C12 아랄킬기로부터
 각각 독립적으로 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되거나,

[0050] R3, R4, R5, R6은 C1-C30 선형 또는 분지형 알킬기, C3-C8 시클로알킬기, C6-C12 아릴기, 또는 C7-C12 아랄킬
 기로부터 각각 독립적으로 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로
 치환되거나, 또는

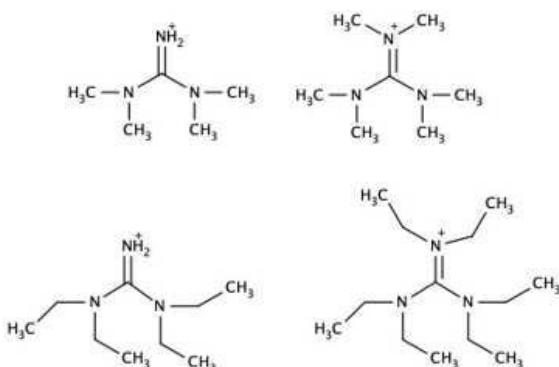
[0051] (R3, R4) 또는 (R5, R6) 중 임의의 둘은 함께 메틸렌 사슬 $-(\text{CH}_2)_p-$ 를 형성하며, p는 2 내지 5의 정수이다.

[0052] 다른 바람직한 구체예에 따르면, 화학식 (II)에서:

[0053] R1, R2는 H, C1-C6 선형 또는 분지형 알킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고,

[0054] R3, R4, R5, R6은 C1-C6 선형 또는 분지형 알킬기로부터 각각 독립적으로 선택된다.

[0055] 가장 바람직한 구체예에 따르면, $[\text{CAT}^+]$ 는 다음으로부터 선택된다:



[0056]

- [0057] 바람직한 구체예에 따르면, $[X^-]$ 는:
- [0058] a) 카르복실레이트 $Ra-COO^-$, 여기서 Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되며;
- [0059] b) 알콜레이트 $RaRbHCO^-$, 여기서 Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, Rb는 H, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되며;
- [0060] c) 히드록시카르복실레이트 $HO-Rc-COO^-$ 로부터 선택되며, 여기서 Rc는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되는 2가 라디칼(di-radical)이며, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환된다.
- [0061] 보다 바람직한 구체예에 따르면, $[X^-]$ 는 2-에틸헥사노에이트, 2-히드록시프로파노에이트, tert-아밀페놀레이트, 이소옥틸페놀레이트 또는 디옥틸아미노 페놀레이트로부터 선택된다.
- [0062] 바람직한 구체예에 따르면, 윤활제 조성물은 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기값을 갖는 과염기성 세제 및 중성 세제로부터 선택되는 적어도 하나의 세제(Det)를 포함한다.
- [0063] 바람직한 구체예에 따르면, 윤활제 조성물은 윤활제 조성물의 총 중량에 대해 1 내지 35 wt%의 중성 및 과염기성 세제를 포함한다.
- [0064] 바람직한 구체예에 따르면, 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 구아니디늄-계 이온성 액체의 중량 퍼센트는 유용성 구아니디늄-계 이온성 액체에 의해 제공되는 대안적인 BN이 상기 윤활제 조성물의 BN의 적어도 3%를 나타내도록 선택된다.
- [0065] 바람직한 구체예에 따르면, 윤활제 조성물은 5 mg KOH/g 초과인 ASTM D2896에 따른 총 염기값(TBN)을 갖는다.
- [0066] 바람직한 구체예에 따르면, 윤활제 조성물은 $5.6 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이상 $21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이하의 100°C 에서의 동점도를 갖는다.
- [0067] 상기 및 아래에 정의된 화학식 (I)의 화합물은 윤활제 조성물의 세정 특성을 크게 향상시킨다.
- [0068] 상기 및 아래에 정의된 화학식 (I)의 화합물은 매우 효율적인 방식으로 엔진의 내부 부품을 청결하게 유지하고 세척할 수 있게 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0069] 용어 "필수적으로 이루어지는" 다음에 일 이상의 특성이 뒤따르는 것은 본 발명의 특성 또는 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 명백히 나열된 구성 성분 또는 단계 외에 본 발명의 공정 또는 물질에 포함될 수 있음을 의미한다.
- [0070] 표현 "X 내지 Y로 구성되는"은 달리 명시적으로 언급되지 않는 한 경계를 포함한다. 이 표현은 목표 범위가 X 및 Y 값 및 X와 Y 사이의 모든 값을 포함함을 의미한다.
- [0071] "이온성 액체"는 유기 또는 무기 양이온 또는 음이온을 갖는 액체 상태의 염이다. 일반적으로 이온성 액체는 100°C 미만의 녹는점을 갖는다.
- [0072] "알킬"은 선형, 분지형 또는 고리형일 수 있는 포화 탄화수소 사슬을 의미한다.
- [0073] "알케닐"은 선형, 분지형 또는 고리형일 수 있고 적어도 하나의 불포화, 바람직하게는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄화수소 사슬을 의미한다.
- [0074] "아릴"은 방향족 탄화수소 작용기를 의미한다. 이 작용기는 단일 고리 또는 다중 고리일 수 있다. 아릴기의 예로서 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 및 테트라센을 언급할 수 있다.

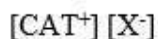
[0075] "아랄킬"은 알킬 사슬에 연결된 방향족 탄화수소 작용기, 바람직하게는 단일 고리를 포함하는 탄화수소 라디칼을 의미하며, 아랄킬기는 라디칼의 아릴 또는 알킬 부분을 통해 분자의 나머지에 연결될 수 있다.

[0076] "탄화수소"는 알킬, 알케닐, 아릴, 아랄킬로부터 선택되는 화합물 또는 화합물의 단편을 의미한다. 표시된 경우, 일부 탄화수소기는 헤테로원자를 포함한다.

[0077] 구아니디늄-계 이온성 액체

[0078] 구아니디늄-계 이온성 액체는 유기 또는 무기 음이온을 갖는 구아니디늄 양이온의 염이다. 바람직하게는, 구아니디늄-계 이온성 액체는 유기 음이온을 갖는 구아니디늄 양이온의 염이다.

[0079] 구아니디늄-계 이온성 액체는 유리하게는 화학식 (I)의 화합물로부터 선택되며:

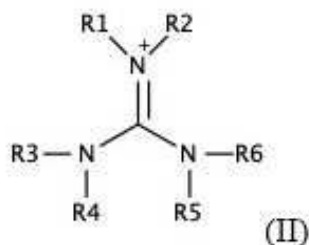


(I)

[0080]

[0081] 여기서 $[\text{CAT}^+]$ 는 구아니디늄 이온을 나타내고; $[\text{X}^-]$ 는 일 이상의 음이온성 종을 나타낸다.

[0082] 보다 바람직하게는, $[\text{CAT}^+]$ 는 화학식 (II)의 양이온으로부터 선택되며:



[0083]

[0084] 여기서:

[0085] R1, R2는 H, C1-C30 선형 또는 분지형 알킬기, C3-C8 시클로알킬기, C6-C12 아릴기, 또는 C7-C12 아랄킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되거나,

[0086] R3, R4, R5, R6은 C1-C30 선형 또는 분지형 알킬기, C3-C8 시클로알킬기, C6-C12 아릴기, 또는 C7-C12 아랄킬기로부터 각각 독립적으로 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되거나, 또는

[0087] (R3, R4) 또는 (R5, R6) 중 임의의 둘은 함께 메틸렌 사슬 $-(\text{CH}_2)_p-$ 를 형성하며, p는 2 내지 5의 정수이다.

[0088] 바람직한 구체예에 따르면, R1 = R2이다.

[0089] 유리하게는 화학식 (II)에서, R1, R2는 H, 또는 C1-C6 선형 또는 분지형 알킬기로부터 각각 독립적으로 선택된다. 보다 유리하게는, R1, R2는 H, 또는 C1-C3 선형 또는 분지형 알킬기로부터 각각 독립적으로 선택된다. 보다 더욱 유리하게는, R1, R2는 H, 메틸, 에틸로부터 각각 독립적으로 선택된다.

[0090] 바람직하게는, (R1, R2)는: $(-\text{H}, -\text{H})$, $(-\text{CH}_3, -\text{CH}_3)$, $(-\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 로부터 선택된다.

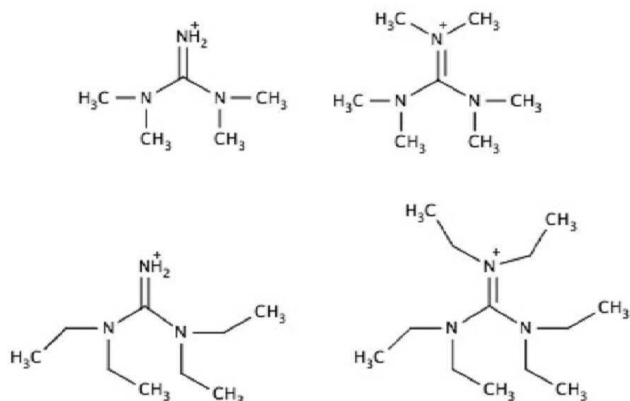
[0091] 바람직한 구체예에 따르면, R3 = R4 = R5 = R6이다.

[0092] 바람직한 구체예에 따르면, R3, R4, R5, R6는 C1-C6 선형 또는 분지형 알킬기로부터 각각 독립적으로 선택된다. 보다 유리하게는, R3, R4, R5, R6는 C1-C3 선형 또는 분지형 알킬기로부터 각각 독립적으로 선택된다. 보다 더욱 유리하게는, R3, R4, R5, R6는 메틸, 에틸로부터 각각 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 다음의 조건 중 하나가 충족된다:

[0093] ● R3 = R4 = R5 = R6 = $-\text{CH}_3$

[0094] ● R3 = R4 = R5 = R6 = $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

[0095] 예를 들어, 구아니디늄 양이온은 다음으로부터 선택될 수 있다:



[0096]

[0097] $[X^-]$ 는 상기 적용과 호환 가능한 임의의 반대 이온(counter-ion)을 나타낸다.

[0098] 본 발명에 따르면, $[X^-]$ 는 할라이드, 퍼할라이드, 슈도할라이드, 설페이트, 설파이트, 설포네이트, 설포이미드, 포스페이트, 포스파이트, 포스포네이트, 메티드, 카르복실레이트, 히드록시카르복실레이트, 알콜레이트, 아졸레이트, 카보네이트, 카바메이트, 티오포스페이트, 티오키르복실레이트, 티오키바메이트, 티오키보네이트, 크산테이트, 티오설포네이트, 티오설페이트, 니트레이트, 니트라이트, 퍼클로레이트, 할로메탈레이트, 아미노산 및 보레이트로부터 선택되는 일 이상의 음이온을 포함할 수 있다.

[0099] 바람직한 구체예에 따르면, $[X^-]$ 는 다음으로부터 선택되는 반대 이온을 나타내며:

[0100] a) 카르복실레이트 $Ra-COO^-$;

[0101] b) 알콜레이트 $RaRbHCO^-$;

[0102] c) 히드록시카르복실레이트 $HO-Rc-COO^-$;

[0103] d) $[HSO_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[RaOSO_2O]^-$ 로부터 선택되는 설페이트 음이온;

[0104] e) $[HSO_3]^-$, $[SO_3]^{2-}$, $[RaOSO_2]^-$ 로부터 선택되는 설파이트 음이온;

[0105] f) $[RaSO_2O]^-$ 로부터 선택되는 설포네이트 음이온;

[0106] g) $[(RaSO_2)_2N]^-$ 로부터 선택되는 설포이미드 음이온;

[0107] h) $[H_2PO_4]^-$, $[HPO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[RaOPO_3]^{2-}$, $[(RaO)_2PO_2]$ 로부터 선택되는 포스페이트 음이온;

[0108] i) $[H_2PO_3]^-$, $[HPO_3]^{2-}$, $[RaOPO_2]^{2-}$, $[(RaO)_2PO]^-$ 로부터 선택되는 포스파이트 음이온;

[0109] j) $[RaPO_3]^{2-}$, $[RaP(O)(ORa)O]^-$ 로부터 선택되는 포스포네이트 음이온;

[0110] k) $[(RaSO_2)_3]^-$ 로부터 선택되는 메티드 음이온;

[0111] l) 비스옥살라토보레이트, 비스말로나토보레이트로부터 선택되는 보레이트 음이온;

[0112] m) 3,5-디니트로-1,2,4-트리아졸레이트, 4-니트로-1,2,3-트리아졸레이트, 2,4-디니트로이미다졸레이트, 4,5-디니트로이미다졸레이트, 4,5-디시아노이미다졸레이트, 4-니트로이미다졸레이트, 테트라졸레이트로부터 선택되는 아졸레이트 음이온;

[0113] n) 티오키보네이트(예를 들어 $[RaOCS_2]^-$); 티오키바메이트(예를 들어 $[Ra_2NCS_2]^-$); 티오키르복실레이트(예를 들어

[RaCS_2^-]; 티오포스페이트(예를 들어 [$(\text{RaO})_2\text{PS}_2^-$]); 티오설펜네이트(예를 들어 [$\text{RaS}(\text{O})_2\text{S}^-$]); 및 티오설펜네이트(예를 들어 [$\text{RaOS}(\text{O})_2\text{S}^-$]); 및

- [0114] o) 니트레이트($[\text{NO}_3^-]$) 또는 니트라이트 음이온으로부터 선택되는 반대 이온을 나타내며,
- [0115] 여기서
- [0116] Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되며,
- [0117] Rb는 H, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되는 2가 라디칼이며, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되고,
- [0118] Rc는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되는 2가 라디칼이며, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환된다.
- [0119] 구체예에 따르면, $[\text{X}^-]$ 는 설펜네이트, 설펜네이트, 설펜네이트, 설펜네이트, 포스페이트, 포스파이트, 포스포네이트, 메티드, 카르복실레이트, 히드록시카르복실레이트, 알콜레이트, 아졸레이트, 카보네이트, 카바메이트, 티오포스페이트, 티오키르복실레이트, 티오키바메이트, 티오키보네이트, 크산테이트, 니트레이트, 니트라이트, 아미노산 및 보레이트로부터 선택되는 일 이상의 음이온을 포함한다.
- [0120] 유리하게는, $[\text{X}^-]$ 는 카르복실레이트, 히드록시카르복실레이트, 알콜레이트로부터 선택되는 일 이상의 음이온을 포함한다.
- [0121] 보다 더욱 바람직한 구체예에 따르면, $[\text{X}^-]$ 는 다음으로부터 선택되는 반대 이온을 나타내며:
- [0122] a) 카르복실레이트 Ra-COO^- , 여기서 Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되며;
- [0123] b) 알콜레이트 RaRbHCO^- , 여기서 Ra는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, Rb는 H, 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되고, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환되며;
- [0124] c) 히드록시카르복실레이트 HO-Rc-COO^- , 여기서 Rc는 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되는 2가 라디칼이며, 산소 및/또는 질소 원자를 포함하는 작용기에 의해 선택적으로 치환된다.
- [0125] $[\text{X}^-]$ 가 카르복실레이트 Ra-COO^- 를 나타내는 경우, 유리하게는 Ra는 6 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택된다. 예를 들어, $[\text{X}^-]$ 는 2-에틸헥사노에이트를 나타낼 수 있다.
- [0126] $[\text{X}^-]$ 가 히드록시카르복실레이트 HO-Rc-COO^- 를 나타내는 경우, 유리하게는 $[\text{X}^-]$ 는 알파-히드록시산(alpha-hydroxy acid), 베타-히드록시산, 감마 히드록시산으로부터 선택되고, 여기서 Rc는 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 및 알케닐기, 6 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 아릴기, 7 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 아랄킬기로부터 선택되는 2가 라디칼이다. 예를 들어, $[\text{X}^-]$ 는 2-히드록시프로판산으로 알려진 락테이트를 나타낼 수 있다.
- [0127] $[\text{X}^-]$ 가 알콜레이트 RaRbHCO^- 를 나타내는 경우, 유리하게는 $[\text{X}^-]$ 는 알킬 페놀레이트, 아미노 페놀레이트 및 이들

의 혼합물로부터 선택된다. 보다 유리하게는 $[X^-]$ 는 7 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 페놀레이트 및 아미노 페놀레이트로부터 선택되고, 여기서 아민기는 1 내지 18, 바람직하게는 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 하나의 알킬기로 치환된다. 예를 들어, $[X^-]$ 는 tert-아밀페놀레이트, 이소옥틸페놀레이트 또는 디옥틸아미노 페놀레이트를 나타낼 수 있다.

- [0128] 화학식 (I)의 분자는 예를 들어 M. G. Bogdanov 등, Z. Naturforsch. 2010, 65b, 37 - 48; Y. Gao 등, Inorg. Chem. 2005, 44, 1704-1712에 예시된 바와 같이 숙련된 기술자에게 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예시적인 합성 방법은 실험 부분에 개시된다.
- [0129] 윤활제 조성물에 사용되기 위해, 구아니디늄-계 이온성 액체는 바람직하게는 윤활제 조성물의 대부분을 나타내는 기유에 용해 가능해야 한다. 화합물은 실온에서 기유의 중량에 대해 적어도 0.01 wt%의 농도에서 가용화될 수 있을 때 유용성이다.
- [0130] 구아니디늄-계 이온성 액체가 유용성인지 확인하기 위해, 테스트는 실험 부분에 개시된다.
- [0131] 유리하게는, 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 구아니디늄-계 이온성 액체의 중량 퍼센트는 이들 화합물에 의해 제공되는 BN이 상기 윤활제 조성물의 총 BN에 대해 윤활제의 그램 당 적어도 0.5 밀리그램의 칼륨, 바람직하게는 그램 당 적어도 2 밀리그램의 칼륨, 보다 바람직하게는 그램 당 적어도 3 밀리그램의 칼륨, 보다 더욱 바람직하게는 윤활제의 그램 당 3 내지 40 밀리그램의 칼륨의 기여를 나타내도록 선택된다.
- [0132] 유리하게는, 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 구아니디늄-계 이온성 액체의 중량 퍼센트는 유용성 구아니디늄-계 이온성 액체에 의해 제공되는 대안적인 BN이 상기 윤활제 조성물의 적어도 3%, 바람직하게는 적어도 5%, 바람직하게는 10 내지 50%를 나타내도록 선택된다.
- [0133] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 구아니디늄-계 이온성 액체의 중량 퍼센트는 0.05 내지 15%, 바람직하게는 0.1 내지 12%, 유리하게는 0.5 내지 15%, 보다 바람직하게는 1 내지 8% 범위이다.
- [0134] 윤활제 조성물
- [0135] 본 발명은 또한 윤활유(또는 윤활제) 조성물에서의 첨가제로서 진술된 바와 같은 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용에 관한 것이다.
- [0136] 본 발명은 또한 이러한 첨가제를 포함하는 2 스트로크 및 4 스트로크 선박 엔진용 윤활제 조성물에 관한 것이다.
- [0137] 유리하게는, 윤활제 조성물은 바람직하게는 다음을 포함하며, 이로 필수적으로 이루어지며:
- [0138] 30.0 내지 99.95%의 적어도 하나의 기유,
- [0139] 0.05 내지 15%의 앞서 정의된 바와 같은 적어도 구아니디늄-계 이온성 액체, 상기 퍼센트는 조성물의 총 중량에 대한 구성 성분의 중량에 의해 정의된다.
- [0140] 보다 더욱 유리하게는, 윤활제 조성물은 다음을 포함하고, 바람직하게는 이로 필수적으로 이루어지며:
- [0141] 50.0 내지 99.0%의 적어도 하나의 기유
- [0142] 1.0 내지 10.0%의 앞서 정의된 바와 같은 적어도 하나의 구아니디늄-계 이온성 액체, 상기 퍼센트는 조성물의 총 중량에 대한 구성 성분의 중량으로 정의된다.
- [0143] 또 다른 바람직한 구체예에 따르면, 본 발명은 다음을 포함하고, 바람직하게는 다음으로 필수적으로 이루어지는 윤활제 조성물에 관한 것이다:
- [0144] 적어도 하나의 기유,
- [0145] 적어도 하나의 앞서 정의된 바와 같은 구아니디늄-계 이온성 액체 화합물,
- [0146] 적어도 하나의 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기값을 갖는 과염기성 및 중성 세제로부터 선택되는 세제.
- [0147] 유리하게는, 본 구체예에 따르면, 윤활제 조성물은 다음을 포함하고, 바람직하게는 다음으로 필수적으로 이루어지며:

- [0148] 30.0 내지 94.0%의 적어도 하나의 기유,
- [0149] 0.05 내지 15%의 적어도 하나의 앞서 정의된 바와 같은 구아니디늄-계 이온성 액체,
- [0150] 1 내지 35%의 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기값을 갖는 과염기성 세제 및 중성 세제로부터 선택되는 적어도 하나의 세제, 상기 퍼센트는 조성물의 총 중량에 대한 구성 성분의 중량에 의해 정의된다.
- [0151] 유리하게는, 윤활제 조성물은 다음을 포함하고, 바람직하게는 다음으로 필수적으로 이루어지며:
- [0152] 50 내지 90%의 적어도 하나의 기유,
- [0153] 1 내지 10%의 적어도 하나의 앞서 정의된 바와 같은 구아니디늄-계 이온성 액체,
- [0154] 5 내지 35%의 20 내지 450의 ASTM D2896에 따른 총 염기값을 갖는 과염기성 세제 및 중성 세제로부터 선택되는 적어도 하나의 세제, 상기 퍼센트는 조성물의 총 중량에 대한 구성 성분의 중량으로 정의된다.
- [0155] 기유
- [0156] 일반적으로, 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 제1 성분으로서 "기유"로도 불리는 윤활 점도의 오일을 포함한다. 본원의 사용을 위한 기유는 다음의 적용, 예를 들어, 엔진 오일, 선박 실린더 오일, 유압 오일, 기어 오일과 같은 기능성 유체, 예를 들어 자동 변속기 유체, 터빈 윤활제, 트렁크 피스톤 엔진 오일, 압축기 윤활제, 금속-가공 윤활제 및 다른 윤활유 및 그리스 조성물과 같은 변압기 유체 중 임의의 것을 위한 윤활유 조성물을 제형화 하는데 사용되는 윤활 점도의 임의의 공지되거나 이후에 발견된 오일일 수 있다.
- [0157] 유리하게는, 본 발명에 따른 윤활제 조성물은 선박 엔진 윤활유 조성물이며; 바람직하게는 2-스트레크 선박 엔진 윤활유 조성물이다.
- [0158] 일반적으로, 본 발명에 따른 윤활제 조성물을 제형화하는데 사용되는 "기유"로도 불리는 오일은 광물, 합성 또는 식물 기원의 오일 및 이들의 혼합물일 수 있다. 일반적으로 상기 적용에 사용되는 광물 또는 합성 오일은 아래 요약된 API 분류에서 정의된 종류 중 하나에 속한다:

	포화 불질 함량 (중량 퍼센트)	황 함량 (중량 퍼센트)	점도 지수
그룹 1 광유	<90%	>0.03%	$80 \leq VI < 120$
그룹 2 수소화분해된 오일	90%	$\leq 0.03\%$	$80 \leq VI < 120$
그룹 3 수소화 이성질화된 오일	90%	$\leq 0.03\%$	120
그룹 4	PAOs		
그룹 5	기유 그룹 1 내지 4에 포함되지 않는 다른 기유		

- [0159]
- [0160] 이러한 그룹 1의 광유는 선택된 나프텐계 또는 파라핀계 원유의 증류 후 용매 추출, 용매 또는 촉매 탈락싱, 수소화 처리 또는 수소화와 같은 방법에 의한 이들 증류물의 정제에 의해 얻어질 수 있다.
- [0161] 그룹 2 및 3의 오일은 보다 엄격한 정제 방법, 예를 들어 수소화 처리, 수소화 분해, 수소화 및 촉매 탈락싱의 조합에 의해 얻어질 수 있다. 그룹 4 및 5의 합성 기유의 예는 폴리-알파 올레핀, 폴리부텐, 폴리이소부텐, 알킬벤젠을 포함한다.
- [0162] 이들 기유는 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. 광유는 합성 오일과 조합될 수 있다.
- [0163] 본 발명의 윤활제 조성물은 SAEJ300 분류에 따른 SAE-20, SAE-30, SAE-40, SAE-50 또는 SAE-60 점도 등급을 갖는다.
- [0164] 등급 20 오일은 100 °C에서 5.6 내지 9.3 mm²/s의 동점도를 갖는다.
- [0165] 등급 30 오일은 100 °C에서 9.3 내지 12.5 mm²/s의 동점도를 갖는다.
- [0166] 등급 40 오일은 100 °C에서 12.5 내지 16.3 mm²/s의 동점도를 갖는다.
- [0167] 등급 50 오일은 100 °C에서 16.3 내지 21.9 mm²/s의 동점도를 갖는다.

- [0168] 등급 60 오일은 100 °C에서 21.9 내지 26.1 mm²/s의 동점도를 갖는다.
- [0169] 바람직하게는, 윤활제 조성물은 실린더 윤활제이다.
- [0170] 유리하게는, 본 발명의 윤활제 조성물 내 기유의 양은 윤활제 조성물의 총 중량에 대해 30% 내지 99.95%, 바람직하게는 40% 내지 99%, 보다 바람직하게는 50% 내지 94%이다.
- [0171] 세제
- [0172] 전술한 이온성 액체는 윤활제 조성물에서 세제의 역할을 한다. 이들은 보다 적은 양의 금속 세제의 사용을 허용하는 이점을 갖는다. 따라서, 본 발명에 따라 사용되는 이온성 액체는 저-황 연료 조성물 및 고-황 연료 조성물을 중화하는 능력을 갖는 조성물에 대한 접근을 제공하나, 두 경우 모두 침착물의 형성을 피한다. 본 발명에 따르면, 이온성 액체는 이온성 액체의 분류에 속하지 않는 적어도 하나의 세제, 바람직하게는 적어도 하나의 금속 세제와 조합으로 우선적으로 사용된다.
- [0173] 이온성 액체 외의 세제는 전형적으로 긴 친유성 탄화수소 사슬 및 친수성 헤드를 함유하는 음이온성 화합물이고, 여기서 결합된 양이온은 전형적으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 금속 양이온이다. 세제는 바람직하게는 카르복시산, 설포네이트, 살리실레이트, 나프테네이트의 알칼리 금속염 또는 알칼리 토금속(특히 바람직하게는 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨) 염 및 페네이트의 염으로부터 선택된다. 이들 금속염은 세제의 음이온 그룹(들)에 대한 대략적인 화학량론적 양의 금속을 함유할 수 있다. 이 경우, 이들은 특정 염기도에 기여하나, 비-과염기화 또는 "중성"세제를 나타낸다. 이러한 "중성" 세제는 일반적으로 ASTM D2896에 따라 측정된, 세제의 150 mg KOH/g 미만, 또는 100 mg KOH/g 미만, 또는 80 mg KOH/g 미만의 BN을 갖는다. 이러한 유형의 소위 중성 세제는 윤활 조성물의 BN에 부분적으로 기여할 수 있다. 예를 들어, 칼슘, 나트륨, 마그네슘, 바륨과 같은 알칼리 및 알칼리 토금속의 카르복실레이트, 설포네이트, 살리실레이트, 페네이트, 나프테네이트와 같은 중성 세제가 사용된다. 금속이 과량인 경우(세제의 음이온 그룹(들)에 대한 화학량론적 양을 초과하는 양), 이후 이들은 소위 과염기성 세제이다. 이들의 BN은 세제의 150 mg KOH/g 초과, 일반적으로 세제의 200 내지 700 mg KOH/g, 바람직하게는 세제의 250 내지 450 mg KOH/g와 같이 높다. 과염기성 세제의 특성을 제공하는 과량의 금속은 오일 내의 불용성 금속염의 형태, 예를 들어 카보네이트, 수산화물, 옥살레이트, 아세테이트, 글루타메이트, 바람직하게는 카보네이트이다. 하나의 과염기성 세제에서, 이러한 불용성 염의 금속은 유용성 세제의 금속과 동일하거나 상이할 수 있다. 이들은 바람직하게는 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨으로부터 선택된다. 따라서 과염기성 세제는 오일 내 가용성 금속염의 형태의 세제에 의해 윤활 조성물에서 현탁액으로 유지되는 불용성 금속염으로 구성된 미셀의 형태이다. 이러한 미셀은 일 이상의 유형의 세제에 의해 안정화된 일 이상의 유형의 불용성 금속염을 함유할 수 있다. 단일 유형의 세제-가용성 금속염을 함유할 수 있다. 단일 유형의 세제-가용성 금속염을 포함하는 과염기성 세제는 일반적으로 후자의 세제의 소수성 사슬의 성질에 따라 명명된다. 따라서, 이들은 세제가 각각 페네이트, 살리실레이트, 설포네이트 또는 나프테네이트인 경우 페네이트, 살리실레이트, 설포네이트, 나프테네이트 유형으로 불릴 것이다. 미셀이 소수성 사슬의 특성에 따라 서로 상이한 몇몇 유형의 세제를 포함하는 경우, 과염기성 세제는 혼합 유형으로 불린다. 과염기성 세제 및 중성 세제는 카르복실레이트, 설포네이트, 살리실레이트, 나프테네이트, 페네이트 및 이러한 유형의 세제 중 적어도 둘을 조합한 혼성 세제로부터 선택될 수 있다. 과염기성 세제 및 중성 세제는 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨, 바람직하게는 칼슘 또는 마그네슘으로부터 선택되는 금속에 기초한 화합물을 포함한다. 과염기성 세제는 알칼리 및 알칼리 토금속의 카보네이트의 그룹으로부터 선택되는 금속 불용성 염, 바람직하게는 칼슘 카보네이트에 의해 과염기화될 수 있다. 윤활 조성물은 앞서 정의된 바와 같은 적어도 하나의 과염기성 세제 및 적어도 하나의 중성 세제를 포함할 수 있다.
- [0174] 유리하게는, 본 발명에 따른 조성물은 1 내지 35 wt% 세제, 보다 유리하게는 5 내지 35 wt%, 바람직하게는 8 내지 35 wt%, 보다 더욱 바람직하게는 10 내지 35 wt%를 포함하며, 이들 퍼센트는 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 이온성 액체 외의 세제의 중량이다.
- [0175] 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물은 1 내지 35 wt%의 세제, 보다 유리하게는 5 내지 35 wt%, 바람직하게는 8 내지 35 wt%, 보다 더욱 바람직하게는 10 내지 35 wt%를 포함하고, 이들 퍼센트는 윤활제 조성물의 총 중량에 대한 이온성 액체 외의 세제의 중량이며, 바람직하게는 20 내지 450 mg KOH/g의 ASTM D2896에 따른 총 염기값을 갖는 과염기성 및 중성 세제로부터 선택된다.
- [0176] 유리하게는, 윤활제의 총 중량에 대한 중성 및 과염기성 세제의 중량 퍼센트는 중성 및 과염기성 세제에 의해 제공되는 BN이 상기 윤활제의 총 BN에 대해 윤활제의 그램 당 최대 40 밀리그램의 칼슘, 바람직하게는 윤활제의

그램 당 5 내지 40 밀리그램의 칼륨, 보다 바람직하게는 윤활제의 그램 당 20 내지 40 밀리그램의 칼륨의 기여를 나타내도록 선택된다.

- [0177] 첨가제:
- [0178] 조성물의 고온 및 저온 점도를 모두 증가시키는 역할을 하는 일 이상의 증점 첨가제 또는 점도 지수 (VI)를 개선하는 첨가제에 의해 전술한 기유를 전체 또는 부분적으로 대체하는 것이 선택적으로 가능하다.
- [0179] 본 발명의 윤활제 조성물은 특히 본 기술 분야의 기술자에 의해 종종 사용되는 것 중에서 선택되는 적어도 하나의 선택적인 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0180] 일 구체예에서, 윤활제 조성물은 마모-방지 첨가제, 유용성 지방 아민, 고분자, 분산첨가제, 소포 첨가제 또는 이드르이 혼합물 중에서 선택된 선택적인 첨가제를 더욱 포함한다.
- [0181] 고분자는 전형적으로 2000 내지 50000 달톤(M_n)의 낮은 분자량을 갖는 고분자이다. 고분자는 PIB(2000 달톤), 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트(30000 달톤), 올레핀 공중합체, 올레핀 및 알파-올레핀 공중합체, EPDM, 폴리부텐, 높은 분자량을 갖는 폴리 알파-올레핀(100 °C에서의 점도 > 150), 수소화되거나 비-수소화된 스트렌-올레핀 공중합체로부터 선택된다.
- [0182] 마모-방지 첨가제는 표면에 흡착되는 보호 필름을 형성함으로써 마찰로부터 표면을 보호한다. 가장 일반적으로 사용되는 것은 아연 디티오포스페이트 또는 ZnDTP이다. 또한 이 범주에는, 다양한 인, 황, 질소, 염소 및 붕소 화합물이 있다. 다양한 마모-방지 첨가제가 있으나 가장 널리 사용되는 범주는 금속 알킬티오포스페이트, 특히 아연 알킬티오포스페이트, 보다 구체적으로는 아연 디알킬 디티오포스페이트 또는 ZnDTP와 같은 황 또는 인 첨가제의 범주이다. 바람직한 화합물은 화학식 $Zn((SP(S)(OR_1)(OR_2))_2$ 의 화합물이며, 여기서 R1 및 R2는 알킬기, 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. ZnDTP는 일반적으로 윤활 조성물의 총 중량에 대해 약 0.1 내지 2 wt%의 수준으로 존재한다. 황화 올레핀을 포함한 아민 포스페이트, 폴리실라이드는 또한 마모-방지 첨가제로 널리 사용된다. 또한 예를 들어, 금속 디티오키바메이트, 특히 몰리브덴 디티오키바메이트와 같은 윤활 조성물에서 질소 및 황 유형의 마모-방지 및 극압 첨가제가 선택적으로 발견된다. 글리세롤 에스테르는 또한 마모-방지 첨가제이다. 언급은 모노-, 디- 및 트리올레이트, 모노팔미테이트 및 모노미리스테이트에 대해 이루어질 수 있다. 일 구체예에서, 마모-방지 첨가제의 함량은 윤활 조성물의 총 중량에 대해 0.01 내지 6 wt%, 바람직하게는 0.1 내지 4 wt% 범위이다.
- [0183] 분산제는 특히 선박 분야에 적용하기 위한 윤활제 조성물의 제형에 사용되는 잘 알려진 첨가제이다. 이의 주된 역할은 초기에 존재하거나 엔진에서의 사용 동안 윤활제에서 나타나는 입자를 현탁액 상태로 유지하는 것이다. 이들은 입체 장애를 수행함으로써 응집을 방지한다. 이들은 또한 중화에 시너지 효과를 가질 수 있다. 윤활제 첨가제로 사용되는 분산제는 일반적으로 50 내지 400개의 탄소 원자를 함유하는 비교적 긴 탄화수소 사슬과 관련된 극성기를 함유한다. 극성기는 일반적으로 적어도 하나의 질소, 산소 또는 인 원소를 함유한다. 숙신산으로부터 유래된 화합물은 특히 윤활 첨가제의 분산제로서 유용하다. 또한, 사용된 것은, 특히 숙신산 무수물 및 아민의 축합에 의해 얻어진 숙신이미드, 숙신산 무수물 및 알콜 또는 폴리올의 축합에 의해 얻어진 숙신산 에스테르이다. 이들 화합물은 이후 예를 들어, 붕소화 숙신이미드 또는 아연-차단된 숙신이미드를 생성하기 위해 황, 산소, 포름알데히드, 카복시산 및 붕소-함유 화합물 또는 아연을 포함하는 다양한 화합물로 처리될 수 있다. 알킬기, 포름알데히드 및 1차 또는 2차 아민으로 치환된 페놀의 중축합에 의해 얻어진 마니히(Mannich) 염기는 또한 윤활제 내 분산제로서 사용되는 화합물이다. 본 발명의 일 구체예에서, 분산제 함량은 윤활 조성물의 총 중량에 대한 중량 퍼센트로 0.1%, 바람직하게는 0.5 내지 2%, 유리하게는 1 내지 1.5%일 수 있다. PIB 숙신이미드 계열, 예를 들어, 붕소화되거나 아연-차단된 것으로부터의 분산제를 사용할 수 있다.
- [0184] 다른 선택적인 첨가제는 소포제, 예를 들어 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴레이트와 같은 극성 고분자로부터 선택될 수 있다. 이들은 또한 산화 방지제 및/또는 방청 첨가제, 예를 들어 유기 금속성 세제 또는 티아디아졸로부터 선택될 수 있다. 이러한 첨가제는 본 기술 분야의 기술자에게 공지되어 있다. 이러한 첨가제는 일반적으로 윤활 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5%의 중량 함량으로 존재한다.
- [0185] 일 구체예에서, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 유용성 지방 아민을 더욱 포함할 수 있다.
- [0186] 본 발명의 윤활제 조성물에 함유된, 앞서 정의된 바와 같은 선택적인 첨가제는 특히 기유 내의 이들의 개별 첨가를 통해 개별 첨가제로서 윤활제 조성물에 혼입될 수 있다. 그러나, 이들은 또한 선박 윤활제 조성물용 첨가제의 농축물에 통합될 수 있다.

- [0187] 윤활제 조성물, 특히 선박 윤활제 조성물을 생성하기 위한 방법
- [0188] 본 개시는 기유를 앞서 정의된 바와 같은 구아니디늄-계 이온성 액체 성분, 및 선택적으로 첨가제와 혼합하는 단계를 포함하는, 전술한 바와 같은 윤활제 조성물, 특히 선박 윤활제를 생성하는 방법을 제공한다.
- [0189] 윤활제 조성물의 특성
- [0190] 전술된 성분은 유리하게는 다음의 특성을 갖는 조성물을 제공하도록 제형화된다:
- [0191] 유리하게는, 상기 조성물은 5 mg KOH/g 초과와 ASTM D2896에 따른 총 염기값(TBN)을 갖는다. 바람직하게는, 상기 조성물은 5 내지 100 mg KOH/g의 총 염기값(TBN)을 갖는다. 보다 유리하게는, 상기 조성물은 10 mg KOH/g 초과와 ASTM D2896에 따른 총 염기값(TBN)을 갖는다. 바람직하게는, 상기 조성물은 10 내지 100 mg KOH/g, 보다 바람직하게는 15 내지 75 mg KOH/g, 보다 바람직하게는 20 내지 60 mg KOH/g, 보다 더욱 바람직하게는 25 내지 40 mg KOH/g의 총 염기값(TBN)을 갖는다.
- [0192] 바람직하게는, 본 발명에 따른 윤활제 조성물은 $5.6 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이상 $21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이하, 바람직하게는 $12.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이상 $21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이하, 보다 바람직하게는 $14.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이상 $21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이하, 유리하게는 $16.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 내지 $21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 의 100 °C에서의 동점도를 가지며, 여기서 100 °C에서의 동점도는 ASTM D 445에 따라 평가된다.
- [0193] 바람직하게는, 본 발명에 따른 윤활제 조성물은 실린더 윤활제이다.
- [0194] 유리하게는, 상기 윤활제 조성물은 2-스트로크 디젤 선박 엔진용 실린더 윤활제이고 16.3 내지 $21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 의 100 °C에서의 동점도와 균등한 점도 측정 등급 SAE-40 내지 SAE-60을 갖는다.
- [0195] 보다 더욱 바람직하게는, 윤활 조성물은 2-스트로크 디젤 선박 엔진용 실린더 오일이고 16.3 내지 $21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ 의 100 °C에서의 동점도와 균등한 점도 측정 등급 SAE-50을 갖는다.
- [0196] 전형적으로, 2-스트로크 선박 디젤 엔진용 실린더 윤활제의 통상적인 제형은 등급 SAE 40 내지 SAE 60, 우선적으로 SAE 50(SAE J300 분류에 따름)이고, 적어도 50 wt%의 광물 및/또는 합성 기원의 윤활기유를 포함하며, 예를 들어 API 그룹 1 분류의 선박 엔진에서의 사용에 적합하다.
- [0197] 이러한 점도는 첨가제 및 기유, 예를 들어 중성 용매(NS)(예를 들어 150 NS, 500 NS 또는 600 NS) 기유 및 광택 원료와 같은 그룹 1의 광물 기유를 함유하는 기유를 혼합함으로써 얻어질 수 있다. 첨가제와의 혼합물로서 선택된 SAE 등급과 호환 가능한 점도를 갖는 광물, 합성 기유 또는 식물 기원의 기유의 다른 임의의 조합이 사용될 수 있다.
- [0198] 출원인은 BN의 상당 부분이 유용성 구아니디늄-계 이온성 액체에 의해 제공되는 실린더 윤활제를 제형화하는 동시에 동등한 BN을 갖는 표준 제형과 비교하여 성능의 수준을 유지하는 것이 가능함을 발견했다.
- [0199] 여기서 문제가 되는 성능은 특히 이후 실시예에서 기재되는 엔탈피 테스트를 사용하여 측정된 황산을 중화하는 능력이다.
- [0200] 선택적으로 과염기성 및 중성 세제와 조합으로 부품의 마모를 초래하는 단단한 침착물을 형성하지 않는 유용성 구아니디늄-계 이온성 액체에 의해 제공되는 대안적인 BN 덕분에, 본 발명에 따른 실린더 윤활제는 고-황 연료유 및 저-황 연료유 모두에 적합하다.
- [0201] 엔진 윤활을 위한 사용
- [0202] 본 출원은 또한 엔진, 바람직하게는 선박 엔진을 윤활하기 위한 앞서 정의된 바와 같은 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 2-스트로크 선박 엔진 및 4-스트로크 선박 엔진, 보다 바람직하게는 2-스트로크 선박 엔진을 윤활하기 위한 앞서 정의된 바와 같은 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용에 관한 것이다.
- [0203] 특히, 앞서 정의된 바와 같은 구아니디늄-계 이온성 액체는 2-스트로크 엔진 및 4-스트로크 선박 엔진, 보다 바람직하게는 2-스트로크 엔진을 윤활하기 위한 실린더 오일 또는 시스템 오일과 같은 윤활제 조성물에서의 사용에 적합하다.
- [0204] 본 발명은 특히 윤활제 조성물, 특히 선박 윤활제에서 세제 첨가제로서 앞서 정의된 바와 같은 구아니디늄-계 이온성 액체의 사용에 관한 것이다.

[0205] 특히, 본 발명의 구아니디늄-계 이온성 액체는 윤활제 조성물, 특히 선박 윤활제에 사용되어 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나(청결 유지 효과) 및/또는 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시킨다(세척 효과).

[0206] 본 발명은 또한 2-스트로크 엔진 및 4-스트로크 선박 엔진, 보다 바람직하게는 2-스트로크 엔진을 윤활하기 위한 전술한 윤활제 조성물의 사용에 관한 것이다.

[0207] 본 출원은 또한 전술한 구아니디늄-계 이온성 액체 또는 윤활제 조성물의 상기 선박 엔진에 대한 적용을 포함하는, 2-스트로크 선박 엔진 및 4-스트로크 선박 엔진, 보다 바람직하게는 2-스트로크 선박 엔진을 윤활하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0208] 특히, 구아니디늄-계 이온성 액체 또는 윤활제 조성물은 일반적으로 펄스 윤활 시스템에 의해 또는 구아니디늄-계 이온성 액체 또는 윤활제 조성물을 2-스트로크 엔진을 윤활하기 위한 인젝터를 통해 피스톤의 링 팩에 분무함으로써 실린더 벽에 적용된다. 실린더 벽에 본 발명에 따른 구아니디늄-계 이온성 액체 또는 윤활제 조성물을 적용하는 것은 부식에 대한 증가된 보호 및 개선된 엔진 청정도를 제공하는 것으로 관측된다.

[0209] 본 발명은 또한 구아니디늄-계 이온성 액체, 특히 화학식 (I)의 구아니디늄-계 이온성 액체 또는 앞서 정의된 바와 같은 윤활제 조성물의 적용을 포함하는, 침착물의 형성을 감소 및/또는 제한 및/또는 방지 및/또는 지연시키거나 연소 기관, 특히 선박 엔진의 내부 부품에 이미 존재하는 침착물을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

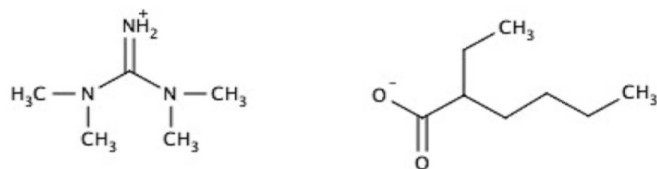
[0210] 통상적인 기준 윤활제와 본 발명에 따른 윤활제 사이의 성능 차이 측정:

[0211] 이 측정은 실시예에 정확하게 기재된 엔탈피 테스트 방법에 따라 측정된 중화 유효성 지수를 특징으로 하며, 여기서 발열 중화 반응의 진행은 염기 부위를 함유하는 윤활제가 황산의 존재 하에서 위치되는 경우 관측되는 온도의 상승에 의해 모니터링된다.

[0212] 실험부

[0213] I - 물질 및 방법

[0214] 이온성 액체 - 1,1,3,3-테트라메틸구아니디늄 2-에틸헥사노에이트(IL1):



[0215]

[0216] 이온성 액체는 다음의 방법에 의해 제조되었다:

[0217] 교반 및 냉각 하에, 1151.8 g(10 mol, 1.00 당량)의 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘은 0 °C에서 1.5 L의 메탄올에 천천히 첨가되었다. 용액이 실온(RT)으로 냉각되었을 때, 1442.1 g(10 mol, 1.00 당량)의 2-에틸헥산산은 피스톤 펌프를 사용하여 4시간의 기간 동안 냉각 하에 천천히 첨가되었다. 반응 혼합물의 온도는 항상 20 °C 미만으로 유지되었다. 첨가 완료 후, 반응 혼합물은 RT에서 추가로 24시간 동안 교반된 후, 매질의 pH는 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘 또는 2-에틸헥산산의 첨가를 통해 pH 9로 조절되었다. 생성된 혼합물을 정제하기 위해, 활성탄(50 g)이 첨가되었고 이는 RT에서 13시간 동안 추가로 교반되었다. 목탄은 유리 필터 프릿 위에서 여과되었고, 용매는 38 °C에서 감소된 압력 하에 증발되었으며, 약간 황색인 오일은 물 함량이 Karl-Fischer 적정에 의해 측정된 0.1% 미만이 될 때까지 36시간 동안 1×10^{-2} mbar의 진공 및 35 °C에서 추가로 건조되었다.

[0218] IL1의 기유는 ASTM D2896에 따른 214 mg KOH/g이다.

[0219] 구아니디늄-계 이온성 액체가 유용성인지 확인하기 위해, 다음의 테스트가 수행되었다:

[0220] 구아니디늄-계 이온성 액체를 포함하는 100 mL의 윤활제 조성물 및 기유가 두 반응 튜브에 도입된다.

[0221] 튜브 중 하나는 실온(15 내지 25 °C)로 유지되고, 다른 반응 튜브는 60 °C에서 오븐에 위치된다.

[0222] 1개월 후, 두 반응 튜브의 윤활제 조성물이 맑아지면(limpid), 구아니디늄-계 이온성 액체는 오일에 가용성인 것으로 간주된다.

- [0223] 기유:
- [0224] 기유 1: 600 NS로 불리는 그룹 I 광유, ASTM D7279에 따라 측정된 120 cSt의 40 °C에서의 점도
- [0225] 세제:
- [0226] Dtg 1: ASTM D2896에 따른 TBN = 250 mg KOH/g의 페네이트
- [0227] Dtg 2: ASTM D2896에 따른 TBN = 250 mg KOH/g의 살리실레이트
- [0228] 첨가제:
- [0229] 소포제(AF)
- [0230] II - 윤활제 조성물의 제조
- [0231] 표 1에 열거된 성분은 60 °C에서 혼합되었다. 표 1에 개시된 퍼센트는 조성물의 총 중량에 대한 중량 퍼센트에 해당한다.

표 1

조성	C ₁ (본 발명)	Href (비교예)
기유 1	89.57	89.7
IL1	1.4	-
Dtg 1	5.0	5.7
Dtg 2	4.0	4.6
AF	0.03	0.03
TBN (ASTM D2896에 따른 조성물의 mg KOH/g 단위의 총 엽기값)	25	25

- [0233] 테스트 방법 1 - 중화 동역학:
- [0234] 이 실시예는 황산에 대한 윤활제의 중화의 유효성을 측정할 수 있게 하는 엔탈피 테스트를 설명하며, 이는 반응의 동역학 또는 속도를 동적으로 모니터링함으로써 정량화할 수 있다.
- [0235] 원리: 산-염기 중화 반응은 일반적으로 발열 반응이므로 황산을 테스트될 윤활제와 반응시킴으로써 얻어지는 열의 생성을 측정할 수 있다. 이러한 열 생성은 DEWAR 유형 단열 반응기에서 시간에 따른 온도 변화에 의해 모니터링된다. 이러한 측정으로부터 출발하여, 기준으로 취해진 윤활제와 비교하여 본 발명에 따른 첨가제를 갖는 윤활제의 효과를 정량화하는 지수를 계산할 수 있다.
- [0236] 이 지수는 100의 값이 주어진 기준 오일에 대해 계산된다. 이는 기준(Sref)과 측정된 샘플(Smes)의 중화 반응 시간의 비이다:
- [0237] 중화 유효성 지수 = $S_{ref}/S_{mes} \times 100$.
- [0238] 몇초 정도인 이러한 중화 반응 시간의 값은 중화 반응 동안 시간의 함수로서 온도 증가의 획득 곡선으로부터 결정된다. 기간 S는 반응 종료 온도에서의 시간과 반응 시작 온도에서의 시간의 차이 $t_f - t_i$ 와 동일하다. 반응 시작 온도에서의 시간 t_i 는 교반이 시작된 후 제1 온도 증가에 해당한다. 반응의 최종 온도에서의 시간 t_f 는 온도 신호가 반응 시간의 절반 이상인 기간 동안 안정하게 유지되는 것으로부터 시작되는 것이다. 따라서 윤활제는 짧은 중화 시간을 초래하며 이에 높은 지수를 초래한다.
- [0239] 사용된 장비: 반응기 및 교반기의 기하학적 구조 및 작동 조건은 이들이 오일 상에서의 확산 제한 효과가 무시 가능한 화학적 영역에 위치되도록 선택된다. 따라서, 사용된 장비의 배열에서, 유체의 높이는 반응기의 내부 직경과 동일해야 하며, 교반기 스크류는 유체의 높이의 대략 1/3에 위치되어야 한다. 장치는 내부 직경이 48 mm이고 내부 높이가 150 mm인 원통형 250 ml 단열 반응기로 구성되며, 직경이 22 mm인 경사 블레이드를 갖는 스크류가 제공된 교반 막대가 있으며; 블레이드의 직경은 DEWAR의 직경의 0.3 내지 0.5배, 즉, 9.6 내지 24 mm로 구성된다. 스크류의 위치는 반응기 버팀으로부터 15 mm의 거리로 고정된다. 교반 시스템은 10 내지 5000 rpm의 가변 속도를 갖는 모터 및 시간의 함수로서 온도를 획득하는 시스템에 의해 구동된다.

- [0240] 이 시스템은 5 내지 20초 정도의 반응 시간을 측정하고 약 20 °C 내지 35 °C, 바람직하게는 약 30 °C의 온도로 부터 시작하는 수습도의 온도 증가를 측정하는데 적합하다. DEWAR에서 온도를 획득하는 시스템의 위치는 고정된다. 교반 시스템은 반응이 화학 영역에서 발생하도록 설정되고: 본 실험의 배열에서, 회전 속도는 2000 rpm으로 설정되며 시스템의 위치는 고정된다. 또한, 반응의 화학적 영역은 또한 DEWAR에 도입되는 오일의 높이에 의존하며, 이는 후자의 직경과 동일해야 하고 본 실험의 프레임워크 내에서 70 g의 테스트된 윤활제의 질량에 해당한다.
- [0241] 테스트될 3.5 g의 95% 황산 농축액 및 70.0 g의 윤활제는 반응기에 도입된다. 산과 윤활제가 잘 혼합되도록 반응기 내부에 교반 시스템을 배치한 후, 두 테스트에 걸쳐 반복 가능한 방식으로, 획득 시스템 및 이후의 교반은 반응을 모니터링하기 위해 시작된다. 3.5 g의 산은 반응기로 도입된다. 이후 70.0 g의 윤활제가 도입되고 약 30 °C의 온도로 가열된다. 획득 시스템은 이후 시작되고, 이후 교반 시스템은 화학적 영역에 위치되도록 조정된다.
- [0242] 엔탈피 테스트의 구현 - 보장:
- [0243] 진술한 방법에 의해 본 발명에 따른 윤활제의 유효성 지수를 계산하기 위해, 우리는 BN 25(ASTM D-2896에 의해 측정됨)의 2-스트로크 선박 엔진 실린더 오일에 대해 측정된 중화 반응 시간을 기준으로 선택했으며, 이는 본 발명에 따른 세제 첨가제를 함유하지 않는다. 이 오일은 880 내지 900 Kg/m³의 15 °C에서의 밀도를 갖는 광물 기유로부터 얻어진다. 250 mg의 KOH/g와 동일한 BN의 칼슘 살리실레이트, 소포제, 250 mg의 KOH/g와 동일한 BN의 칼슘 페네이트를 포함하는 농축물은 25 mg의 KOH/g BN의 윤활제를 얻기 위해 필요한 양으로 이 기유에 첨가된다. 따라서 얻어지는 윤활제는 12.5 내지 16.3 mm²/s의 100 °C에서의 점도를 갖는다. 이 오일의 중화 반응 시간(Href로 지칭)은 약 100초이고 중화 유효성 지수는 100으로 고정된다.
- [0244] 중화 유효성 테스트의 구현
- [0245] 이 실시예는 25 mg KOH/g의 일정한 BN에서 제형에 대한 본 발명에 따른 첨가제의 영향을 설명한다. 기준은 본 발명에 따른 IL1이 없는 BN 25 mg KOH/g이며, 이전 실시예에서 Href를 참조하였다.
- [0246] 테스트될 첨가제 BN 25 mg KOH/g를 갖는 샘플은 이전 실시예의 첨가제 기준 Href 없는 윤활제로부터 출발하여 제조된다. 이러한 샘플은 윤활제의 혼합물을 균질화하기에 충분한 교반 하에 60 °C의 온도에서 비커 내의 혼합물에 의해 얻어진다.
- [0247] 아래 표 2는 이 방식으로 제조된 다양한 샘플의 유효성 지수에 대한 값을 나타낸다.

표 2

	BN	중화 유효성 지수
Href	25	100
C1	25	704

- [0249] 테스트 방법 2 - 윤활제 조성물의 내열성 및 세정력
- [0250] 본 발명에 따른 윤활제 조성물의 내열성은 에이징된 오일에 대해 ECBT 테스트를 수행하여 평가된다.
- [0251] 따라서 윤활제 조성물 C₁의 내열성은 에이징된 오일에 대한 ECBT 테스트에 의해 평가되었고, 이를 통해 주어진 조건 하에서 생성된 침착물의 질량(mg)이 결정된다. 이 질량이 낮을수록, 내열성이 보다 우수하고 따라서 엔진의 청결도가 보다 우수하다.
- [0252] 이 테스트는 엔진의 고온 부분 및 특히 피스톤의 탑에 주입될 때 윤활제 조성물의 거동을 시뮬레이션한다.
- [0253] 이 테스트는 310 °C의 온도에서 수행되었다.
- [0254] 이는 피스톤의 형태를 시뮬레이션하는 알루미늄 비커를 사용한다. 이들 비커는 유리 용기에 위치되었고; 윤활제 조성물은 약 60 °C의 제어된 온도에서 유지된다. 윤활제는 이들 용기에 위치되었고, 이는 윤활제에 부분적으로 침지된 금속 브러시로 장착되었다. 이 브러시는 1000 rpm의 속도로 회전 운동으로 구동되어 비커의 내부 표면상의 윤활제의 투영을 생성한다. 비커는 열전대에 의해 조절되는 가열 전지 저항에 의해 310 °C의 온도로 유지되었다. 윤활제의 이러한 투영은 12시간 동안 테스트 내내 계속되었다.
- [0255] 이 테스트의 상세한 설명은 Jean-Philippe ROMAN의 간행물 "Research and Development of Marine Lubricants

in ELF ANTAR France—The relevance of laboratory tests—in simulating field performance", MARINE PROPULSION CONFERENCE 2000—AMSTERDAM—29-30 Mar. 2000에 주어진다.

- [0256] 이 절차는 피스톤-링 어셈블리 내의 침착물의 형성을 시뮬레이션할 수 있게 한다. 결과는 비커에서 mg 단위로 측정된 침착물의 중량이다.
- [0257] 본 발명에 따른 윤활제 C₁의 190 mg의 침착물을 제공하는 반면 비교예 윤활제 Href는 360 mg의 침착물을 제공한다.
- [0258] 따라서, 본 발명에 정의된 이온성 액체는 이들이 모터의 조각에서 침착물을 감소시키도록 하기 때문에 세정 효과를 갖는다.