



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년07월05일  
 (11) 등록번호 10-1860971  
 (24) 등록일자 2018년05월17일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C10M 141/06</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-7023093</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년02월08일<br/>                 심사청구일자 2017년02월07일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2013년08월30일</p> <p>(65) 공개번호 10-2014-0020898</p> <p>(43) 공개일자 2014년02월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2012/024255</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2012/109311<br/>                 국제공개일자 2012년08월16일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>                 61/440,990 2011년02월09일 미국(US)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>                 US05334329 A*<br/>                 US20040248747 A1*<br/>                 US20020119896 A1*<br/>                 KR1020080058472 A<br/>                 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자<br/>                 더루우브리졸코오포레이션<br/>                 미합중국오하이오주44092-2298위클리프시레이크랜<br/>                 드부라바아드29400</p> <p>(72) 발명자<br/>                 존스, 조앤 엘.<br/>                 영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88<br/>                 마튼, 윌리엄 알.에스.<br/>                 영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88<br/>                 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>                 차윤근</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 **아스팔텐 분산제 함유 윤활 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 (a) 윤활 점도의 오일; (b) 아미드 기를 함유하고, 추가로 석신이미드 기를 함유할 수도 있고, 경우에 따라 질소 원자를 함유하는 환형 헤드기를 포함하고 추가로 석신이미드 기를 함유할 수도 있는 추가 아스팔텐 분산제와 함께 사용될 수 있는 아스팔텐 분산제; 및 (c) 알킬 페놀 유래의 청정제를 함유하는 윤활 조성물, 특히 선박용 디젤 기관 윤활 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 기관, 특히 선박용 디젤 기관의 작동에 상기 조성물을 사용하는 방법도 제공한다.

(72) 발명자

**사코만도, 대니얼 제이.**

영국 벨퍼 더비 데이56 1큐엔 피.오. 박스 88

**쿡, 스티븐 제이.**

영국 벨퍼 더비 데이56 1큐엔 피.오. 박스 88

**카니, 손 피.**

영국 벨퍼 더비 데이56 1큐엔 피.오. 박스 88

**메이휴, 알렉산드라**

영국 벨퍼 더비 데이56 1큐엔 피.오. 박스 88

---

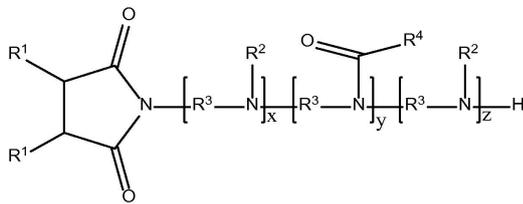
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- (a) 윤활 점도의 오일;
- (b) 아미드기를 함유하는 아스팔텐 분산제; 및
- (c) 알킬 페놀 유래의 청정제를 포함하는 조성물로서, 상기 아스팔텐 분산제가 (i) 하기 화학식 (I):

화학식 (I)



[이 식에서, 각 R<sup>1</sup>은 독립적으로 수소 또는 탄소 원자를 1 내지 250개 함유하는 하이드로카르빌 기이고, 단 R<sup>1</sup>은 적어도 하나가 하이드로카르빌 기이어야 하고;

각 R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소 또는 탄소 원자를 1 내지 10개 함유하는 하이드로카르빌 기이고;

각 R<sup>3</sup>은 독립적으로 탄소 원자를 1 내지 10개 함유하는 하이드로카르빌렌 기이며;

각 R<sup>4</sup>는 독립적으로 탄소 원자를 1 내지 50개 함유하는 하이드로카르빌 기이고;

x는 0 내지 6의 정수이고;

y는 1 내지 4의 정수이며;

z는 0 내지 6의 정수이다]

로 표시되는 화합물을 함유하는, 조성물.

**청구항 2**

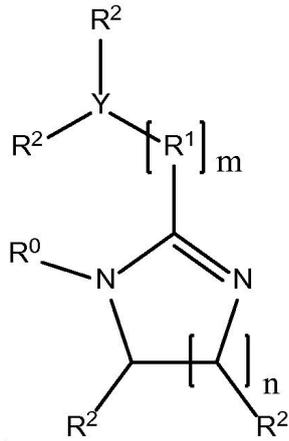
제1항에 있어서, 아스팔텐 분산제가 질소 원자를 함유하는 환형 헤드가 없는 조성물.

**청구항 3**

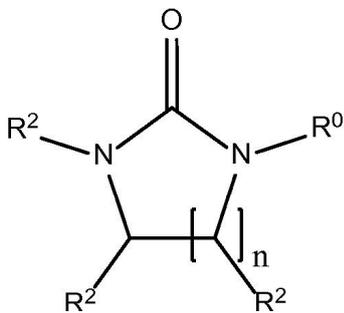
제1항에 있어서, 아스팔텐 분산제가 추가로

- (i) 하기 화학식 (II)로 표시되는 화합물; 또는 (ii) 하기 화학식 (III)으로 표시되는 화합물을 포함하는 조성물:

화학식 (II)



화학식 (III)



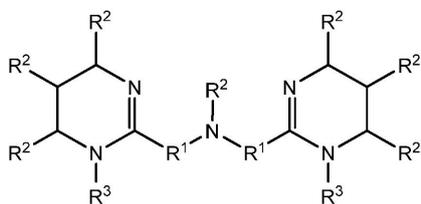
[상기 각 화학식 (II) 및 (III)에서, 각  $R^0$ 은 독립적으로 수소 또는 탄소 원자를 1 내지 250개 함유하는 하이드로카르빌 기이고; 각  $R^1$ 은 독립적으로 탄소 원자 1 내지 10개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며; 각  $R^2$ 는 독립적으로 수소, 하이드록시 기, 또는 탄소 원자 1 내지 50개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; Y는 탄소 원자 또는 질소 원자이고; n은 1 또는 2이며; m은 0 또는 1이다].

**청구항 4**

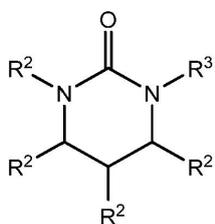
제1항에 있어서, 아스팔텐 분산제가 추가로

(i) 화학식 (IV)로 표시되는 화합물; (ii) 화학식 (V)로 표시되는 화합물; (iii) 화학식 (VI)으로 표시되는 화합물; (iv) 화학식 (VII)로 표시되는 화합물; 또는, (v) 이의 조합을 포함하는 조성물:

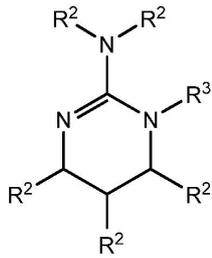
화학식 (IV)



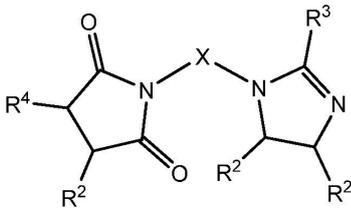
화학식 (V)



화학식 (VI)



화학식 (VII)



[상기 화학식 (IV), (V), (VI) 및 (VII)에서, 각  $R^1$ 은 독립적으로 탄소 원자 1 내지 10개를 함유하는 하이드로 카르빌렌 기이고; 각  $R^2$ 는 독립적으로 수소 또는 탄소 원자 1 내지 50개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며; 각  $R^3$ 은 독립적으로 탄소 원자 1 내지 50개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고;  $R^4$ 는 탄소 원자 1 내지 200개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며; X는 탄소 원자 1 내지 20개와 질소 원자 1 내지 5개를 함유하는 아민 또는 폴리 아민에서 유래된 하이드로카르빌렌 기이다].

**청구항 5**

제4항에 있어서,  $R^2$ 가 일불포화되고; 또는  $R^4$ 가 폴리이소부틸렌에서 유도되고; 또는 X가 폴리알킬렌 폴리아민에서 유도되고; 또는 이의 조합인 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 알킬 페놀 청정제가 전체 조성물에 1 중량% 이상으로 존재하는 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 알킬 페놀 청정제가 칼슘 페네이트 설파이드를 포함하는 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 조성물의 전염기기가 적어도 25이고, 총 조성물의 염기기의 적어도 50%가 페네이트 청정제에 의해 전달되는 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 추가로 (d) 살리실레이트 청정제를 포함하고, 총 조성물의 TBN 중 50% 이하가 살리실레이트 청정제로부터 전달되는 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 선박용 디젤 기관 윤활제 또는 발전소 연소 기관 윤활제인 조성물.

**청구항 11**

제1항의 윤활 조성물을 기관에 공급하는 것을 포함하여, 내연기관을 윤활 처리하는 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 내연기관이 선박용 디젤 기관 또는 발전소 연소 기관인 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 선박용 디젤 기관이 4-행정 트렁크 피스톤 기관이고; 또는 선박용 디젤 기관이 2-행정 크로스헤드 기관이며 윤활 조성물이 시스템 오일인 방법.

**청구항 14**

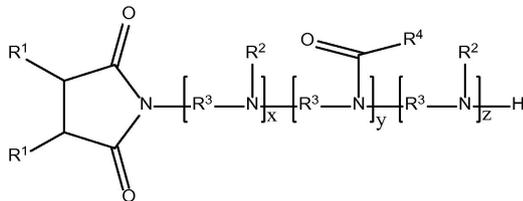
(i) 질소 원자가 서로 2개 또는 3개의 탄소 원자에 의해 분리되어 있는 적어도 2개의 질소 원자를 함유하는 선형인 석신이미드 분산제를 (ii) 카르복시산과 반응시켜, 아미드기를 함유하는 아스팔텐 분산제를 생성하는 단계

를 포함하는, 아스팔텐 분산제의 제조 방법으로서,

상기 아스팔텐 분산제가

(i) 하기 화학식 (I):

화학식 (I)



[이 식에서, 각 R<sup>1</sup>은 독립적으로 수소 또는 탄소 원자를 1 내지 250개 함유하는 하이드로카르빌 기이고, 단 R<sup>1</sup>은 적어도 하나가 하이드로카르빌 기이어야 하고;

각 R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소 또는 탄소 원자를 1 내지 10개 함유하는 하이드로카르빌 기이고;

각 R<sup>3</sup>은 독립적으로 탄소 원자를 1 내지 10개 함유하는 하이드로카르빌렌 기이며;

각 R<sup>4</sup>는 독립적으로 탄소 원자를 1 내지 50개 함유하는 하이드로카르빌 기이고;

x는 0 내지 6의 정수이고;

y는 1 내지 4의 정수이며;

z는 0 내지 6의 정수이다]

로 표시되는 화합물을 함유하는,

아스팔텐 분산제의 제조 방법.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 윤활유 조성물, 특히 중간 속도 또는 저속의 디젤 기관, 예컨대 선박용 디젤 기관, 예를 들어 4행정 트렁크 피스톤 기관에 적합한 윤활유 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 이러한 기관의 윤활유는 알려져 있고, 일반적으로 다양한 기능을 수행하는 다양한 첨가제를 함유한다. 그러나, 이러한 윤활유 조성물에 미연소 잔류 연료유에 의한 오염은 당업계의 문제점으로 인식되어 있다. 이는 때로 아스팔텐 침전물의 "블랙 페인트(black paint)"로 지칭되기도 하는 현재의 심각한 기관 청결 문제를 초래한다. 이 문제점은 특히 선박용 디젤 기관, 예컨대 더러운 캠 박스와 크랭크케이스가 만나는 4행정 트렁크 피스톤 기관, 및 하나는 크랭크케이스용이고 다른 하나는 실린더용인 보통 2개의 다른 윤활유를 사용하는 2행정 크로스헤드 기관에서 일반적이다. 이러한 중질 침전물(heavy deposit)이 나타날 가능성이 있는 곳은 상기 2행정 기관의 크랭크케이스 내이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0003] 따라서, 아스팔텐 및/또는 "블랙 페인트" 침전물 문제, 예컨대 선박용 디젤 기관에서 관찰되는 문제를 해결하고 전반적인 청정성을 비롯하여 여타 분야에서 윤활 조성물의 성능을 감소시키지 않는 윤활 조성물이 필요로 되고 있다.

**과제의 해결 수단**

[0004] 본 발명은 윤활 조성물, 예컨대 선박용 디젤 기관 윤활 조성물로서, (a) 윤활 점도의 오일; (b) 아미드기를 함유하는 아스팔텐 분산제; 및 (c) 알킬 페놀 유래의 청정제를 함유하는 윤활 조성물을 제공한다.

[0005] 본 발명의 아스팔텐 분산제는 아미드 기를 포함하고, 추가로 석신이미드 기를 함유할 수 있다. 일부 양태에 따르면, 이 분산제는 질소 함유 환형 헤드기(headgroup)를 함유하는 추가 아스팔텐 분산제와 함께 사용된다. 이러한 추가 아스팔텐 분산제는 또한 석신이미드 기도 포함할 수 있다. 이러한 추가 아스팔텐 분산제는 아미드 기 함유 아스팔텐 분산제에서 유도될 수 있고, 이 분산제는 아미드 기가 화합물에 존재하는 다른 질소 원자와 반응하여 환형 헤드기를 형성하는 고리를 폐쇄하도록 자신과 반응한다. 본 발명의 성능 이점은 아미드 기를 포함하고 추가로 석신이미드 기를 함유할 수도 있는 아스팔텐 분산제에 의해 일부 양태에서 제공되는 것으로 생각되지만, 이러한 이론에 한정하려는 것은 아니다. 하지만, 다른 양태에 따르면, 본 발명의 성능 이점은 아미드 기를 포함하는 아스팔텐 분산제와 질소 함유 환형 헤드기를 함유하는 추가 아스팔텐 분산제의 조합에 의해 제공된다.

[0006] 일부 양태에 따르면, 본 발명의 조성물은 최소량, 예컨대 적어도 1중량%의 알킬 페놀 청정제를 함유하고; 추가로 (d) 살리실레이트 청정제(이때, 전체 조성물의 전염기(TBN)의 일부 최대량, 예컨대 50% 이하가 이 살리실레이트 청정제로부터 전달된다); 또는 이의 배합물을 함유한다.

[0007] 또한, 본 발명은 이러한 조성물을 기관 작동, 특히 선박용 디젤 기관의 작동에 사용하는 방법을 제공한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0008] 본 발명의 다양한 특징 및 양태는 이하 비제한적 예시로 설명될 것이다.

**아스팔텐 분산제**

[0010] 본 발명의 조성물은 아미드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제를 함유한다. 이 분산제는 경우에 따라 추가로 적어도 하나의 추가 헤테로원자를 포함할 수 있다.

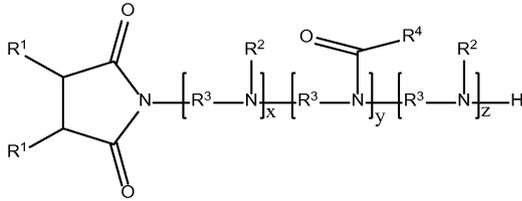
[0011] 아스팔텐 분산제는 적어도 하나의 아미드 기를 함유하고 추가로 석신이미드 기를 포함할 수 있다. 화합물이 아미드 기와 석신이미드 기를 함유하는 이러한 양태에서, 추가로 적어도 하나의 추가 질소 원자, 및 일부 경우에는 2개 또는 3개의 추가 질소 원자를 함유할 수 있다. 일부 양태에 따르면, 분산제는 첨가제 혼합물에 존재하며, 여기서 다른 첨가제는 적어도 하나의 아미딘 헤드기(headgroup), 우레아 헤드기, 구아니딘 헤드기 또는 이의 조합을 함유하고 추가로 석신이미드 기를 포함할 수 있는 추가 아스팔텐 분산제이다. 일부 양태에 따르면, 이러한 추가 아스팔텐 분산제의 헤드기는 5원 고리, 6원 고리 또는 이의 조합을 함유한다.

[0012] 다른 양태에 따르면, 본 발명의 조성물은 아미드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제를 포함하고, 석신이미드 헤드기 외에 다른 질소-함유 환형 헤드기를 포함하는 아스팔텐 분산제는 실질적으로 또는 본질적으로 없다. 이러한 헤드기는 전술한 바와 같고, 역시 본원에 기술된 모든 아스팔텐 분산제에 존재할 수 있는 석신이미드 기는 포함하지 않는다. 일부 양태에 따르면, 조성물에 존재하는 아스팔텐 분산제의 총량을 고려하면, 질소 함유 환형 헤

드기를 포함하는 아스팔텐 분산제는 아스팔텐 분산제의 50% 미만, 25% 미만, 10% 미만 또는 심지어 5% 미만이다. 다른 양태에 따르면, 질소 함유 환형 헤드기 아스팔텐 분산제는 존재하는 아스팔텐 분산제의 1% 미만을 나타내며, 여기서 %값은 중량 기준으로 적용될 수 있다. 또 다른 양태에서, 본 발명의 조성물은 질소 함유 환형 헤드기를 포함하는 아스팔텐 분산제가 없는 것이다.

[0013] 더 구체적으로, 본 발명의 조성물과 방법에 사용하기에 적합한 아미드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제는 하기 화학식 (I)로 표시되는 화합물을 포함한다:

[0014] 화학식 (I)



[0015]

[0016] 이 식에서, 각 R<sup>1</sup>은 독립적으로 수소 또는 탄소 원자를 1 내지 250개 함유하는 하이드로카르빌 기이고, 단 R<sup>1</sup>은 적어도 하나가 하이드로카르빌 기이어야 하고; 각 R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소 또는 탄소 원자를 1 내지 10개 함유하는 하이드로카르빌 기이고; 각 R<sup>3</sup>은 독립적으로 탄소 원자를 1 내지 10개 함유하는 하이드로카르빌렌 기이며; 각 R<sup>4</sup>는 독립적으로 탄소 원자를 1 내지 50개 함유하는 하이드로카르빌 기이고; x는 0 내지 6의 정수이고; y는 1 내지 4의 정수이며; z는 0 내지 6의 정수이다.

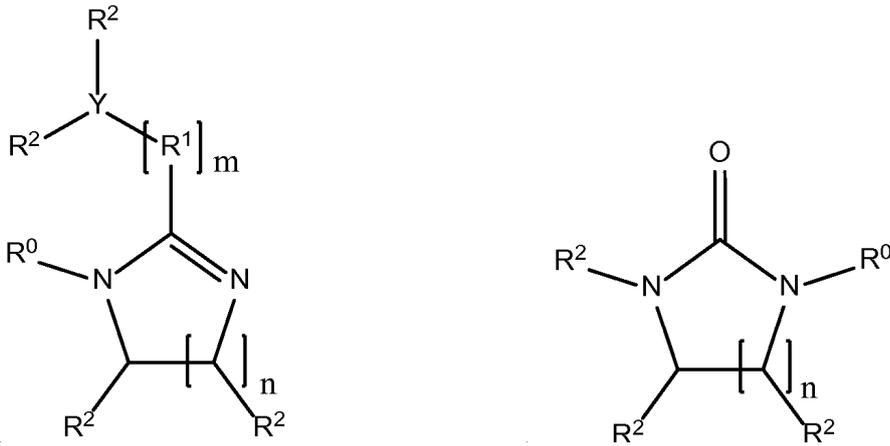
[0017] 일부 양태에 따르면, 하나의 R<sup>1</sup>은 수소이고 다른 R<sup>1</sup>은 폴리소부틸렌에서, 일부 양태에 따르면 수평균분자량이 500 내지 3500, 500 내지 2000 또는 심지어 1000 내지 1500인 폴리소부틸렌에서 유도된다. 각 R<sup>2</sup>는 수소 또는 탄소 원자를 1 내지 4개, 1 내지 2개 또는 심지어 1개 함유하는 하이드로카르빌 기일 수 있고, 다른 양태에 따르면 각 R<sup>2</sup>는 수소이다. 각 R<sup>3</sup>은 탄소 원자 1 내지 4개, 1 내지 2개 또는 심지어 2개를 함유하는 하이드로카르빌렌 기일 수 있고, 이러한 양태 중 일부에 따르면 선형 하이드로카르빌렌 기이다. 각 R<sup>4</sup>는 탄소 원자를 1 내지 30개, 1 내지 24개, 8 내지 28개, 10 내지 28개 또는 심지어 12 내지 24개 함유하는 하이드로카르빌 기일 수 있고, 일부 양태에 따르면 선형 하이드로카르빌 기일 수 있다. X는 다양한 양태에서 0 내지 4, 0 내지 3, 1 내지 3, 2 내지 3 또는 심지어 0, 1, 2 또는 3의 정수일 수 있고, 한편 y는 다양한 양태에서 1 내지 4, 1 내지 3, 1 내지 2 또는 심지어 1의 정수일 수 있으며, z는 다양한 양태에서 0 내지 4, 0 내지 3, 1 내지 3, 2 내지 3 또는 심지어 0, 1, 2 또는 3의 정수일 수 있다. 이러한 양태들 중 일부에서 x와 z의 합은 1 내지 8, 2 내지 6 또는 심지어 3일 수 있다.

[0018] 또 다른 양태에 따르면, x는 2, y는 1, z는 1이고, 하나의 R<sup>1</sup>은 수소이지만, 다른 R<sup>1</sup>은 폴리소부틸렌에서 유도되고, 각 R<sup>2</sup>는 수소이고, 각 R<sup>3</sup>은 탄소 원자를 2 내지 4개 또는 심지어 2개 함유하는 하이드로카르빌렌 기이고, 각 R<sup>4</sup>는 탄소 원자를 12 내지 24개 함유하는 하이드로카르빌 기이다.

[0019] 본 발명의 조성물은 또한 추가 아스팔텐 분산제를 함유할 수 있고, 이러한 추가 아스팔텐 분산제는 아미딘 헤드기, 우레아 헤드기, 구아니딘 헤드기 또는 이의 조합을 하나 이상 함유하고, 추가로 석신이미드 기를 포함할 수도 있다. 일부 양태에 따르면, 이러한 추가 아스팔텐 분산제의 헤드기는 5원 고리, 6원 고리 또는 이의 조합을 함유한다. 이러한 양태에서, 본 발명의 조성물 및 방법은 추가로 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0020] 화학식 (II)

화학식 (III)



[0021]

[0022]

각 화학식 (II) 및 (III)에서, 각  $R^0$ 은 독립적으로 수소 또는 탄소 원자를 1 내지 250개 함유하는 하이드로카르빌 기이고, 각  $R^1$ 은 독립적으로 탄소 원자 1 내지 10개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며; 각  $R^2$ 는 독립적으로 수소, 하이드록시 알킬 기 또는 탄소 원자 1 내지 50개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; Y는 탄소 원자 또는 질소 원자이고; n은 1 또는 2이며; m은 0 또는 1이다.

[0023]

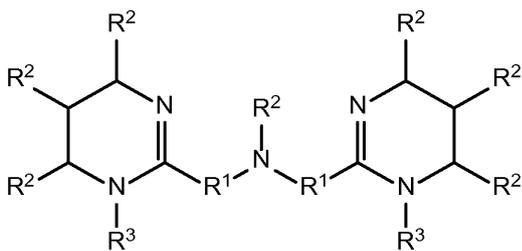
일부 양태에 따르면, 각  $R^0$ 은 화합물을 오일 용해성이 되도록 하는 충분한 수의 탄소 원자를 함유하는 하이드로카르빌 기이다. 다른 양태에 따르면,  $R^0$ 은 탄소 원자를 8개 이상 함유하거나, 또는 탄소 원자를 8 내지 250개 함유하는 하이드로카르빌이다. 일부 양태에 따르면, 각  $R^1$ 은 탄소 원자를 1 내지 6개, 1 내지 2개 또는 1개 함유하는 하이드로카르빌 기이다. 일부 양태에서, 각  $R^2$ 는 수소 또는 탄소 원자 1 내지 4개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다. 본원의 화학식에 존재하는 하이드로카르빌 기는 헤테로 원자를 함유할 수 있고, 일부 양태에 따르면,  $R^0$ 과 같은 하이드로카르빌 기는  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m\text{OH}$  또는  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$ (이때, m은 0 내지 249, 7 내지 249 또는 적어도 7이다)와 같은 기일 수 있다.

[0024]

일부 양태에 따르면, 본 발명에 유용한 추가 아스팔텐 분산제는 하기 화학식 (IV) 내지 (VII) 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함한다:

[0025]

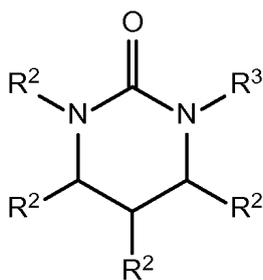
화학식 (IV)



[0026]

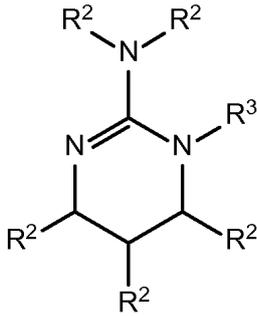
[0027]

화학식 (V)



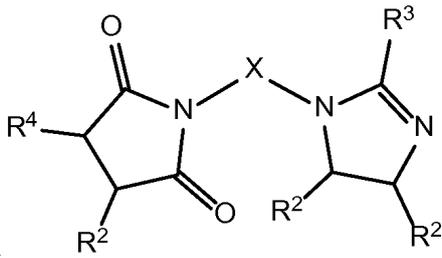
[0028]

[0029] 화학식 (VI)



[0030]

[0031] 화학식 (VII)



[0032]

[0033] 상기 각 화학식 (IV), (V), (VI) 및 (VII)에서, 각 R<sup>1</sup>은 독립적으로 탄소 원자 1 내지 10개를 함유하는 하이드로카르빌렌 기이고; 각 R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소 또는 탄소 원자 1 내지 50개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며; 각 R<sup>3</sup>은 독립적으로 탄소 원자 1 내지 50개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; R<sup>4</sup>는 탄소 원자 1 내지 200개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며; X는 탄소 원자 1 내지 20개와 질소 원자 1 내지 5개를 함유하는, 아민 또는 폴리아민 유래의 하이드로카르빌렌 기이다.

[0034] 일부 양태에 따르면, 각 R<sup>1</sup>은 탄소 원자 1 내지 6개, 1 내지 2개 또는 1개를 함유하는 하이드로카르빌렌 기이다. 다른 양태에 따르면, 적어도 하나의 R<sup>1</sup> 기는 탄소 원자 1개를 함유한다. 일부 양태에 따르면, 각 R<sup>2</sup>는 수소 또는 탄소 원자 1 내지 4개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다. 일부 양태에 따르면, 각 R<sup>3</sup>은 탄소 원자 8개 이상, 8 내지 30개, 12 내지 24개, 또는 12 내지 22개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다. 다른 양태에 따르면, 적어도 하나의 R<sup>3</sup> 기는 화합물이 오일 용해성이 되도록 하기에 충분한 수의 탄소 원자를 함유한다. 일부 양태에 따르면, R<sup>4</sup>는 탄소 원자 20 내지 200개 또는 탄소 원자 50 내지 150개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다. 일부 양태에서, X는 탄소 원자 2 내지 10개, 4 내지 8개 또는 6개와 추가로 질소 원자 1 내지 5개, 1 내지 3개 또는 2개를 함유하는 아민 또는 폴리아민 유래의 하이드로카르빌렌 기이다.

[0035] 일부 양태에 따르면, 전술한 임의의 화합물에 존재하는 적어도 하나의 R<sup>2</sup> 기는 일불포화된 하이드로카르빌 기이다. 일부 양태에 따르면, 화학식 (VII)의 R<sup>4</sup> 기는 폴리이소부틸렌에서 유도된다. 일부 양태에서 따르면, X는 폴리알킬렌 폴리아민에서 유도된다. 일부 양태에 따르면, Z는 폴리알킬렌 폴리아민에서 유도된다.

[0036] 앞서 언급한 바와 같이, 일부 양태에서 이러한 추가 아스팔텐 분산제는 아미드 기 함유 아스팔텐 분산제와 함께 존재한다. 일부 양태에 따르면, 본 발명의 성능 이점은 주로 아미드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제에 의해 제공되는 한편, 다른 양태에 따르면 본 발명의 성능 이점은 아미드 기 함유 아스팔텐 분산제와 상기 추가 아스팔텐 분산제의 배합물에 의해 제공된다. 이러한 양태들 중 일부에서, 추가 아스팔텐 분산제의 존재량은 제한되고, 조성물에 존재하는 아스팔텐 분산제의 총량 미만, 또는 심지어 전체 조성물의 최대 2%, 1% 또는 심지어 0.5%(중량 기준)로 제한될 수 있고, 또는 다른 추가 양태에 따르면, 아미드 기 함유 아스팔텐 분산제의 양 대 추가 아스팔텐 분산제의 양의 중량비가 1:1, 2:1, 5:1 또는 심지어 10:1 이하가 되는 양으로 제한될 수 있다. 10:1인 경우, 이 비는 추가 아스팔텐 분산제 1부마다 아미드 기 함유 아스팔텐 분산제가 적어도 10부 존재한다는 것을 나타낸다.

- [0037] 앞서 논한 모든 아스팔텐 분산제와 관련하여, 상기 화학식에 기술된 다양한 하이드로카르빌 기는 헤테로 원자뿐만 아니라 환형 기, 예컨대 화합물에 존재하는 2개 이상의 하이드로카르빌 기를 연결하여 고리를 형성하는 환형 기를 함유할 수 있다. 일부 양태에 따르면, 상기 화학식의 하이드로카르빌 기는 알킬 아민 및/또는 하이드록시 기를 함유한다.
- [0038] 전술한 화합물 외에, 아스팔텐 분산제는 또한 5원 고리 우레아, 이미다졸린, 이미다졸, 테트라졸, 테트라졸린, 테트라졸론, 락탐, 술탐, 티오우레아, 트리아졸, 트리아졸린, 피리돈, 피리미돈 또는 이의 조합을 함유하는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 아스팔텐 분산제에 존재할 수 있는 화합물의 또 다른 예로는 디하이드로피리미딘, 테트라하이드로피리미딘, 피라졸, 이미다졸린, 디하이드로피리미디논, 트리아진, 디하이드로트리아진, 테트라하이드로트리아진, 옥사디아졸, 티아디아졸, 디하이드로옥사디아졸, 디하이드로티아디아졸 또는 이의 조합을 포함한다.
- [0040] 전술한 아스팔텐 분산제 화합물은 단독으로 또는 서로 배합하여 사용할 수 있다.
- [0041] 알킬 페놀 청정제
- [0042] 본 발명의 조성물은 알킬 페놀 유래의 청정제를 포함한다.
- [0043] 적당한 알킬 페놀 청정제는 페네이트 청정제, 예컨대 페네이트 설파이드, 예컨대 칼슘 페네이트 설파이드를 포함한다. 일부 양태에 따르면, 칼슘 페네이트 설파이드는 중성 청정제이고, 다른 양태에 따르면 칼슘 페네이트 설파이드는 과염기화된 청정제이다. 페네이트는 함황 페네이트, 메틸렌-가교된 페네이트 또는 이의 혼합물일 수 있다. 한 양태에 따르면, 페네이트는 함황 페네이트이다.
- [0044] 일부 양태에 따르면, 알킬 페놀 청정제는 본 발명의 조성물에 전체 조성물의 1중량% 이상으로 존재한다. 다른 양태에 따르면, 알킬 페놀 청정제는 전체 조성물의 적어도 2중량%, 3중량%, 4중량%, 6중량%, 8중량% 또는 10중량%로 존재한다.
- [0045] 일부 양태에 따르면, 알킬 페놀 청정제는 조성물의 청정제들에 의해 제공되는 TBN, 또는 심지어 전체 조성물의 TBN에 대하여, 예컨대 분산제 및 존재할 수 있는 다른 첨가제에 의해 제공되는 임의의 TBN에 대하여 적어도 50%를 전달한다. 다른 양태에 따르면, 알킬 페놀 청정제는 청정제 유래의 TBN 또는 전체 조성물의 TBN의 적어도 60%, 70%, 75%, 90% 또는 95%를 전달한다. 또 다른 양태에서, 본 발명의 조성물은 알킬 페놀 청정제가 청정제가 제공하는 TBN 중 99% 초과, 99.5% 초과 또는 심지어 100%를 전달하도록 다른 청정제가 실질적으로 없는 것이다. 또 다른 양태에 따르면, 알킬 페놀 청정제는 전체 조성물에 존재하는 모든 청정제의 TBN의 적어도 50%, 60%, 75%, 90%, 99% 또는 심지어 100%를 제공할 수 있다.
- [0046] 페네이트 청정제는 중성 물질 또는 과염기성 물질일 수 있다. 과염기성 물질은 달리 과염기화된 염 또는 초염기화된 염이라고도 지칭되는 것으로, 일반적으로 금속 및 이 금속과 반응한 특정 산성 유기 화합물의 화학량론에 따라 중화에 필요로 할 양보다 과량의 금속 양을 특징으로 하는 단일 상의 균질 뉴턴계이다. 과량의 금속 양은 일반적으로 기질 대 금속 비로서 표현한다. "기질 대 금속 비"란 용어는 기질의 당량에 대한 금속의 총 당량의 비이다. 금속 비란 용어에 대한 더 상세한 설명은 문헌["Chemistry and Technology of Lubricants", Second Edition, Edited by R.M. Mortier and S.T. Orszulik, pages 85 and 86, 1997]에 제공되어 있다.
- [0047] 과염기화된 알칼리 또는 알칼리 토금속 페네이트 청정제는 금속비가 0.8 또는 1.0 내지 10 또는 3 내지 9 또는 4 내지 8, 또는 5 내지 7일 수 있다. 페네이트 청정제는 수산화칼슘에 의해 과염기화될 수 있다.
- [0048] 다른 양태에 따르면, 알칼리 또는 알칼리 토금속 페네이트 청정제는 전염기가(TBN)가 30 또는 50 내지 400; 200 내지 350; 또는 220 내지 300, 또 다른 양태에 따르면 255일 수 있다. 다른 양태에 따르면, 페네이트 청정제는 TBN이 30, 40 또는 50 내지 220, 205 또는 190 범위이고, 다른 양태에 따르면 150이다. 또 다른 양태에 따르면, 페네이트 청정제는 TBN이 300 이상, 350 이상, 400 이상, 또는 300 또는 350 내지 400이고, 다른 양태에 따르면 395이다.
- [0049] 적당한 알칼리 또는 알칼리 토금속 페네이트 청정제의 더 상세한 설명은 미국 특허 6551965 및 유럽특허공개 EP 1903093A, EP 0601721A, EP 0271262B2 및 EP 0273588 B2에서 찾아볼 수 있다.
- [0050] 적당한 페네이트 청정제는 알킬페놀, 알칼리 토금속 염기 및 황을, 일반적으로 촉진제(promoter) 용매의 존재 하에 반응시켜 가황 금속 페네이트를 형성시켜 제조할 수 있다. 본 발명에 유용한 알킬페놀은 화학식 R(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)OH 인 것으로, 여기서 R은 탄소 원자가 8 내지 40개, 바람직하게는 10 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기이고,

모이어티 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)는 벤젠 고리이다. 적당한 알킬 기의 예로는 옥틸, 데실, 도데실, 테트라데실 및 헥사데실 기를 포함한다.

[0051] 알칼리 토금속 염기는 칼슘, 바륨, 마그네슘 및 스트론튬의 염기일 수 있다. 바람직한 것은 칼슘 및 마그네슘이다. 가장 일반적으로 사용되는 염기는 상기 금속들의 산화물 및 수산화물로, 예컨대 산화칼슘, 수산화칼슘, 산화바륨, 수산화바륨, 산화마그네슘 등이다. 수산화칼슘, 일명 소석회가 가장 일반적으로 사용된다.

[0052] 촉진제 용매, 때로 일명 상호(mutual) 용매는 알칼리 토금속 염기, 알킬페놀 및 가황 금속 페네이트 중간체에 대한 인지가능한 용해성이 있는 임의의 안정한 유기 액체일 수 있다. 적당한 용매로는 글리콜 및 글리콜 모노에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄 디올 및 에틸렌 글리콜의 유도체, 예컨대 모노메틸 에테르, 모노에틸 에테르 등을 포함한다. 한 양태에 따르면, 용매는 하나 이상의 근접 글리콜이고, 다른 양태에 따르면 용매는 에틸렌 글리콜을 포함한다.

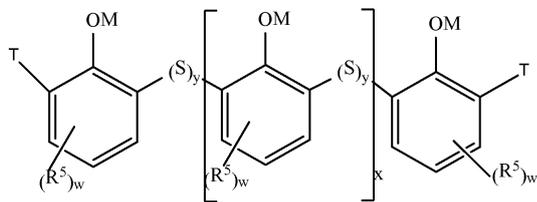
[0053] 반응에 사용된 황은 원소 황이고 용융 황의 형태로 사용될 수 있다.

[0054] 일부 양태에 따르면, 페네이트 청정제는 보조계면활성제(co-surfactant)의 존재 하에 제조된다. 적당한 보조계면활성제로는 저 염기 알킬벤젠 설포네이트, 하이드로카르빌 치환된 아실화제, 예컨대 폴리이소부테닐 석신산 무수물(PIBSA) 및 석신이미드 분산제, 예컨대 폴리이소부테닐 석신이미드를 포함한다. 적당한 설포네이트로는 사슬 길이가 C15-C80인 C2-C4 올레핀의 중합체 또는 올레핀에서 유래되는 알킬 벤젠과 알칼리토금속, 예컨대 칼슘, 바륨, 마그네슘 등을 설포화하여 수득한, 분자량이 바람직하게는 400 이상인 설포산 유래의 설포산 염을 포함한다. 적당한 보조계면활성제로는 PIBSA를 포함하고(또는) PIBSA로부터 유래될 수 있고, 그 자체가 수평균분자량이 300 내지 5000, 또는 500 내지 3000, 또는 800 내지 1600인 폴리이소부틸렌에서 유래될 수 있다.

[0055] 앞서 언급한 바와 같이, 이러한 페네이트 청정제는 추가 알칼리 토금속 염기의 존재 하에, 일반적으로 촉진제 용매의 존재 하에 이산화탄소 기체와 반응시켜 과염기화할 수 있다.

[0056] 한 양태에 따르면, 조성물의 페네이트 설파이드 청정제는 하기 화학식 (VIII)로 표시될 수 있다:

[0057] 화학식 (VIII)



[0058] 식에서, 황 원자의 수 y는 1 내지 8 범위, 바람직하게는 1 내지 6, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 4의 범위일 수 있고; R<sup>5</sup>는 수소 또는 하이드로카르빌 기일 수 있으며; T는 수소 또는 수소, 이온 또는 비페놀계 하이드로카르빌 기로 끝나는 (S)<sub>y</sub> 결합이며; w는 0 내지 4의 정수일 수 있고; M은 수소, 금속 이온의 원자가, 암모늄 이온 및 이의 혼합물이다.

[0060] M이 금속 이온의 당량인 경우, 이 금속은 1가, 2가, 3가 또는 이러한 금속들의 혼합물일 수 있다. 1가인 경우, 금속 M은 알칼리 금속, 예컨대 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 이의 배합물일 수 있다. 2가인 경우, 금속 M은 알칼리 토금속, 예컨대 마그네슘, 칼슘, 바륨 또는 이 금속들의 혼합물일 수 있다. 3가인 경우, 금속 M은 알루미늄일 수 있다. 한 양태에 따르면, 금속은 알칼리 토금속이고 다른 양태에 따르면 금속은 칼슘이다.

[0061] 화학식 (VIII)의 단량체 단위는 이러한 방식으로 그 자체와 x 배의 수로 결합하여 하이드로카르빌 페놀의 올리고머를 형성한다. 올리고머는 x가 0, 1, 2, 3 및 4인 경우 이량체, 삼량체, 사량체, 오량체 및 육량체라고 설명한다. 일반적으로, x로 표시되는 올리고머의 수는 0 내지 10, 바람직하게는 1 내지 9, 더욱 바람직하게는 1 내지 8, 더 더욱 바람직하게는 2 내지 6, 더 더욱 바람직하게는 2 내지 5의 범위일 수 있다. 일반적으로, 올리고머는 농도가 0.1wt% 이상, 바람직하게는 1wt% 이상, 더 더욱 바람직하게는 2wt% 이상이라면, 유의적인 양으로 존재하는 것이다. 일반적으로, 올리고머는 농도가 0.1wt% 미만이라면 미량으로 존재하는 것으로, 예컨대 반복 단위가 11개 이상인 올리고머가 존재할 수 있다. 일반적으로, 분자의 적어도 50%에서 x는 2 이상이다. 일부 양태에 따르면, 전체 합황 페네이트 청정제는 20중량% 미만의 이량체 구조를 함유한다.

[0062] 화학식 (VIII)에서, 각 R<sup>5</sup>는 수소 또는 탄소 원자 4 내지 80개, 6 내지 45개, 8 내지 30개 또는 심지어 9 내지

20개 또는 14개를 함유하는 하이드로카르빌 기일 수 있다. 각 방향족 고리에서 수소 외에 다른 R<sup>5</sup> 치환체의 수 (w)는 0 내지 4, 1 내지 3 또는 심지어 1 내지 2의 범위이거나 또는 1일 수 있다. 하이드로카르빌 기가 2개 이상 존재하는 경우, 이 기는 동일하거나 상이할 수 있고, 오일 용해성을 보장하기 위해 모든 고리 상의 하이드로 카르빌 치환체에 존재하는 총 탄소 원자의 최소 수는 8 또는 9일 수 있다. 바람직한 성분은 탄소 원자의 수가 9 내지 14개, 예컨대 9, 10, 11, 12, 13, 14개 및 이의 혼합인 알킬 기를 함유하는 4-알킬화된 페놀을 포함한다. 4-알킬화된 페놀은 일반적으로 2번 위치에 황을 함유한다. 상기 화학식 (VIII)로 표시되는 페네이트 청정제는 또한 알칼리 토금속 염기, 예컨대 수산화칼슘에 의해 과염기화될 수 있다.

[0063] 일부 양태에서, 본 발명에 사용된 페네이트 청정제는 과염기화된 가황 알칼리 토금속 하이드로카르빌 페네이트 이고, 이는 경우에 따라 화학식 R-CH(R<sup>1</sup>)-COOH(식에서, R은 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>24</sub> 직쇄 알킬 기이고 R<sup>1</sup>은 수소이다)로 표시되는 적어도 하나의 카르복시산, 또는 이의 무수물 또는 에스테르를 혼입시켜 변형시킬 수 있다. 이와 같이 과염기화된 페네이트는 (a) 전술한 바와 같은 비-과염기화된 가황 알칼리 토금속 하이드로카르빌 페네이트, (b) 한번에 또는 증분으로 첨가될 수 있는 알칼리 토금속 염기, (c) 탄소 원자가 2 내지 4개인 다가 알코올, 디- 또는 트리-(C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub>) 글리콜, 알킬렌 글리콜 알킬 에테르 또는 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르, (d) 희석제로 존재하는 윤활유, (e) 성분 (b)의 각 첨가에 이어서 첨가되는 이산화탄소, 및 경우에 따라 (f) 전술한 바와 같은 적어도 하나의 카르복시산을 반응시켜 제조할 수 있다.

[0064] 성분 (b)는 전술한 임의의 토금속 기반인 화합물일 수 있고, 일부 양태에 따르면 수산화칼슘이다.

[0065] 성분 (c)는 적당하게는 2가 알코올, 예컨대 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜이거나, 또는 3가 알코올, 예컨대 글리세롤일 수 있다. 디- 또는 트리-(C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub>) 글리콜은 적당하게는 디에틸렌 글리콜 또는 트리에틸렌 글리콜일 수 있다. 알킬렌 글리콜 알킬 에테르 또는 폴리알킬렌 글리콜 알킬 에테르는 적당하게는 화학식 R(OR<sup>1</sup>)<sub>x</sub>OR<sup>2</sup> (여기서, R은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 기이고, R<sup>1</sup>은 알킬렌 기이며, R<sup>2</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬이고 x는 1 내지 6 범위의 정수이다)인 것일 수 있다. 적당한 예로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 또는 테트라에틸렌 글리콜의 모노메틸 또는 디메틸 에테르를 포함한다. 특히 적당한 용매는 메틸 디골(digol)이다. 글리콜과 글리콜 에테르의 혼합물도 이용할 수 있다. 일부 양태에 따르면, 글리콜 또는 글리콜 에테르는 무기 할라이드와 함께 사용된다. 한 양태에 따르면, 성분 (c)는 에틸렌 글리콜 또는 메틸 디골이며, 메틸 디골은 염화암모늄 및 아세트산과 함께 사용된다.

[0066] 일부 양태에 따르면, 성분 (f)인, 페네이트의 변형에 사용된 카르복시산은 탄소 원자 10 내지 24개 또는 18 내지 24개를 함유할 수 있는 비분지화된 알킬 기인 R 기를 보유한다. 적당한 포화 카르복시산의 예로는 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산 및 리그노세르산을 포함한다. 산의 혼합물도 사용될 수 있다. 카르복시산 대신, 또는 카르복시산 외에 추가로, 산 무수물 또는 산의 에스테르 유도체, 바람직하게는 산 무수물이 사용될 수도 있다. 한 양태에 따르면, 사용된 산은 스테아르산이다.

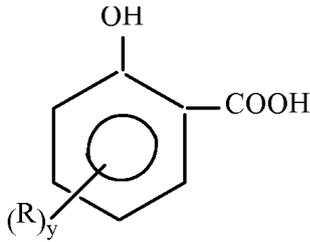
[0067] 일부 양태에 따르면, 성분 (a)에 의해 이미 존재하는 황 외에 추가적인 황이 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 전술한 반응은 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 적당한 촉매로는 염화수소, 염화칼슘, 염화암모늄, 염화알루미늄 및 염화아연을 포함한다.

[0068] 살리실레이트 청정제

[0069] 본 발명의 조성물은 추가로 살리실레이트 청정제를 포함할 수 있다. 일반적인 살리실레이트 청정제는 오일 용해성을 촉진하기에 충분히 긴 탄화수소 치환체를 가진 금속 과염기화된 살리실레이트이다. 하이드로카르빌-치환된 살리실산은 대응하는 페놀을 이의 알칼리 금속 염과 이산화탄소의 반응에 의해 반응시켜 제조할 수 있다. 탄화수소 치환체는 카르복실레이트 청정제 또는 페네이트 청정제에서 설명한 바와 같은 것일 수 있다.

[0070] 더 상세하게는, 탄화수소-치환된 살리실산은 하기 화학식 (IX)로 표시될 수 있다:

[0071] 화학식 (IX)



- [0072]
- [0073] 식에서, 각 R은 지방족 하이드로카르빌 기이고, y는 독립적으로 1, 2, 3 또는 4이고, 단 R과 y는 R 기에 의해 제공된 탄소 원자의 총 수가 적어도 7개 탄소 원자가 되는 것이어야 한다. 한 양태에 따르면, y는 1 또는 2이고, 한 양태에 따르면 y는 1이다. R 기에 의해 제공된 탄소 원자의 총 수는 7 내지 50일 수 있고, 한 양태에 따르면 12 내지 50일 수 있고, 한 양태에 따르면 12 내지 40일 수 있고, 한 양태에 따르면 12 내지 30일 수 있고, 한 양태에 따르면 16 내지 24일 수 있고, 한 양태에 따르면 16 내지 18일 수 있고, 한 양태에 따르면 20 내지 24일 수 있다. 한 양태에 따르면, y는 1이고 R은 탄소 원자 16 내지 18개를 함유하는 알킬 기이다. 과염기화된 살리실산 청정제 및 이의 제법은 미국 특허 3,372,116에 더 상세하게 설명되어 있다.
- [0074] 한 양태에 따르면, 금속 염은 TBN이 168이고 칼슘 함량이 6.0중량%이며, 희석 오일 농도가 40중량%인 오일에 분산된 칼슘 살리실레이트로서 확인된, 인피눔(Infineum) USA LP에서 공급한 제품인 Infineum M7101이다.
- [0075] 일부 양태에 따르면, 살리실레이트 청정제는 전체 조성물의 TBN 중 50% 이하를 전달한다. 다른 양태에 따르면, 살리실레이트 청정제는 전체 조성물의 TBN 중 40% 이하, 30% 이하, 25% 이하, 10% 이하 또는 5% 이하를 전달한다. 또 다른 양태에 따르면, 본 발명의 조성물은 살리실레이트 청정제가 전체 조성물의 TBN 중 0.5% 이하, 또는 심지어 전체 조성물의 TBN 중 0%를 전달할 정도로 살리실레이트 청정제가 실질적으로 없는 것이다. 일부 양태에 따르면, 살리실레이트는 전체 조성물의 TBN 중 30% 이하 또는 25% 이하가 살리실레이트 청정제에 의해 제공될 정도의 양으로 본 발명의 조성물에 존재한다.
- [0076] 윤활 점도의 오일
- [0077] 본 발명은 추가로 윤활 점도의 오일을 포함한다. 적당한 오일로는 천연 오일 및 합성 오일, 수소화분해, 수소화 및 수소화마무리(hydrofinishing) 유래의 오일, 미정제 오일, 정제 오일 및 재정제 오일 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0078] 미정제 오일은 천연 또는 합성 급원으로부터 일반적으로 추가 정제 처리 없이(또는 거의 없이) 직접 수득되는 것이다.
- [0079] 정제 오일은 1 이상의 성질을 향상시키기 위해 1 이상의 정제 단계로 추가 처리된 것을 제외하고는 미정제 오일과 유사하다. 정제 기술은 당업계에 공지되어 있고, 용매 추출, 2차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 퍼콜레이션(percolation) 등을 포함한다.
- [0080] 재정제 오일은 또한 재생유(reclaimed oil) 또는 재가공유(reprocessed oil)라고도 알려져 있는 것으로, 정제유를 수득하기 위해 사용하는 방법과 유사한 방법에 의해 수득되며, 종종 소비된 첨가제와 오일 분해 산물의 제거에 관한 기술로 추가 처리되기도 한다.
- [0081] 본 발명의 윤활제를 제조하는데 유용한 천연 오일로는 동물유, 식물유(예, 피마자유, 라드유), 광물 윤활유, 예컨대 액체 석유 오일 및 용매-처리 또는 산-처리된 파라핀계, 나프텐계 또는 혼합 파라핀계/나프텐계 타입의 광물 윤활유, 및 석탄 또는 셰일(shale) 유래의 오일 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0082] 합성 윤활유가 유용하고, 그 예로는 탄화수소 오일, 예컨대 중합된 올레핀 및 상호중합된(interpolymerised) 올레핀(예, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체); 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 폴리(1-데센) 및 이의 혼합물; 알킬-벤젠(예, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디-(2-에틸헥실)벤젠); 폴리페닐(예, 비페닐, 터페닐, 알킬화된 폴리페닐); 알킬화된 디페닐 에테르 및 알킬화된 디페닐 설파이드 및 이의 유도체, 유사체 및 동족체 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0083] 다른 합성 윤활유로는 인-함유 산의 액체 에스테르(예, 트리크레실 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트 및 데칸 포스폰산의 디에틸 에스테르), 및 중합체성 테트라하이드로푸란을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 합

성 오일은 피셔-트롭쉬 반응에 의해 생산될 수 있고, 일반적으로 수소화이성체화된 피셔-트롭쉬 탄화수소 또는 왁스일 수 있다.

[0084] 윤회 점도의 오일은 또한 미국석유협회(API) 기유 호환성 가이드라인에 규정된 바와 같이 정의될 수 있다. 5가지 기유 그룹은 다음과 같다: 그룹 I(황 함량 >0.03 wt% 및/또는 <90 wt% 포화물, 점도 지수 80-120); 그룹 II(황 함량 ≤0.03 wt% 및 ≥90 wt% 포화물, 점도 지수 80-120); 그룹 III(황 함량 ≤0.03 wt% 및 ≥90 wt% 포화물, 점도 지수 ≥120); 그룹 IV(모든 폴리알파올레핀(PAO)); 및 그룹 V(그룹 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않는 다른 모든 것). 윤회 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 그룹 V 오일 및 이의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 윤회 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV 오일 및 이의 혼합물이다. 더욱 바람직하게는, 윤회 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III 오일 및 이의 혼합물이다.

[0085] 윤회 조성물

[0086] 전술한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 (a) 윤회 점도의 오일; (b) 아마이드 기를 함유하고, 일부 양태에서는 추가로 석신이미드 기도 포함할 수 있는 아스팔텐 분산제; 및 (c) 알킬 페놀 유래의 청정제를 포함한다.

[0087] 일부 양태에서, 본 발명의 조성물은 TBN이 적어도 25이다. 이러한 양태에서, 알킬 페놀 청정제로부터 전달된 TBN의 양은 전술한 모든 최소 백분율일 수 있다. 이러한 양태에서, 살리실레이트 청정제로부터 전달된 TBN의 양은 전술한 모든 최대 백분율일 수 있다.

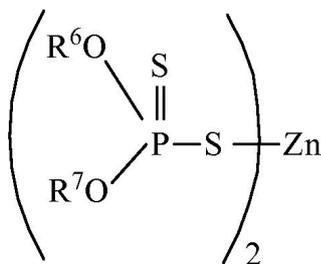
[0088] 일부 양태에서, 본 발명의 윤회 조성물은 선박용 디젤 기관 윤회제이다.

[0089] 성분 (a), 윤회유는 본 발명의 윤회 조성물에 55 내지 99.9 중량%, 60 내지 98 중량%, 65 내지 96 중량%, 또는 67 내지 94 중량%로 존재할 수 있다. 성분 (b), 아스팔텐 분산제는 본 발명의 윤회 조성물에 0.1 내지 6.0 중량%, 0.2 내지 5.0 중량%, 또는 0.5 내지 4.0 중량%, 또는 심지어 1.0 내지 4.0 중량% 또는 3.0 중량%로 존재할 수 있다. 성분 (c), 알킬 페놀 유래의 청정제는 본 발명의 윤회 조성물에 0.5 내지 30 중량%, 1 내지 25 중량%, 2 내지 22 중량% 또는 5 내지 20 중량%로 존재할 수 있다. 성분 (d), 살리실레이트 청정제는 존재하는 경우 본 발명의 윤회 조성물에 0 중량 초과 내지 10 중량%, 0.1 내지 8 중량% 또는 0.5 내지 5 중량%로 존재할 수 있다. 아스팔텐 분산제에 대하여 본원에서 제공되는 범위는 아마이드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제에 적용될 수 있고, 또는 다른 양태에 따르면 아마이드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제와 조성물에 존재하는 임의의 추가 아스팔텐 분산제의 배합물에 적용될 수 있다. 또 다른 양태에 따르면, 앞서 제공된 아스팔텐 분산제에 대한 범위는 아마이드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제 및 조성물에 존재하는 임의의 추가 아스팔텐 분산제에 독립적으로 적용될 수 있다.

[0090] 본 발명의 조성물은 성분 (a)-(d)와 다른 추가 성능 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 추가 첨가제는 존재하는 경우, 본 발명의 윤회 조성물에 (각각 또는 함께) 총 윤회 조성물의 0 내지 10 중량%, 0.1 내지 7 중량%, 0.2 내지 5 중량% 또는 심지어 1 내지 5 중량%로 존재할 수 있다.

[0091] 또한, 추가 성능 첨가제는 본원에 기술된 윤회 조성물에도 존재할 수 있고, 특히 선박용 디젤 실린더 윤회제에 사용되고 있는 첨가제가 사용될 수 있다. 공지된 윤회제 첨가제 중에는 인의 산의 금속염, 예컨대 하기 화학식 (X)으로 표시되는 금속 화합물이 포함된다:

[0092] 화학식 (X)



[0093]

[0094] 여기서, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 기는 독립적으로 보통 아세틸렌계 불포화가 없고, 또한 일반적으로 에틸렌계 불포화가 없는 탄화수소 기이다. 이 기들은 일반적으로 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아르알킬 기 또는 알카릴 기이고, 탄소 원자 3 내지 20개, 3 내지 16개 또는 3 내지 13개를 보유한다. R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 기를 제공하기 위해 반응하는 알코올은 2차 알코올과 1차 알코올의 혼합물, 예컨대 2-에틸헥산올과 2-프로판올의 혼합물, 또는 대안적으로 2차 알코올들,

예컨대 2-프로판올 및 4-메틸-2-펜탄올의 혼합물일 수 있다. 이러한 물질들은 종종 아연 디알킬디티오포스페이트 또는 간단하게 아연 디티오포스페이트라 불리기도 한다. 이들은 잘 알려져 있고, 윤활제 포블레이션 기술 분야의 숙련된 자라면 쉽게 입수할 수 있다. 인의 산의 금속 염의 양은 완전 조제된 윤활제에서, 존재한다면 0.1 내지 4 중량%, 0.5 내지 2 중량%, 또는 0.75 내지 1.25 중량%일 수 있다.

- [0095] 본 발명의 조성물에 존재할 수 있는 추가 성능 첨가제로는 금속 불활성화제, 분산제, 산화방지제, 내마모제, 부식 억제제, 스커핑(scuffing) 방지제, 극압제, 거품 억제제, 항유화제, 마찰 조정제, 점도 조정제, 유동점 저하제 및 이의 혼합물을 포함한다. 일반적으로, 완전 조제된 윤활유는 하나 이상의 상기 성능 첨가제를 함유할 것이다.
- [0096] 금속 불활성화제가 존재할 수 있고, 예컨대 벤조트리아졸의 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤조티아졸, 2-(N,N-디알킬디티오프카바모일)벤조티아졸, 2,5-비스(알킬-디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(N,N-디알킬디티오프카바모일)-1,3,4-티아디아졸, 및 2-알킬디티오-5-머캅토 티아디아졸일 수 있다. 한 양태에서, 금속 불활성화제는 5-메틸벤조트리아졸(톨릴트리아졸)이다.
- [0097] 진술한 아스팔텐 분산제와 다른 추가 분산제가 존재할 수 있고, 예컨대 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드, 예를 들어 수평균분자량이 350 내지 5000 또는 500 내지 3000 범위인 폴리이소부틸렌 유래의 폴리이소부틸렌 석신이미드가 있다. 한 양태에서, 본 발명은 추가로 수평균분자량이 350 내지 5000 또는 500 내지 3000 범위인 폴리이소부틸렌 유래의 폴리이소부틸렌 석신이미드에서 유도된 적어도 하나의 분산제를 포함한다. 다른 클래스의 무회분 분산제는 마니히(Mannich) 염기이다. 마니히 분산제는 알킬기가 일반적으로 30개 이상의 탄소 원자를 함유하는, 알킬 페놀과 알데하이드 및 아민의 반응 산물이다.
- [0098] 산화방지제가 존재할 수 있고, 그 예로는 디페닐아민, 힌더드 페놀, 몰리브덴 디티오프카바메이트, 가황 올레핀 및 이의 혼합물이 있다. 페놀계 산화방지제로는 2 또는 3개의 t-알킬기, 특히 t-부틸기를 함유하는 부틸 치환된 페놀을 포함한다. 페놀의 과라 위치는 또한 하이드로카르빌기, 예컨대 에스테르 함유기 또는 2개의 방향족 고리를 가교시키는 기가 차지할 수 있다. 또한, 산화방지제는 방향족 아민, 예컨대 알킬화된 디페닐아민, 구체적으로 노닐화된 디페닐아민, 예를 들어 디-노닐화된 아민과 모노-노닐화된 아민의 혼합물; 가황 올레핀, 예컨대 일황화물 또는 이황화물 또는 이의 혼합물; 및 몰리브덴 화합물을 포함한다. 이 물질은 또한 다른 기능, 예컨대 내마모제로 작용할 수 있다.
- [0099] 부식 억제제는 존재할 수 있고, 그 예로는 카르복시산의 아민 염, 예컨대 옥틸아민 옥타노에이트(옥탄산의 옥틸아민 염), 도데세닐 석신산 또는 무수물 및 지방산, 예컨대 올레산과 폴리아민의 축합 산물, 및 폴리글리콜과 반응시킨 탄소 원자 8 내지 24개를 함유하는 알케닐을 가진 알케닐 석신산의 1/2 에스테르를 포함한다.
- [0100] 스커핑방지제(antiscuffing agent)가 존재할 수 있고, 그 예로는 유기 설파이드, 폴리설파이드, 예컨대 벤질디설파이드, 비스-(클로로벤질) 디설파이드, 디부틸 테트라설파이드, 디-tert-부틸 폴리설파이드, 가황된 스펜(sperm) 오일, 올레산의 가황 메틸 에스테르, 가황 알킬페놀, 가황 디펜텐, 가황 테르펜, 가황 디엘스-엘더 첨가생성물, 알킬 설페닐 N,N-디알킬 디티오프카바메이트, 다염기 산 에스테르와 폴리아민의 반응 산물, 2,3-디브로모프로폭시이소부티르산의 클로로부틸 에스테르, 디알킬 디티오프카바산의 아세톡시메틸 에스테르 및 잔토젠산의 아실옥시알킬 에테르 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0101] 극압(EP)제가 존재할 수 있고, 예컨대 오일 용해성 황-함유 및 클로로황-함유 EP제, 염소화된 탄화수소 EP제 및 인 EP제가 있다.
- [0102] 거품 억제제가 존재할 수 있고, 그 예로는 유기 실리콘, 예컨대 폴리아세테이트, 디메틸 실리콜, 폴리실록산, 폴리아크릴레이트 또는 이의 혼합물이 있다. 거품 억제제의 예로는 실리콘, 폴리 에틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트와 2-에틸헥실아크릴레이트의 공중합체, 및 에틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 및 폴리 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함한다.
- [0103] 항유화제가 존재할 수 있고, 그 예로는 프로필렌 옥사이드의 유도체, 에틸렌 옥사이드의 유도체, 폴리옥시알킬렌 알코올, 알킬 아민, 아미노 알콜, 후속해서 에틸렌 옥사이드 또는 치환된 에틸렌 옥사이드와 반응한 디아민 또는 폴리아민 또는 이의 혼합물을 포함한다. 항유화제의 예로는 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, (에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 중합체 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0104] 유동점 저하제가 존재할 수 있고, 그 예로는 말레산 무수물-스티렌 공중합체의 에스테르; 폴리메타크릴레이트; 폴리아크릴레이트; 폴리아크릴아미드; 할로파라핀 왁스와 방향족 화합물의 축합 산물; 비닐 카르복실레이트 중

합체; 및 디알킬 푸마레이트의 삼원중합체, 지방산의 비닐 에스테르, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 알킬 페놀 포름알데하이드 축합 수지, 알킬 비닐 에테르 및 이의 혼합물을 포함한다.

- [0105] 마찰 조정제가 존재할 수 있고, 그 예로는 지방 아민 및 에스테르, 예컨대 글리세롤 에스테르, 예를 들어 글리세롤 모노올레이트, 불산화된 글리세롤 에스테르, 지방 포스파이트, 지방산 아미드, 지방 에폭사이드, 불산화된 지방 에폭사이드, 알콕시화된 지방 아민, 불산화된 알콕시화된 지방 아민, 지방산의 금속 염, 가황 올레핀, 지방 이미다졸린, 카르복시산과 폴리알킬렌-폴리아민의 축합 산물, 및 알킬인산의 아민 염을 포함한다.
- [0106] 점도 조정제가 존재할 수 있고, 그 예로는 수소화된 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리이소부텐, 수소화된 스티렌-이소프렌 중합체, 수소화된 라디칼 이소프렌 중합체, 폴리메타크릴레이트 산 에스테르, 폴리아크릴레이트 산 에스테르, 폴리알킬 스티렌, 수소화된 알케닐 아틸 공액 디엔 공중합체, 폴리올레핀, 폴리알킬메타크릴레이트, 말레산 무수물-스티렌 공중합체의 에스테르 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0107] 산업상 이용가능성
- [0108] 본 발명의 윤활 조성물은 내연 기관, 예컨대 발전용 연소 기관, 예컨대 발전소 내연 기관; 디젤 연료 기관, 가솔린 연료 기관, 천연 가스 연료 기관 또는 혼합 가솔린/알코올 연료 기관에 유용하다. 한 양태에서, 내연 기관은 4-행정 기관이고 다른 양태에서는 2-행정 기관이다. 한 양태에서, 디젤 연료 기관은 선박용 디젤 기관이다.
- [0109] 또한, 본 발명은 선박용 디젤 기관 및 발전소 연소 기관과 같은 기관을 본 발명의 조성물로 윤활 처리하여 작동시키는 방법도 포함한다. 이 방법은 기관을 작동시키는 단계 및 기관에 전술한 조성물을 공급하는 단계를 포함한다.
- [0110] 일부 양태에서, 본 발명의 조성물은 선박용 디젤 기관의 시스템 오일 및/또는 크랭크케이스 오일로서 사용된다. 일부 양태에서, 본 발명의 조성물은 선박용 디젤 기관 실린더 오일이 아니고 선박용 디젤 기관에 실린더 오일로서 사용되지 않는다.
- [0111] 본 발명의 조성물과 방법을 사용하기에 적당한 선박용 디젤 기관은 지나치게 제한되지 않는다. 적당한 기관은 시스템 오일을 이용하는 2-행정 크로스-헤드 기관뿐 아니라 4-행정 트렁크 피스톤 기관을 포함한다. 윤활유 조성물의 사용은 청정도 향상, 실린더 마모 감소, 침전물 감소 및 "블랙 페인트" 집결 감소 중 하나 이상을 부여할 수 있다.
- [0112] 또한, 본 발명은 (a) 윤활 점도의 오일; (b) 아미드기를 함유하고, 일부 양태에서 추가로 석신이미드 기를 포함할 수 있는 아스팔텐 분산제; 및 (c) 알킬 페놀 유래의 청정제를 혼합하는 단계를 포함하여, 본 발명의 윤활 조성물을 제조하는 방법을 포함한다. 혼합 조건은 일반적으로 15°C 내지 130°C, 20°C 내지 120°C, 또는 심지어 25°C 내지 110°C; 30초 내지 48 시간 범위, 2분 내지 24시간 범위, 또는 심지어 5분 내지 16시간 범위의 시간 기간; 86.4 kPa 내지 266 kPa(650 mmHg 내지 2000 mmHg), 91.8 kPa 내지 200 kPa(690mmHg 내지 1500mmHg) 또는 심지어 95.1 kPa 내지 133 kPa(715 mmHg 내지 1000 mmHg) 범위의 압력이다.
- [0113] 본 방법은 경우에 따라 조성물 및 전술한 추가 아스팔텐 분산제에 전술한 다른 성능 첨가제를 혼합하는 단계를 포함한다. 선택적 성능 첨가제는 연속해서, 별도로 또는 농축물로 첨가할 수 있다.
- [0114] 본 발명이 농축물 형태이면(추가 오일과 배합하여 완전히 또는 부분적으로 최종 윤활제를 형성할 수 있는 것), 앞에서 언급한 각 분산제 뿐 아니라 다른 성분 대 희석 오일의 비는 일반적으로 80:20 내지 10:90 (중량 기준) 범위이다.
- [0115] 아스팔텐 분산제의 제조
- [0116] 이하 실시예는 본 발명의 아스팔텐 분산제의 특정 양태뿐 아니라 이를 제조하는 방법을 제공한다. 이러한 첨가제를 제조하는 방법은 일반화될 수 있고 본 발명의 일부로서 고찰된다.
- [0117] 예를 들어, 본 발명의 첨가제는 적어도 하나의 -COOR 기를 함유하는 화합물과 질소 원자가 2개 또는 3개의 탄소 원자에 분리되어 있는 2개 이상의 질소 원자를 함유하는 화합물의 반응으로부터 유도된다(상기 식에서, R은 수소 또는 하이드로카르빌 기일 수 있고, 이 기는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함할 수 있다).
- [0118] 일부 양태에서, 이 화합물은 질소 원자가 2개 또는 3개의 탄소 원자에 의해 분리된 적어도 2개의 질소 원자를 함유하는 화합물과 반응시킨 카르복시산과 같은 산에서 유도된다. 일부 양태에서, 실질적 선형 화합물을 제조하는데 사용된 카르복시산은 다음과 같은 화학식인 것이다: R'-O-C(O)-R" (여기서, 각 R' 및 R"는 독립적으로 수소 또는 탄화수소 기이다). 일부 양태에서, R"는 1 내지 250개, 5 내지 200개, 10 내지 50개 또는 16 내지 20개

의 탄소 원자를 함유한다. R"는 올레산 또는 탈로우산에서 유도될 수 있다. 일부 양태에서, 산과 반응한 질소 함유 화합물은 하기 화학식인 것이다: (R')(R')N-R"-N(R')-R"-Y (여기서, Y는 -N(R')(R') 또는 -OR'이고, 각 R'는 독립적으로 수소 또는 하이드로카르빌 기이며, 각 R"는 독립적으로 하이드로카르빌 기이다. 적당한 화합물의 예로는 디에틸렌트리아민, 아미노에틸 에탄올아민, N,N-디메틸아미노프로필 아미노프로필아민, 폴리이소부틸렌 석신이미드 분산제 및 이의 조합물을 포함한다. 일부 양태에서, 분산제 제조에 사용된 카르복시산은 모노카르복시산이다. 다른 양태에서, 분산제는 하나 이상의 이량체 지방산, 또는 모노카르복시산과 이량체 산의 혼합물로부터 제조된다. 적당한 이량체 산은 8개 이상의 탄소 원자를 함유하는 이량체 산인 지방 이량체 산을 포함한다. 다른 양태에서, 적당한 이량체 산은 더 작고 탄소 원자 1 내지 4개, 6개, 8개 또는 심지어 10개를 함유한다. 이러한 범위는 본 발명에 사용된 모노카르복시산에도 적용될 수 있다.

[0119] 일부 양태에 따르면, 화합물은 질소 원자가 2개 또는 3개의 탄소 원자에 의해 분리되어 있는 적어도 2개의 질소 원자를 함유하는 화합물을 산소 함유 화합물과 반응시킨 것으로부터 유도된다. 질소 함유 화합물은 폴리아민, 예컨대 N1-코코-프로판-1,3-디아민, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, N-탈로우프로필디아민, N-도데실프로필아민 또는 이의 조합물일 수 있다. 산소 함유 화합물은 일반적으로 다음 화학식인 것일 수 있다: R'-O-C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>[C(O)]<sub>m</sub>-O-R" (여기서, R'는 수소 또는 하이드로카르빌 기이고, n은 0, 1 또는 2이며, m은 0 또는 1이고, R"는 수소 또는 하이드로카르빌 기이다). 적당한 예로는 글리콜산, 디에틸 카보네이트 및 심지어 폴리이소부틸렌 석신산 무수물, 구아니딘 카보네이트 및 이의 조합물을 포함한다.

[0120] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명은 (i) 질소 원자가 2개 또는 3개의 탄소 원자에 의해 분리되어 있는 적어도 2개의 질소 원자를 함유하는 실질적으로 선형인 석신이미드 분산제를 (ii) 카르복시산과 반응시켜, 아미드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제를 생성하는 (1)의 단계를 포함하는 아스팔텐 분산제의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 기술된 반응이 또한 화합물이 그 자체와 반응하여 2개의 상기 질소 원자를 함유하는 고리 구조를 형성하여, 그 결과 수득되는 분산제가 아미드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제와 헤드가 2개의 질소 원자를 함유하는 환형 헤드를 함유하는 아스팔텐 분산제를 포함하게 되는 아스팔텐 분산제를 생성할 수도 있는 방법을 제공한다.

[0121] 전술한 반응은 승온에서, 경우에 따라 톨루엔과 같은 용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 산물은 종종 미사용된 반응물을 제거하기 위해 진공 스트리핑 및/또는 여과한다. 수득되는 화합물은 특정 상황에서 그 다음 그 자신과 추가로 승온에서 반응하여 고리 구조 함유 화합물을 산출하고, 이에 따라 전술한 추가 아스팔텐 분산제를 제공한다.

[0122] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 기 및/또는 치환체와 관련하여 사용된 "하이드로카르빌" 및 "하이드로카르빌렌"이란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미로 사용된다. 구체적으로, 이 용어들은 모두 분자의 나머지에 직접 부착된 탄소 원자가 있고 주로 탄화수소 특성을 가진 기를 의미한다. 하이드로카르빌 기 및 하이드로카르빌렌 기의 예로는 탄화수소 치환체 및/또는 결합 기, 즉 지방족(예, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예, 사이클로알킬, 사이클로알케닐) 치환체, 및 방향족-, 지방족- 및 지환족-치환된 방향족 치환체뿐만 아니라, 환형 치환체(분자의 다른 부분을 통해 고리를 완성시키는 것, 예컨대 함께 고리를 형성하는 2개의 치환체); 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 치환체의 주요 탄화수소 특성을 변경시키지 않는 비-탄화수소 기(예컨대, 할로(특히 클로로 및 플루오로), 하이드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소 및 설폭시)를 함유하는 치환체; 헤테로 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 주로 탄화수소 특성을 갖지만 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬에 탄소 외에 다른 것을 함유하는 치환체를 포함한다. 헤테로원자는 황, 산소, 질소를 포함하고, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환체를 포괄한다. 일반적으로, 하이드로카르빌 기에는 탄소 원자 10개마다 비-탄화수소 치환체가 2개 이하, 바람직하게는 1개 이하로 존재할 것이고; 일반적으로 탄화수소 기에는 비-탄화수소 치환체가 존재하지 않을 것이다.

[0123] 전술한 물질들 중 일부는 최종 포블레이션에서 상호작용할 수 있어, 최종 포블레이션의 성분들이 초기 첨가된 것과 달라질 수 있다는 것은 알려져 있다. 예를 들면, 금속 이온(예, 청정제의 금속 이온)은 다른 분자의 다른 산성 또는 음이온 부위로 이동할 수 있다. 이로 인해 형성된 산물은 본 발명의 조성물을 의도한 용도에 이용 시에 형성되는 산물을 포함해서, 쉽게 설명하기가 어려울 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 모든 변형과 반응 산물은 모두 본 발명의 범위에 포함되며; 본 발명은 전술한 성분들의 혼합에 의해 제조된 조성물을 포함한다.

[0124] **실시예**

[0125] 본 발명은 이하 특히 유리한 양태를 설명한 실시예를 통해 추가 설명될 것이다. 실시예는 본 발명을 예시하기

위해 제공되지만, 이것에 제한하려는 의도는 없다.

[0126] 실시예 1

[0127] 환형 헤드기를 함유하는 분산제와 아미드 기를 함유하는 분산제의 혼합물을 포함하는 아스팔텐 분산제는 올레산 (50g), 톨루엔(50g) 및 N1-(3-디메틸아미노-프로필)-프로판-1,3-디아민(29.63g)을 오버헤드 교반기, 가열 맨틀, 열전대, 딥-스타크 트랩 수냉각 응축기 및 질소 유입구가 장착된 반응용 250ml 둥근바닥 플라스크(플라스크 A)에 투입하여 제조했다. 재료들은 플라스크에서 250rpm 하에 혼합하고 100℃로 가온했다. 혼합물을 1시간 동안 혼합한 뒤, 110℃로 가온하고 밤새 혼합했다. 이 혼합물을 그 다음 120℃로 가온하고 1시간 동안 혼합한 뒤, 130℃로 가온하고 1시간 동안 혼합한 후, 135℃로 가온하고 밤새 혼합하고, 140℃로 가온하고, 1시간 동안 혼합하고, 150℃로 가온하고 밤새 혼합했다. 그 다음, 반응 혼합물을 냉각하고 주말 동안 방치했다. 반응 혼합물을 그 다음 160℃로 가온하고 1시간 동안 혼합한 뒤, 170℃로 가온하고 1시간 동안 혼합하고, 185℃로 가온하고 30시간 동안 혼합했다. 반응은 IR 조사에 의해 1646 cm<sup>-1</sup>에서 아미딘 피크 솔더를 가진 큰 아미드 피크에 대해 모니터링했다. 수집된 산물(71.81g)은 담황색 액체이다.

[0128] 수집된 산물(61.4g)은 그 다음 딥-스타크 트랩 및 수냉각된 응축기, 자성 교반기, 가열 맨틀 및 열전대, 및 질소 유입구가 장착된 250ml 3구 둥근 바닥 플라스크(플라스크 B)에 투입했다. 재료를 100 rpm으로 혼합하면서 200℃로 가열하고 0.5 시간 동안 유지시켜 시스템을 평형에 이르게 했다. 재료를 그 다음 210℃로 가온하고 1.5 시간 동안 혼합했다. 재료를 밤새 실온으로 냉각한 뒤, 220℃로 가온하고 4시간 동안 혼합했다. 재료를 그 다음 100℃로 냉각하고 수집했다. 과정은 IR 조사에 의해 1615 cm<sup>-1</sup> (아미딘에 대한 것)에서 피크 세기의 증가와 1646 cm<sup>-1</sup> (아미드에 대한 것)에서의 피크 세기의 감소에 대해 모니터링했다. 최종 물질(61.4g)은 전염기가(TBN)가 216mg KOH/g인 점성 투명 오렌지색 오일이었다. 최종 물질은 2-알킬-테트라하이드로-피리미딘, 구체적으로 2-올레일-1-(3-디메틸아미노프로필)-1,4,5,6-테트라하이드로-피리미딘을 함유한다.

[0129] 실시예 2

[0130] 환형 헤드기를 함유하는 분산제와 아미드 기를 함유하는 분산제의 혼합물을 포함하는 아스팔텐 분산제는 전술한 플라스크 B와 같이 장착된 250ml 플라스크에 올레산 [2-(2-하이드록시-에틸아미노)-에틸]-아미드(83.29g)를 투입하여 제조했다. 재료는 100rpm으로 교반하면서 0.5시간 동안 200℃로 가온했다. 그 다음, 재료는 220℃로 가온하고 2시간 동안 혼합했다. 이 재료를 실온으로 밤새 냉각했다. 그 다음, 이 재료를 220℃로 가온하고 4시간 동안 혼합했다. 이 재료를 그 다음 100℃로 냉각하고 수집했다. 이 과정은 IR 조사에 의해 1605 cm<sup>-1</sup> (아미딘에 대한 것)에서 피크 세기의 증가와 1650 cm<sup>-1</sup> (아미드에 대한 것)에서의 피크 세기의 감소에 대해 모니터링했다. 최종 물질(73.6g)은 TBN이 149mg KOH/g인 점성 투명 오렌지색 오일이었다. 최종 물질은 2-알킬-이미다졸린, 구체적으로 2-올레일-1-(2-하이드록시에틸)-이미다졸린을 함유한다.

[0131] 실시예 3

[0132] 환형 헤드기를 함유하는 분산제와 아미드 기를 함유하는 분산제의 혼합물을 포함하는 아스팔텐 분산제는 N1-탈로우-프로판-1,3-디아민(50g), 톨루엔(50g) 및 글리콜산(11.75g)을 반응 플라스크에 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1의 절차에 따라 제조했다. 플라스크 A 시스템에서 과정의 제1 파트는 50.22g의 왁스성 고체를 제공한다. 플라스크 B 시스템에서 과정의 제2 파트는 34.32g의 1-알킬-테트라하이드로-피리미딘, 구체적으로 (1-탈로우-1,4,5,6-테트라하이드로피리미딘-2-일)메탄올을 제공한다.

[0133] 실시예 4

[0134] 석신이미드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제는 수평균분자량(Mn)이 2300인 폴리이소부틸렌에서 유도된 폴리이소부틸렌 석신산 무수물(PIBSA)(502.5g)을 전술한 플라스크 A와 유사하게 장착된 1리터 반응 플라스크에 투입하여 제조했다. 재료는 350 rpm으로 혼합하면서 질소 하에 150℃로 가열했다. 그 다음, 플라스크에 1-(3-아미노프로필)-이미다졸(22.8g)을 0.5시간 동안 적가했다. 공급이 끝난 후, 반응 혼합물을 150℃로 3.5시간 동안 유지했다. 반응은 IR 조사에 의해 1702 cm<sup>-1</sup>에서의 큰 이미드 피크에 대해 모니터링했다. 최종 물질(515.5g)은 암갈색 물질로, 1-알킬이미다졸, 구체적으로 (1-폴리이소부텐석신이미딜프로필)이미다졸을 함유한다.

[0135] 실시예 5

[0136] 아미드 기를 함유하지 않는 아스팔텐 분산제는 전술한 플라스크 A와 같이 장착된 250ml 반응 플라스크에 N1-코

코-프로판-1,3-디아민(55.36g) 및 디에틸 카보네이트(29.45g)를 투입하여 제조했다. 이 혼합물을 300rpm으로 혼합하면서 질소 하에 100℃로 가열했다. 혼합물을 16시간 동안 혼합하면서 온도를 유지한 뒤, 135℃로 가온하고 5시간 동안 혼합한 다음, 150℃로 가온하고 3시간 동안 혼합했다. 그 다음, 혼합물을 실온으로 냉각한 뒤, 120℃로 가온하고 16시간 동안 혼합한 후, 180℃로 가온하고 2시간 동안 혼합하고, 그 다음 190℃로 가온하고 1시간 동안 혼합했다. 반응은 IR로 모니터했다. 최종 물질(51.09g)은 백색 소프트 왁스성 고체로서, 1-알킬-테트라하이드로-피리미딘-2-온, 구체적으로 1-코코-테트라하이드로-피리미딘-2-온을 포함한다.

[0137] 실시예 6

[0138] 아스팔텐 분산제는 Duomeen™ 0(1126g), 이미노디아세트산(228.9g) 및 자일렌(1500ml)을 기계적 오버헤드 교반기, 열전대 및 가열 맨틀, 표면이하 질소 스파지 관, 및 딥-스타크 트랩과 응축기가 장착된 5리터 둥근 바닥 플라스크에 투입하여 제조했다. 폴리디메틸실록산을 첨가하고(6 방울), 혼합물은 교반하면서 4.5시간 동안 145℃로 가열했다. 이 혼합물은 그 다음 150℃에서 2시간 동안 유지시킨 뒤, 155℃에서 2.5시간 동안 유지시키고, 그 다음 160℃에서 1.5시간 동안 유지시키고, 그 다음 170℃에서 1.5시간 동안 유지시키고, 그 다음 180℃에서 1.5시간 동안 유지시키고, 그 다음 200℃에서 6.5시간 동안 유지시키고, 그 다음 220℃에서 16시간 동안 유지시키고, 그 다음 230℃에서 8시간 동안 유지시켜, 온도 증가 시마다 자일렌을 증류제거했다. 플라스크는 냉각하고 다양한 온도에서 밤새 유지시킨 뒤, 그 다음 날 동일한 온도에서 재개했다. 최종 물질(1175g)을 냉각하고 수집했다.

[0139] 실시예 7

[0140] 아스팔텐 분산제는 상기 실시예 5에 기술된 바와 같이 장착된 5리터 둥근 바닥 플라스크에 Duomeen™ T(2504.6g) 및 에틸렌 글리콜(437.6g)을 투입하여 제조했다. 이 재료는 교반 하에 105℃로 가열했다. 108℃로 발열하는 혼합물에 에틸렌 카보네이트(620.67)를 1시간 동안 첨가했다. 이 혼합물을 그 다음 1시간 동안 혼합하면서 105℃로 유지시키고, 그 다음 130℃에서 5시간 동안 유지시킨 뒤, 180℃에서 6.5시간 동안 유지시켰다. 그 다음, 혼합물은 180℃ 및 약 -0.9 bar에서 3시간 동안 진공 증류하여 에틸렌 글리콜 용매를 제거했다. 플라스크를 냉각하고 다양한 온도에서 밤새 유지시키고, 다음 날 동일한 온도에서 재개했다. 최종 물질(2654.5g)을 냉각하여 수집했다.

[0141] 실시예 8

[0142] 환형 헤드기를 함유하는 분산제와 아미드 기를 함유하는 분산제의 혼합물을 포함하는 아스팔텐 분산제는 전술한 플라스크 A와 유사하게 장착된 1리터 반응 플라스크에 디에틸렌트리아민(164.65g)과 톨루엔(350ml)을 투입하여 제조했다. 이 혼합물을 혼합하면서 100℃로 가열했다. 혼합물을 그 다음 135℃로 가열하고 올레산(151.11g)을 5시간 동안 적가했다. 혼합물을 그 다음 135℃로 가열하고 혼합하면서 17시간 동안 유지시켰다. 과량의 톨루엔과 디에틸렌트리아민은 135℃ 및 약 -0.9 bar에서 3시간 동안 플라스크로부터 진공 제거했다. 플라스크는 냉각하고 다양한 온도에서 밤새 유지시키고, 그 다음날 동일한 온도에서 재개했다. 최종 물질(169.9g)은 냉각하여 수집했다.

[0143] 실시예 9

[0144] 환형 헤드기를 함유하는 분산제와 아미드 기를 함유하는 분산제의 혼합물을 포함하는 아스팔텐 분산제는 올레산(300g)과 톨루엔(100g)을, 전술한 플라스크 A와 유사하게 장착된 1리터 반응 플라스크에 투입하여 제조했다. 혼합물은 교반 하에 125℃로 가열하고, 그 다음 아미노에틸 에탄올아민(110.6g)을 1시간 동안 첨가했다. 그 다음, 반응 혼합물을 135℃로 가열하고 혼합 하에 2시간 동안 유지한 뒤, 170℃로 1시간 동안 가열하고 시스템으로부터 증류물을 수집하여 분리한 뒤, 210℃로 가온하고, 교반 하에 2시간 동안 유지시키고, 215℃로 가열하고 교반 하에 3시간 동안 유지시켰다. 반응 혼합물은 그 다음 215℃ 및 100 mbar에서 0.5 시간 동안 진공 증류했다. 최종 물질(363.45g)은 냉각하여 수집했다.

[0145] 실시예 10

[0146] 환형 헤드기를 함유하는 분산제와 아미드 기를 함유하는 분산제의 혼합물을 함유하는 아스팔텐 분산제는 올레산(300g)과 톨루엔(100g)을, 전술한 플라스크 A와 유사하게 장착된 1리터 반응 플라스크에 투입하여 제조했다. 혼합물은 교반 하에 100℃로 가열하고, 그 다음 N,N-디메틸아미노프로필 아미노프로필아민(100g)을 1시간 동안 첨가했다. 그 다음, 반응 혼합물을 0.5 시간 동안 유지시킨 뒤, 130℃로 가열하고 혼합 하에 0.5시간 동안 유지한 뒤, 150℃로 가열하고 1시간 동안 유지시키고, 그 다음 175℃로 가온하고 혼합하면서 밤새 유지시키고, 그 다음 200℃로 가온하고 1시간 동안 유지시키고, 그 다음 215℃로 가온하고 1시간 동안 유지시키고, 그 다음 220℃로

가온하고 3시간 동안 유지시켰다. 반응 혼합물은 이 온도에서 5시간 동안 진공 증류시켰다. 최종 물질(386.11 g)은 냉각하여 수집했다.

[0147] 실시예 11

[0148] 환형 헤드기를 함유하는 분산제와 아미드 기를 함유하는 분산제의 혼합물을 함유하는 아스팔텐 분산제는 1000 Mn PIBSA와 테트라에틸렌 펜타민으로부터 유도된 폴리이소부테닐 석신이미드 분산제(475.5g)를 전술한 플라스크 A와 유사하게 장착된 1 리터 반응 플라스크에 투입하여 제조했다. 이 재료를 175℃로 교반 하에 가열하고 1시간 동안 유지시켰다. 재료는 100℃로 냉각하고, 톨유 지방산(43.9g)을 6분 동안 첨가했다. 그 다음, 혼합물을 교반 하에 230℃로 0.5 시간 동안 가열한 뒤, 22시간 동안 유지시켰다. 최종 물질(503.4g)은 냉각하여 수집했다.

[0149] 실시예 12

[0150] 환형 헤드기를 함유하는 분산제와 아미드 기를 함유하는 분산제의 혼합물을 함유하는 아스팔텐 분산제는 전술한 플라스크 A와 유사하게 장착된 1리터 반응 플라스크에 Duomeen™ T(300g) 및 글리콜산(70.42g)을 투입하여 제조했다. 이 재료는 교반 하에 140℃로 가열하고 24시간 동안 유지시켰다. 재료는 그 다음 220℃로 가열하고 8 시간 동안 유지시킨 뒤, 냉각하고, 밤새 실온에서 유지시켰다. 그 다음, 물질(310.68g)을 수집하니, 실온에서 암갈색 왁스성 고체였다.

[0151] 실시예 13

[0152] 아스팔텐 분산제는 전술한 플라스크 A와 유사하게 장착된 1리터 반응 플라스크에 Duomeen™ T(300g)를 투입하여 제조했다. 재료는 교반 하에 110℃로 가열하고, 구아니딘 카보네이트(166.8g)를 1시간 동안 첨가했다. 반응물은 그 다음 155℃로 2시간 동안 가열한 뒤, 1시간 동안 유지시키고, 185℃로 가열한 뒤, 교반 하에 밤새 유지시켰다. 이 반응 혼합물은 그 다음 120℃로 냉각하고 FAX-5 필터 보조제를 사용하여 여과했다. 최종 물질(165.4g)을 수집했고, 아이보리색 하드 왁스성 고체였다.

[0153] 실시예 14

[0154] 환형 헤드기를 함유하는 분산제와 아미드 기를 함유하는 분산제를 포함하고 이 분산제들이 모두 추가로 석신이미드 기를 함유하는 분산제 혼합물을 포함하는 아스팔텐 분산제는, 1000 Mn PIBSA 및 테트라에틸렌 펜타민 유래의 폴리이소부테닐 석신이미드 분산제(450.2g)를 전술한 플라스크 A와 유사하게 장착된 1리터 반응 플라스크에 투입하여 제조했다. 이 물질을 교반 하에 150℃로 가열하고 1시간 동안 유지시켰다. 톨유 지방산(41.3g)은 15분 동안 첨가했다. 이 물질을 교반 하에 175℃로 가열하고, 이 온도에서 3시간 동안 유지시켰고, 이러한 다소 더 온화한 반응 조건은 아미드 함유 분산제의 양을 최대화하고 환형 헤드기를 함유하는 분산제의 양을 최소화하기 위해 사용했다. 그 결과 수득되는 물질(472.0g)은 냉각하고 수집했다.

[0155] 비교예 15

[0156] 석신이미드 분산제는 폴리이소부테닐 석신산 무수물(수평균분자량 1000)(745.0g)과 회석 오일(149.8g)을 전술한 플라스크 A와 유사하게 장착된 1.5리터 반응 플라스크에 투입하여 제조했다. 이 물질을 110℃로 가열했다. 테트라에틸렌 펜타민(115.6g)을 1.5시간 동안 첨가했다. 이 물질을 교반 하에 155℃로 가열하고 3시간 동안 유지시켰다. 그 결과 수득되는 물질(988.3g)을 냉각하고 병에 담았다.

[0157] 비교예 16

[0158] 석신이미드 분산제는 1000 Mn PIBSA와 테트라에틸렌 펜타민에서 유래된 폴리이소부테닐 석신이미드 분산제(450.4g)를 전술한 플라스크 A와 유사하게 장착된 1리터 반응 플라스크에 투입하여 제조했다. 이 물질을 교반 하에 150℃로 가열하고 1시간 동안 유지시켰다. 이 물질을 그 다음 90℃로 냉각했다. 톨유 지방산(41.5g)을 15분 동안 첨가했다. 이 물질을 교반 하에 90℃에서 가열하고 이 온도에서 1시간 동안 유지시키고, 이러한 매우 약한 반응 조건을 사용하여 아미드 함유 분산제 및 환형 헤드기 함유 분산제의 양을 최소화했다. 그 결과 수득되는 물질(486.9g)은 냉각하고 수집했다.

[0159] 비교예 17

[0160] 전술한 실시예 외에, 탄소 원자 약 12 내지 16개를 함유하는 탄화수소 꼬리를 가진 시판 칼슘 살리실레이트 분산제를 비교예로서 본 시험에 사용했다.

[0161] 아스팔텐 취급 시험 결과

[0162] 이러한 신규 아스팔텐 분산제의 상대적 성능을 확인하기 위해, 물질들을 블로터 스트립(blotter strip) 방법을 사용해 선별했다. 이것은 분산제들을 단일 성분으로서 사용하여 수행했다. 기유는 32.6 pbw 중질 연료 오일 및 67.4 pbw 150N 회석 오일을 블렌딩하여 제조했다. 검사할 분산제(2g)를 10.15g의 기유 블렌드와 함께 28cm<sup>2</sup> 스크류 탑 바이엘에 첨가했다. 그리핀(Griffin) 플라스크 셰이커를 사용하여 각 샘플을 5분 동안 혼합한 뒤, 샘플을 66°C 오븐에 90분 동안 두었다. 그 다음, 바이엘을 오븐에서 꺼내서 앞에서와 같이 추가 5분 동안 진탕시켰다. 이 혼합물 15 $\mu$ l를 스트립의 바닥으로부터 19mm 떨어진 블로터 스트립 위에(점적선에) 배치했다. 이것을 펜탄을 이용하여 점적선으로부터 153mm의 특정 레벨까지 용출시켰다. 각 블로터 스트립은 오리지널 반점에 남아 있는 물질의 양에 따라 가시적으로 등급을 매겨, 1에서 6 등급으로 나누었고, 이때 1은 가장 나쁜 등급이고 6은 가장 좋은 등급이다. 결과는 이하 표 1에 정리했다.

표 1

블로터 스트립 시험 결과

시험된 분산제 <sup>1</sup>	등급
(1-폴리아소부텐석신이미딜)프로필이미다졸 - Ex4 참조	6
1-코코-테트라하이드로-피리미딘-2-온 - Ex5 참조	5/6
2-올레일-1-(3-디메틸아미노프로필)-1,4,5,6-테트라하이드로-피리미딘 - Ex1 참조	6
2-올레일-1-(2-하이드록시에틸)이미다졸린 - Ex2 참조	6
비스-(1-올레일-1,4,5,6-테트라하이드로피리미딘-2-일메틸)아민 - Ex5 참조	6
폴리아소부텐석신이미딜 톨유 아마이드 - Ex14 참조	6
2-탈로우-1-(폴리아소부텐석신이미딜)-3,6-디아즈녹틸)이미다졸린 - Ex11 참조	6
(1-탈로우-1,4,5,6-테트라하이드로피리미딘-2-일)메탄올 - Ex3 참조	6
2-올레일-1-(2-아미노에틸)이미다졸린 - Ex8 참조	6
1-탈로우-2-아미노-1,4,5,6-테트라하이드로-피리미딘- Ex13 참조	6
칼슘 살리실레이트 분산제2 - 비교예 3	4
폴리아소부텐석신이미드 - 비교예 15	5
폴리아소부텐석신이미드/톨유 염 - 비교예 16	4
1 - 상기 표에서 구체적인 실시예에 대한 언급은 당해의 분산제가 언급된 실시예에 기술된 방법과 실질적으로 유사한 방법에 의해 제조된 것을 나타낸다.	

[0163]

[0164] 결과는 본 발명의 아스팔텐 분산제가 시판 칼슘 살리실레이트 및 대응하는 석신이미드 분산제에 비해 향상된 아스팔텐 처리성을 제공한다는 것을 보여준다. 또한, 결과는 실시예가 추가 아스팔텐 분산제와 상기 분산제들의 혼합물을 포함하는지 또는 아마이드 기 함유 화합물의 함량을 최대화하도록 제조되었는지의 여부에 상관없이 아마이드 기를 함유하는 아스팔텐 분산제를 포함하는 모든 실시예에서 향상된 성능이 존재한다는 것도 보여준다.

[0165] 추가 시험 결과

[0166] 전술한 아스팔텐 분산제의 성능을 평가하기 위해 여러 조성물을 시험했다. 모든 시험은 이하에 제시된 2가지 포물레이션에서 수행되었다.

표 2

시험 조성물의 포블레이션

성분	포블레이션 A <sup>1</sup>	포블레이션 B <sup>1</sup>
분산제	4.00wt%	4.00wt%
페네이트 청정제	4.39wt%	
과열기화된 페네이트 청정제	5.86wt%	5.86wt%
살리실레이트 청정제		3.60wt%
아연 알킬디티오포스페이트	0.72wt%	0.72wt%
산화방지제	0.30wt%	0.30wt%
항유화제	0.02wt%	0.02wt%
소포제	0.01wt%	0.01wt%
희석 오일	4.71wt%	5.49wt%
Esso 600N 기유	76.00wt%	76.00wt%
Esso 150BS 기유	4.00wt%	4.00wt%
1- 이 포블레이션들에서 첨가제들의 모든 양은 무오일 기준이고, 기유와 첨가제에 존재하는 희석 오일의 총 양은 별도의 성분으로 열거했다.		

[0167]

[0168]

포블레이션 A는 살리실레이트-무함유 포블레이션이고, 포블레이션 B는 살리실레이트와 페네이트 청정제의 혼합물을 함유한다. 모든 포블레이션은 평가되는 아스팔텐 분산제를 4 중량% 함유하고, 동일한 기유에 존재하며, 각 예의 전염기가(TBN)는 40이다.

[0169]

포블레이션 A 및 B를 기반으로 하고 각각 다른 분산제를 사용하는 조성물을 시험하고 아스팔텐 분산제 대신에 1000 수평균분자량(Mn) 폴리소부틸렌(PIB) 유래의 석신이미드 분산제를 사용하는 조성물과 비교했다. 이 시험에 사용된 분산제는 이하에 열거했다.

표 3

시험된 분산제

Ex No	사용된 분산제 <sup>1</sup>	사용된 종류
A-1	아미드 및 디사이클릭 아미딘 분산제 - Ex6 참조	A
A-2	사이클릭 우레아 분산제 - Ex7 참조	A
A-3	아미드 및 디에틸렌트리아민 유래의 이미다졸린 - Ex8 참조	A
A-4	아미드 및 아미노에틸 에탄올아민 유래의 이미다졸린 - Ex9 참조	A
A-5	아미드 및 사이클릭 아미딘 분산제 - Ex10 참조	A
A-6	1000 Mn PIB 석신아미드 유래의 이미다졸린 - Ex11 참조	A
A-7	아미드 및 글리콜산 아미딘 분산제 - Ex12 참조	A
A-8	구아니딘 아미딘 분산제 - Ex13 참조	A
A-9	1000 Mn PIB 석신아미드 분산제 - 비교예	A
A-10	구아니딘 아미딘 분산제 - Ex13 참조	B
A-11	1000 Mn PIB 석신아미드 분산제 - 비교예	B
1 - 상기 표에서 특정 실시예들에 대한 언급은 당해의 분산제가 언급된 실시예에 기술된 것과 실질적으로 유사한 방법에 의해 제조된 것을 나타낸다.		

[0170]

[0171]

상기 표에 기술된 실시예들은 조성물 산화 유도 시간(OIT)을 측정하는 압력 차 주사 열량계(PDSC) 시험으로 시험했다. 이것은 CEC L-85 T-99를 기반으로 하는, 윤활 오일 산업의 표준 시험 절차이다. 이 시험에서 윤활 조성물은 시험되는 샘플의 평균 분해 온도(이 경우에 690 kPa에서 215°C)보다 약 25°C 아래인 승온으로 가열하고, 조성물이 분해하기 시작하는 시간을 측정한다. 시험 시간이 길수록(분으로 기록), 조성물과 여기에 존재하는 첨가제의 산화 안정성이 더 우수하다.

[0172]

상기 표에 기술된 실시예들은 변형 IP 48 시험으로 시험했다. 이 시험은 고온에서 윤활제의 산화 안정성을 측정한다. 이 시험 동안 윤활제 양을 함유하는 시험관을 통해 200°C에서 24시간 동안 공기를 스프레이했다. 윤활제의 점도는 시험 전과 시험 종료 후에 측정했다. 100°C에서 윤활제의 동점도(KV100)는 시험 전과 후에 측정하고, 최종 KV100/초기 KV100의 비는 샘플의 산화 안정성을 표시하며, 비가 1에 가까울수록 양호한 성능을 나타낸다. 램스보턴 탄소 잔류물(RCR)도 시험 전과 후에 측정했고, 최종/초기 RCR의 비도 역시 샘플의 산화 안정성을 시사하며, 역시 1에 가까운 비가 더 양호한 성능을 나타낸다.

[0173]

상기 표에 기술된 실시예는 시간당 0.25cc의 14%(w/w) 증질 연료유와 분당 10cc의 공기가 주입된 윤활제 시료를 300°C에서 16시간 동안 유리관을 통해 통과시켜 윤활제의 항산화 성능을 이의 침전물 형성 경향을 바탕으로 하여 평가하는데 사용된 자사(in-house) 시험인, 1방향 MD 핫 튜브 시험(One pass MD Hot Tube Test)으로 검사했다. 이 시험은 또한 시험 윤활제의 아스팔텐 처리 성질도 평가한다. 등급이 높을수록, 윤활제 성능은 우수하다.

[0174]

시험 결과는 이하에 제시했다.

표 4

시험 결과

Ex No	PDSC OIT (min)	IP48 MOD KV100 비	IP48 MOD RCR 비	핫튜브 등급
A-1	191	1.39	1.74	71
A-2	184	1.35	1.73	84
A-3	179	1.80	2.59	0 13
A-4	143	1.45	2.07	35 44
A-5	186	1.48	1.92	39
A-6	184	1.34	1.99	75
A-7	175	1.39	1.94	57
A-8	213	1.37	1.77	87
A-9	191	1.43	2.21	81
A-10	128	1.32		74 76
A-11	126	1.36		76

[0175]

[0176]

결과는 본 발명의 아스팔텐 분산제가 이 분산제가 사용된 운할 조성물에서 시판 살리실레이트 또는 다른 대안 분산제를 함유하는 조성물에 비해 향상된 성질을 제공할 수 있다는 것을 보여준다. 이러한 향상은 산화 안정성의 향상을 포함할 수 있다. 본 시험에서의 실시예들은 아미드 기 함유 아스팔텐 분산제와 환형 헤드기 함유 아스팔텐 분산제의 혼합물을 함유한 아스팔텐 분산제를 포함했다.

[0177]

여기에 인용된 각 문헌들은 본 발명에 참고 인용되었다. 실시예 또는 달리 분명하게 표시한 경우를 제외하고는 본 명세서에서 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 구체화한 모든 수치적 양은 "약"이란 단어가 수식하고 있는 것으로 이해되어야 한다. 다른 표시가 없는 한, 모든 % 값은 중량%이며, 모든 ppm 값은 중량 기준이다. 다른 표시가 없는 한, 여기에 언급된 각 화학물질 또는 조성물은 이성질체, 부산물, 유도체 및 기타 보통 시판급에 존재하는 것으로 이해되는 물질을 함유할 수 있는 시판급의 물질인 것으로 해석되어야 한다. 하지만, 각 화학 성분의 양은 다른 언급이 없는 한 시판 물질에 통상적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석유를 제외한 양이다. 본 명세서에 제시한 상한 및 하한의 양, 범위 및 비율 한계는 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 유사하게, 본 발명의 각 구성요소의 범위 및 양은 임의의 다른 구성요소의 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다. 본원에 사용된, "~로 본질적으로 이루어진"이란 표현은 고찰 중인 조성물의 기본 특성과 신규 특성에 중대한 영향을 미치지 않는 물질의 내포를 허용한다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

제1에 있어서

【변경후】

제1항에 있어서