



등록특허 10-2646262



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월12일
(11) 등록번호 10-2646262
(24) 등록일자 2024년03월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 169/04 (2006.01) *C10M 101/02* (2006.01)
C10M 129/54 (2006.01) *C10M 133/58* (2006.01)
C10N 30/10 (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10M 169/045 (2013.01)
C10M 101/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7036441
- (22) 출원일자(국제) 2016년05월18일
심사청구일자 2021년05월11일
- (85) 번역문제출일자 2017년12월18일
- (65) 공개번호 10-2018-0008754
- (43) 공개일자 2018년01월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/061116
- (87) 국제공개번호 WO 2016/184897
국제공개일자 2016년11월24일
- (30) 우선권주장
62/163,594 2015년05월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현
US20130157910 A1
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 트렁크 피스톤 엔진 오일 조성물

(57) 요 약

저황 선박용 증류물 연료 트렁크 피스톤 디젤 엔진 윤활유 조성물로서, (a) 주요량의 I족 기유 또는 II족 기유 또는 이의 혼합물; (b) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 과염기화 염을 포함하는 적어도 하나 이상의 세정제; 및 (c) 수 평균 분자량 (M_n) 1400 내지 3000을 갖는 폴리알킬렌으로부터 유도된 석신이미드 분산제를 포함하고, 상기 석신이미드 분산제는 활성물 기준으로 1.20 중량% 초과로 존재하며; 그리고 상기 조성물의 TBN은 30 mg KOH/g 미만인, 윤활유 조성물.

(52) CPC특허분류

C10M 129/54 (2013.01)
C10M 133/58 (2013.01)
C10M 2207/262 (2013.01)
C10M 2215/28 (2013.01)
C10M 2215/30 (2013.01)
C10N 2020/04 (2020.05)
C10N 2030/04 (2020.05)
C10N 2030/10 (2013.01)
C10N 2040/25 (2020.05)

(56) 선행기술조사문헌

US20070027043 A1
US05356552 A
EP02128231 A2
US20110077179 A1
EP02604676 A1
EP02071009 A1

명세서

청구범위

청구항 1

저황 선박용 증류물 연료 트렁크 피스톤 디젤 엔진 윤활유 조성물로서,

- (a) 주요량의 I족 기유(base oil) 또는 II족 기유 또는 이들의 혼합물;
- (b) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 과염기화 염을 포함하는 적어도 하나 이상의 세정제; 및
- (c) 수 평균 분자량 (M_n)이 1400 내지 3000인 폴리알킬렌으로부터 유도된 석신이미드 분산제를 포함하고,

상기 알킬-치환 하이드록시벤조산의 상기 과염기화 염의 알킬 기는 적어도 90 몰%가 C_{20} 이상이며, 상기 석신이미드 분산제는 활성물 기준으로 1.2 중량% 초과로 존재하며, 그리고 ASTM D2896에 따라 측정될 때 상기 저황 선박용 증류물 연료 트렁크 피스톤 디젤 엔진 윤활 오일 조성물의 총 염기가(TBN)는 30 mg KOH/g 미만인, 윤활유 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 저황 선박용 증류물 연료는 0.1 중량% 미만의 황을 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 기유는 주요량의 I족 기유를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 기유는 주요량의 II족 기유를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염의 알킬 기는 C_{20} 내지 C_{28} 인, 윤활유 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염의 TBN은 활성물 기준으로 150 mg KOH/g 초과인, 윤활유 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 과염기화 염을 포함하는 상기 적어도 하나 이상의 세정제는 하기를 포함하는 세정제 조성물인, 윤활유 조성물: (i) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 중 과염기화 세정제로서, 활성물 기준으로 중 과염기화 세정제의 총 염기가(TBN)는 100 내지 300 mg KOH/g인, 중 과염기화 세정제; 및 (ii) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 고 과염기화 세정제로서, 활성물 기준으로 고 과염기화 세정제의 총 염기가(TBN)는 300 mg KOH/g 초과인, 고 과염기화 세정제.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 저황 선박용 증류물 연료 트렁크 피스톤 디젤 엔진 윤활유 조성물의 TBN은 5 내지 25 mg KOH/g인, 윤활유 조성물.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 석신이미드 분산제는 에틸렌 카르보네이트 후-처리된 비스-석신이미드 분산제인, 윤활유 조성물.

청구항 11

하기를 포함하는, 저황 선박용 중류물 연료 트렁크 피스톤 디젤 엔진 윤활유 조성물로서:

(a) 주요량의 I족 기유;

(b) 하기를 포함하는 세정제 조성물:

(i) 선형 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 중 과염기화 세정제로서, 상기 알킬 기의 적어도 90 몰%가 C₂₀ 이상이고, ASTM D2896에 따라 측정될 때 활성물 기준으로 상기 중 과염기화 세정제의 총 염기가(TBN)는 100 내지 300 mg KOH/g인, 상기 중 과염기화 세정제; 및

(ii) 선형 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 고 과염기화 세정제로서, 상기 알킬 기의 적어도 90 몰%가 C₂₀ 이상이고, ASTM D2896에 따라 측정될 때 활성물 기준으로 상기 고 과염기화 세정제의 총 염기가(TBN)는 300 mg KOH/g 초과인, 상기 고 과염기화 세정제; 및

(c) 수 평균 분자량 (M_n)이 1400 내지 3000 인 폴리이소부틸렌으로부터 유도된, 에틸렌 카르보네이트 후-처리된 비스-석신이미드 분산제를 포함하고.

상기 석신이미드 분산제는 활성물 기준으로 1.20 중량% 초과로 존재하며; 그리고 ASTM D2896에 따라 측정될 때 상기 조성물의 총 염기가(TBN)는 30 mg KOH/g 미만인, 윤활유 조성물.

청구항 12

트렁크 피스톤 엔진을 구동시키는 방법으로서,

(a) 상기 엔진에 연료의 총 중량에 대해 0.1 중량% 이하의 황을 가지는 저황 선박용 중류물 연료를 공급하는 단계, 및 (b) 하기를 포함하는 윤활유 조성물로 상기 엔진을 윤활시키는 단계로서 : (i) 주요량의 I족 기유 또는 II족 기유 또는 이의 혼합물; (ii) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 과염기화 염을 포함하는 적어도 하나 이상의 세정제; 및 (iii) 수 평균 분자량 (M_n) 1400 내지 3000을 갖는 폴리알킬렌으로부터 유도된 석신이미드 분산제; 상기 석신이미드 분산제는 활성물 기준으로 1.20 중량% 초과로 존재하며; 그리고 ASTM D2896에 따라 측정될 때 상기 조성물의 총 염기가(TBN)는 30 mg KOH/g 미만으로 존재하는, 상기 윤활시키는 단계를 포함하는, 트렁크 피스톤 엔진을 구동시키는 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 기유는 주요량의 II족 기유를 포함하는, 트렁크 피스톤 엔진을 구동시키는 방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서, 상기 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염의 알킬 기는 적어도 90 몰%가 C₂₀ 이상인, 트렁크 피스톤 엔진을 구동시키는 방법.

청구항 15

청구항 12에 있어서, 상기 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염의 알킬 기는 C₂₀ 내지 C₂₈인, 트렁크 피스톤 엔진을 구동시키는 방법.

청구항 16

청구항 12에 있어서, 상기 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염의 TBN은 활성물 기준으로 150 mg KOH/g 초과인, 트렁크 피스톤 엔진을 구동시키는 방법.

청구항 17

청구항 12에 있어서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 과염기화 염을 포함하는 상기 세정제는, 하

기를 포함하는 세정제 조성물인, 트렁크 피스톤 엔진을 구동시키는 방법: (i) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 중 과염기화 세정제로서, 활성물 기준으로 중 과염기화 세정제의 총 염기가(TBN)는 100 내지 300 mg KOH/g인, 중 과염기화 세정제; 및 (ii) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 고 과염기화 세정제로서, 활성물 기준으로 고 과염기화 세정제의 총 염기가(TBN)는 300 mg KOH/g 초과인, 고 과염기화 세정제.

청구항 18

청구항 12에 있어서, 상기 저황 선박용 증류물 연료 트렁크 피스톤 디젤 엔진 윤활유 조성물의 TBN은 5 내지 25 mg KOH/g인, 트렁크 피스톤 엔진을 구동시키는 방법.

청구항 19

청구항 12에 있어서, 상기 석신이미드 분산제는 비스-석신이미드 분산제인, 트렁크 피스톤 엔진을 구동시키는 방법.

청구항 20

청구항 12에 있어서, 상기 석신이미드 분산제는 에틸렌 카르보네이트 후-처리된 석신이미드 분산제인, 트렁크 피스톤 엔진을 구동시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 윤활유가 낮은 염기성을 갖지만 산화적 안정성, 점도 증가 제어 및 개선된 세정력 성능을 제공할 수 있는 저황 증류물 연료와 함께 사용하도록 설계된 트렁크 피스톤 엔진 오일 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 트렁크 피스톤 엔진은 일반적으로 중속 (300-1000 rpm), 4-행정 엔진으로, 단일 윤활유는, 크로스헤드가 실린더 및 크랭크실에서 별도의 윤활제 사용을 가능하게 하는 크로스헤드 엔진과 달리, 엔진의 모든 영역의 윤활을 위해 사용된다. 따라서 트렁크 피스톤 엔진 오일 (TPEO)은 연료 혼용성, 산화적 안정성, 점도 증가 제어, 및 세정력에 대한 고유한 요건을 갖는다.

[0003] 전통적으로 트렁크 피스톤 엔진의 구동에 사용되는 연료 오일은 무거운 선박용 잔류 연료부터 저황 증류물 연료 까지의 범위에 이르렀다. 최근에, 건강 및 환경적 우려로 인해, 트렁크 피스톤 엔진 구동에 저황 연료 사용을 의무화하는 향후 규제 가능성성이 증가하고 있다. 저황 잔류 연료의 사용은, 정제시설이 합리적인 비용 및 노력으로 잔류 연료 중 황 수준을 낮추는 것이 실행가능하다는 것을 요구한다. 향후 이용가능한 충분한 저황 잔류 연료 오일이 충분할지, 또는 저황 증류물 연료 및 가스 오일이 보다 넓은 범위로 사용될 것인지는 알려지지 않았다. 따라서, 윤활유가 낮은 염기성을 갖지만 산화적 안정성, 점도 증가 제어 및 개선된 세정력 성능을 제공할 수 있는 저황 증류물 연료와 함께 사용하도록 설계된 트렁크 피스톤 엔진 오일 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.

[0004] 첨가제, 특히 금속-함유 알칼리성 세정제 첨가제는 산 연소 가스를 중화시키고, 엔진 청결을 유지하고, 윤활제와 잔류 연료 오일의 혼용성을 보장하고, 점도 증가를 제어하기 위해 TPEO에 오랫동안 사용되어 왔다. 그러나, 잔류 연료 오일과 함께 사용하기 위해 개발된 첨가제 기술로 제형화된 TPEO가 사실상 연료의 특성 차이, 및 다양한 연료 공급원으로 인한 트렁크 피스톤 엔진 환경의 차이로 인해 향후 저황 증류물 선박용 연료에 최적인지 여부는 불확실하다. 선박용 잔류 연료 구동에 있어서, 트렁크 피스톤 엔진 오일의 핵심 성능 파라미터들은 거의 독점적으로 아스팔텐 오염으로 인해 만들어진다. 그러나, 유의미한 아스팔텐을 연료에 함유하지 않는 증류물 연료 구동의 경우, 이를 주요 성능 파라미터는 증류물 연료로부터의 연소 부산물에 의해 유도된다. 따라서, 저황 증류물 연료 대 선박용 잔류 연료를 사용하여 구동되는 엔진에 대한 요건은 매우 상이하다. 그 결과, 이것은 선박용 잔류 연료 구동에서 증류물 연료 구동으로, 또는 그 역으로의 제제의 성능 리드-어크로스(read-across)를 허용하지 않는다.

[0005] 분산제, 특히 고농도의 분산제의 추가는 선박용 잔류 연료와 함께 사용하도록 설계된 I족 및 / 또는 II족 기반의 트렁크 피스톤 엔진 오일의 주요 성능 파라미터에 유해한 것으로 전통적으로 알려져 있었다. 놀랍게도, 알킬

-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 염을 포함하는 세정제를 함유하는, 저황 증류물 연료 상에서 구동하는, 트렁크 피스톤 엔진 구동의 윤활을 위하여 설계된 I족 및/또는 II족 기반 선박용 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물로서, 여기서 적어도 90 몰%의 알킬 기는, 1400 내지 3000의 수 평균 분자량 (M_n)을 갖는 폴리알킬렌으로부터 유도된 석신이미드 분산제와 조합된, C_{20} 이상의 것이며, 상기 분산제는 활성물 기준으로 1.2 중량 % 초과로 존재하며, 그리고 상기 윤활유 조성물은 30 미만의 총 염기가(Total Base Number)를 갖고, 산화 안정성, 점도 증가 조절, 및 고온 세정력의 영역에서 최적의 성능을 야기한다는 것이 발견되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

본 발명의 선박용 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물은 저황 증류물 연료에서 구동하는 트렁크 피스톤 엔진의 윤활을 위해 설계되어, 산화적 안정성, 점도 증가 제어, 및 고온 세정력 영역에서 최적의 성능을 유도함을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007]

본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기를 포함하는 저황 선박용 증류물 연료 트렁크 피스톤 디젤 엔진 윤활유 조성물이 제공되며:

[0008]

(a) 주요량의 I족 기유(base oil), II족 기유 또는 이들의 혼합물;

[0009]

(b) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 과염기화 염을 포함하는 적어도 하나 이상의 세정제 (상기 알킬 기의 적어도 90 몰%가 C_{20} 이상임); 및

[0010]

(c) 수 평균 분자량 (M_n)이 1400 - 3000 인 폴리알킬렌으로부터 유도된 석신이미드 분산제;

[0011]

여기에서 상기 석신이미드 분산제는 활성물 기준으로 1.20 중량% 초과로 존재하며; 그리고 조성물의 TBN은 30 mg KOH/g 미만이다.

[0012]

본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 하기를 포함하는 저황 선박용 증류물 연료 트렁크 피스톤 디젤 엔진 윤활유 조성물이 제공되며:

[0013]

(a) 주요량의 I족 기유(base oil), II족 기유 또는 이들의 혼합물;

[0014]

(b) 하기를 포함하는 세정제 조성물:

[0015]

(i) 선형 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 중 과염기화 세정제로서, 적어도 90 몰%의 알킬 기는 C_{20} 이상이고, 활성물 기준으로 중 과염기화 세정제의 TBN은 약 100 내지 300 mg KOH/g인, 중 과염기화 세정제; 및

[0016]

(ii) 선형 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 고 과염기화 세정제로서, 적어도 90 몰%의 알킬 기는 C_{20} 이상이고, 활성물 기준으로 고 과염기화 세정제의 TBN은 약 300 mg KOH/g 초과인, 고 과염기화 세정제; 및

[0017]

(c) 수 평균 분자량 (M_n)이 1400 - 3000 인 폴리이소부틸렌으로부터 유도된, 에틸렌 카르보네이트 후-처리된 비스-석신이미드 분산제;

[0018]

여기에서 상기 석신이미드 분산제는 활성물 기준으로 1.2 중량% 초과로 존재하며; 그리고 조성물의 TBN은 30 mg KOH/g 미만이다.

[0019]

본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 하기를 포함하는 트렁크 피스톤 엔진을 구동하기 위한 방법이 제공된다:

[0020]

(a) 상기 엔진을 저황 선박용 증류물 연료로 급유하는 단계, 및

[0021]

(b) 상기 엔진을, 하기를 포함하는 윤활유 조성물로 윤활시키는 단계:

[0022]

(1) 주요량의 I족 기유(base oil), II족 기유 또는 이들의 혼합물;

[0023]

(2) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 과염기화 염을 포함하는 적어도 하나 이상의 세정제 (상기 알

킬 기의 적어도 90 몰%가 C₂₀ 이상임); 및

[0024] (3) 수 평균 분자량 (M_n)이 1400 - 3000 인 폴리알킬렌으로부터 유도된 석신이미드 분산체;

[0025] 여기에서 상기 석신이미드 분산체는 활성물 기준으로 1.2 중량% 초과로 존재하며; 그리고 조성물의 TBN은 30 mg KOH/g 미만이다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 이르러 놀랍게도, 상기 조성물을 포함하는, 저황 증류물 연료에서 구동하는 트렁크 피스톤 엔진의 윤활을 위해 설계된 선박용 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물은 산화적 안정성, 점도 증가 제어, 및 고온 세정력 영역에서 최적의 성능을 유도한다는 것이 발견되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 다음의 용어들이 명세서 전반에 걸쳐서 사용될 것이며 달리 나타내지 않는 한 다음의 의미를 가질 것이다. 정의되지 않은 임의의 용어, 약어 또는 약기는 본원의 제출과 동시에 숙련가에 의해 사용되는 통상적인 의미를 갖는 것으로 이해된다.

[0028] "주요량(a major amount)"이란 적어도 약 50 중량%의 농도를 지칭한다. 일부 구현예에서, "주요량"은 적어도 약 60 중량%, 적어도 약 70 중량%, 적어도 약 80 중량%, 또는 적어도 약 90 중량%의 농도를 지칭한다.

[0029] "저황 증류물 연료"는 이 연료의 총 중량에 대하여 약 1.5 중량% 이하의 황, 이를 테면 약 0.1 중량% 이하, 약 0.3 중량% 이하, 약 0.01 중량% 이하, 약 0.002 중량% 이하, 또는 심지어 약 0.001 중량% 이하의 황을 포함하는 연료를 지칭하며, 여기에서 상기 연료는 증류 공정의 증류 커트(cut)이다.

[0030] "잔류 연료"는 국제 표준화 기구(ISO) 10370에 정의된 적어도 2.5 중량% (예를 들면, 적어도 5 중량%, 또는 적어도 8 중량%) (연료의 총 중량에 관함)의 탄소 잔류물, 50°C에서의 14.0 cSt 초과의 점도를 갖는 대형 선박용 엔진에서 연소가능한 물질, 예컨대 국제 표준화 기구 ISO 8217:2005, 문헌 ["Petroleum products - Fuels (class F) - Specifications of marine fuels"]에 정의된 선박용 잔류 연료에 관한 것이고, 이의 내용은 그 전문이 본원에 포함되어 있다. 잔류 연료는 주로 원유 증류의 비-비등(non-boiling) 분획이다. 정제소 증류 공정에서의 압력 및 온도, 및 원유의 유형에 따라, 비등될 수 있는 다소 약간의 가스 오일이 비-비등 분획에 남아 상이한 등급의 잔류 연료를 초래한다.

[0031] "선박용 잔류 연료"는 ISO 8217:2010 국제 표준에 제시된 바와 같은 선박용 잔류 연료의 규격을 충족시키는 연료를 지칭한다. "저황 선박용 연료"는 ISO 8217:2010 사양에 기재된 선박용 잔류 연료의 사양을 충족시키는 연료에 관한 것이고, 이는 또한 연료의 총 중량에 대해 약 1.5 중량% 이하, 또는 심지어 약 0.5% 중량% 이하의 황을 가지며, 상기 연료는 증류 공정의 잔류 생성물이다.

[0032] 증류물 연료는 정제소에서 비등 또는 "증류" 공정에 의해 분리된 원유의 석유 분획으로 구성된다. "선박용 증류물 연료"는 ISO 8217:2010 국제 표준에 제시된 바와 같은 선박용 증류물 연료의 규격을 충족시키는 연료를 지칭한다. "저황 선박용 증류물 연료"는 ISO 8217:2010 사양에 기재된 선박용 증류물 연료의 국제 기준을 충족시키는 연료에 관한 것이고, 이는 또한 연료의 총 중량에 대해 약 0.1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하, 또는 심지어 약 0.005 중량% 이하의 황을 가지며, 상기 연료는 증류 공정의 증류 커트(cut)이다.

[0033] "고유황 연료"는, 상기 연료의 총 중량에 대해, 1.5 중량% 초과의 황을 갖는 연료를 지칭한다.

[0034] 당해 분야의 숙련가에 의해 사용된 바와 같은, 용어 "브라이트 스톡(bright stock)"은 탈아스팔트된(de-asphalted) 석유 진공 잔류물의 직접 생성물이거나, 또는 용매 추출 및/또는 탈왁스화와 같은 추가의 가공 후 탈아스팔트된 석유 진공 잔류물로부터 유도된 기유를 지칭한다. 본 발명의 목적을 위해, 그것은 또한 진공 잔류물 공정의 탈아스팔트된 증류물 커트를 지칭한다. 브라이트 스톡은 일반적으로 하기의 100°C에서의 동점도를 갖는다: 28 내지 36 mm²/s. 그와 같은 브라이트 스톡의 일 예는 ESSO.TM. Core 2500 기유이다.

[0035] 용어 "II족 금속" 또는 "알칼리 토금속"은 칼슘, 바륨, 마그네슘 및 스트론튬을 의미한다.

[0036] 용어 "칼슘 염기(calcium base)"는 수산화칼슘, 산화칼슘, 칼슘 알콕시드 및 기타 동종의 것, 및 이들의 혼합물을 지칭한다.

- [0037] 소석회(slaked lime) 또는 수화석회(hydrated lime)로도 공지된 용어 "석회(lime)"는 수산화칼슘을 지칭한다.
- [0038] 용어 "알킬페놀(alkylphenol)"은 1종 이상의 알킬 치환체를 갖는 폐놀 기를 지칭하며, 상기 알킬 치환체 중 적어도 1종은 수득한 폐네이트 첨가제에 오일 용해성을 제공하기에 충분한 수의 탄소 원자를 갖는다.
- [0039] 용어 "총 염기가(Total Base Number)" 또는 "TBN"은 오일 샘플에서의 알칼리도의 수준과 관련되고, 이는 ASTM 표준 번호 D2896 또는 동등한 과정에 따라 부식성 산을 중화시키는 것을 지속하는 조성물의 능력을 나타낸다. 시험은 전기전도도의 변화를 측정하며, 결과는 mgKOH/g (생성물 1 그램을 중화시키는데 필요한 KOH의 밀리그램의 당량수)으로 표시된다. 따라서, 고 TBN은 강력한 과염기화 생성물을 반영하며, 결과적으로, 산의 중화를 위한 보다 높은 염기 보유량(base reserve)을 반영한다.
- [0040] 본원에 사용되는 표면 "기유(base oil)"는 베이스 스톡 또는 베이스 스톡의 배합물인 것으로 이해될 것이며, 이는 동일한 사양 (공급물 출처 또는 제조자의 지역과 무관함)으로 단일 제조자에 의해 생산되고; 동일한 제조자의 사양을 충족시키고; 독특한 제법, 제품 식별 번호, 또는 둘 모두로 확인되는 윤활제 성분이다. 용어 "활성물 기준으로(on an actives basis)"는 전체 선박용 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물 내 특정한 첨가제의 농도 또는 양을 계측할 때 단지 특정한 첨가제의 활성 성분(들)만이 고려된다는 것을 나타낸다. 첨가제에서 희석제 오일(diluent oil)은 제외된다.
- [0041] 하기 설명에서, 본 명세서에 개시된 모든 수는, 단어 "약" 또는 "대략"이 이와 함께 사용되는지 여부와 무관하게 근사값이다. 그것은 1 퍼센트, 2 퍼센트, 5 퍼센트, 또는 때때로 10 내지 20 퍼센트로 변할 수 있다.
- [0042] 본 명세서에 기재된 윤활유 조성물, 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물, 및 트렁크 피스톤 엔진 오일 (TPEO) (총괄하여 "윤활유 조성물")은 임의의 트렁크 피스톤 엔진, 선박용 트렁크 피스톤 엔진, 또는 압축-발화된 (디젤) 선박용 엔진, 예컨대 4-행정 트렁크 피스톤 엔진 또는 4-행정 디젤 선박용 엔진을 윤활시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0043] 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물 내 함유된 하나 이상의 세정제에 관하여, 적합한 세정제의 대표적 예시는 비제한적으로 하기를 포함한다: 황화된 또는 비황화된 알킬 또는 알케닐 폐네이트, 알킬 또는 알케닐 방향족 설포네이트, 보레이트화된 설포네이트, 다중-하이드록시 알킬 또는 알케닐 방향족 화합물의 황화된 또는 비황화된 금속염, 알킬 또는 알케닐 하이드록시 방향족 설포네이트, 황화된 또는 비황화된 알킬 또는 알케닐 나프테네이트, 알칸산의 금속염, 알킬 또는 알케닐 다중산의 금속염 등 및 이들의 혼합물. 적합한 금속 세정제의 다른 비제한적인 예는 금속 설포네이트, 폐네이트, 살리실레이트, 포스포네이트, 싸이오포스포네이트 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다. 상기 금속은 설포네이트, 폐네이트, 살리실레이트 또는 포스포네이트 세정제를 제조하기에 적합한 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이 금속 및 이와 유사한 것들과 같은 임의의 금속일 수 있다. 상기 금속의 예시는 Ca, Mg, Ba, K, Na, Li 등을 포함한다. 일 구현예에서, 상기 세정제 제조에 적합한 금속은 알칼리 토금속 예컨대 Ca 또는 Mg이다. 또 다른 구현예에서, 상기 세정제 제조에 적합한 금속은 Ca이다.
- [0044] 상기 세정제는 임의의 과염기화(overbased) 또는 중성 세정제일 수 있다. 일 구현예에서, 세정제는 알킬-치환 하이드록시벤조산의 염, 예컨대 과염기화 알킬-하이드록시벤조에이트 세정제, 예컨대, 알킬-치환 하이드록시벤조산 세정제의 과염기화 금속 염 등 및 이의 혼합물이다. 일반적으로, 과염기화 세정제는, 예를 들면 염기 공급원 (예를 들면, 석회) 및 산성 과염기성 화합물 (예를 들면, 이산화탄소)의 첨가와 같은 공정에 의하여 첨가제의 TBN이 증가된, 임의의 세정제이다. 과염기화 금속 세정제는 일반적으로 탄화수소, 세정제 산 (예를 들면, 설플산, 알킬페놀, 카르복실레이트 등), 금속 산화물 또는 수산화물 (예를 들면, 산화칼슘 또는 수산화칼슘) 및 촉진제 (예컨대 자일렌, 메탄올 및 물)의 혼합물을 탄화시켜 제조된다. 예를 들면, 과염기화 칼슘 설포네이트를 제조하기 위해, 탄화 시, 산화칼슘 또는 수산화칼슘은 가스상 이산화탄소와 반응시켜 탄산칼슘을 형성한다. 설플산이 과잉의 CaO 또는 Ca(OH)₂로 중화되어 설포네이트가 형성된다.
- [0045] 일 구현예에서, 세정제는 알킬-치환 하이드록시방향족 카르복실산의 하나 이상의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염일 수 있다. 적합한 하이드록시방향족 화합물은 1 내지 4개, 바람직하게는 1 내지 3개의 하이드록실기를 갖는 단핵 모노하이드록시 및 폴리하이드록시 방향족 탄화수소를 포함한다. 적합한 하이드록시방향족 화합물은 폐놀, 카테콜, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 피로갈룰, 크레졸 등을 포함한다. 바람직한 하이드록시방향족 화합물은 폐놀이다.
- [0046] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 활성물 기준으로 150 mg KOH/g 초과의 TBN을 갖는 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염이다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 TBN은 활성물 기준으로 약 100 내지

약 600 mg KOH/g이다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 TBN은 활성물 기준으로 약 150 내지 약 550 mg KOH/g이다.

[0047] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 금속 염은 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 금속 염이며, 이때 상기 알칼리 금속은 리튬, 나트륨 또는 칼륨이다.

[0048] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 금속 염은 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 토금속 염이며, 여기서 알칼리 토금속은 칼슘, 바륨, 마그네슘 및 스트론튬으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 칼슘 및 마그네슘이 바람직하다. 더욱 바람직한 것은 칼슘이다.

[0049] 또 다른 구현예에서, 하나 이상의 세정제는 알킬-치환 하이드록시벤조산 및 알킬-치환 페놀의 혼합물의 과염기화 염 (예컨대 과염기화 알칼리 토금속 염)이다. 또 다른 구현예에서, 하나 이상의 세정제는, 알킬-치환 하이드록시벤조산 및 알킬-치환 페놀 중 하나 이상의 비-과염기화 염과 조합된, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염 및/또는 알킬-치환 페놀의 과염기화 염이다. 또 다른 구현예에서, 하나 이상의 세정제는 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염이고, (상기 세정제의 염 이외의) 기타 과염기화 염은 없다. 이 점에 있어서, 상기 세정제는 알킬하이드록시벤조산염 (또는 알킬-치환 하이드록시벤조산의 염)에 관련된 임의의 적합한 농도의 음이온(가령, 유기 음이온)을 함유할 수 있다.

[0050] 알킬-치환 하이드록시방향족 카르복실산의 알칼리 또는 알칼리 토금속염의 알킬-치환 모이어티(moiety)는 약 10 내지 약 80개의 탄소 원자를 갖는 알파 올레핀으로 유도될 수 있다. 사용된 올레핀은 선형 또는 분지형일 수 있다. 올레핀은 선형 올레핀의 혼합물, 이성질화된 선형 올레핀의 혼합물, 분지화된 올레핀의 혼합물, 부분 분지화된 선형의 혼합물 또는 상술한 것 중 임의의 것의 혼합물일 수 있다. 일 구현예에서, 사용될 수 있는 선형 올레핀의 혼합은 분자당 약 12 내지 약 30 탄소 원자를 가지는 올레핀으로부터 선택된 노르말 알파 올레핀의 혼합이다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시방향족 카르복실산의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 알킬-치환 모이어티는 적어도 75 몰%의 C₂₀ 이상 선형 노르말 알파-올레핀을 함유하는 선형 노르말 알파-올레핀의 잔기이다. 일 구현예에서, 노르말 알파 올레핀은 고체 또는 액체 촉매 중 적어도 하나를 사용하여 이성질화된다.

[0051] 또 다른 구현예에서, 올레핀은 약 20 내지 약 80 탄소 원자를 가지는 분지형 올레핀계 프로필렌 올리고머 또는 이들의 혼합물, 즉, 프로필렌의 중합으로부터 유도된 분지쇄 올레핀이다. 올레핀은 또한 다른 작용기, 가령 하이드록시 기, 카르복실산 기, 헤테로원자 등으로 치환될 수 있다. 일 구현예에서, 분지형 올레핀계 프로필렌 올리고머 또는 이들의 혼합물은 약 20 내지 약 60 탄소 원자를 가진다. 일 구현예에서, 분지형 올레핀계 프로필렌 올리고머 또는 이들의 혼합물은 약 20 내지 약 40 탄소 원자를 가진다.

[0052] 또 다른 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산 세정제 염 (또는 알킬-치환 하이드록시벤조산)의 알킬 기와 같이, 세정제 안에 포함된 알킬 기의 적어도 약 75 몰% (가령, 적어도 약 80 몰%, 적어도 약 85 몰%, 적어도 약 90 몰%, 적어도 약 95 몰%, 또는 적어도 약 99 몰%)는 C₂₀ 이상이다 (이를 테면 C₂₀ 내지 C₄₀, C₂₀ 내지 C₃₅, C₂₀ 내지 C₃₀, C₂₀ 내지 C₂₈, 또는 C₂₀ 내지 C₂₅). 또 다른 구현예에서, 세정제는 알킬-치환 하이드록시벤조산으로부터 유도된 알킬-치환 하이드록시벤조산의 염이고, 이에서 알킬 기는 적어도 75 몰%의 C₂₀ 이상의 선형 노르말 알파-올레핀을 함유하는 선형 노르말 알파-올레핀의 잔기이다. 필요한 경우, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 염 (가령, 과염기화 염)은 알킬-치환 하이드록시벤조산의 알칼리 토금속 염(가령, 칼슘 또는 마그네슘)이다.

[0053] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은, C₂₀ 내지 C₂₈ 알킬 기의 혼합물을 갖는 과염기화 염이며, 선형 알파 올레핀 컷, 예컨대 약 20 내지 28개의 탄소 원자를 갖는 이들 컷의 혼합물인, 상품명 노르말 알파 올레핀(Normal Alpha Olefin) C₂₆ 내지 C₂₈ 또는 노르말 알파 올레핀(Normal Alpha Olefin) C₂₀ 내지 C₂₄ 하에 Chevron Phillips Chemical Company에 의해 시판되는 것들로부터 제조될 수 있다.

[0054] 결과적인 알킬-치환 하이드록시벤조산의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 오르쏘 및 파라 이성질체의 혼합물일 것이다. 일 구현예에서, 생성물은 약 1 내지 99 중량%의 오르쏘 이성질체 및 99 내지 1 중량%의 파라 이성질체를 함유할 것이다. 또 다른 구현예에서, 생성물은 약 5 내지 70 중량%의 오르쏘 이성질체 및 95 내지 30 중량%의 파라 이성질체를 함유할 것이다.

[0055] 일반적으로, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은, 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량% 범위의 양으로 상기 윤활유 조성물 내 존재한다. 일

구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은, 약 0.01 중량% 내지 약 15 중량% 범위의 양으로 상기 유후유 조성물 내 존재한다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은, 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 양으로 상기 유후유 조성물 내 존재한다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은, 약 0.01 중량% 내지 약 6 중량% 범위의 양으로 상기 유후유 조성물 내 존재한다.

[0056] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 세정제는 (i) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 중 과염기화 세정제; 그리고 (ii) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 고 과염기화 세정제가 포함된 세정제 조성물이다.

[0057] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 세정제는 (i) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 중 과염기화 세정제; 그리고 (ii) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 고 과염기화 세정제가 포함된 세정제 조성물이며, 이때 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염에서 알킬 기의 적어도 약 90 몰%는 C₂₀ 이상이며; 그리고 이때 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염에서 알킬 기의 적어도 약 90 몰%는 C₂₀ 이상이다.

[0058] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 적어도 하나의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 세정제는 (i) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 중 과염기화 세정제; 그리고 (ii) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함하는 고 과염기화 세정제가 포함된 세정제 조성물이며, 여기서 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 적어도 약 90 몰%의 알킬 기는 선형 노르말 알파-올레핀 함유 C₂₀ 내지 C₂₈ 알킬 기의 잔기이며, 그리고 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 적어도 약 90 몰%의 알킬 기는 C₂₀ 내지 C₂₈ 알킬 기를 함유하는 선형 노르말 알파-올레핀의 잔기이다.

[0059] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 활성물 기준으로 약 100 내지 약 300 mg KOH/g의 TBN을 갖는 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염이다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 TBN은 150 내지 300 mg KOH/g이다. 또 다른 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 TBN은 100 내지 260 mg KOH/g이다. 또 다른 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 TBN은 150 내지 260 mg KOH/g이다.

[0060] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리금속 또는 알칼리 토금속 염은 활성물 기준으로 300 mg KOH/g 초과의 TBN을 갖는 과염기화 염이다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 TBN은 325 내지 700 mg KOH/g이다. 또 다른 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 TBN은 350 내지 650 mg KOH/g이다. 또 다른 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 TBN은 350 내지 600 mg KOH/g이다. 또 다른 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 TBN은 400 내지 600 mg KOH/g이다.

[0061] 일 구현예에서, 본 발명에 이용된 세정제는 하기를 포함하는 세정제 조성물이다: (i) 선형 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 중 과염기화 세정제로서, 적어도 90 몰%의 알킬 기는 C₂₀ 이상이고, 활성물 기준으로 중 과염기화 세정제의 TBN은 약 100 내지 300 mg KOH/g인, 중 과염기화 세정제; 및 (ii) 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 고 과염기화 세정제로서, 여기서 적어도 90 몰%의 알킬 기는 C₂₀ 이상이고, 그리고 고 과염기화 세정제의 TBN은 활성물 기준으로 약 300 mg KOH/g 초과인, 고 과염기화 세정제.

[0062] 일반적으로, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 및 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 각각, 상기 유후유 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 중량% 내지 약 10.0 중량% 범위의 양으로 상기 유후유 조성물 내 존재한다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 1.0 내지 8.0 중량%로 존재한다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 1.0 내지 6.0 중량%로 존재한다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 1.0 내지 5.0 중량%로 존재한다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과

염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 2.0 내지 5.0 중량%로 존재한다.

[0063] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 1.0 내지 8.0 중량%로 존재한다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 1.0 내지 6.0 중량%로 존재한다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 1.0 내지 5.0 중량%로 존재한다. 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은 1.0 내지 4.0 중량%로 존재한다.

[0064] 일 구현예에서, 존재하는 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염 대 존재하는 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 비율은, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 중량% 대 윤활유 조성물 내 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염의 중량%를 기준으로 하여, 0.1:1 내지 10:1이다. 다른 구현예에서, 상기 비율은 1.0:1 내지 3.0:1, 0.5:1 내지 5:1, 1.15:1 내지 2.0:1 및 0.1:1 내지 5:1이다.

[0065] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 중 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은, 예를 들어, 미국 특허 출원 공보 번호 2007/0027043의 실시예 3에서 기술된 방법(이의 내용 그 전체가 본원에 참조로 편입됨)에 따른, 알킬페놀로부터 제조될 수 있다.

[0066] 일 구현예에서, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 고 과염기화 알칼리 또는 알칼리 토금속 염은, 예를 들어, 미국 특허 출원 공보 번호 2007/0027043의 실시예 1에서 기술된 방법(이의 내용 그 전체가 본원에 참조로 편입됨)에 따른, 알킬페놀로부터 제조될 수 있다.

[0067] 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물은 하나 이상의 무회(ashless) 분산제를 함유할 것이다. 적합한 무회 분산제의 대표적인 예는, 비제한적으로, 브릿징된 기를 통해 폴리머 골격에 부착되는 아민, 알코올, 아미드, 또는 에스테르 극성 모이어티를 포함한다. 본 발명의 무회 분산제는, 예를 들면, 장쇄 탄화수소 치환된 모노 및 디카르복실산 또는 그것의 무수물의 오일 가용성 염, 에스테르, 아미노-에스테르, 아미드, 이미드, 및 옥사졸린; 장쇄 탄화수소, 폴리아민이 이에 직접 부착된 장쇄 지방족 탄화수소의 싸이오카르복실레이트 유도체; 및 장쇄 치환된 폐놀을 포함하는 알킬렌 폴리아민과 축합시켜 형성된 만니히 축합 생성물(Mannich condensation product)로부터 선택될 수 있다.

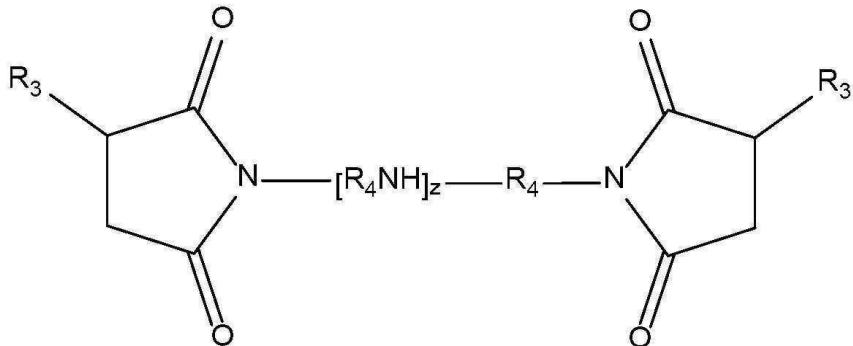
[0068] 카르복실산 분산제는 적어도 약 34개 및 바람직하게는 적어도 약 54개의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산 아실화제(산, 무수물, 에스테르 등)와 질소 함유 화합물(예컨대 아민), 유기 하이드록시 화합물(예컨대, 1가 및 다가 알코올을 포함하는 지방족 화합물, 또는 폐놀 및 나프톨을 포함하는 방향족 화합물), 및/또는 염기성 무기 물질과의 반응 생성물이다. 이들 반응 생성물은 이미드, 아미드, 에스테르, 및 염을 포함한다.

[0069] 석신이미드 분산제는 카르복실 분산제의 유형이다. 상기 분산제는 하이드로카빌-치환된 석신산 아실화제를 유기 하이드록시 화합물과, 또는 질소 원자에 부착된 적어도 하나의 수소 원자를 포함하는 아민 예컨대 모노아민 또는 폴리아민과, 또는 하이드록시 화합물 및 아민의 혼합물과 반응하여 생성된다. 용어 "석신산 아실화제"는 탄화수소-치환된 석신산 또는 석신산-생성 화합물을 지칭하며, 후자는 산 자체를 포함한다. 이러한 물질은 통상적으로 하이드로카빌-치환된 석신산, 무수물, 에스테르(하프-에스테르 포함) 및 할라이드를 포함한다.

[0070] 일 구현예에서, 하이드로카빌-치환된 석신산 아실화제와 알킬렌 폴리아민의 반응 생성물은 모노-석신이미드 및 비스-석신이미드가 포함된 화합물의 혼합물을 포함하는 석신이미드 분산제일 것이다. 생성된 모노 알케닐 석신이미드와 비스 알케닐 석신이미드의 양은 석신산기에 대한 알킬렌 폴리아민의 전하 몰비 및 사용된 특정 폴리아민에 따라 달라질 수 있다. 석신산 기에 대한 알킬렌 폴리아민의 약 1:1의 전하 몰비는 주로 모노-석신이미드 분산제를 생성할 수 있다. 석신산 기에 대한 알킬렌 폴리아민의 약 1:2의 전하 몰비는 주로 비스-석신이미드 분산제를 생성할 수 있다. 석신이미드 분산제의 예는 예를 들면 미국 특허 번호 3,172,892, 4,234,435 및 6,165,235에 기재된 것을 포함하며, 이는 본원에 그 전체가 참조로 편입된다. 주로 비스-석신이미드인 석신이미드 분산제는 모노-석신이미드와 마찬가지로, 다른 화합물에 비해 석신이미드 분산제에 존재할 수 있는 비스-석신이미드를 주요량 함유한다.

[0071] 석신산계 분산제는 다양한 화학적 구조를 갖는다. 석신산계 분산제의 한 부류는 화학식 1로 나타낼 수 있다:

화학식 1



[0072]

[0073] 식 중, 각각의 R_3 은 독립적으로 하이드로카빌 기, 예컨대 폴리올레핀-유도기이다. 전형적으로 하이드로카빌 기는 알킬 또는 알케닐 기, 예컨대 폴리이소부테닐 기이다. 대안적으로 표현하면, R_3 기는 약 40 내지 약 500개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 이 원자는 지방족 형태로 존재할 수 있다. R_4 는 알킬렌 기, 통상적으로 에틸렌 (C_2H_4) 기이며; z 는 1 내지 11이다. 석신이미드 분산제의 예는 예를 들면 미국 특허 번호 3,172,892, 4,234,435 및 6,165,235에 기재된 것을 포함한다.

[0074]

석신이미드 분산제는 질소 작용기가 아민, 아민 염, 아미드, 이미다졸린 뿐만 아니라 이들의 혼합물의 형태일 수 있지만, 통상적으로 주로 이미드 작용기의 형태로 질소를 함유하기 때문에 그렇게 언급된다. 석신이미드 분산제를 제조하기 위해, 1종 이상의 석신산-생성 화합물 및 1종 이상의 아민을 가열하고, 전형적으로 물을 제거하며, 선택적으로 실질적인 불활성 유기 액체 용매/희석제의 존재 하에 물을 제거한다. 반응 온도는 약 80°C 내지 혼합물 또는 생성물의 분해 온도의 범위일 수 있으며, 전형적으로 약 100°C 내지 약 300°C 범위 내이다. 본 발명의 석신이미드 분산제를 제조하기 위한 방법의 추가의 세부사항 및 실시예는, 예를 들면, 미국특허 제3,172,892호, 제3,219,666호, 제3,272,746호, 제4,234,435호, 제6,165,235호 및 제6,440,905호에 기재된 것들을 포함한다.

[0075]

또 다른 바람직한 구현예에서, 분산제는 몰 당 4 내지 10 질소 원자 (평균 값), 바람직하게는 5 내지 7 질소 원자 (평균 값)을 갖는, 폴리알킬렌 폴리아민 및 고분자량 알케닐- 또는 알킬-치환 석신산 무수물의 반응에 의하여 제조된 석신이미드이다.

[0076]

상기 분산제는 윤활유에 사용하기 위한 임의의 적합한 분산제 또는 다중 분산제의 혼합물일 수 있다. 일 구현예에서, 상기 분산제는 무회 분산제, 이를 테면, 알케닐- 또는 알킬-석신이미드 또는 이의 유도체들, 이를 테면 폴리알킬렌 석신이미드 (바람직하게는, 폴리이소부텐 석신이미드)를 포함하는 무회 분산제이다. 바람직한 구현 예에서, 분산제는 석신이미드 또는 이의 유도체이다. 또 다른 구현예에서, 상기 분산제는 폴리부테닐석신산 무수물과 폴리아민의 반응에 의해 얻어지는 석신이미드 또는 석신이미드의 유도체이며, 여기서 폴리부테닐석신산 무수물은 폴리부텐 및 말레산 무수물로부터 (예컨대 염소 또는 염소 원자-함유 화합물을 사용한 열 반응 방법에 의하여) 생산된다. 또 다른 바람직한 구현예에서, 상기 분산제는 폴리이소부테닐 석신산 무수물 (PIBSA)과 하나 이상의 알킬렌 폴리아민의 축합 반응의 석신이미드 반응 산물이다. 이 구현예에서, 상기 PIBSA는 고도의 메틸비닐리덴 폴리이소부텐 (PIB)과 말레산 무수물의 열 반응 생성물일 수 있다. 또 다른 바람직한 구현예에서, 분산제는 주로, 약 1400 - 3000, 약 1400-2600, 약 1400-2300, 또는 심지어 약 2000-3000의 수 평균 분자량 (M_n)을 갖는 PIB로부터 유도된 비스-석신이미드 반응 생성물이다. 또 다른 바람직한 구현예에서, 분산제는 주로 적어도 약 1400, 적어도 약 1500, 적어도 약 1600, 적어도 약 1700, 적어도 약 1800, 적어도 약 1900, 적어도 약 2000, 적어도 약 2100, 적어도 약 2200, 적어도 약 2300, 적어도 약 2400, 적어도 약 2500, 적어도 약 2600, 적어도 약 2700, 적어도 약 2800, 적어도 약 2900, 적어도 약 3000의 M_n 을 갖는 PIB로부터 유도된 비스-석신이미드 반응 생성물이다.

- [0077] 또 다른 바람직한 구현예에서, 상기 분산제는 알케닐- 또는 알킬-석신이미드를 포함하는데, 이것은 봉산, 알코올, 알테하이드, 케톤, 알킬페놀, 고리형 카르보네이트, 유기산, 석신아미드, 석신산 에스테르, 석신산 에스테르-아미드, 펜타에리트리톨, 페네이트-살리실산염 및 이들의 후-처리된 유사체들 또는 이와 유사한 것들 또는 이의 조합물 또는 혼합물에서 선택된 화합물로 후-처리된다. 바람직한 석신이미드는 고리형 카르보네이트로 후-처리될 수 있다. 가장 바람직하게는, 상기 석신이미드는 에틸렌 카르보네이트로 후-처리된다.
- [0078] 또 다른 바람직한 구현예에서, 상기 분산제는 2300 M_n PIB로부터 유도된 주로 비-석신이미드 반응 생성물이며, 이는 후속적으로 에틸렌 카르보네이트와 반응한다. 또 다른 바람직한 구현예에서, 분산제는 수 평균 분자량 (M_n)이 1400 - 3000 인 폴리이소부틸렌으로부터 유도된, 에틸렌 카르보네이트 후-처리된 비스-석신이미드 분산제이다. 상기 후-처리된 석신이미드 분산제는 미국 특허 번호 5,334,321 및 5,356,552에서 기술된 방법들에 따라 제조되며, 이를 특허는 참고자료로 본 명세서에 편입된다. 일반적으로, 석신이미드의 폴리아민 모이어티는 고리형 카르보네이트, 이를 테면, 에틸렌 카르보네이트로 변형될 수 있다. 상기 폴리아민 모이어티에서 하나 이상의 질소는 이를 테면, 하이드로카빌 옥시카르보닐, 하이드록시하이드로카빌 옥시카르보닐, 또는 하이드록실 폴리(옥시알킬렌) 옥시카르보닐 기와 같은 치환체들을 포함하도록, 고리형 카르보네이트와 반응한다.
- [0079] 일 구현예에서, 상기 바람직한 석신이미드는 봉소를 함유하지 않는다. 일 구현예에서, 상기 바람직한 후-처리된 석신이미드는 봉소를 함유하지 않는다. 일 구현예에서, 윤활유 조성물은 봉소를 함유하는 석신이미드 분산제를 함유하지 않는다.
- [0080] 바람직하게는, 상기 윤활유 조성물 안에 하나 이상의 분산제는 활성물 기준으로 약 1.2 중량% 초과, 약 1.5 중량% 초과, 약 1.8 중량% 초과, 또는 많게는 약 2.0 중량% 초과의 농도로 존재한다. 기타 바람직한 구현예에서, 활성물 기준으로 윤활유 조성물 내 하나 이상의 분산제 첨가제의 농도는 약 1.2 내지 8.0 중량%, 약 1.2 내지 6.0 중량%, 약 1.2 내지 5.5 중량%, 약 1.2 내지 5.0 중량%, 약 1.5 내지 5.0 중량%, 약 1.5 내지 3.0 중량%, 약 1.5 내지 4.0 중량%, 또는 심지어 약 1.5 내지 2.5 중량%이다.
- [0081] 상기 후-처리된 알케닐- 또는 알킬-석신이미드 무회 분산제는 활성물 기준으로 70 mg KOH/g 미만의 TBN을 보유 할 수 있다. 일 구현예에서, 알케닐- 또는 알킬-석신이미드 분산제는 활성물 기준으로 60 mg KOH/g 미만의 TBN을 갖는다. 일 구현예에서, 알케닐- 또는 알킬-석신이미드 분산제는 활성물 기준으로 50 mg KOH/g 미만의 TBN을 갖는다. 일 구현예에서, 알케닐- 또는 알킬-석신이미드 분산제는 활성물 기준으로 40 mg KOH/g 미만의 TBN을 갖는다. 일 구현예에서, 알케닐- 또는 알킬-석신이미드 분산제는 활성물 기준으로 30 mg KOH/g 미만의 TBN을 갖는다.
- [0082] 윤활유 조성물은, 저황 중류물 연료를 사용하여 구동되는 트렁크 피스톤 엔진에 사용하기에 적합한 임의의 TBN을 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 윤활유 조성물의 TBN은 30 mg KOH/g 미만이다. 다른 구현예에서, 윤활유 조성물의 TBN은 5 내지 25, 6 내지 20, 8 내지 18, 10 내지 16, 및 16 mg KOH/g이다.
- [0083] 상기 윤활유 조성물은 트렁크 피스톤 엔진에서의 사용에 적합한 임의의 점도를 가질 수 있다. 일 구현예에서, 윤활유 조성물은 100°C에서 적어도 약 5, 적어도 약 10, 적어도 약 15, 또는 적어도 약 20 cSt의 점도를 갖는다. 또 다른 구현예에서, 윤활유 조성물은 약 5.6-21.9 cSt (100°C에서), 예컨대 약 5.6-9.3 cSt (100°C에서), 약 9.3-16.3 cSt (100°C에서), 약 9.3-12.5 cSt (100°C에서), 약 12.5-16.3 cSt (100°C에서), 또는 약 16.3-21.9 cSt (100°C에서)의 점도를 갖는다. 윤활유 조성물의 점도는 ASTM D2270와 같은 임의의 적합한 방법으로 측정될 수 있다.
- [0084] 일 구현예에서, 윤활유 조성물은 알킬-치환 하이드록시벤조산의 염을 함유하지 않은 세정제를 함유하지 않는다.
- [0085] 일 구현예에서, 윤활유 조성물은 C₁₄ 내지 C₁₈ 인 알킬 기를 적어도 50 몰% 갖는 알킬-치환 하이드록시벤조산의 염을 포함하는 과염기화 세정제를 함유하지 않는다.
- [0086] 본 발명에서, 윤활유 조성물은 설폰산 염을 함유하지 않는다.
- [0087] 본 발명에서, 상기 윤활유 조성물의 세정제는 황화 금속 알킬 페네이트를 함유하지 않는다.
- [0088] **윤활 점도의 오일**
- [0089] 본 발명의 윤활유 조성물에 사용하기 위한 윤활 점도의 기유는 통상적으로 주요량, 예를 들면, 조성물의 총 중량 기준으로 50 중량% 초과, 또는 바람직하게는 약 70 중량% 초과, 또는 바람직하게는 약 80 내지 약 99.5 중량% 또는 가장 바람직하게는 약 85 내지 약 98 중량%의 양으로 존재한다. 본원에 사용되는 표현 "기유"는 베이스

스톡 또는 동일한 사양 (공급물 출처 또는 제조자의 지역과 무관함)으로 단일 제조자에 의해 생산되고; 동일한 제조자의 사양을 충족시키고; 독특한 제법, 제품 식별 번호, 또는 둘 모두로 확인되는 윤활제 성분인 베이스 스톡의 배합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 본원에 사용하기 위한 기유는 현재 공지되어 있는 것 또는 임의의 그리고 모든 응용분야, 예컨대, 엔진 오일, 선박용 실린더 오일, 작용성 유체 예컨대 유압 오일, 기어 오일, 전파 유체 등에 대한 윤활유 조성물을 배합하기 위해 사용되는 추후 발견되는 윤활 점도의 기유일 수 있다. 추가적으로, 본원에 사용하기 위한 기유는 임의로 점도 지수 개량제, 예를 들면, 폴리머 알킬메타크릴레이트; 올레핀성 코폴리머 (예를 들면, 에틸렌-프로필렌 코폴리머 또는 스티렌-부타디엔 코폴리머; 등) 및 이들의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0090]

당해 분야의 숙련가는 기유의 점도는 적용분야에 좌우된다는 것을 용이하게 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본원에 사용하기 위한 기유의 점도는 대개 100도 섭씨온도 (°C)에서 약 2 내지 약 2000 센터스톡 (cSt) 범위일 것이다. 일반적으로, 엔진 오일로 이용되는 기유는 개별적으로 100°C에서 약 2 cSt 내지 약 30 cSt 범위, 바람직하게는 약 3 cSt 내지 약 16 cSt 범위, 그리고 가장 바람직하게는 약 4 cSt 내지 약 12 cSt의 동점도를 보유할 것이며, 그리고 원하는 최종 용도 및 최종 오일의 첨가제에 따라 선택되거나 또는 배합되어 원하는 등급의 엔진 오일을 제공한다. 베이스 스톡은, 비제한적으로, 종류, 용매 정제, 수소 처리, 올리고머화, 에스테르화, 및 재정제(rerefining)를 포함하는 여러 상이한 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 재정제된 스톡은 제조, 오염, 또는 이전의 사용을 통해 도입된 물질이 실질적으로 없을 것이다. 본 발명의 윤활유 조성물의 기유는 임의의 I족 또는 II족 윤활 기유 또는 이의 혼합물일 수 있다.

[0091]

기유는 천연 윤활유, 합성 윤활유 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 적합한 기유는 합성 왁스 및 슬랙(slack) 왁스의 이성질화에 의해 수득된 베이스 스톡, 뿐만 아니라 원유(crude)의 방향족 및 극성 성분을 (용매 추출보다는) 수소화분해하여 생산된 수소화분해된 베이스 스톡을 포함한다. 적합한 기유는 1998년 12월의 API 출판물 1509, 제 14 판, 부칙 I에 정의된 바와 같은 API 카테고리 I 및 II의 것들을 포함하며, I족 및 II 기유는 본 발명에 사용하기에 바람직하다.

[0092]

I족 및 II 기유에 대한 포화물 수준(saturates level), 황 수준 및 점도 지수는 하기 표에 열거되어 있다.

그룹	포화물 (ASTM D 2007에 의해 계측됨)	황 (ASTM D 2270에 의해 계측됨)	점도 지수 (ASTM D 4294, ASTM D 4297 또는 ASTM D 3120에 의해 계측됨)
I	90% 미만의 포화물	0.03% 이상의 황.	80 이상 및 120 미만.
II	90% 이상의 포화물.	0.03% 이하의 황.	80 이상 및 120 미만.

[0093]

일 구현예에서, 기유는 II족 기유, 또는 2종 이상의 상이한 II족 기유의 배합물이다. 또 다른 구현예에서, 기유는 I족 기유, 또는 2종 이상의 상이한 I족 기유의 배합물이다. 또 다른 구현예에서, 기유는 I족 및 II족 기유의 혼합물이다. 적합한 I족 기유는, 예를 들면, 진공 증류 칼럼으로부터의 임의의 경질 오버헤드 컷(light overhead cut) 및 더 중질의 사이드 컷(heavier side cut), 예를 들면, 임의의 라이트 뉴트럴(Light Neutral), 미디엄 뉴트럴(Medium Neutral), 및 헤비 뉴트럴(Heavy Neutral) 베이스 스톡을 포함한다. 석유 유래 기유는 또한 잔류 스톡(residual stock) 또는 하부 분획, 예를 들면, 브라이트 스톡을 포함할 수 있다. 브라이트 스톡은 통상적으로 잔류 스톡 또는 하부로부터 생산되고, 고도로 정제되고 탈왁스화된 고점도 기유이다. 브라이트 스톡은 40°C에서 약 180 cSt 초과, 또는 심지어 40°C에서 약 250 cSt 초과, 또는 심지어 40°C에서 약 500 내지 약 1100 cSt 범위의 동점도를 가질 수 있다.

[0095]

유용한 천연 오일은 미네랄 윤활유 예컨대, 액체 석유계 오일, 파라핀성, 나프텐성 또는 혼합된 파라핀성-나프텐성 유형의 용매-처리된 또는 산-처리된 미네랄 윤활유, 석탄 또는 세일로부터 유도된 오일, 동물성 오일, 석물성 오일 (예를 들면, 평지씨 오일, 피마자유 오일 및 라드 오일), 등을 포함한다.

[0096]

윤활유는 본원에 개시된 이러한 유형의 2 이상의 임의의 것의 천연, 합성 또는 혼합물인 미정제된, 정제된 및 재정제된 오일로부터 유도될 수 있다. 미정제된 오일은 천연 또는 합성 공급원 (예를 들면, 석탄, 세일, 또는 타르 샌드 역청)으로부터 추가 정제 또는 처리 없이 직접적으로 수득된 것이다. 미정제된 오일의 예는, 비제한적으로, 레토팅 조작(retorting operation)으로 직접 수득되는 세일 오일, 종류로부터 직접적으로 수득되는 석유계 오일 또는 에스테르화 공정으로부터 직접 수득되는 에스테르 오일을 포함하고, 이를 각각은 이후 추가 처리 없이 사용된다. 정제된 오일은 하나 이상의 특성을 개선시키기 위해 하나 이상의 정제 단계로 추가로 처리된

것을 제외하고는 미정제된 오일과 유사하다. 이들 정제 기술은 당해분야의 숙련가에게 공지되어 있고, 예를 들면, 용매 추출, 2차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 침루(percolation), 수침처리, 탈왁스, 등을 포함한다. 재정제된 오일은 정제된 오일을 얻기 위해 사용된 것과 유사한 공정으로 사용된 오일을 처리하여 수득된다. 그와 같은 재정제된 오일은 재생된 또는 재처리된 오일로서 또한 공지되어 있고 종종 소비된 첨가물 및 오일 파손 생성물의 제거에 관한 기술에 의해 추가로 처리된다.

[0097] 왁스의 수소이성체화(hydroisomerization)로부터 유도되는 윤활유 베이스 스톡은 또한 단독으로 또는 상기 천연 및/또는 합성 베이스 스톡과 병용하여 사용될 수 있다. 상기 왁스 이소체화물 오일은 수소이성체화 촉매 상에서 천연 또는 합성 왁스 또는 이의 혼합물의 수소이성체화에 의해 제조된다.

[0098] 천연 왁스는 전형적으로 미네랄 오일의 용매 탈왁스에 의해 회수된 슬랙 왁스이고; 합성 왁스는 전형적으로 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 공정에 의해 생산된 왁스이다.

추가의 윤활유 첨가제

[0100] 본 발명의 공정에 의해 제조된 윤활유 조성물은 또한 보조 기능을 부여하기 위한 종래의 다른 첨가제를 함유하여 이들 첨가제가 분산되거나 용해된 완성된 윤활유 조성물을 제공할 수 있다. 예를 들면, 윤활유 조성물은 항산화제(antioxidant), 마모방지제(anti-wear agent), 무회 분산제(ashless dispersant), 세정제(detergent), 방청제(rust inhibitor), 탈연무제(dehazing agent), 유화파괴제(demulsifying agent), 금속 탈활성화제(metal deactivating agent), 마찰 조절제(friction modifier), 발포방지제(antifoaming agent), 유동점 강하제(pour point depressant), 보조-용매(co-solvent), 패키지 화합제(package compatibiliser), 부식-저해제(corrosion-inhibitor), 염료(dye), 극압제(extreme pressure agent) 및 기타 동종의 것, 및 이들의 혼합물과 배합될 수 있다. 다양한 첨가제가 공지되어 있으며 상업적으로 입수 가능하다. 이들 첨가제, 또는 이들의 유사한 화합물은 통상적인 배합 절차에 의한 본 발명의 윤활유 조성물의 제조를 위해 이용될 수 있다.

[0101] 내마모제(antiwear agent)의 예는 비제한적으로 아연 디알킬디싸이오포스페이트 및 아연 디아릴디싸이오포스페이트, 예를 들면 문헌 [Born et al. entitled "Relationship between Chemical Structure and Effectiveness of some Metallic Dialkyl- and Diaryl-dithiophosphates in Different Lubricated Mechanisms", appearing in Lubrication Science 4-2 January 1992, 예를 들면 97-100 페이지 참조]의 논문에 기재된 것; 아릴 포스페이트 및 아인산염, 황-함유 에스테르, 인황 화합물, 금속 또는 희분-무함유 디싸이오카르바메이트, 크산틴산염, 알킬 설파이드 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0102] 방청제(rust inhibitor)의 예는, 비제한적으로, 비이온성 폴리옥시알킬렌 제제, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 고급 알코올 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 모노올레이트, 및 폴리에틸렌 글리콜 모노올레이트; 스테아르산 및 다른 지방산; 디카르복실산; 금속 비누; 지방산 아민 염; 중질 설폰산의 금속 염; 다가 알코올의 부분적인 카르복실산 에스테르; 인산 에스테르; (단쇄) 알케닐 석신산; 그것의 부분적인 에스테르 및 그것의 질소-함유 유도체; 합성 알크아릴설포네이트, 예를 들면, 금속 디노닐나프탈렌 설포네이트; 및 기타 동종의 것, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0103] 마찰 조절제(friction modifier)의 예는 비제한적으로 알콕실화된 지방족 아민; 보레이트화된 지방족 에폭사이드; 지방족 아인산염(fatty phosphite), 지방족 에폭사이드, 지방족 아민, 보레이트화된 알콕실화된 지방족 아민, 지방산의 금속염, 지방산 아미드, 글리세롤 에스테르, 보레이트화된 글리세롤 에스테르; 및 미국특허번호 6,372,696에 개시된 지방족 이미다졸린(이의 내용은 본원에 참조로 포함됨); C₄ 내지 C₇₅, 바람직하게는 C₆ 내지 C₂₄, 가장 바람직하게는 C₆ 내지 C₂₀, 지방산 에스테르 및 암모니아, 및 알칸올아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 질소-함유 화합물의 반응 생성물로부터 수득되는 마찰 조절제 및 기타 동종의 것, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0104] 발포방지제(antifoaming agent)의 예는, 비제한적으로, 알킬 메타크릴레이트의 폴리머; 디메틸실리콘의 폴리머 및 기타 동종의 것, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0105] 유동점 강하제(pour point depressant)의 예는 폴리메타크릴레이트, 알킬 아크릴레이트 폴리머, 알킬 메타크릴레이트 폴리머, 디(테트라-파라핀 페놀)프탈레이트, 테트라-파라핀 페놀의 축합물, 염소화 파라핀과 나프탈렌의 축합물 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 일 구현예에서, 유동점 강하제는 에틸렌-비닐 아세

테이트 코폴리머, 염소화 파라핀 및 페놀의 축합체, 폴리알킬 스티렌 등 및 이들의 조합을 포함한다. 유동점 강하제의 양은 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%로 가변적일 수 있다.

[0106] 해유화제(demulsifier)의 예는 음이온성계면활성제 (예컨대, 알킬-나프탈렌 설포네이트, 알킬 벤젠 설포네이트 등), 비이온성 알콕실화 알킬페놀 수지, 알킬렌 옥사이드의 폴리머 (예컨대, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 등의 블록 코폴리머), 유용성 산의 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 에스테르 등 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 해유화제의 양은 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%로 가변적일 수 있다.

[0107] 부식 억제제(corrosion inhibitor)의 예는 도데실석신산의 하프 에스테르 또는 아미드, 포스페이트 에스테르, 싸이오포스페이트, 알킬 이미다졸린, 사르코신 등 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 부식 억제제의 양은 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%로 다양할 수 있다.

[0108] 극압 첨가제(extreme pressure agent)의 예는 황화 동물성 또는 식물성 지방 또는 오일, 황화 동물성 또는 식물성 지방산 에스테르, 인의 3가 또는 5가 산의 완전히 또는 부분적으로 에스테르화된 에스테르, 황화 올레핀, 다이하이드로카발 폴리설파이드, 황화 디엘스-알더 부가물, 황화 디사이클로펜타디엔, 지방산 에스테르 및 단일불포화 올레핀의 황화 또는 공황화(co-sulfurized) 혼합물, 지방산, 지방산 에스테르 및 알파-올레핀의 공황화 배합물, 작용기 치환된 다이하이드로카발 폴리설파이드, 싸이아-알데하이드, 싸이아-케톤, 에피싸이오 화합물, 황-함유 아세탈 유도체, 터펜 및 비고리형 올레핀의 공황화 배합물, 및 폴리설파이드 올레핀 생성물, 인산 에스테르 또는 싸이오인산 에스테르의 아민 염 등 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 극압 첨가제의 양은 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%로 가변적일 수 있다.

[0109] 항산화제(antioxidant)의 예는, 비제한적으로, 아민 유형, 예컨대 디페닐아민, 페닐-알파-나프틸-아민, N,N-디(알킬페닐) 아민, 알킬화된 페닐렌-디아민, 알킬화된 디페닐아민, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일구현예에서, 상기 아민계 항산화제는 알킬화된 디페닐아민이다. 페놀 유형 항산화제의 예는 BHT, 입체 장애가 있는(sterically hindered) 알킬 페놀 예컨대 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸 및 2,6-디-tert-부틸-4-(2-옥틸-3-프로판산) 페놀; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 항산화제의 양은, 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%로 가변적일 수 있다. 일부 적합한 항산화제는 하기에 기재되었다: Leslie R. Rudnick, "Lubricant Additives: Chemistry and Applications," New York, Marcel Dekker, 챕터 1, 페이지 1-28 (2003) (이는 본 명세서에 참조로 편입됨).

[0110] 전술한 첨가제 각각은, 사용된다면, 윤활제에 원하는 특성을 부여하기에 기능적으로 효과적인 양으로 사용된다. 따라서, 예를 들면, 첨가제가 마찰 조절제인 경우, 마찰 조절제의 기능적으로 유효한 양은 윤활제에 원하는 마찰 변형 특성을 부여하는데 충분한 양일 것이다. 일반적으로, 각각의 이를 첨가제의 농도는, 사용된다면, 달리 구체화되지 않는 한, 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.001 중량% 내지 약 20 중량%, 및 일 구현예에서 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 범위일 수 있다.

[0111] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 본 발명의 공정에 의해 제조된 조성물은, 첨가제가 실질적으로 불활성, 통상적으로 액체 유기 희석제, 예를 들면, 광유, 나프타, 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌 내로 편입되어 첨가제 농축물을 형성하는 첨가제 패키지 또는 농축물로서 제공될 수 있다. 이를 농축물은 보통 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 상기 희석제를 함유한다. 통상적으로, 100°C에서 약 4 내지 약 8.5 cSt 및 바람직하게는 100°C에서 약 4 내지 약 6 cSt의 점도를 갖는 중성 오일은 희석제로서 사용될 것이고, 한편 합성 오일뿐 아니라 첨가제 및 마감처리된 윤활유와 상용가능한 다른 유기 액체가 또한 사용될 수 있다. 첨가제 패키지는 또한, 전형적으로 필수 양의 기유와의 직접적인 조합을 용이하게 하기 위해 상기 언급된 1종 이상의 여러 다른 첨가제를 원하는 양 및 비로 함유할 것이다.

실시예

[0113] 하기 비제한적인 실시예는 본 발명을 예시하는 것이다.

[0114] 본 발명의 이점은, 석신이미드 분산제와 조합된, 알킬-치환 하이드록시벤조산의 염을 포함하는 적어도 하나의 과염기화 세정제를 함유하는 I족 및 II족 기반 트렁크 피스톤 엔진 오일 조성물을 시험함으로써 예증되었다.

[0115] 세정제 A: C₂₀ 내지 C₂₈ 선형 올레핀으로부터 유도된 알킬 치환체를 갖는 과염기화 칼슘 알킬하이드록시벤조에이트 첨가제의 오일 농축물을 미국특허출원 2007/0027043의 실시예 1에 기재된 방법에 따라 제조하였다. 이러한

첨가제는 5.35 중량% Ca, 및 약 35.0 중량% 희석제 오일 (65% 활성)을 함유하였고, 150 mg KOH/g의 TBN을 가졌다.

- [0116] 세정제 B: C₂₀ 내지 C₂₈ 선형 올레핀으로부터 유도된 알킬 치환체를 갖는 과염기화 칼슘 알킬하이드록시벤조에이트 첨가제의 오일 농축물을 미국특허출원 2007/0027043의 실시예 1에 기재된 방법에 따라 제조하였다. 이러한 첨가제는 12.5 중량% Ca, 및 약 33.0 중량% 희석제 오일 (67% 활성)을 함유하였고, 350 mg KOH/g의 TBN을 가졌다.
- [0117] 세정제 C: C₁₄ 내지 C₁₈ 선형 알파 올레핀으로부터 유도된 알킬 치환체를 갖는 과염기화 칼슘 알킬하이드록시벤조에이트 첨가제의 오일 농축물. 이러한 첨가제는 9.87 중량% Ca, 및 약 40.0 중량% 희석제 오일 (60% 활성)을 함유하였고, 280 mg KOH/g의 TBN을 가졌다.
- [0118] 세정제 D: C₁₄ 내지 C₁₈ 선형 알파 올레핀으로부터 유도된 알킬 치환체를 갖는 과염기화 칼슘 알킬하이드록시벤조에이트 첨가제의 오일 농축물. 이러한 첨가제는 6.25 중량% Ca, 및 약 41.0 중량% 희석제 오일 (59% 활성)을 함유하였고, 175 mg KOH/g의 TBN을 가졌다.
- [0119] 분산제 A: 에틸렌 카르보네이트의 오일 농축물은 2300 MW 폴리이소부틸렌 및 중(heavy) 폴리아민으로부터 유도된 주로 비스-석신이미드 분산제로 후-처리되었다. 이 첨가제는 1.0% N, 약 43% 희석제 오일 (57% 활성)을 함유하였으며, 12.5 mg KOH/g의 TBN을 보유하였다.
- [0120] 분산제 B: 1000 MW 폴리이소부틸렌 및 중(heavy) 폴리아민/DETA (80/20 wt/wt)으로부터 유도된 주로 비스-석신이미드 분산제의 오일 농축물. 이 첨가제는 2.0% N, 약 32% 희석제 오일 (68% 활성)을 함유하였으며, 38 mg KOH/g의 TBN을 보유하였다.
- [0121] 분산제 C: 1000 MW 폴리이소부틸렌 및 중(heavy) 폴리아민으로부터 유도된 주로 비스-석신이미드 분산제의 보레이트화 후-처리된 오일 농축물. 이 첨가제는 2.2% N, 약 45% 희석제 오일 (55% 활성)을 함유하였으며, 52 mg KOH/g의 TBN을 보유하였다.
- [0122] 분산제 D: 2300 MW 폴리이소부틸렌 및 중(heavy) 폴리아민으로부터 유도된 주로 비스석신이미드 분산제의 오일 농축물. 이 첨가제는 에틸렌 카르보네이트의 후-처리전 분산제 A에 대한 비스 석신이미드 전구체이다. 이 첨가제는 1.25% N, 약 42% 희석제 오일 (58% 활성)을 함유하였으며, 29 mg KOH/g의 TBN을 보유하였다.
- [0123] 분산제 E: 에틸렌 카르보네이트의 오일 농축물은 1000 MW 폴리이소부틸렌 및 중(heavy) 폴리아민으로부터 유도된 주로 비스-석신이미드 분산제로 후-처리되었다. 이 첨가제는 2.3% N, 약 33% 희석제 오일 (67% 활성)을 함유하였으며, 29 mg KOH/g의 TBN을 보유하였다.
- [0124] 적절한 I족 베이스 스톡(basestocks), 과염기화 칼슘 알킬하이드록시벤조산염 세정제, 분산제, 디알킬디싸이오포스페이트 2차 아연, 해유화제(demulsifier), 그리고 지포제(foam inhibitor)를 함께 혼합하여 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 최종 조성물을 얻었다. 표 1의 트렁크 피스톤 엔진 오일 조성물은 약 12 mg KOH/g의 TBN 및 SAE 40 점도 등급으로 제형화되었다. 표 1의 TPEOs는 대략 동일한 세정제 비누 농도로 제형화되었다.

표 1

[0125] SAE 40, 12 BN 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물

	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
세정제 A, 중량%	2.82	2.48	2.48	2.54	2.72	2.37	2.33	-	3.11	2.65
세정제 B, 중량%	1.78	2.21	2.20	2.14	1.91	2.34	2.40	-	1.42	2.00
세정제 C, 중량%	-	-	-	-	-	-	-	2.76	-	-
세정제 D, 중량%	-	-	-	-	-	-	-	2.19	-	-
분산제 A, 중량%	-	4.00	4.82	6.0	-	2.0	1.0	4.0	-	-
분산제 B, 중량%	4.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-

분산제 C, 중량%	-	-	-	-	-	-	-	-	4.58	-
분산제 D, 중량%	-	-	-	-	4.29	-	-	-	-	-
분산제 E, 중량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.75
XOMCore 600N 중량%	89.69	85.61	81.08	74.53	81.93	88.16	83.74	87.42	90.06	88.32
XOMCore 2500BS 중량%	0.95	-	-	-	-	4.37	9.77	-	0.07	2.52
XOMCore 150N 중량%	-	4.94	8.66	14.03	8.39	-	-	2.87	-	-
Vis (100 °C), mm ² /s	14.33	14.23	14.0	13.83	14.6	14.53	14.52	14.03	14.5	14.6

[0126] 사용된 I족 베이스 스톡은 ExxonMobil CORE® 600 I족 베이스 스톡, ExxonMobil CORE® 150 I족 베이스 스톡 또는 ExxonMobil CORE® 2500BS I족 브라이트 스톡 또는 이의 혼합물이었다.

[0127] 추가의 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물은 주요량의 적절한 II족 베이스 스톡(basestocks), 과염기화 칼슘 알킬하이드록시벤조산염 세정제, 분산제, 디알킬디싸이오포스페이트 이차 아연, 해유화제(demulsifier), 그리고 지포제(foam inhibitor)를 함께 혼합함으로써 수득되었다. 표 2의 트렁크 피스톤 엔진 오일 조성물은 약 12 mg KOH/g의 TBN 및 SAE 40 점도 등급으로 제형화되었다. 표 2의 TPEOs는 대략 동일한 세정제 비누 농도로 제형화되었다.

표 2

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 7
세정제 A, 중량%	2.48	2.54	2.37	2.33
세정제 B, 중량%	2.21	2.14	2.34	2.40
분산제 A, 중량%	4.00	6.0	2.0	1.0
Chevron RLOP 600 중량%	88.26	76.84	85.21	80.94
XOM Core 2500BS 중량%	-	-	7.32	12.57
XOMCore 150N 중량%	2.29	11.72	-	-

[0129] 사용된 II족 베이스 스톡은 Chevron Products Co. (San Ramon, CA)로부터 이용가능한 Chevron RLOP 600R이었다. I족 베이스 스톡은 ExxonMobil CORE® 150 I족 베이스 스톡, ExxonMobil CORE® 2500BS I족 브라이트 스톡 또는 이의 혼합물이었다.

[0130] 상기 윤활유 조성물의 평가에 이용된 테스트는 고온 세정력의 척도가 되는 Komatsu Hot Tube (KHT) 테스트; 윤활제의 산화성-기반 점도 증가에 대항하는 안정도의 척도가 되는 Modified Institute of Petroleum 48 ("MIP-48") 테스트; 그리고 시험 오일의 박막 산화 안정성을 평가하는데 이용되는 시차주사열량계 (DSC) 테스트이다. 세정력 및 윤활제의 산화성 점도 증가에 대항하는 안정도는 트렁크 피스톤 엔진 오일의 핵심 성능 요소이다.

변형된 석유 협회 48 시험

[0132] MIP-48 시험은 윤활제의 산화-기반 점도 증가에 대한 안정성의 정도를 측정한다. 상기 시험은 열 및 산화 파트로 구성된다. 두 파트의 시험 동안, 시험 샘플을 일정 기간 동안 가열한다. 시험의 열 파트에서, 질소가 가열된 오일 샘플을 24 시간 동안 통과하고, 동시에 시험의 산화 파트 동안, 공기가 가열된 오일 샘플을 24 시간 동안 통과한다. 샘플을 냉각시키고 두 샘플의 점도를 계측했다. 산화에 의해 야기된 시험 오일의 점도 증가는 공기-취입된 샘플에 대한 200 °C에서의 동점도로부터 질소-취입된 샘플에 대한 200 °C에서의 동점도를 공제하고, 공제 결과물을 질소 취입된 샘플에 대한 200 °C에서의 동점도로 나누어 산출되었다.

고마쓰 고온 튜브 (KHT) 시험

[0134] 고마쓰 고온 튜브 시험은 윤활유의 고온 세정력 및 열 및 산화적 안정성의 정도를 측정하는 윤활 산업 벤치 시험(lubrication industry bench test)이다. 시험 과정에서, 특정 양의 시험 오일을 특정 온도로 설정된 오븐

내에 배치된 유리 튜브를 통해 상방향으로 펌핑한다. 공기는, 오일이 유리관에 들어가고, 오일과 함께 상향으로 유동되기 전에 오일 스트림에 도입된다. 선박용 트렁크 피스톤 엔진 윤활유의 평가는 300-320°C의 온도에서 수행되었다. 냉각 및 세척 후, 시험 결과는 유리 시험관 상에 침착된 락커(lacquer)의 양을 1.0 (매우 흑색) 내지 10.0 (완전히 맑음) 범위의 평가 척도와 비교하여 계측된다. 결과는 0.5의 배수로 보고된다. 유리 튜브가 침착 물로 완전히 차단되는 경우, 시험 결과는 "차단됨" 것으로 기록한다. 막힘은 1.0의 결과 아래에서 중착(deposition)이며, 이 경우 락커는 매우 두껍고 진하지만, 사용 가능한 오일의 경우 전적으로 만족스럽지 않은 속도이기는 하지만 여전히 유체 흐름을 허용한다. 본 발명의 윤활유 조성물에 대한 KHT 테스트에서 적합한 성능은 300°C에서 5.5 이상의 전체 등급으로 나타낸다.

[0135] 시차 주사 열량계 (DSC) 시험

DSC 시험은 ASTM D-6186에 따라 시험 오일의 박막 산화 안정성을 평가하기 위해 사용된다. 시험 동안 샘플 컵 내 시험 오일에 오고가는 열류를 기준 컵과 비교한다. 산화 개시 온도는 시험 오일의 산화가 개시되는 온도이다. 산화 유도 시간은 시험 오일의 산화가 개시되는 시간이다. 산화 반응은 열류에 의해 명확히 나타나는 발열 반응을 일으킨다. 산화 유도 시간은 시험 오일의 박막 산화 안정성을 평가하기 위해 산출된다. 개선된 박막 산화 안정성을 나타내는 오일은 비교 테스트 오일에 비해 산화 유도 시간이 길어질 것이다.

[0137] MIP-48 테스트, KHT 테스트 및 DSC 산화 테스트는 표 1 및 표 2에 제시된 선박용 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물에 적용되었다. 결과가 아래 표 3에 제시된다.

표 3

실시예	분산제	베이스 스톡(Basestock)	점도 증가 (%)	@ 300°C, 등급	@ 310°C, 등급	산화 유도 시간(분)
비교예 1	B	I족	25	6	4	25.56
비교예 2	A	I족	25	4.5	차단됨	25.8
비교예 3	A	I족	22	4.5	차단됨	25.46
비교예 4	A	I족	60	3.0	0	24.4
비교예 5	C	I족	42	3.5	1.5	28.8
비교예 6	E	I족	25	4.5	2.5	25.5
실시예 1	A	I족	19	7	3.5	26.8
실시예 2	A	I족	23	5.5	2.5	25.95
실시예 3	A	I족	18	5.5	2.5	26.6
실시예 4	D	I족	17	5.5	2.5	25.7
실시예 5	A	II족	0.1	6.5	1.5	24.89
실시예 6	A	II족	3	5.5	차단됨	25.67
실시예 7	A	II족	7	5.5	차단됨	24.27
비교예 7	A	II족	26	5.5	2.5	23.92

[0139] 표 3에 나타낸 결과로부터 명백한 바와 같이, 수 평균 분자량이 2300인 폴리이소부틸렌 기로부터 유도된 1.2 중량% 초과(활성제 기반)의 비스-석신이미드 분산제 (분산제 A 및 D)와 함께, 적어도 90 몰%의 C₂₀ 이상의 알킬 기를 보유한 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 트렁크 피스톤 엔진 윤활유 조성물은 기준 오일(비교 실시예 1) 및 수 평균 분자량 (M_n) 1000을 갖는 폴리이소부틸렌 기로부터 유도된, 후-처리된 또는 후-처리되지 않은 비스-석신이미드 분산제 (분산제 B, C 및 E)와 함께 알킬-치환 하이드록시벤조산의 과염기화 염을 포함하는 윤활유 조성물과 비교하여 산화-기반 점도 증가(< 25% 점도 증가)에 대하여 놀라울 정도의 더 우수한 안정성과 KHT 테스트에서 300°C에서 5.5 이상의 등급을 모두 나타내었다. 본 발명의 윤활유 조성물은 DSC 산화 테스트 결과에 의해 명백한 바와 같이, 필적하는 또는 방향성(directionally) 개선된 박막 산화 안정성 성능을 나타냈다.

[0140] 일반적인 설명 또는 실시예에서 상기 기재된 모든 활성이 필요한 것은 아니고, 특정한 활성의 부분이 필요 없을 수 있고, 그리고 하나 이상의 추가 활성이 기재된 것에 더하여 수행될 수 있음을 주목한다. 더더욱이, 활동이 나열되는 순서가, 꼭 활동들이 수행되는 순서가 아닐 수 있다.

[0141] 앞서 말한 명세서에서, 본 개념은 그것의 특정 실시예들을 참조하여 설명된다. 그러나, 당 업자는 아래 청구범위에서 제시되는 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않으면서 다양한 변형 및 변화가 이루어질 수 있음을 이해할

수 있을 것이다. 따라서, 명세서는 제한적 측면보다는 예시적 측면으로 간주되어야 하고, 이러한 모든 변형에는 본 발명의 범위 내에 포함되도록 구성된다.

[0142] 본 명세서에 사용되는 바와 같은, 용어 "포함하다(comprises)", "포함하는(comprising)", "포함하다(includes)", "포함하는(including)", "갖다", "갖는" 또는 이의 임의의 문법상 변형에는 비독점적 포함을 망라하는 것으로 의도된다. 예를 들면, 특징들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물품 또는 장치는 그러한 특징들에만 한정되는 것이 아니라, 목록에 명시적으로 열거되지 않은 다른 특징들, 또는 이러한 공정, 방법, 물품 또는 장치에 고유한 다른 특징들을 포함할 수 있다. 또한, 그와는 반대로 명확하게 서술되지 않는다면, "또는"은 포함적이거나 또는 배타적인 또는이 아님을 나타낸다. 예를 들면, 조건 A 또는 B는 다음중 임의의 하나에 의해 충족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음)임, A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재함)임, 및 A 및 B 둘 모두가 참(또는 존재함)임.

[0143] 또한, "a" 또는 "an"의 사용은 여기에 설명된 요소들 및 구성성분들을 설명하기 위해 사용된다. 이는 단지 편의를 위한 것이며, 본 발명의 범위에 대한 일반적인 의미를 부여하기 위한 것이다. 이 설명은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하며, 다른 언급이 없는 한, 단수는 복수를 포함한다.

[0144] 이점, 기타 장점, 문제점에 대한 해법이, 구체적 실시예와 관련하여 앞서 설명되었다. 그러나, 이점, 장점, 문제점에 대한 해법, 그리고, 어떤 이점, 장점, 또는 해법을 발생시키거나 두드러지게 할 수 있는 임의의 특징들이, 청구범위 전체 또는 일부의 핵심적인, 또는, 필수적인, 또는 본질적인 특징으로 간주되어서는 안된다.

[0145] 본 명세서의 판독 후, 본 분야의 당업자는 명백하게 하기 위해 별도의 양태와 관련하여 본원에 기재된 본 발명의 특정 특징은 또한 단일 구현예와 조합하여 제공될 수 있는 것으로 이해할 것이다. 반대로, 간결하게 하기 위해, 단일 구현예의 맥락에서 기재된 다양한 특징은 별도로 또는 임의의 하위조합으로 또한 제공될 수 있다. 추가로, 범위로 언급된 값에 대한 참조는 그 범위 내의 각 및 모든 값을 포함한다.