



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2019-0107085  
(43) 공개일자 2019년09월18일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C10M 135/10</i> (2006.01) <i>C10M 129/50</i> (2006.01)<br/> <i>C10M 139/00</i> (2006.01) <i>C10M 163/00</i> (2006.01)<br/> <i>F02D 35/02</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>C10M 135/10</i> (2013.01)<br/> <i>C10M 129/50</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-7023661<br/>                 (22) 출원일자(국제) 2017년11월09일<br/>                 심사청구일자 없음<br/>                 (85) 번역문제출일자 2019년08월12일<br/>                 (86) 국제출원번호 PCT/US2017/060959<br/>                 (87) 국제공개번호 WO 2018/136138<br/>                 국제공개일자 2018년07월26일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>                 15/409,516 2017년01월18일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>에프톤 케미칼 코포레이션</b><br/>                 미국 버지니아 23219 리치몬드 500 스프링 스트리트</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>플레처, 크리스틴</b><br/>                 미국 23112 버지니아, 미들로디언, 크래들 힐 코트 2616<br/> <b>딩웰, 리사</b><br/>                 미국 23114 버지니아, 미들로디언, 포터스 밀 레인 1619</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>남호현</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **과염기화된 칼슘 및 과염기화된 마그네슘 세제를 갖는 윤활제 및 저속 조기 점화 개선 방법**

**(57) 요약**

본 개시는 윤활유 조성물 및 배력식 내연기관을 작동시키는 방법에 관한 것이다. 윤활유는 50 중량% 초과인 기유, 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제, 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제, 및 1종 이상의 물리 브덴 화합물을 포함하고, 기준 윤활유의 LSPI에 비해 LSPI가 60% 초과하여 감소하게 되는 결과를 가져오며, 볼록 시험을 통과한다. 과염기화된 세제로부터의 마그네슘 중량%에 대한 과염기화된 세제로부터의 칼슘 중량%의 비율은 11.9 미만이다. 윤활유의 mg KOH/g 단위의 총 TBN에 대한 마그네슘의 총 ppm의 비율은 19를 초과한다. 윤활유의 총 TBN에 대한 칼슘의 총 ppm의 비율은 222 미만이다. 본 발명의 오일과 방법은 배력식 내연기관에서의 저속 조기 점화 이벤트를 상업적으로 입수 가능한 윤활유에 비해 감소시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

*C10M 139/00* (2013.01)

*C10M 163/00* (2013.01)

*F02D 35/027* (2013.01)

*C10M 2207/028* (2013.01)

*C10M 2207/262* (2013.01)

*C10M 2219/046* (2013.01)

*C10M 2219/068* (2013.01)

*C10M 2219/089* (2013.01)

*C10M 2227/00* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

윤활유 조성물로서,

윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량%를 초과하는, 윤활 점도를 갖는 기유를 포함하고;

ASTM D-2896의 방법으로 측정된 225 mg KOH/g 초과와 총 염기 수를 갖는 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제를, 윤활유 조성물에 1000 ppm 초과하는 칼슘을 제공하기에 충분한 양으로 포함하고;

ASTM D-2896의 방법으로 측정된 225 mg KOH/g 초과와 총 염기 수를 갖는 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제를 포함하며,

상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제에 의해 윤활유 조성물에 제공된 마그네슘의 총량이 50 내지 1500 ppm이고,

1종 이상의 폴리브텐 화합물은 윤활 조성물에 25 내지 1000 ppm의 폴리브텐 총량을 제공하고,

상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 중량%에 대한 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 칼슘의 중량%의 비율이 11.9 미만이고,

ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 총 ppm의 비율이 19를 초과하고,

ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 칼슘의 총 ppm의 비율이 222 미만이고,

매 단계 당 175,000회의 엔진 사이클인 4 시간의 4 단계 동안 최대 제동 평균 유효 압력의 80%를 초과하며 속도가 약 1750 rpm인 안정 상태 조건 하에서 4 시간 동안 작동시킨 포드 2.0 리터 배기량의 4기통 에코부스트(EcoBoost) 터보차저 과급 가솔린 직접 분사 엔진에서 측정했을 때, 당해 윤활유 조성물이 저속 조기 점화 이벤트의 횟수를, 기준 윤활유 R-1로 윤활되는 동일한 엔진에서의 저속 조기 점화 이벤트의 횟수에 비하여, 60% 초과하여 감소시키는 데 효과적이고,

당해 윤활유 조성물이 볼 녹 시험을 통과하는, 윤활유 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제는 칼슘 설포네이트 세제 및 칼슘 페네이트 세제로부터 선택된 세제를 포함하는, 윤활유 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제는 마그네슘 설포네이트 세제를 포함하는, 윤활유 조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 중량%에 대한 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 칼슘의 중량%의 비율이 10 미만인, 윤활유 조성물.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 중량%에 대한 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 칼슘의 중량%의 비율이 0.5 내지 9인, 윤활유 조성물.

#### 청구항 6

제3항에 있어서, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 총 ppm의 비율이 25를 초과하는, 윤활유 조성물.

**청구항 7**

제3항에 있어서, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 총 ppm의 비율이 30 내지 90인, 윤활유 조성물.

**청구항 8**

제2항에 있어서, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 칼슘의 총 ppm의 비율이 215 미만인, 윤활유 조성물.

**청구항 9**

제2항에 있어서, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 칼슘의 총 ppm의 비율이 125 내지 210인, 윤활유 조성물.

**청구항 10**

제3항에 있어서, 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제의 양은 당해 윤활유 조성물에 1000 ppm 초과 내지 2000 ppm 미만의 칼슘을 제공하는, 윤활유 조성물.

**청구항 11**

제3항에 있어서, 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제의 양은 당해 윤활유 조성물에 1050 ppm 내지 1900 ppm의 칼슘을 제공하는, 윤활유 조성물.

**청구항 12**

제3항에 있어서, 상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제는 당해 윤활유 조성물에 100 내지 1200 ppm의 마그네슘을 제공하는, 윤활유 조성물.

**청구항 13**

제3항에 있어서, 상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제는 당해 윤활유 조성물에 200 내지 800 ppm의 마그네슘을 제공하는, 윤활유 조성물.

**청구항 14**

제3항에 있어서, 상기 1종 이상의 몰리브덴 화합물은 당해 윤활유 조성물에 50 내지 800 ppm의 몰리브덴을 제공하는, 윤활유 조성물.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 당해 윤활유 조성물 중의 붕소의 양은 당해 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 150 내지 600 ppm인, 윤활유 조성물.

**청구항 16**

제2항에 있어서, 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 설포네이트 세제는 적어도 250 mg KOH/g의 총 염기 수를 갖는, 윤활유 조성물.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 당해 윤활유 조성물이, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 단위 그램 기준으로 10 mg KOH/g 미만의 총 염기 수를 갖는, 윤활유 조성물.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 칼슘 함유 세제가 당해 윤활유 조성물에 기여한 TBN은, ASTM D-2896의 방법으

로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 단위 그램 기준으로 2.5 내지 5.0 mg KOH/g인, 윤활유 조성물.

**청구항 19**

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 칼슘 함유 세제와 상기 1종 이상의 마그네슘 함유 세제의 조합이 당해 윤활유 조성물에 기여한 TBN은, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 단위 그램 기준으로 4.0 내지 8.0 mg KOH/g인, 윤활유 조성물.

**청구항 20**

제1항에 있어서, 당해 윤활유 조성물이 저속 조기 점화 이벤트의 횟수를, 기준 윤활유 R-1로 윤활되는 동일한 엔진에서의 저속 조기 점화 이벤트의 횟수에 비해 60%만큼 감소시키는 데 효과적인, 윤활유 조성물.

**청구항 21**

제1항에 있어서, 마찰 개질제, 항마모제, 분산제, 항산화제, 및 점도 지수 개선제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분을 추가로 포함하는, 윤활유 조성물.

**청구항 22**

제1항에 있어서, 상기 50 중량%를 초과하는 기유는 II군, III군, IV군, V군 기유 및 이들 기유들의 둘 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 또한 상기 50 중량%를 초과하는 기유는 윤활유 조성물에서 첨가제 성분들 또는 점도 지수 개선제를 제공함으로써 발생하는 희석 오일 이외의 것인, 윤활유 조성물.

**청구항 23**

배력식 내연기관에서 저속 조기 점화 이벤트를 감소시키는 방법으로서,  
제1항에 따른 윤활유 조성물로 배력식 내연기관을 윤활시키는 단계와,  
상기 윤활유 조성물로 윤활되는 엔진을 작동시키는 단계를 포함하는, 배력식 내연기관에서 저속 조기 점화 이벤트를 감소시키는 방법.

**청구항 24**

제23항에 있어서, 상기 윤활시키는 단계는 터보차저 또는 과급기가 구비된 스파크 점화 직접 분사 엔진 또는 터보차저 또는 과급기가 구비된 스파크 점화 포트 연료 분사식 내연기관의 연소실 또는 실린더 벽을 윤활시키는, 배력식 내연기관에서 저속 조기 점화 이벤트를 감소시키는 방법.

**청구항 25**

제24항에 있어서, 상기 윤활유 조성물로 윤활되는 내연기관의 저속 조기 점화 이벤트의 횟수를 측정하는 단계를 추가로 포함하는, 배력식 내연기관에서 저속 조기 점화 이벤트를 감소시키는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 개시는 1종 이상의 오일 가용성 첨가제를 함유하는 윤활유 조성물과, 저속 조기 점화를 개선시키기 위한 윤활유 조성물의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 터보차저 과급 엔진 또는 과급 엔진(예: 배력식 또는 강제 유도식 내연기관)은 확률적 조기 점화 또는 저속 조기 점화(또는 "LSPI")로 알려진 비정상적인 연소 현상을 나타낼 수 있다. LSPI는 매우 높은 압력 스파이크, 부적절한 크랭크 각도 동안의 조기 연소, 및 노킹을 포함할 수 있는 조기 점화 이벤트이다. 이들 모두는 개별적으로 또는 조합되어서 엔진의 성능 저하 및/또는 심각한 손상을 일으킬 가능성을 갖고 있다. 그러나 LSPI 이벤트는 산발적이고 통제되지 않은 방식으로만 발생하므로 그 현상의 원인을 파악하는 것과 그 현상을 억제하는 해결책을 개발하는 것은 어렵다.

- [0003] 초기 점화는 점화기에 의한 공기-연료 혼합물의 바람직한 점화에 앞서서 공기-연료 혼합물이 연소실에서 점화되는 결과를 가져오는 연소 형태이다. 초기 점화는 전형적으로 고속 엔진 작동 중에 문제가 되고 있는데, 왜냐하면 엔진 작동에서 나오는 열이 연소실의 일부를 가열하되 공기-연료 혼합물이 연속실에 접촉했을 때에 그 공기-연료 혼합물을 점화시키기에 충분한 온도로 가열할 수 있기 때문이다. 이러한 유형의 초기 점화를 때로는 핫스팟 초기 점화(hot-spot pre-ignition)라고 한다.
- [0004] 더 최근에는, 배력식 내연기관에서 간헐적인 비정상 연소가 저속의 중부하 내지 고부하에서 관찰되었다. 예를 들어, 엔진이 최소 10 바의 브레이크 평균 유효 압력(BMEP: brake mean effective pressure)의 부하 하에서 3,000 rpm으로 작동하는 중에 저속 초기 점화(LSPI)가 무작위적이고 확률적인 방식으로 발생할 수 있다. 엔진이 저속으로 작동 중에는 압축 행정 시간이 가장 길다.
- [0005] 몇 가지 연구 결과에 따르면, 터보차저의 사용, 엔진 설계, 엔진 코팅, 피스톤 형상, 연료 선택, 및/또는 엔진 오일 첨가제가 LSPI 이벤트의 증가에 기여할 수 있음이 입증되었다. 한 이론은 피스톤 간극(피스톤 링 팩의 상단과 피스톤 상단 사이의 공간)에서 엔진 연소실로 들어가는 엔진 오일 액적의 자동 점화가 LSPI 이벤트의 한 원인일 수 있다고 제시하고 있다. 따라서, 배력식 내연기관에서 LSPI를 감소시키거나 제거하는 데 효과적인 엔진 오일 첨가제 성분 및/또는 이들의 조합물이 필요하다.
- [0006] 또한, 엔진 성능을 유지하기 위해 배력식 엔진의 윤활 부분들의 녹을 감소시키거나 방지하는 것도 필요하다. LSPI 현상을 줄이는 한 가지 방법은 세제(detergent)의 총량을 줄이는 것이다. 그러나 세제는 부식 방지 효과를 갖는 경향이 때문에, 세제의 양을 줄이면 부식이 증가할 수 있다. 따라서, 배력식 내연기관에서 LSPI를 감소시키거나 제거하는 데 있어서뿐만 아니라 바람직한 수준의 부식 방지 효과를 유지하는 데 있어서도 효과적인 엔진 오일 첨가제 성분 및/또는 이들의 조합물이 필요하다.

**발명의 내용**

- [0007] 요약 및 용어
- [0008] 본 개시는 윤활유 조성물 및 배력식 내연기관을 작동시키는 방법에 관한 것이다. 윤활유 조성물은 당해 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량%를 초과하는, 윤활 점도를 갖는 기유를 포함하고; ASTM D-2896의 방법으로 측정된 225 mg KOH/g 초과하는 총 염기 수를 갖는 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제를, 윤활유 조성물에 1000 ppm 초과하는 칼슘을 제공하기에 충분한 양으로 포함하고; ASTM D-2896의 방법으로 측정된 225 mg KOH/g 초과하는 총 염기 수를 갖는 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제를 포함하며, 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제에 의해 윤활유 조성물에 제공된 마그네슘의 총량은 50 내지 1500 ppm이고, 1종 이상의 몰리브덴 화합물은 윤활유 조성물에 25 내지 1000 ppm의 몰리브덴 총량을 제공한다. 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 중량%에 대한 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 칼슘의 중량%의 비율은 11.9 미만이다. ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 총 ppm의 비율은 19를 초과한다. ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 칼슘의 총 ppm의 비율은 221 미만이다. 각각 175,000 회의 엔진 사이클인 4 단계 동안 최대 제동 평균 유효 압력의 80%를 초과하며 속도가 약 1750 rpm인 안정 상태 조건 하에서 4 시간 동안 작동시킨 2.0 리터 배기량의 4기통 포드 에코부스트(EcoBoost) 터보차저 과급 가솔린 직접 분사 엔진에서 측정했을 때, 윤활유 조성물은 저속 초기 점화 이벤트의 횟수를, 기준 윤활유 R-1로 윤활되는 동일한 엔진에서의 저속 초기 점화 이벤트의 횟수에 비하여, 60%만큼 감소시키는 데 효과적이다. 또한, 윤활유 조성물은 불 녹 시험을 통과한다.
- [0009] 본 개시의 방법은, 배력식 내연기관을 본 개시의 윤활유 조성물로 윤활시키는 단계, 및 상기 윤활유 조성물로 윤활되는 엔진을 작동시키는 단계를 포함하는, 배력식 내연기관에서의 저속 초기 점화 이벤트의 횟수를 감소시키는 방법이다. 상기 방법에서, 상기 윤활시키는 단계는, 터보차저 또는 과급기에 있는 통로, 부상 및 기타 구성요소들을 포함해서, 터보차저 또는 과급기가 구비된 스파크 점화 직접 분사 엔진 또는 터보차저 또는 과급기가 구비된 스파크 점화 포트 연료 분사식 내연기관의 연소실 또는 실린더 벽을, 윤활시킬 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 상기 방법은 윤활유 조성물로 윤활되는 내연기관의 저속 초기 점화 이벤트의 횟수를 측정하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본원에 기재된 방법의 구현예들 각각에서, 엔진은 작동 시에 3000 회전/분(rpm) 미만의 엔진 속도에서 1,500 kPa 초과 수준의 제동 평균 유효 압력(BMEP: brake mean effective pressure) 또는 2000 rpm의 엔진 속도에서 1,800 kPa의 BMEP를 발생시킬 수 있다.

- [0010] 본 방법의 구현예들 각각에서, 저속 조기 점화 이벤트의 횟수는 약 175,000 엔진 사이클 동안의 저속 조기 점화 카운트에 기초할 수 있다. 본 방법의 구현예들 각각에서, 엔진은 약 1750 회전/분에서 80%를 초과한 최대 제동 평균 유효 압력으로 작동될 수 있다.
- [0011] 전술한 각각의 구현예에서, 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제는 칼슘 설포네이트 세제 및 칼슘 페네이트 세제로부터 선택될 수 있는 세제를 포함할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제는 마그네슘 설포네이트 세제를 포함할 수 있다.
- [0012] 전술한 각각의 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 중량%에 대한 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 칼슘의 중량%의 비율은 10 미만일 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 중량%에 대한 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 칼슘의 중량%의 비율은 0.5 내지 9일 수 있다.
- [0013] ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 총 ppm의 비율은 25를 초과할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 총 ppm의 비율은 30 내지 90일 수 있다.
- [0014] 전술한 각각의 구현예에서, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 칼슘의 총 ppm의 비율은 215 미만일 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 칼슘의 총 ppm의 비율은 125 내지 210일 수 있다.
- [0015] 전술한 각각의 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제의 양은 윤활유 조성물에 1000 ppm 초과 내지 2000 ppm 미만의 칼슘을 제공할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제의 양은 윤활유 조성물에 1050 ppm 내지 1900 ppm의 칼슘을 제공할 수 있다.
- [0016] 전술한 각각의 구현예에서, 상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제는 윤활유 조성물에 100 내지 1200 ppm의 마그네슘을 제공할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제는 윤활유 조성물에 200 내지 800 ppm의 마그네슘을 제공할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 상기 1종 이상의 폴리브렌 화합물은 윤활유 조성물에 50 내지 800 ppm 또는 70 내지 550 ppm의 폴리브렌을 제공할 수 있다.
- [0017] 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물은 저염기화된/중성 칼슘 함유 세제를 사용하여 도입된 칼슘을 100 ppm 이하, 또는 50 ppm 이하, 또는 25 ppm 이하로 함유할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물에는 추가되는 저염기화된/중성 칼슘 함유 세제가 없을 수 있다.
- [0018] 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물은 저염기화된/중성 세제를 사용하여 도입된 알칼리 토금속을 200 ppm 이하, 또는 1000 ppm 이하, 또는 75 ppm 이하로 함유할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물에는 추가되는 저염기화된/중성 세제가 없을 수 있다.
- [0019] 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물 중의 붕소의 양은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 선택적으로, 150 내지 600 ppm일 수 있다.
- [0020] 전술한 각각의 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 설포네이트 세제는 적어도 250 mg KOH/g의 총 염기 수를 가질 수 있다.
- [0021] 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물은, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 단위 그램 기준으로 10 mg KOH/g 초과인 총 염기 수를 가질 수 있다.
- [0022] 전술한 각각의 구현예에서, 상기 1종 이상의 칼슘 함유 세제가 윤활유 조성물에 기여한 TBN은, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 단위 그램 기준으로 2.5 내지 5.0 mg KOH/g일 수 있다.
- [0023] 전술한 각각의 구현예에서, 상기 1종 이상의 칼슘 함유 세제와 상기 1종 이상의 마그네슘 함유 세제의 조합이 윤활유 조성물에 기여한 TBN은, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 단위 그램 기준으로 4.0 내지 8.0 mg KOH/g일 수 있다.
- [0024] 전술한 각각의 구현예에서, 상기 윤활유 조성물은 저속 조기 점화 이벤트의 횟수를, 기준 윤활유 R-1로 윤활되는 동일한 엔진에서의 저속 조기 점화 이벤트의 횟수에 비해 60%를 초과하는 만큼 감소시키는 데 효과적일 수

있다.

- [0025] 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물은 마찰 개질제, 향마모제, 분산제, 항산화제, 및 점도 지수 개선제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분을 추가로 포함할 수 있다.
- [0026] 전술한 각각의 구현예에서, 상기 50 중량%를 초과하는 기유는 II군, III군, IV군, V군 기유 및 이들 기유들의 둘 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 또한 상기 50 중량%를 초과하는 기유는 윤활유 조성물에서 첨가제 성분들 또는 점도 지수 개선제를 제공함으로써 발생하는 회석 오일 이외의 것이다.
- [0027] 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물은 IV군 기유, V군 기유 또는 이들의 조합을 10 중량% 이하로 포함할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물은 5 중량% 미만의 V군 기유를 포함할 수 있다.
- [0028] 전술한 각각의 구현예에서, 상기 과염기화된 칼슘 함유 세제는, 선택적 예로서, 칼슘 살리실레이트 세제를 제외할 수 있다.
- [0029] 전술한 구현예 각각에서, 윤활유 조성물은 어떠한 IV군 기유도 함유하지 않을 수 있다.
- [0030] 전술한 구현예 각각에서, 윤활유 조성물은 어떠한 V군 기유도 함유하지 않을 수 있다.
- [0031] 다음의 용어 정의는 본원에 사용된 특정 용어의 의미를 명확히 하기 위해 제공된다.
- [0032] 용어 "오일 조성물," "윤활 조성물," "윤활유 조성물," "윤활유," "윤활제 조성물," "윤활성 조성물," "완전 제형화 윤활제 조성물," "윤활제," "크랭크케이스(crankcase) 오일," "크랭크케이스 윤활제," "엔진 오일," "엔진 윤활제," "모터 오일," 및 "모터 윤활제"는 50 중량% 초과 기유와 소량의 첨가제 조성물을 포함하는 완성된 윤활 제품을 칭하는 동의어이고 완전 호환 가능한 용어인 것으로 간주된다.
- [0033] 본원에서 사용된 용어 "첨가제 패키지," "첨가제 농축물," "첨가제 조성물," "엔진 오일 첨가제 패키지," "엔진 오일 첨가제 농축물," "크랭크케이스 첨가제 패키지," "크랭크케이스 첨가제 농축물," "모터 오일 첨가제 패키지," "모터 오일 농축물"은 50 중량% 초과 기유 원료 혼합물을 배제한 윤활유 조성물의 일부를 칭하는 동의어이고 완전 호환 가능한 용어인 것으로 간주된다. 첨가제 패키지는 점도 지수 개선제 또는 유동점 강하제를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다.
- [0034] 용어 "과염기화"는 존재하는 금속의 양이 화학량론적 양을 초과하는 금속 염, 예컨대 설포네이트, 카르복실레이트, 살리실레이트, 및/또는 페네이트의 금속 염에 관한 것이다. 이러한 염은 100%를 초과한 전환 수준을 가질 수 있다(즉, 이러한 염은 산을 "정상," "중성" 염으로 전환시키는 데 필요한 금속의 이론적 양을 100% 초과하여 포함할 수 있다). 흔히 MR 로 약술되는 표현 "금속 비율"은 공지된 화학 반응성 및 화학량론에 따라 중성 염 중의 금속의 화학적 당량에 대한 과염기화된 염 중의 금속의 총 화학적 당량의 비율을 지정하는 데 사용된다. 정상 또는 중성 염에서 상기 금속 비율은 1 이고, 과염기화된 염에서 MR은 1을 초과한다. 이러한 염은 통상적으로 과염기화된 염, 하이퍼염기화된 염 또는 초염기화된 염으로 지칭되고, 유기 황산, 카르복실산, 살리실레이트, 및/또는 페놀의 염일 수 있다. 본 개시에서, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 과염기화된 칼슘 페네이트 세제는 170 mg KOH/g 초과 TBN을 가지며, 과염기화된 칼슘 설포네이트 세제는 225 mg KOH/g 초과 TBN을 갖는다.
- [0035] 경우에 따라 "과염기화"는 "OB"로 축약할 수 있고, 또한 경우에 따라 "저염기화/중성"은 "LB/N"으로 축약할 수 있다.
- [0036] "총 금속"이라는 용어는 윤활유 조성물의 세제 성분(들)이 기여하는 금속을 포함하는 윤활유 조성물 중의 총 금속, 반금속 또는 전이 금속을 지칭한다.
- [0037] 본원에 사용된 용어 "히드로카르빌 치환기" 또는 "히드로카르빌기"는 당업자에 익히 알려져 있는 통상적 의미로 사용된다. 구체적으로, 이 용어는 분자의 나머지에 직접 부착된 탄소 원자를 가지며 주로 탄화수소 특성을 갖는 기를 지칭한다. 히드로카르빌기의 예는 다음의 것들을 포함한다.
- [0038] (a) 탄화수소 치환기, 즉 지방족(예를 들어, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예를 들어, 시클로알킬, 시클로알케닐) 치환기, 및 방향족-, 지방족-, 및 지환족-치환된 방향족 치환기, 이뿐만 아니라 고리가 분자의 또 다른 부분을 통해 완성되는 시클릭 치환기(예를 들어, 2 개의 치환기가 함께 지환족 부분을 형성함);
- [0039] (b) 치환된 탄화수소 치환기, 즉 본 개시의 맥락상 주로 탄화수소 치환기를 변경하지 않는 비탄화수소기(예를 들어, 할로(특히, 클로로 및 플루오로), 히드록시, 알콕시, 머캡토, 알킬머캡토, 니트로, 니트로소, 아미노, 알

킬아미노, 및 술폭시)를 포함하는 치환기; 및

- [0040] (c) 헤테로 치환기, 즉, 본 개시의 맥락상 주로 탄화수소 특성을 갖지만 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬 중에 탄소 이외의 것을 포함하는 치환기. 헤테로원자는 황, 산소, 및 질소를 포함할 수 있고, 피리딜, 푸틸, 티에닐, 및 이미다졸릴과 같은 치환기를 포함할 수 있다. 일반적으로, 2 개 이하, 예를 들어 하나 이하의 비탄화수소 치환기는 히드로카르빌기에서 열 개의 탄소 원자마다 존재할 것이고; 전형적으로 히드로카르빌기에서 비탄화수소 치환기는 존재하지 않을 것이다.
- [0041] 본원에 사용된 용어 "중량%"는 달리 명백히 언급되지 않는 한 인용된 성분이 전체 유효유 조성물의 중량에 대해서 나타내는 백분율을 의미한다. 또한, 용어 " ppm"은 달리 언급되지 않는 한 유효유 조성물의 총 중량을 기준으로 백만 분의 1 중량부(ppmw)를 의미한다.
- [0042] 본원에 사용되는 용어 "가용성", "용해성", 또는 "분산성"은 필수적인 것은 아니지만 화합물 또는 첨가제가 오일 중에 모든 비율로 가용성, 용해성, 혼화성, 또는 현탁성이 있다는 것을 나타낼 수 있다. 그러나, 상기 용어는 예를 들어 오일이 활용되는 환경에서 그 의도되는 효과를 발휘하기에 충분한 정도로 오일 중에 가용성, 현탁성, 용해성, 또는 안정하게 분산성인 것을 의미한다. 게다가, 기타 첨가제의 추가 혼입은, 요망된다면, 보다 높은 수준의 특정 첨가제의 혼입도 허용할 수 있다.
- [0043] 본원에서 사용되는 용어 "TBN"은 ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때의 mg KOH/g 조성물 단위의 총 염기 수를 나타내는 데 사용된다.
- [0044] 본원에 사용된 용어 "알킬"은 약 1 내지 약 100 개의 탄소 원자의 직선형, 분지형, 시클릭, 및/또는 치환된 포화 사슬 모이어티들을 지칭한다.
- [0045] 본원에 사용된 용어 "알케닐"은 약 3 내지 약 10 개의 탄소 원자의 직선형, 분지형, 시클릭, 및/또는 치환된 불포화 사슬 모이어티들을 지칭한다.
- [0046] 본원에 사용된 용어 "아릴"은 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아미노, 히드록실, 알콕시, 할로 치환기, 및/또는 질소, 산소, 및 황을 이에 제한되지 않고 포함하는 헤테로원자를 포함할 수 있는 단일 및 다중-고리 방향족 화합물을 지칭한다.
- [0047] 본 설명의 유효제, 성분들의 조합, 또는 개별 성분들은 각종 유형의 내연기관에 사용하기에 적합할 수 있다. 적합한 엔진 유형은 중량급 디젤, 승용차, 경량급 디젤, 중속 디젤, 선박용 엔진, 또는 오토바이 엔진을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 내연기관은 디젤 연료화 엔진, 가솔린 연료화 엔진, 천연 가스 연료화 엔진, 바이오-연료화 엔진, 혼합된 디젤/바이오연료 연료화 엔진, 혼합된 가솔린/바이오연료 연료화 엔진, 알코올 연료화 엔진, 혼합된 가솔린/알코올 연료화 엔진, 압축 천연 가스(CNG) 연료화 엔진, 또는 이들의 혼합일 수 있다. 디젤 엔진은 압축 점화 엔진일 수 있다. 디젤 엔진은 스파크 점화 보조 장치를 갖춘 압축 점화 엔진일 수 있다. 가솔린 엔진은 스파크 점화 엔진일 수 있다. 내연기관은 또한 전기 또는 배터리 전력 공급원과 조합하여 사용될 수도 있다. 이렇게 구성된 엔진은 일반적으로 하이브리드 엔진으로 알려져 있다. 내연기관은 2-행정, 4-행정, 또는 로터리 엔진일 수 있다. 적합한 내연기관은 선박용 디젤 엔진(예컨대 내항), 항공용 피스톤 엔진, 저부하 디젤 엔진, 및 모터사이클, 자동차, 기관차, 및 트럭 엔진을 포함한다.
- [0048] 내연기관은 알루미늄-합금, 납, 주석, 구리, 주철, 마그네슘, 세라믹, 스테인리스 강, 복합물, 및/또는 이들의 혼합물 중 1종 이상으로 이루어진 구성요소들을 포함할 수 있다. 구성요소들은 예를 들어 유사 다이아몬드 탄소 코팅, 윤활 코팅, 인 함유 코팅, 몰리브덴 함유 코팅, 흑연 코팅, 나노 입자 함유 코팅, 및/또는 이들의 혼합물로 코팅될 수 있다. 알루미늄 합금은 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 산화물, 또는 기타 세라믹 재료를 포함할 수 있다. 한 구현예에서, 알루미늄 합금은 알루미늄 실리케이트 표면이다. 본원에 사용된 용어 "알루미늄 합금"은 "알루미늄 복합물"과 동의어로 의도되어 있으며, 알루미늄 및 현미경 또는 거의 현미경 수준에서 상호 섞이거나 또는 반응하는 또 다른 성분을 포함하는 표면 또는 성분을 기술하는 것으로 의도된다. 이는 알루미늄 이외의 금속과의 임의의 통상의 합금과, 이뿐만 아니라 유사 세라믹 재료와 같은 비금속 원소 또는 화합물과의 복합 조직 또는 합금 유사 조직을 포함할 것이다.
- [0049] 내연기관용 유효제 조성물은 황, 인, 또는 황산회분(ASTM D-874) 함량과 관계없이 임의의 엔진에 적합할 수 있다. 엔진 오일 유효제의 황 함량은 약 1 중량% 이하, 또는 약 0.8 중량% 이하, 또는 약 0.5 중량% 이하, 약 0.3 중량% 이하, 또는 약 0.2 중량% 이하일 수 있다. 한 구현예에서, 황 함량은 약 0.001 중량% 내지 약 0.5 중량%의 범위, 또는 약 0.01 중량% 내지 약 0.3 중량%의 범위일 수 있다. 황 함량은 약 0.2 중량% 이하, 또는 약 0.1 중량% 이하, 또는 약 0.085 중량% 이하, 또는 약 0.08 중량% 이하, 또는 게다가 약 0.06 중량% 이하, 또는 약

0.055 중량% 이하, 약 0.05 중량% 이하일 수 있다. 한 구현예에서, 인 함량은 약 50 ppm 내지 약 1000 ppm, 또는 약 325 ppm 내지 약 850 ppm일 수 있다. 총 황산화물 함량은 약 2 중량% 이하, 또는 약 1.5 중량% 이하, 또는 약 1.1 중량% 이하, 또는 약 1 중량% 이하, 또는 약 0.8 중량% 이하, 또는 약 0.5 중량% 이하일 수 있다. 한 구현예에서, 황산화물 함량은 약 0.05 중량% 내지 약 0.9 중량%, 또는 약 0.1 중량% 또는 약 0.2 중량% 내지 약 0.45 중량%일 수 있다. 다른 구현예에서, 황 함량은 약 0.4 중량% 이하일 수 있고, 인 함량은 약 0.08 중량% 이하일 수 있고, 황산화물은 약 1 중량% 이하일 수 있다. 다른 구현예에서, 황 함량은 약 0.3 중량% 이하일 수 있고, 인 함량은 약 0.05 중량% 이하일 수 있고, 황산화물은 약 0.8 중량% 이하일 수 있다. ASTM D4951은 8종의 원소들을 다루며 원소 조성 데이터를 제공할 수 있는 시험 방법이다. ASTM D5185는 사용 및 미사용 윤활유 및 기유 중의 22종의 원소를 결정하는 데 사용할 수 있으며, 마모 표시를 위해 사용된 오일을 스크리닝할 수 있다.

[0050] 일부 구현예들에서, 윤활유 조성물의 총 TBN은, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때 적어도 6.0 mg KOH/g일 수 있거나, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때 6.4 내지 10 mg KOH/g, 또는 6.5 내지 9.5 mg KOH/g일 수 있다.

[0051] 일부 구현예에서, 윤활유 조성물은 엔진 오일이고, 이 경우 윤활유 조성물은 (i) 약 0.5 중량% 이하의 황 함량, (ii) 약 0.1 중량% 이하의 인 함량, 및 (iii) 약 1.5 중량% 이하의 황산 회분 함량을 가질 수 있다.

[0052] 일부 구현예에서, 윤활유 조성물은 약 1 내지 약 5% 황을 함유하는 연료와 같은 저황 연료에 의해 동력을 공급 받는 엔진에 사용하기에 적합할 수 있다. 고속도로 차량 연료는 약 15 ppm의 황(또는 약 0.0015%의 황)을 함유한다. 윤활유 조성물은 터보차저 과급 내연기관 또는 과급 내연 기관을 포함한 배력식 내연기관에 사용하기에 적합할 수 있다.

[0053] 또한, 본 개시의 윤활유는, ILSAC GF-3, GF-4, GF-5, GF-6, PC-11, CI-4, CJ-4, CK-4, FA-4, ACEA A1/B1, A2/B2, A3/B3, A3/B4, A5/B5, C1, C2, C3, C4, C5, E4/E6/E7/E9, 유로 5/6, Jaso DL-1, 로우 SAPS, 미드 SAPS 와 같은, 한 가지 이상의 산업 사양 요건을 충족시키기에 적합할 수 있거나, 또는 dexos1®, dexos2®, MB-승인 229.51/229.31, MB-승인 229.71, 폭스바겐(VW) 502.00, 503.00/503.01, 504.00, 505.00, 506.00/506.01, 507.00, 508.00, 509.00, 비엠티블유 롱라이프-04(BMW Longlife-04), 포르쉐 C30, 푸조 시트로엥 자동차 B71 2290, B71 2296, B71 2297, B71 2300, B71 2302, B71 2312, B71 2007, B71 2008, 포드 WSS-M2C153-H, WSS-M2C930-A, WSS-M2C945-A, WSS-M2C913A, WSS-M2C913-B, WSS-M2C913-C, 지엠(GM) 6094-M, 크라이슬러 MS-6395, 또는 여기에 언급되지 않은 과거 또는 미래의 PCMO 또는 HDD 사양과 같은, 원래 장비 제조사의 사양을 충족시키기에 적합할 수 있다. 승용차 모터 오일(PCMO) 적용을 위한 일부 구현예에서, 완성된 유체 중의 인의 양은 1000 ppm 이하, 또는 900 ppm 이하, 또는 800 ppm 이하이다.

[0054] 그 밖의 다른 하드웨어는 개시된 윤활제와 함께 사용하기에 적합하지 않을 수 있다. "기능성 유체"는 트랙터 유압 유체, 동력 변속 유체, 예컨대 자동 변속 유체, 연속 가변형 변속 유체 및 수동 변속 유체, 유압 유체, 예컨대 트랙터 유압 유체, 일부 기어 오일, 동력 조향 유체, 풍력 터빈, 압축기에 사용되는 유체, 일부 산업용 유체, 및 파워 트레인 구성품 관련 유체를 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 유체를 포함하는 용어이다. 예를 들면, 자동 변속 유체와 같은 이들 유체 각각 내에서, 현저하게 상이한 작동 특성의 유체에 대한 필요성을 유도하는 상이한 디자인을 갖는 각종 변속기로 인해 다양하고 상이한 유형의 유체가 존재한다는 것에 유의해야 한다. 이는 동력의 발생 또는 이동에 사용되지 않는 용어 "윤활 유체"와 대조적이다.

[0055] 트랙터 유압 유체와 관련해, 예를 들면 이들 유체는 엔진을 윤활시키는 것을 제외하고 트랙터에서 모든 윤활제 적용에 사용되는 다목적 제품이다. 이들 윤활 적용은 기어박스, 동력 테이크-오프(take-off) 및 클러치(들), 뒤차축, 감속 기어, 습식 브레이크, 및 유압 부속품의 윤활을 포함할 수 있다.

[0056] 기능성 유체가 자동 변속기 유체일 때, 자동 변속기 유체는 클러치 판이 동력을 전달하기에 충분한 마찰을 가져야 한다. 그러나, 작동 동안 유체가 가열되는 온도 효과로 인해 유체의 마찰 계수는 하락하는 경향을 갖는다. 트랙터 유압 유체 또는 자동 변속 유체가 상승된 온도에서 그것의 높은 마찰 계수를 유지하는 것이 중요하며, 그렇지 않은 경우 브레이크 시스템 또는 자동 변속기는 실패할 수 있다. 이는 엔진 오일의 기능이 아니다.

[0057] 트랙터 유체, 및 예를 들면 슈퍼 트랙터 범용 오일(STUO: Super Tractor Universal Oil) 또는 범용 트랙터 변속기 오일(UTTO: Universal Tractor Transmission Oil)은 엔진 오일의 성능을 변속기, 차동장치, 최종 구동 장치 유성 기어(final-drive planetary gear), 습식 브레이크(wet-brake), 및 유압 성능과 조합할 수 있다. UTTO 또는 STUO 유체를 공식화하는 데 사용되는 많은 첨가제가 기능면에서 유사하지만 제대로 통합되지 않으면 해로운 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 엔진 오일에서 사용되는 일부 마모방지 및 극압 첨가제는 유압 펌프의 구리 부품에 극도로 부식성일 수 있다. 가솔린 또는 디젤 엔진 성능에 사용되는 계면활성제 및 분산제는 습식 브

레이크 성능에 해로울 수 있다. 조용한 습식 브레이크 소리에 특수한 마찰 개질제는, 오일 성능에 필요한 열 안정성이 부족할 수 있다. 이들 유체는 각각, 기능성, 트랙터, 또는 윤활성 모두, 특수한 엄격한 제조사 요건을 만족시키도록 설계된다.

[0058] 본 개시는 자동차 크랭크케이스 윤활제로서 사용하기 위해 특별히 제형화된 신규의 윤활유 블렌드를 제공한다. 본 개시의 구현예들은 크랭크케이스 적용에 적합한 윤활유를 제공할 수 있고, 다음과 같은 특성들, 즉 공기 혼입, 알코올 연료 호환성, 항산화성, 항마모 성능, 바이오 연료 호환성, 거품 감소 특성, 마찰 감소, 연비, 조기 점화 방지, 녹 억제, 슬러지 및/또는 그을음 분산성, 피스톤 청결성, 침착물 형성, 터보차저 침착물 형성, 및 내수성을 향상시킨다.

[0059] 본 개시의 엔진 오일은 하기 상세히 기재된 바와 같은 1종 이상의 첨가제를 적절한 기유 제형에 첨가함으로써 제제될 수 있다. 첨가제는 첨가제 패키지(또는 농축물) 형태로 기유와 조합될 수 있거나, 또는 대안적으로 기유(또는 이들 혼합물)와 별개로 조합될 수 있다. 완전 제형화 엔진 오일은 첨가되는 첨가제 및 그 각각의 비율을 기준으로 개선된 수행 특성을 나타낼 수 있다.

[0060] 본 개시의 추가의 세부사항 및 이점이 하기와 같은 설명에서 부분 나열될 것이고/거나 본 개시의 시행에 의해 학습될 수 있다. 본 개시의 세부사항 및 이점은 첨부된 청구항들에서 특히 지적되는 요소 및 조합에 의해 실현 및 달성될 수 있다. 청구된 바와 같이, 상기 일반 설명 및 하기 상세한 설명 둘 모두가 단지 예시적이고 설명적인 것이고 본 개시를 제한하고자 하는 것은 아닌 것으로 여겨져야 한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0061] 상세한 설명

[0062] 본 개시의 다양한 구현예는 배력식 내연기관에서 저속 조기 점화 이벤트(LSPI)의 횟수를 감소시키는 데 사용될 수 있는 윤활유 조성물 및 방법을 제공한다. 특히, 본 개시의 배력식 내연기관은 터보차저 과급 내연기관 및 과급 내연기관을 포함한다. 배력식 내연기관에는 스파크 점화식 엔진, 직접 분사식 엔진, 및 스파크 점화 포트 연료 분사식 엔진이 포함된다. 스파크 점화식 내연기관은 가솔린 엔진일 수 있다.

[0063] 본 발명의 조성물은 윤활 점도의 기유 및 특정 첨가제 조성물을 함유하는 윤활유 조성물을 포함한다. 본 발명의 방법은 첨가제 조성물을 함유하는 윤활유 조성물을 사용한다. 하기에서 보다 상세히 기술되는 바와 같이, 윤활유 조성물은 그 윤활유 조성물로 윤활되는 배력식 내연기관에서의 저속 조기 점화 이벤트의 횟수를 감소시키는 데 사용함에 있어서 놀랍게도 효과적일 수 있다.

[0064] 윤활유 조성물은 당해 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량%를 초과하는, 윤활 점도를 갖는 기유를 포함하고; ASTM D-2896의 방법으로 측정된 225 mg KOH/g 초과하는 총 염기 수를 갖는 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제를, 윤활유 조성물에 1000 ppm 초과하는 칼슘을 제공하기에 충분한 양으로 포함하고; ASTM D-2896의 방법으로 측정된 225 mg KOH/g 초과하는 총 염기 수를 갖는 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제를 포함하고, 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제에 의해 윤활유 조성물에 제공된 마그네슘의 총량은 50 내지 1500 ppm이고, 1종 이상의 폴리브덴 화합물은 윤활유 조성물에 25 내지 1000 ppm의 폴리브덴 총량을 제공한다. 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 중량%에 대한 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 칼슘의 중량%의 비율은 11.9 미만이다. ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 총 ppm의 비율은 19를 초과한다. ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 칼슘의 총 ppm의 비율은 221 미만이다. 매 단계 당 175,000회의 엔진 사이클인 4 시간의 4 단계 동안 최대 제동 평균 유효 압력의 80%를 초과하며 속도가 약 1750 rpm인 안정 상태 조건 하에서 4 시간 동안 작동시킨 2.0 리터 배기량의 4기통 포드 에코부스트(EcoBoost) 터보차저 과급 가솔린 직접 분사 엔진에서 측정했을 때, 윤활유 조성물은 저속 조기 점화 이벤트의 횟수를, 기준 윤활유 R-1로 윤활되는 동일한 엔진에서의 저속 조기 점화 이벤트의 횟수에 비하여, 60% 이상 감소시키는 데 효과적이다. 또한, 윤활유 조성물은 불 녹 시험을 통과한다.

[0065] 본 개시의 방법은, 배력식 내연기관을 본 개시의 윤활유 조성물로 윤활시키는 단계, 및 상기 윤활유 조성물로 윤활되는 엔진을 작동시키는 단계를 포함하는, 배력식 내연기관에서의 저속 조기 점화 이벤트의 횟수를 감소시키는 방법이다. 일부 구현예들에서, 터보차저 또는 과급기가 구비된 스파크 점화식 직접 분사 엔진 또는 스파크 점화식 포트 연료 분사 내연기관의 연소실 및/또는 실린더 벽이 엔진 작동 중에 윤활유 조성물로 윤활되고, 이

로써 윤활유 조성물로 윤활되는 엔진에서 저속 조기 점화 이벤트 횟수가 감소될 수 있다.

- [0066] 선택적으로, 본 발명의 방법은 윤활유 조성물로 윤활되는 내연기관의 저속 조기 점화 이벤트의 횟수를 측정하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 방법들에서, LSPI 이벤트 횟수의 감소는 50% 이상의 감소, 또는 60%를 초과하는 감소, 또는 70%를 초과하는 감소, 또는 80%를 초과하는 감소일 수 있다. LSPI 이벤트 평균 횟수는 약 1750 회전/분(rpm)의 속도에서 80%를 초과하는 제동 평균 유효 압력에서 작동하고 있는 엔진의 약 175,000 엔진 사이클 동안의 LSPI 카운트 수일 수 있다.
- [0067] 하기에서 보다 상세히 기술되는 바와 같이, 본 발명의 구현예들은 윤활유 조성물 중에 비교적 높은 칼슘 세제의 농도를 유지하면서 LSPI 이벤트를 감소시키는 데 있어서 유의미하고 예기치 않은 개선을 제공할 수 있다. 본 개시의 구현예들은 LSPI 이벤트를 감소시키는 것과 함께 불 녹 시험도 통과할 수 있다.
- [0068] 본원에서 지칭하는 불 녹 시험은 ASTM-D-6557의 방법을 사용하여 실시한다. 불 녹 시험(BRT)은 유체 윤활제의 부식 방지 능력을 평가하는 절차이다. ASTM D6557에 따라, 불 베어링을 오일에 침지시킨다. 산성 오염물로 포화된 공기로 49°C에서 18 시간 동안 오일을 관통해서 기포를 발생시킨다. 18 시간의 반응 시간 후, 불을 시험 오일에서 제거하고 불의 부식량을 광 반사 기술을 사용하여 정량화한다. 반사된 빛의 양은 평균 회색 값(AGV: average gray value)으로 보고된다. 부식되지 않은 새로운 불에 대한 AGV는 약 140이다. 완전히 부식된 불은 AGV 결과치가 20 미만이다. 적어도 100의 AGV를 부여하는 윤활유 조성물은 BRT를 통과한다. 100 미만의 AGV를 부여하는 윤활유 조성물은 BRT를 통과하지 못한다.
- [0069] 계면활성제
- [0070] 윤활유 조성물은 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제와, 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제를 포함한다. 구체적으로, 윤활유 조성물은 ASTM D-2896의 방법으로 측정된 225 mg KOH/g 초과와 총 염기 수를 갖는 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제를, 윤활유 조성물에 1000 ppm 초과하는 칼슘을 제공하기에 충분한 양으로 포함하며, 또한 윤활유 조성물은 ASTM D-2896의 방법으로 측정된 225 mg KOH/g 초과와 총 염기 수를 갖는 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제를, 윤활유 조성물에 50 내지 1500 ppm의 마그네슘을 제공하기에 충분한 양으로 포함한다. 윤활유 조성물은, 선택적으로는, 그 밖의 다른 세제, 예컨대 1종 이상의 과염기화된 세제 또는 1종 이상의 저염기화된/중성 세제를 포함할 수 있다.
- [0071] 적합한 계면 활성제 기제는 페네이트, 황 함유 페네이트, 설포네이트, 칼리자레이트, 살리자레이트, 살리실레이트, 카르복실산, 인산, 모노- 및/또는 디-티오인산, 알킬페놀, 황 결합된 알킬페놀 화합물, 또는 메틸렌 가교된 페놀을 포함한다. 적합한 계면 활성제 및 이들의 제조 방법은 미국 특허 제7,732,390호 및 이에 언급된 참조문헌을 포함하여 많은 특허 공개 문헌에 더욱 상세히 기재되어 있다. 세제 기질은 알칼리 또는 알칼리 토금속, 예컨대 비제한적으로 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨, 리튬, 바륨, 또는 이들의 혼합물로 염화될 수 있다. 일부 구현예에서, 계면 활성제는 바륨이 없다. 적합한 계면 활성제는 석유 술폰산 및 벤질, 톨릴, 및 자일틸인 아릴기를 갖는 장쇄 모노- 또는 디-알킬아릴술폰산의 알칼리 또는 알칼리 토금속염을 포함할 수 있다.
- [0072] 적합한 세제의 예는, 칼슘 페네이트, 칼슘 황 함유 페네이트, 칼슘 설포네이트, 칼슘 칼리자레이트, 칼슘 살리자레이트, 칼슘 살리실레이트, 칼슘 카르복실산, 칼슘 인산, 칼슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 칼슘 알킬페놀, 칼슘 황 결합 알킬페놀 화합물, 칼슘 메틸렌 가교 페놀, 마그네슘 페네이트, 마그네슘 황 함유 페네이트, 마그네슘 설포네이트, 마그네슘 칼리자레이트, 마그네슘 살리자레이트, 마그네슘 살리실레이트, 마그네슘 카르복실산, 마그네슘 인산, 마그네슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 마그네슘 알킬페놀, 마그네슘 황 결합 알킬페놀 화합물, 마그네슘 메틸렌 가교 페놀, 나트륨 페네이트, 나트륨 황 함유 페네이트, 나트륨 설포네이트, 나트륨 칼리자레이트, 나트륨 살리자레이트, 나트륨 살리실레이트, 나트륨 카르복실산, 나트륨 인산, 나트륨 모노- 및/또는 디-티오인산, 나트륨 알킬페놀, 나트륨 황 결합 알킬페놀 화합물, 또는 나트륨 메틸렌 가교 페놀을, 이에 제한되지 않고 포함한다.
- [0073] 과염기화된 세제는 당업계에서 잘 공지되어 있고, 알칼리 또는 알칼리 토금속 과염기화된 세제일 수 있다. 이러한 세제 첨가제들은 금속 산화물 또는 금속 수산화물을 기체 및 이산화탄소 기체와 반응시켜 제조할 수 있다. 기체는 전형적으로 산, 예를들면, 산 예컨대 지방족 치환된 술폰산, 지방족 치환된 카르복실산, 또는 지방족 치환된 페놀일 수 있다.
- [0074] 용어 "과염기화"는 존재하는 금속의 양이 화학량론적 양을 초과하는 금속 염, 예컨대 설포네이트, 카복실레이트, 및 페네이트의 금속 염에 관한 것이다. 이러한 염은 100%를 초과한 전환 수준을 가질 수 있다(즉, 이러한 염은 산을 "정상", "중성" 염으로 전환시키는 데 필요한 금속의 이론적 양을 100% 초과하여 포

함할 수 있다). 흔히 MR 로 약술되는 표현 "금속 비율"은 공지된 화학 반응성 및 화학량론에 따라 중성 염 중의 금속의 화학적 당량에 대한 과염기화된 염 중의 금속의 총 화학적 당량의 비율을 지정하는 데 사용된다. 정상 또는 중성 염에서 상기 금속 비율은 1 이고, 과염기화된 염에서 MR은 1을 초과한다. 이는 과염기화된 염, 하이 퍼염기화된 염 또는 초염기화된 염으로 통상 나타내어지고, 유기 황산, 카르복실산, 또는 페놀의 염일 수 있다.

- [0075] 과염기화된 세제는, ASTM D-2896의 방법을 사용하여 결정했을 때, 170 mg KOH/g 초과와 TBN, 또는 추가 예로서 약 250 mg KOH/g 이상의 TBN, 또는 약 300 mg KOH/g 이상의 TBN, 또는 약 350 mg KOH/g 이상의 TBN, 또는 약 375 mg KOH/g 이상의 TBN, 또는 약 400 mg KOH/g 이상의 TBN을 가질 수 있다.
- [0076] 전술한 구현예들 중 어느 한 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 설포네이트 세제는 적어도 225 mg KOH/g의 총 염기 수를 갖는다. 전술한 각각의 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 설포네이트 세제는 적어도 250 mg KOH/g의 총 염기 수를 가질 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 설포네이트 세제는 260 내지 450 mg KOH/g의 총 염기 수를 가질 수 있다.
- [0077] 적합한 과염기화된 칼슘 함유 세제의 예는, 과염기화된 칼슘 페네이트, 과염기화된 칼슘 황 함유 페네이트, 과염기화된 칼슘 설포네이트, 과염기화된 칼슘 칼리자레이트, 과염기화된 칼슘 살리자레이트, 과염기화된 칼슘 살리실레이트, 과염기화된 칼슘 카르복실산, 과염기화된 칼슘 인산, 과염기화된 칼슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 과염기화된 칼슘 알킬페놀, 과염기화된 칼슘 황 결합 알킬페놀 화합물, 및 과염기화된 칼슘 메틸렌 가교 페놀을, 이에 제한되지 않고 포함한다. 적합한 과염기화된 마그네슘 함유 세제의 예는, 과염기화된 마그네슘 페네이트, 과염기화된 마그네슘 황 함유 페네이트, 과염기화된 마그네슘 설포네이트, 과염기화된 마그네슘 칼리자레이트, 과염기화된 마그네슘 살리자레이트, 과염기화된 마그네슘 살리실레이트, 과염기화된 마그네슘 카르복실산, 과염기화된 마그네슘 인산, 과염기화된 마그네슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 과염기화된 마그네슘 알킬페놀, 과염기화된 마그네슘 황 결합 알킬페놀 화합물, 또는 과염기화된 마그네슘 메틸렌 가교 페놀을 포함한다.
- [0078] 과염기화된 세제는 금속 대 기재 비율이 1.1:1부터, 또는 2:1부터, 또는 4:1부터, 또는 5:1부터, 또는 7:1부터, 또는 10:1부터이다.
- [0079] 일부 구현예에서, 세제는 엔진 내의 녹을 감소 또는 방지하는 데 효과적이다.
- [0080] 세제의 총량은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 또는 약 8 중량% 이하, 또는 약 4 중량% 이하, 약 1 중량% 초과 내지 약 8 중량%, 약 1.1 중량% 초과 내지 2.5 중량%일 수 있다.
- [0081] 세제의 총량은 윤활유 조성물에 약 1100 내지 약 3500 ppm의 금속을 제공할 수 있도록 하는 양으로 존재할 수 있다. 다른 구현예에서, 세제는 윤활유 조성물에 약 1100 내지 약 3000 ppm의 금속, 또는 약 1250 내지 약 2500 ppm의 금속, 또는 약 1400 내지 약 2500 ppm의 금속을 제공할 수 있다. 일부 구현예들에서, 금속은 칼슘과 마그네슘만의 조합이다.
- [0082] 본 개시는 또한 윤활유 조성물로 엔진을 윤활시키고 엔진을 작동시킴으로써 엔진을 윤활시키는 방법, 또는 윤활 방법에서 상기 윤활유 조성물을 사용하는 방법을 포함한다.
- [0083] 특정 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제의 양은 윤활유 조성물에 1000 ppm 초과 내지 2000 ppm 미만의 칼슘을 제공할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제의 양은 윤활유 조성물에 1050 ppm 내지 1900 ppm의 칼슘을 제공할 수 있다.
- [0084] 일부 구현예들에서, 상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제는 윤활유 조성물에 100 내지 1200 ppm 또는 200 내지 800 ppm의 마그네슘을 제공할 수 있다.
- [0085] 특정 구현예에서, 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제와 과염기화된 마그네슘 함유 세제의 총량은 최종 유체에 대해 약 900 내지 약 2400 ppm의 칼슘과 마그네슘의 조합을 제공할 수 있다. 추가의 예로서, 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제와 마그네슘 함유 세제는 윤활유 조성물에 칼슘과 마그네슘의 조합을 약 900 내지 약 2500 ppm으로 제공하는 양, 칼슘과 마그네슘의 조합을 약 1100 내지 약 2500 ppm으로 제공하는 양, 칼슘과 마그네슘의 조합을 약 1200 내지 약 2450 ppm으로 제공하는 양, 칼슘과 마그네슘의 조합을 약 1400 내지 약 2400 ppm으로 제공하는 양으로 존재할 수 있다.
- [0086] 본 개시의 윤활유 조성물은, 선택적으로, TBN이 170 mg KOH/g 이하 또는 150 mg KOH/g 이하인 저염기화된/중성 세제를 포함할 수 있다. 저염기화된/중성 세제에는 칼슘 함유 세제가 포함될 수 있다. 저염기화된 중성 칼슘 함유 세제는 칼슘 설포네이트 세제, 칼슘 페네이트 세제, 및 칼슘 살리실레이트 세제로부터 선택될 수 있다. 일부 구현예들에서, 저염기화된/중성 세제는 칼슘 함유 세제이거나, 또는 칼슘 함유 세제들의 혼합물이다. 일부 구현

예들에서, 저염기화된/중성 세제는 칼슘 설포네이트 세제이거나, 또는 칼슘 페네이트 세제이다.

- [0087] 본 개시의 윤활유 조성물은 저염기화된/중성 세제를 당해 윤활유 조성물 중의 총 세제의 적어도 2.5 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 일부 구현예들에서, 윤활유 조성물 중의 총 세제의 적어도 4 중량%, 또는 적어도 6 중량%, 또는 적어도 8 중량%, 또는 적어도 10 중량%, 또는 적어도 12 중량%, 또는 적어도 20 중량%가 저염기화된/중성 세제이고, 이 세제는 선택적으로는 저염기화된/중성 칼슘 함유 세제일 수 있다.
- [0088] 특정 구현예들에서, 1종 이상의 저염기화된/중성 칼슘 함유 세제는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 50 내지 약 1000 ppm의 칼슘을 윤활유 조성물에 제공할 수 있다. 특정 구현예들에서, 1종 이상의 저염기화된/중성 칼슘 함유 세제는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 75 내지 약 800 ppm, 또는 약 100 내지 약 600 ppm, 또는 약 125 내지 약 500 ppm의 칼슘을 윤활유 조성물에 제공할 수 있다.
- [0089] 일부 바람직한 구현예들에서, 윤활유 조성물은 저염기화된/중성 칼슘 함유 세제를 100 ppm 이하, 또는 50 ppm 이하, 또는 25 ppm 이하로 함유할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물에는 추가되는 저염기화된/중성 칼슘 함유 세제가 없을 수 있다.
- [0090] 일부 바람직한 구현예들에서, 윤활유 조성물은 저염기화된/중성 세제를 100 ppm 이하, 또는 50 ppm 이하, 또는 25 ppm 이하로 함유할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물에는 추가되는 저염기화된/중성 세제가 없을 수 있다.
- [0091] 일부 구현예들에서, 상기 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제는 칼슘 설포네이트 세제 및 칼슘 페네이트 세제로부터 선택될 수 있는 세제를 포함할 수 있다. 상기 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제는 마그네슘 설포네이트 세제를 포함할 수 있다.
- [0092] 특정 구현예에서, 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 중량%에 대한 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 칼슘의 중량%의 비율은 10 미만이거나, 0.5 내지 9일 수 있다.
- [0093] 일부 구현예들에서, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 총 ppm의 비율은 25를 초과하거나, 30 내지 90일 수 있다.
- [0094] 특정 구현예에서, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 그램 당 mg KOH(mg KOH/g) 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 칼슘의 총 ppm의 비율은 215 미만이거나, 125 내지 210일 수 있다.
- [0095] 특정 구현예에서, 상기 1종 이상의 칼슘 함유 세제가 윤활유 조성물에 기여한 TBN은, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 단위 그램 기준으로 2.5 내지 5.0 mg KOH/g일 수 있다.
- [0096] 전술한 각각의 구현예에서, 상기 1종 이상의 칼슘 함유 세제와 상기 1종 이상의 마그네슘 함유 세제의 조합이 윤활유 조성물에 기여한 TBN은, ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, 윤활유 조성물의 단위 그램 기준으로 4.0 내지 8.0 mg KOH/g일 수 있다.
- [0097] 윤활유 조성물은, 선택적으로, 과염기화된 칼슘 살리실레이트 세제를 함유하지 않는다.
- [0098] 본 개시의 구현예들 중 임의의 구현예에서, 윤활유 조성물 중의 나트륨의 양이 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 150 중량 ppm 미만의 나트륨으로, 또는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량 ppm 미만의 나트륨으로 제한될 수 있다.
- [0099] 기유
- [0100] 본원의 윤활유 조성물에 사용되는 기유는 미국석유회(API) 기유 호환성 지침서(American Petroleum Institute(API) Base Oil Interchangeability Guidelines)에 명시된 I군 내지 V군의 기유 중 임의의 기유로부터 선택될 수 있다. 다섯 가지의 기유 군은 다음과 같다.

표 1

표 1

기유 카테고리	황 (%)		포화도 (%)	점도 지수
I 군	> 0.03	및/또는	<90	80 내지 120
II 군	≤0.03	및	≥90	80 내지 120
III 군	≤0.03	및	≥90	≥120
IV 군	모든 폴리알파올레핀(PAO)			
V 군	I 군, II 군, III 군 또는 IV 군에 포함되지 않은 다른 모든 것들			

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

[0105]

[0106]

[0107]

[0108]

[0109]

I군, II군 및 III군은 광유 공정 원료이다. IV군 기유는 진정한 합성 분자 종을 함유하며, 이는 올레핀계 불포화된 탄화수소의 중합에 의해 생산된다. 다수의 V군의 기유도 진정한 합성 산물이며 디에스터, 폴리올 에스터, 폴리알킬렌 글리콜, 알킬화된 방향족, 폴리포스페이트, 에스터, 폴리비닐 에터, 및/또는 폴리페닐 에터 등을 포함할 수 있고, 또한 천연 발생 오일, 예컨대 식물유일 수 있다. III군 기유는 광유에서 유래하지만, 이러한 유체가 겪는 엄격한 가공이 이의 물리적 특성을 PAO 와 같은 일부 진정한 합성 산물과 매우 유사하게 만든다는 점에 유의해야 한다. 그러므로, III군 기유에서 유래하는 오일은 산업에서 합성 유체로서 언급될 수 있다.

개시된 윤활유 조성물에 사용되는 기유는 광유, 동물유, 식물유, 합성유, 또는 그들의 혼합물일 수 있다. 적합한 오일은 수첨분해, 수소첨가, 수소화 정제(hydrofinishing), 비정제, 정제, 및 재-정제 오일, 및 그들의 혼합물에서 유래할 수 있다.

비정제 오일은 천연, 광물, 또는 합성 공급원으로부터 추가의 정제 처리 없이 또는 거의 없이 유도되는 것이다. 정제 오일은 하나 이상의 특성의 개선을 초래할 수 있는 하나 이상의 정제 단계에서 처리된 것을 제외하고는 비정제 오일과 유사하다. 적합한 정제 기술의 예는 용매 추출, 이차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 삼투 등이다. 먹을 수 있는 품질로 정제된 오일이 유용하거나 유용하지 않을 수 있다. 식용유는 백유라고 칭하기도 한다. 일부 구현예에서, 윤활제 조성물에는 식용유 또는 백유가 없다.

재-정제 오일은 또한 재생 또는 재가공 오일로서 알려져 있다. 이러한 오일은 정제 오일과 유사하게 동일 또는 유사한 공정을 사용하여 수득된다. 종종 이러한 오일은 소모된 첨가제 및 오일 분해 산물의 제거를 위한 기술에 의해 부가적으로 가공된다.

광유는 굴착에 의해 또는 식물 및 동물로부터 수득된 오일 또는 그들의 임의의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들면 그러한 오일은 피마자유, 라드유, 올리브유, 땅콩유, 옥수수유, 대두유 및 아마인유, 뿐만 아니라 광물 윤활유 예컨대 액체 석유 및 파라핀, 나프텐 또는 혼합 파라핀-나프텐 유형의 용매-처리된 또는 산-처리된 광물 윤활유를 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 그러한 오일은 필요에 따라 일부 또는 전부 수소 첨가될 수 있다. 석탄 또는 셰일에서 유도된 오일도 또한 유용할 수 있다.

유용한 합성 윤활유는 탄화수소 오일 예컨대 중합, 소중합, 또는 공중합된 올레핀(예를 들어, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌이소부틸렌 공중합체); 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 1-데센의 삼량체 또는 올리고머, 예를 들면, 폴리(1-데센)(이러한 물질은 종종 α-올레핀으로서 언급됨), 및 그들의 혼합물; 알킬-벤젠(예를 들어, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디-(2-에틸헥실)-벤젠); 폴리페닐(예를 들어, 바이페닐, 테르페닐, 알킬화 폴리페닐); 디페닐 알칸, 알킬화 디페닐 알칸, 알킬화 디페닐 에테르 및 알킬화 디페닐 술폰이드 및 그의 유도체, 유사체 및 동족체 또는 그들의 혼합물을 포함할 수 있다. 폴리알파올레핀은 전형적으로 수소 첨가된 물질이다.

기타 합성 윤활유는 폴리올 에스테르, 디에스테르, 인-함유 산의 액체 에스테르(예를 들어, 트리크레실 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 및 데칸 포스폰산의 디에틸 에스테르), 또는 중합체성 테트라히드로푸란을 포함한다. 합성 오일은 피셔-트로프슈(Fischer-Tropsch) 반응에 의해 생산될 수 있고, 전형적으로 하이드로이성질화(hydroisomerized) 피셔-트로프슈 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 한 구현예에서, 오일은 피셔-트로프슈 기체-에서-액체(gas-to-liquid) 합성 절차뿐만 아니라 기타 기체-에서-액체 오일에 의해 제조될 수 있다.

윤활성 조성물에 포함되는 50 중량%를 초과하는 기유는 I군, II군, III군, IV군, V군 및 이들 기유들의 둘 이상

의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 또한 상기 50 중량%를 초과하는 기유는 윤활유 조성물에서 첨가제 성분 들 또는 점도 지수 개선제를 제공함으로써 발생하는 기유 이외의 것이다. 또 다른 구현예에서, 윤활 조성물에 포함된 50 중량% 초과 기유는 II군 기유, III군 기유, IV군 기유, V군 기유 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 또한, 기유는 II군 기유 내지 V군 기유 또는 이들 중 임의의 2종의 혼합 물로부터 선택될 수 있다. 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량%를 초과하는 기유는 첨가제 성분 또는 점도 지수 개선제를 조성물에 제공함으로써 발생하는 회석 오일 이외의 것일 수 있다.

[0110] 존재하는 윤활 점도의 오일의 양은 점도 지수 개선제(들) 및/또는 유동점 강하제(들) 및/또는 기타 탑 트리트 (top treat) 첨가제를 포함하는 성능 첨가제의 양의 합계를 100 중량%에서 뺀 후의 나머지 값일 수 있다. 예를 들어, 최종 유체에 존재할 수 있는 윤활 점도의 오일은 약 50 중량% 초과, 약 60 중량% 초과, 약 70 중량% 초과, 약 80 중량% 초과, 약 85 중량% 초과, 또는 약 90 중량% 초과하는 등과 같이 대부분을 차지하는 양일 수 있다.

[0111] 윤활유 조성물은 IV군 기유, V군 기유 또는 이들의 조합을 10 중량% 이하로 포함할 수 있다. 전술한 각각의 구현예에서, 윤활유 조성물은 5 중량% 미만의 V군 기유를 포함할 수 있다. 일부 구현예의 윤활유 조성물은 임의의 IV군 기유를 함유하지 않고/않거나 임의의 V군 기유를 함유하지 않는다.

[0112] 폴리브덴 함유 성분

[0113] 본원에서의 윤활유 조성물은 폴리브덴을 함유한다. 구체적으로, 1종 이상의 폴리브덴 화합물은 윤활 조성물에 25 내지 1000 ppm의 폴리브덴 총량을 제공하거나, 또는 윤활유 조성물에 50 내지 800 ppm, 또는 70 내지 550 ppm, 또는 75 내지 500 ppm의 폴리브덴을 제공한다.

[0114] 유용성 폴리브덴 화합물은 내마모제, 항산화제, 마찰 개질제, 또는 이들의 혼합된 기능적 성능을 가질 수 있다. 유용성 폴리브덴 화합물은 폴리브덴 디티오카르바메이트, 폴리브덴 디알킬디티오포스페이트, 폴리브덴 디티오포스피네이트, 폴리브덴 화합물의 아민 염, 폴리브덴 잔테이트, 폴리브덴 티오잔테이트, 폴리브덴 설파이드, 폴리브덴 카르복실레이트, 폴리브덴 알록사이드, 삼핵 오르가노-폴리브덴 화합물, 및/또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 폴리브덴 설파이드는 폴리브덴 디설파이드를 포함한다. 폴리브덴 디설파이드는 안정한 분산액의 형태 일 수 있다. 한 구현예에서, 유용성 폴리브덴 화합물은 폴리브덴 디티오카르바메이트, 폴리브덴 디알킬디티오포스페이트, 폴리브덴 화합물의 아민 염, 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 한 구현예에서, 유용성 폴리브덴 화합물은 폴리브덴 디티오카르바메이트일 수 있다.

[0115] 사용될 수 있는 폴리브덴 화합물의 적합한 예는 하기와 같은 상품명으로 시판되는 시판 물질을 포함한다: 예컨대 R. T. Vanderbilt Co., Ltd.로부터의 Molyvan 822™, Molyvan™ A, Molyvan 2000™ 및 Molyvan 855™, 및 Adeka Corporation에서 입수되는 Sakura-Lube™ S-165, S-200, S-300, S-310G, S-525, S-600, S-700, 및 S-710, 및 이의 혼합물. 적합한 폴리브덴 성분은 미국 특허 제5,650,381호; 미국 특허 US RE 37,363 E1호; 미국 특허 US RE 38,929 E1호; 및 미국 특허 US RE 40,595 E1호에 기재되어 있고, 이들은 그 전체가 본원에 참조로서 인용되어 포함된다.

[0116] 또한, 폴리브덴 화합물은 산성 폴리브덴 화합물일 수 있다. 포함되는 것은 폴리브덴산, 암모늄 폴리브덴레이트, 나트륨 폴리브덴레이트, 칼륨 폴리브덴레이트, 및 기타 알칼리 금속 폴리브덴레이트 및 기타 폴리브덴 염, 예를들면, 히드로젠 나트륨 폴리브덴레이트, MoOC1<sub>4</sub>, Mo<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, 삼산화폴리브덴 또는 유사한 산성 폴리브덴 화합물이다. 대안적으로, 조성물에는, 예를 들어 미국 특허 제4,263,152호; 제4,285,822호; 제4,283,295호; 제 4,272,387호; 제4,265,773호; 제4,261,843호; 제4,259,195호 및 제4,259,194호; 및 미국 특허 출원 공개 2002/0038525호에 기재된 바와 같은 염기성 질소 화합물의 폴리브덴/황 착물에 의해 폴리브덴이 제공될 수 있다.

[0117] 적합한 오르가노-폴리브덴 화합물의 또다른 부류는 3핵 폴리브덴 화합물, 예컨대 화학식 Mo<sub>3</sub>S<sub>k</sub>L<sub>n</sub>Q<sub>z</sub>의 것 및 이의 혼합물이며, 여기서 S는 황을 나타내고, L 은 화합물을 오일 중에 가용성 또는 분산성으로 만들기 위해 충분한 수의 탄소 원자를 갖는 오르가노 기를 갖는 독립적으로 선택된 리간드를 나타내고, n 은 1 내지 4 이고, k는 4 내지 7에서 변화하고, Q는 중성 전자 공여 화합물의 군, 예컨대 물, 아민, 알코올, 포스핀 및 에테르로부터 선택 되고, z는 0 내지 5의 범위이고, 비화학량론적 값을 포함한다. 적어도 21 개의 전체 탄소 원자, 예컨대 적어도 25 개, 적어도 30 개, 또는 적어도 35 개의 탄소 원자가 모든 리간드의 오르가노 기 중에 존재할 수 있다. 추가 적합한 폴리브덴 화합물은 미국 특허 제6,723,685호에 기재되어 있고, 이는 그 전체가 본원에 참조로서 인용되어 포함된다.

- [0118] 윤활유 조성물은 또한 다음에 기재된 다양한 첨가제들로부터 선택되는 1종 이상의 선택적 성분도 포함할 수 있다.
- [0119] 항산화제
- [0120] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 선택적으로 1종 이상의 항산화제를 함유할 수 있다. 항산화제 화합물은 알려져 있고, 예를들면 페네이트, 페네이트 술폰아이드, 황화 올레핀, 포스포황화 테르펜, 황화 에스테르, 방향족 아민, 알킬화 디페닐아민(예를 들어, 노닐 디페닐아민, 디-노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디-옥틸 디페닐아민), 페닐-알파-나프틸아민, 알킬화 페닐-알파나프틸아민, 장해 비방향족 아민, 페놀, 장해 페놀, 유용성 몰리브덴 화합물, 거대분자 항산화제, 또는 그 혼합물을 포함한다. 항산화제 화합물은 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다.
- [0121] 장해 페놀 항산화제는 입체 장애기로서 이차 부틸 및/또는 삼차 부틸기를 함유할 수 있다. 페놀기는 제 2 방향족기에 연결된 가교기 및/또는 히드로카빌 기로 추가 치환될 수 있다. 적합한 장해 페놀 항산화제의 예는 2,6-디-tert-부틸페놀, 4-메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-에틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-프로필-2,6-디-tert-부틸페놀 또는 4-부틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 또는 4-도데실-2,6-디-tert-부틸페놀을 포함한다. 한 구현예에서, 장해 페놀 항산화제는 에스테르일 수 있고, 예를 들어 IRGANOX™ L-135(BASF로부터 입수가능) 또는 2,6-디-tert-부틸페놀 및 알킬 아크릴레이트(이때, 알킬기는 약 1 내지 약 18, 또는 약 2 내지 약 12, 또는 약 2 내지 약 8, 또는 약 2 내지 약 6, 또는 약 4 개의 탄소 원자를 함유할 수 있음) 유래의 부가 생성물을 포함할 수 있다. 또 다른 시판 장해 페놀 항산화제는 에스테르일 수 있고, ETHANOXTM 4716(Albemarle Corporation로부터 입수가능)을 포함할 수 있다.
- [0122] 유용한 항산화제는 디아릴아민 및 고분자량 페놀을 포함할 수 있다. 구현예에서, 윤활유 조성물은 각 항산화제가 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 5 중량%까지 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있도록 디아릴아민 및 고분자량 페놀의 혼합물을 함유할 수 있다. 구현예에서, 항산화제는 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 0.3 내지 약 1.5중량%의 디아릴아민 및 약 0.4 내지 약 2.5중량%의 고분자량 페놀의 혼합물일 수 있다.
- [0123] 황화되어 황화 올레핀을 형성할 수 있는 적합한 올레핀의 예는 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 폴리이소부틸렌, 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥텐, 노넨, 데센, 운데센, 도데센, 트리데센, 테트라데센, 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 노나데센, 에이코센 또는 그 혼합물을 포함한다. 한 구현예에서, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 노나데센, 에이코센 또는 그 혼합물 및 그 이량체, 삼량체 및 사량체는 특히 유용한 올레핀이다. 대안적으로, 올레핀은 디엔의 디일스-알더(Diels-Alder) 부가물, 예컨대 1,3-부타디엔 및 불포화 에스테르, 예컨대 부틸아크릴레이트일 수 있다.
- [0124] 또 다른 부류의 황화 올레핀은 황화 지방산 및 그 에스테르를 포함한다. 지방산은 흔히 식물성유 또는 동물성유로부터 수득되고, 전형적으로 약 4 내지 약 22개의 탄소 원자를 함유한다. 적합한 지방산 및 그 에스테르의 예는 트리글리세리드, 올레산, 리놀레산, 팔미트올레산 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 흔히, 지방산은 라드유, 톨유, 땅콩유, 대두유, 면실유, 해바라기씨유 또는 이들의 혼합물로부터 수득된다. 지방산 및/또는 에스테르는 올레핀, 예컨대 α-올레핀과 혼합될 수 있다.
- [0125] 1종 이상의 항산화제는 윤활유 조성물의 약 0.0 중량% 내지 약 5.0 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 3.0 중량%, 또는 0.2 중량% 내지 약 2.5 중량%의 범위로 존재할 수 있다.
- [0126] 항마모제
- [0127] 또한 본원의 윤활유 조성물은 1종 이상의 항마모제도 함유할 수 있다. 적합한 추가 항마모제 예시로는, 제한되지는 않지만, 금속 티오포스페이트; 금속 디알킬디티오포스페이트; 인산 에스테르 또는 그 염; 포스페이트 에스테르(들); 포스파이트; 인-함유 카르복실 에스테르, 에테르, 또는 아마이드; 황화 올레핀; 티오카르바메이트 에스테르, 알킬렌-커플링된 티오카르바메이트 및 비스(S-알킬디티오카르브아밀)디술폰아이드를 포함하는 티오카르바메이트-함유 화합물; 및 그 혼합물을 포함한다. 적합한 내마모제는 몰리브덴 디티오카르바메이트일 수 있다. 인 함유 내마모제는 유럽 특허 제612 839호에 보다 충분히 기술되어 있다. 디알킬 디티오포스페이트 염에서 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알루미늄, 납, 주석, 몰리브덴, 망간, 니켈, 구리, 티타늄, 또는 아연일 수 있다. 유용한 내마모제는 아연 디알킬티오포스페이트일 수 있다.
- [0128] 적합한 항마모제의 추가 예는 티타늄 화합물, 타르트리이트, 타르트림이드, 인 화합물의 유용성 아민 염, 황화 올레핀, 포스파이트(예를 들어, 디부틸 포스파이트), 포스포네이트, 티오카르바메이트-함유 화합물, 예컨대 티

오카르바메이트 에스테르, 티오카르바메이트 아마이드, 티오카르밤 에테르, 알킬렌-커플링된 티오카르바메이트, 및 비스(S-알킬디티오카르브아밀) 디술폰아이드를 포함한다. 타르트레이트 또는 타르트리미드는 알킬-에스테르기를 함유할 수 있으며, 이때 알킬기 상의 탄소 원자의 합계는 8 이상일 수 있다. 한 구현예에서 내마모제는 시트레이트를 포함할 수 있다.

- [0129] 내마모제는 윤활유 조성의 약 0.0 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.0 중량% 내지 약 5.0 중량%, 또는 약 0.05 중량% 내지 약 5.0 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%, 또는 2.0 중량 % 미만의 양으로 존재할 수 있다.
- [0130] 향마모 화합물은 약 1:0.8 내지 약 1:1.7의 P:Zn의 비율을 갖는 아연 디히드로카르빌 디티오포스페이트(ZDDP)일 수 있다. ZDDP의 디히드로 카르빌기는 C3 및 C6 알콜의 혼합물로부터 형성될 수 있다.
- [0131] 붕소 함유 화합물
- [0132] 본원의 윤활유 조성물은, 선택적으로, 1종 이상의 붕소 함유 화합물을 함유할 수 있다. 윤활유 조성물 중의 붕소의 양이 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 600 ppm 미만이거나, 또는 붕소의 양이 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 200 ppm 미만, 또는 100 ppm 미만, 또는 50 ppm 미만, 또는 150 ppm 내지 600 ppm 미만, 또는 200 ppm 내지 500 ppm 미만, 또는 200 ppm 내지 350 ppm일 수 있다.
- [0133] 붕소-함유 화합물의 예에는, 미국 특허 제5,883,057호에 개시된 것과 같은, 보레이트 에스테르, 보레이트화 지방 아민, 보레이트화 에폭시드, 보레이트화 세제, 및 보레이트화 숙신이미드 분산제와 같은 보레이트화 분산제가 포함된다.
- [0134] 분산제
- [0135] 윤활유 조성물은, 선택적으로, 1종 이상의 분산제 또는 이의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다. 분산제는, 윤활유 조성물 중의 혼합 전에 이들이 회분-형성 금속을 함유하지 않고 이들이 일반적으로 윤활제에 첨가될 때 임의의 회분에 기여하지 않기 때문에, 무회-유형 분산제로서 흔히 공지되어 있다. 무회 유형 분산제는 비교적 높은 분자량 탄화수소 사슬에 부착된 극성기에 의해 특징지어진다. 전형적 무회 분산제는 N-치환 장쇄 알케닐 숙신이미드를 포함한다. N-치환 장쇄 알케닐 숙신이미드의 예는, 폴리이소부틸렌 치환기의 수 평균 분자량이 약 350 내지 약 50,000, 또는 약 5,000, 또는 약 3,000 범위인 폴리이소부틸렌 숙신이미드를 포함한다. 숙신이미드 분산제 및 그 제조는 예를 들어 미국 특허 제 7,897,696 호 또는 미국 특허 제 4,234,435 호에 개시되어 있다. 폴리올레핀은 탄소수 약 2 내지 약 16, 또는 약 2 내지 약 8, 또는 약 2 내지 약 6의 중합체성 단량체로부터 제조될 수 있다. 숙신이미드 분산제는 전형적으로 폴리아민으로부터 형성된 이미드, 전형적으로 폴리(에틸렌아민)이다.
- [0136] 구현예에서, 본 개시는 약 350 내지 약 50,000, 또는 내지 약 5000, 또는 내지 약 3000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 폴리이소부틸렌으로부터 유래된 1종 이상의 폴리이소부틸렌 숙신이미드 분산제를 추가로 포함한다. 폴리이소부틸렌 숙신이미드는 단독으로 또는 다른 분산제와의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0137] 일부 구현예에서, 폴리이소부틸렌은 포함되는 경우, 50 mol% 초과, 60 mol% 초과, 70 mol% 초과, 80 mol% 초과, 또는 90 mol% 초과와 말단 이중 결합 함량을 가질 수 있다. 상기 PIB는 또한 매우 반응성인 PIB("HRPI B")로서 나타내어진다. 수 평균 분자량이 약 800 내지 약 5000 인 HR-PIB는 본 개시의 구현예에서 사용하기에 적합하다. 통상적 PIB는 전형적으로 50 mol% 미만, 40 mol% 미만, 30 mol% 미만, 20 mol% 미만, 또는 10 mol% 미만의 말단 이중 결합 함량을 갖는다.
- [0138] 약 900 내지 약 3000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 HR-PIB가 적합할 수 있다. 이러한 HR-PIB는 상업적으로 입수 가능하거나, 보젤(Boerzel) 등의 미국 특허 제4,152,499호 및 가토(Gateau) 등의 미국 특허 제5,739,355호에 기재된 바와 같이 삼염화 붕소와 같은 비염소화 촉매의 존재 하에서 이소부텐을 중합함으로써 합성될 수 있다. 전술한 열 예내 반응에서 사용되는 경우, HR-PIB는 증가된 반응성으로 인해 반응에서의 전환율을 더 높일 수 있게 될 뿐만 아니라 침전물 형성량도 더 낮출 수 있게 된다. 적합한 방법이 미국 특허 제7,897,696호에 기재되어 있다.
- [0139] 한 구현예에서, 본 개시는 또한 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물("PIBSA")로부터 유래되는 1종 이상의 분산제를 포함한다. PIBSA는 중합체 당 평균 약 1.0 내지 약 2.0 개의 숙신산 부분을 가질 수 있다.
- [0140] 알케닐 또는 알킬 숙신산 무수물의 % 활성은 크로마토그래피 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 이러한 방법은

미국 특허 제5,334,321호의 컬럼 5 및 6에 기재되어 있다.

- [0141] 폴리올레핀의 % 전환율은 미국 특허 제5,334,321호의 컬럼 5 및 6에 있는 등식을 사용하여 % 활성으로부터 계산된다.
- [0142] 달리 나타내지 않는 한, 모든 백분율은 중량% 이고, 모든 분자량은 수 평균 분자량이다.
- [0143] 한 구현예에서, 분산제는 폴리알파올레핀(PAO) 숙신산 무수물로부터 유래될 수 있다.
- [0144] 한 구현예에서, 분산제는 올레핀 말레산 무수물 공중합체로부터 유래될 수 있다. 예로서, 분산제는 폴리-PIBSA로 기재될 수 있다.
- [0145] 구현예에서, 분산제는 에틸렌-프로필렌 공중합체에 그래프트된 무수물로부터 유래될 수 있다.
- [0146] 적합한 분산제의 한 부류는 만니히 염기(Mannich base)일 수 있다. 만니히 염기는 고분자량, 알킬 치환 페놀, 폴리알킬렌 폴리아민, 및 알데히드, 예컨대 포름알데히드의 축합에 의해 형성되는 물질이다. 만니히 염기는 미국 특허 제 3,634,515호에 더 자세히 기재되어 있다.
- [0147] 분산제의 적합한 부류는 고분자량 에스테르 또는 하프 에스테르 아미드(half ester amide) 일 수 있다.
- [0148] 적합한 분산제는 또한 다양한 작용제 중 임의의 것과의 반응에 의한 통상적 방법에 의해 후속-처리될 수 있다. 이들 중에는 붕소, 우레아, 티오우레아, 디머캡토타디아디아졸, 카본 디설파이드, 알데히드, 케톤, 카르복실산, 탄산수소-치환 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 니트릴, 에폭시드, 카르보네이트, 시클릭 카르보네이트, 장애 페놀 에스테르 및 인 화합물이 있다. 미국 특허 제7,645,726호; 미국 특허 제7,214,649호; 및 미국 특허 제 8,048,831호는 그 전체가 본원에 참조로서 인용되어 포함된다.
- [0149] 카보네이트 및 붕산 후처리 이외에, 상기 화합물은 개선되거나 상이한 특성을 부여하도록 설계된 다양한 후처리로 후처리되거나 추가 후처리될 수 있다. 이러한 후처리는 미국 특허 제5,241,003호의 컬럼 27에서부터 컬럼 29에 요약된 것들을 포함하고, 그 내용은 본원에 참조로서 인용되어 포함된다. 이러한 처리는 다음의 것들에 의한 처리를 포함한다.
- [0150] 무기 아인산 또는 무수물(예: 미국 특허 제3,403,102호 및 제4,648,980호);
- [0151] 유기 인 화합물(예: 미국 특허 제3,502,677호);
- [0152] 오황화인;
- [0153] 이미 위에서 언급된 붕소 화합물(예: 미국 특허 제3,178,663호 및 제4,652,387호);
- [0154] 카르복실산, 폴리카르복실산, 무수물 및/또는 산 할라이드(예: 미국 특허 제3,708,522호 및 제4,948,386호);
- [0155] 에폭사이드, 폴리에폭사이드 또는 티오옥사이드(예: 미국 특허 제3,859,318호 및 제5,026,495호);
- [0156] 알데히드 또는 케톤(예: 미국 특허 제3,458,530호);
- [0157] 이황화탄소(예: 미국 특허 제3,256,185호);
- [0158] 글리시돌(예: 미국 특허 제4,617,137호);
- [0159] 우레아, 토우레아 또는 구아니딘(예: 미국 특허 제3,312,619호, 제3,865,813호 및 영국 특허 GB 1,065,595호);
- [0160] 유기 술폰산(예: 미국 특허 제3,189,544호 및 영국 특허 GB 2,140,811호);
- [0161] 알케닐 시아나이드(예: 미국 특허 제3,278,550호 및 제3,366,569호);
- [0162] 디케텐(예: 미국 특허 제3,546,243호);
- [0163] 디이소시아네이트(예: 미국 특허 제3,573,205호);
- [0164] 알칸 설통(예: 미국 특허 제3,749,695호);
- [0165] 1,3- 디카르보닐 화합물(예: 미국 특허 제4,579,675호);
- [0166] 알콕시화 알코올 또는 페놀의 황산염(예: 미국 특허 제3,954,639호);
- [0167] 고리형 락톤(예: 미국 특허 제4,617,138호, 제4,645,515호, 제4,668,246호, 제4,963,275호 및 제4,971,711호);

- [0168] 고리형 카보네이트 또는 티오카보네이트 선형 모노 카보네이트 또는 폴리카보네이트, 또는 클로로포메이트(예: 미국 특허 제4,612,132호, 제4,647,390호, 제4,648,886호, 제4,670,170호);
- [0169] 질소 함유 카르복실산(예: 미국 특허 제4,971,598호 및 영국 특허 GB 2,140,811호);
- [0170] 하이드록시-보호된 클로로다이카보닐옥시 화합물(예: 미국 특허 제4,614,522호);
- [0171] 락탐, 티오락탐, 티오락톤 또는 디소락톤(ditholactone)(예: 미국 특허 제4,614,603호 및 제4,666,460호);
- [0172] 고리형 카보네이트 또는 티오 카보네이트, 선형 모노 카보네이트 또는 폴리 카보네이트, 또는 클로로포메이트(예: 미국 특허 제4,612,132호, 제4,647,390호, 제4,646,886호 및 제4,670,170호);
- [0173] 질소 함유 카르복실산(예: 미국 특허 제4,971,598호 및 영국 특허 GB 2,440,811호);
- [0174] 하이드록시-보호된 클로로다이카보닐옥시 화합물(예: 미국 특허 제4,614,522호);
- [0175] 락탐, 티오락탐, 티오락톤 또는 디티오락톤(예: 미국 특허 제4,614,603호 및 제4,666,460호);
- [0176] 고리형 카바메이트, 고리형 티오카바메이트 또는 고리형 디티오카바메이트(예: 미국 특허 제4,663,062호 및 제4,666,459호);
- [0177] 하이드록시지방족 카르복실산(예: 미국 특허 제4,482,464호, 제4,521,318호, 제4,713,189호);
- [0178] 산화제(예: 미국 특허 제4,379,064호);
- [0179] 오황화인과 폴리알킬렌 폴리아민의 조합(예: 미국 특허 제3,185,647호);
- [0180] 카르복실산 또는 알데히드 또는 케톤과 황 또는 염화황의 조합(예: 미국 특허 제3,390,086호, 제3,470,098호);
- [0181] 히드라진과 이황화탄소의 조합(예: 미국 특허 제3,519,564호);
- [0182] 알데히드와 페놀의 조합(예: 미국 특허 제3,649,229호, 제5,030,249호, 제5,039,307호);
- [0183] 알데히드와 디티오인산의 0-디에스테르의 조합(예: 미국 특허 제3,865,740호);
- [0184] 하이드록시지방족 카르복실산과 붕산의 조합(예: 미국 특허 제4,554,086호);
- [0185] 하이드록시지방족 카르복실산과, 이어서 포름알데히드 및 페놀의 조합(예: 미국 특허 제4,636,322호);
- [0186] 하이드록시지방족 카르복실산과 이어서 지방족 디카르복실산의 조합(예: 미국 특허 제4,663,064호);
- [0187] 포름알데히드와 페놀과 이어서 글리콜산의 조합(예: 미국 특허 제4,699,724호);
- [0188] 하이드록시지방족 카르복실산 또는 옥살산과 이어서 디이소시아네이트의 조합(예: 미국 특허 제4,713,191호);
- [0189] 인의 무기산 또는 무수물 혹은 그의 부분적 또는 전체 황 유사체와 붕소 화합물의 조합(예: 미국 특허 제4,857,214호);
- [0190] 유기이산 및 불포화 지방산과, 선택적으로 붕소 화합물이 후속하는 니트로소 방향족 아민과, 이어서 글리콜화제의 조합(예: 미국 특허 제4,973,412호);
- [0191] 알데하이드와 트리아졸의 조합(예: 미국 특허 제4,963,278호);
- [0192] 알데히드와 트리아졸과 이어서 붕소 화합물의 조합(예: 미국 특허 제4,981,492호);
- [0193] 고리형 락톤과 붕소 화합물의 조합(예: 미국 특허 제4,963,275호 및 제4,971,711호). 상기 언급된 특허들은 그 전체가 본원에 포함된다.
- [0194] 적합한 분산제의 TBN 은 약 50% 희석(diluent) 오일을 함유하는 분산제 샘플에 대해 측정되는 경우 약 5 내지 약 30 TBN에 필적하는, 무(無)-오일 기준으로 약 10 내지 약 65 일 수 있다.
- [0195] 분산제는 존재하는 경우 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 이하를 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 사용될 수 있는 또 다른 양의 분산제는 윤활유 조성의 총 중량을 기준으로 0.0 중량% 내지 약 12.0 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 12 중량%, 또는 약 2.0 중량% 내지 약 10.0 중량%, 또는 약 1.0 중량% 내지 약 8.5 중량%, 또는 약 4.0 중량% 내지 약 8.0 중량%일 수 있다. 일부 구체예에서, 윤활유 조성물은 혼합된 분산제 시스템을 사용한다. 단일 유형 또는 임의의 바람직한 비율로 둘 이상 유형들의 분산제의 혼합물이 사

용될 수 있다.

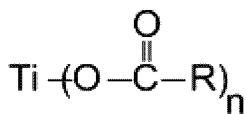
- [0196]    마찰 개질제
- [0197]    본원에서 유효성 조성물은 또한 선택적으로 1종 이상의 마찰 개질제를 함유할 수 있다. 적합한 마찰 개질제는 금속 함유 및 무금속 마찰 개질제를 포함할 수 있으며, 이미다졸린, 아미드, 아민, 숙신아미드, 알콕시화 아민, 알콕시화 에테르 아민, 아민 산화물, 아미도아민, 니트릴, 베타인, 4차 아민, 이민, 아민 염, 아미노 구아나딘, 알칸올아미드, 포스포네이트, 금속-함유 화합물, 글리세롤 에스테르, 황화 지방 화합물 및 올레핀, 해바라기유 기타 천연 발생 식물 또는 동물유, 디카르복실산 에스테르, 폴리올의 에스테르 또는 일부 에스테르 및 하나 이상의 지방족 또는 방향족 카르복실산 등을 이에 제한되지 않고 포함할 수 있다.
- [0198]    적합한 마찰 개질제는 직쇄, 분지쇄 또는 방향족 히드록카르빌기 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 히드록카르빌기를 함유할 수 있고, 포화 또는 불포화될 수 있다. 히드록카르빌 기는 탄소 및 수소 또는 헤테로원자, 예컨대 황 또는 산소로 구성될 수 있다. 히드록카르빌기는 탄소수가 약 12 내지 약 25 범위일 수 있다. 일부 구현예에서, 마찰 개질제는 장쇄 지방산 에스테르일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 장쇄 지방산 에스테르는 모노-에스테르, 또는 디-에스테르 또는 (트리)글리세리드일 수 있다. 마찰 개질제는 장쇄 지방 아미드, 장쇄 지방 에스테르, 장쇄 지방 에폭시드 유도체, 또는 장쇄 이미다졸린일 수 있다.
- [0199]    기타 적합한 마찰 개질제는 유기, 무회(무금속), 무질소 유기 마찰 개질제를 포함할 수 있다. 상기 마찰 개질제는 카르복실산 및 무수물과 알칸올을 반응시켜 형성된 에스테르를 포함할 수 있고, 일반적으로 친유성 탄화수소 사슬에 공유 결합된 극성 말단기(예를 들어, 카복실 또는 히드록실)를 포함한다. 유기 무회 무질소 마찰 개질제의 예는 일반적으로는 올레산의 모노-, 디-, 및 트리-에스테르를 함유할 수 있는 글리세롤 모노올리에이트(GMO)로서 공지되어 있다. 다른 적합한 마찰 개질제는 미국 특허 제6,723,685호에 기재되어 있고, 이는 그 전체가 본원에 참조로서 원용되어 포함된다.
- [0200]    아민계 마찰 개질제는 아민 또는 폴리아민을 포함할 수 있다. 상기 화합물은 포화 또는 불포화된 선형인 히드록카르빌 기, 또는 이의 혼합물을 가질 수 있고, 약 12 내지 약 25 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 적합한 마찰 개질제의 추가 예는 알콕시화 아민 및 알콕시화 에터 아민을 포함한다. 상기 화합물은 포화 또는 불포화된 선형인 히드록카르빌 기, 또는 이의 혼합물을 가질 수 있다. 이들은 약 12 내지 약 25 개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 예는 에톡시화 아민 및 에톡시화 에터 아민을 포함한다.
- [0201]    아민 및 아미드는, 산화붕소, 붕소 할라이드, 메타보레이트, 붕산 또는 모노-, 디- 또는 트리-알킬 보레이트와 같은 붕소 화합물과의 부가물 또는 반응 생성물의 형태로 또는 그 자체로 사용될 수 있다. 다른 적합한 마찰 개질제는 미국 특허 제6,300,291호에 기재되어 있고, 이는 그 전체가 본원에 참조로서 원용되어 포함된다.
- [0202]    마찰 개질제는, 선택적 예로서, 약 0.01 중량% 내지 약 5.0 중량%, 또는 약 0.01 중량% 내지 약 3.0 중량%, 또는 0.02 중량% 내지 약 1.5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 1.4 중량% 등의 범위 내에 존재할 수 있다.
- [0203]    전이 금속 함유 화합물
- [0204]    또 다른 구현예에서, 유용성 화합물은 전이금속 함유 화합물 또는 반금속일 수 있다. 전이 금속은 티타늄, 바나듐, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브덴, 탄탈륨, 텅스텐 등을 이에 제한되지 않고 포함할 수 있다. 적합한 반금속은 붕소, 규소, 안티몬, 텔루륨 등을 이에 제한되지 않고 포함한다.
- [0205]    한 구현예에서, 약 0.8:1 내지 약 70:1 범위의 Ca/M의 중량비로 사용될 수 있는 유용성 화합물은 티타늄 함유 화합물이고, 여기서 M은 전술한 바와 같이 유효 조성물 중의 총 금속이다. 티타늄 함유 화합물은 항마모제, 마찰 개질제, 항산화제, 침착 제어 첨가제, 또는 이러한 기능들 중 하나를 초과하는 기능으로 작용할 수 있다.
- [0206]    개시된 기술에 사용되거나 그 기술의 유용성 물질 제조에 사용되는 티타늄 함유 화합물 중에는, 다양한 Ti(IV) 화합물, 예컨대 티타늄(IV) 산화물; 티타늄(IV) 설피이드; 티타늄(IV) 니트레이트; 티타늄(IV) 알콕사이드 예컨대, 티타늄 메톡사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 프로폭사이드, 티타늄 이소프로폭사이드, 티타늄 부톡사이드, 티타늄 2-에틸헥소사이드; 및 티타늄 페네이트, 티타늄(IV) 2-에틸-1-3-헥산디오에이트 또는 티타늄 시트레이트 또는 티타늄 올레이트 등의 티타늄 카르복실레이트, 및 티타늄(IV) (트리에탄올아미나토)이소프로폭시드를 비제한적으로 포함하는 기타 티타늄 화합물 또는 복합물이 있다. 1가 알콕사이드는 2 내지 16 개, 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 한 구현예에서, 티탄 화합물은 1,2-디올 또는 폴리올의 알콕사이드일 수 있다. 한 구현예에서, 1,2-디올은 글리세롤의 지방산 모노-에스테르, 예컨대 올레산을 포함한다. 한 구현예에서, 유용성 티타늄 화합물은 티타늄 카르복실레이트일 수 있다. 한 구현예에서 티타늄(IV) 카르복실레

이트는 네오테칸산 티탄일 수 있다.

[0207] 개시된 기술 내에서 포괄되는 다른 형태의 티타늄은 티타늄 포스페이트 예컨대 티타늄 디티오포스페이트(예를 들어, 디알킬디티오포스페이트) 및 티타늄 설펜네이트(예를 들어, 알킬벤젠설펜네이트), 또는, 일반적으로, 염, 예컨대 유용성 염을 형성하기 위한 티타늄 화합물 및 다양한 산 물질과의 반응 생성물을 포함한다. 따라서, 티타늄 화합물은 무엇보다도, 유기 산, 알코올, 및 글리콜에서 유도될 수 있다. Ti 화합물은 또한 Ti-O-Ti 구조를 가지는 이중체 또는 올리고머 형태로 존재할 수 있다. 상기 티타늄 물질은 상업적으로 입수되거나 또는 당업자에게 명백한 적합한 합성 기술로 쉽게 제조될 수 있다. 이들은 특정 화합물에 따라 실온에서 고체 또는 액체로 존재할 수 있다. 이들은 또한 적합한 불활성 용매에서 용액 형태로 제공될 수 있다.

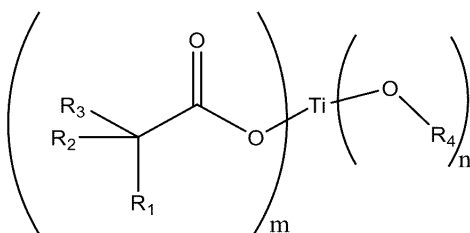
[0208] 한 구현예에서, 티타늄은 Ti-개질 분산제, 예컨대 숙신이미드 분산제로 공급될 수 있다. 상기 물질은 티타늄 알콕사이드 및 히드록시-치환된 숙신산 무수물, 예컨대 알케닐- (또는 알킬) 숙신산 무수물 간의 티타늄 혼합 무수물을 형성함으로써 제조될 수 있다. 생성된 티타네이트-숙시네이트 중간체는 직접 사용되거나 또는 임의의 다수의 물질, 예컨대 (a) 자유, 축합 가능한 -NH 관능기를 가지는 폴리아민계 숙신이미드/아미드 분산제; (b) 폴리아민계 숙신이미드/아미드 분산제 성분들, 즉, 알케닐-(또는 알킬-) 숙신산 무수물 및 폴리아민, (c) 치환된 숙신산 무수물과 폴리올, 아미노알코올, 폴리아민, 또는 이들 혼합물의 반응으로 제조되는 히드록시-함유 폴리에스테르 분산제와 반응될 수 있다. 대안으로, 티타네이트-숙시네이트 중간체는 기타 제제 예컨대 알코올, 아미노알코올, 에테르 알코올, 폴리에테르 알코올 또는 폴리올, 또는 지방산과 반응되고, 이의 생성물은 Ti를 운반체에 부여하도록 직접 사용되거나, 또는 상기 숙신산 분산제와 추가 반응된다. 예시로서, 1 부(몰 기준)의 테트라이소프로필 티타네이트는 약 2 부(몰 기준)의 폴리이소부텐-치환된 숙신산 무수물과 140 내지 150°C에서 5 내지 6 시간 반응하여 티타늄 개질 분산제 또는 중간체를 제공한다. 생성된 물질(30 g)은 폴리이소부텐-치환된 숙신산 무수물 및 폴리에틸렌폴리아민 혼합물(127 그램 + 희석 오일)로부터의 숙신이미드 분산제와 150°C에서 1.5 시간 추가로 반응하여, 티타늄-개질 숙신이미드 분산제가 생성된다.

[0209] 또 다른 티타늄 함유 화합물은 티타늄 알콕사이드 및 C6 내지 C25 카르복실산의 반응 생성물이다. 반응 생성물은 하기 화학식:



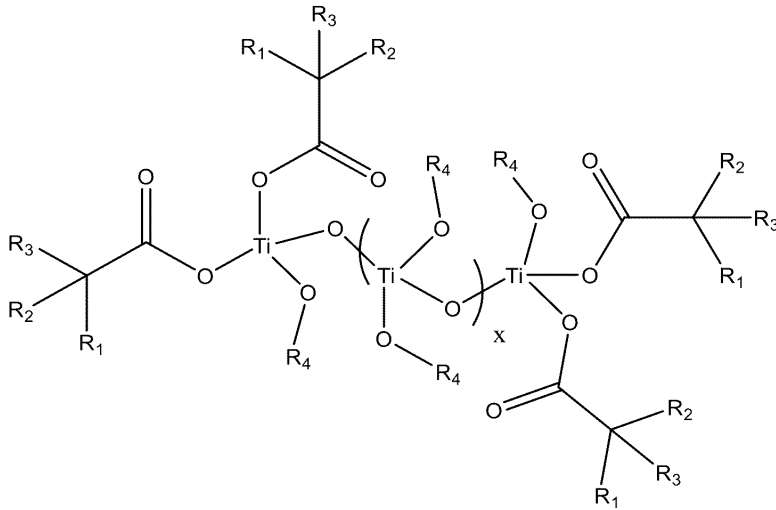
[0210]

[0211] 여기서 n은 2, 3 및 4로부터 선택되는 정수이고, R은 약 5 내지 약 24 개의 탄소 원자를 함유하는 히드록시-치환된 알킬, 또는 하기 화학식:



[0212]

[0213] 여기서 m + n = 4이고, n은 1 내지 3의 범위, R4는 1-8 범위의 탄소 원자를 갖는 알킬 부분이고, R1 은 약 6 내지 25 개의 탄소 원자를 함유하는 히드록시-치환된 알킬기로부터 선택되고, R2와 R3은 동일하거나 상이하며, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 함유하는 히드록시-치환된 알킬기에서 선택됨, 또는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다.



- [0214]
- [0215] 여기서 x는 0 내지 3 범위이고, R1 은 약 6 내지 25 개의 탄소 원자를 함유한 히드رو카르빌기로부터 선택되고, R2와 R3은 동일하거나 상이하며, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 함유하는 히드رو카르빌기에서 선택되고, R4는 H, 또는 C6 내지 C25 카르복실산 부분으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0216] 적합한 카르복실산은 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 올레산, 에루스산, 리놀레산, 리놀렌산, 시클로헥산카르복실산, 페닐아세트산, 벤조산, 네오데칸산 등을 이에 제한되지 않고 포함한다.
- [0217] 한 구현예에서, 오일 가용성 티타늄 화합물은 0 내지 약 3000 중량 ppm의 티타늄, 또는 약 25 내지 1500 중량 ppm의 티타늄, 또는 약 35 중량 ppm 내지 약 500 중량 ppm의 티타늄, 또는 약 50 중량 ppm 내지 약 300 중량 ppm의 티타늄을 제공할 수 있도록 하는 양으로 윤활유 조성물 중에 존재할 수 있다.
- [0218] 점도 지수 개선제
- [0219] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 선택적으로 1종 이상의 점도 지수 개선제를 함유할 수 있다. 적합한 점도 지수 개선제는 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리이소부텐, 수소화 스티렌-이소프렌 중합체, 스티렌/말레 에스테르 공중합체, 수소화 스티렌/부타디엔 공중합체, 수소화 이소프렌 중합체, 알파-올레핀 말레산 무수물 공중합체, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알킬 스티렌, 수소화 알케닐 아틸 공액 디엔 공중합체, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 점도 지수 개선제는 성형 중합체(star polymer)를 포함할 수 있고 적합한 예는 미국 특허 제8,999,905 B2호에 기재되어 있다.
- [0220] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 임의로는 점도 지수 개선제 이외에 또는 점도 지수 개선제 대신에, 1종 이상의 분산제 점도 지수 개선제를 함유할 수 있다. 적합한 점도 지수 개선제는 관능화 폴리올레핀, 예를들면 아크릴화제(예를 들어, 말레산 무수물) 및 아민의 반응 생성물로 관능화된 에틸렌-프로필렌 공중합체; 아민으로 관능화된 폴리메타크릴레이트, 또는 아민과 반응된 에스테르화 말레산 무수물-스티렌 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0221] 점도 지수 개선제 및/또는 분산제 점도 지수 개선제의 총량은 윤활유 조성물의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 12 중량%, 약 0.25 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 3.0 중량% 내지 약 9.5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0222] 기타 선택적 첨가제
- [0223] 기타 첨가제는 윤활 유체의 필요한 하나 이상의 기능을 수행하기 위해 선택될 수 있다. 또한, 언급된 첨가제 중 하나 이상은 다기능성일 수 있고, 본원에 규정된 기능 이외의 또는 그 밖의 기능을 제공한다.
- [0224] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 임의로 다른 성능 첨가제를 포함할 수 있다. 기타 성능 첨가제는 본 개시의 명시된 첨가제 이외의 것일 수 있고/있거나 금속 탈활성화제, 점도 지수 개선제, 세제, 무회 TBN 촉진제, 마찰 개질제, 향마모제, 부식 저해제, 녹 저해제, 분산제, 분산제 점도 지수 개선제, 극압제, 항산화제, 발포 저해제, 해유화제, 유화제, 유동점 강하제, 밀봉 팽윤제 및 이의 혼합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 전형적으로, 완전-제형화된 윤활유는 이러한 성능 첨가제 중 1종 이상을 함유할 것이다.

- [0225] 적합한 금속 탈활성화제는 벤조트리아졸의 유도체(전형적으로, 툴릴트리아졸), 디메르캅토티아디아졸 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤지미다졸, 2-알킬디티오벤지미다졸, 또는 2-알킬디티오벤조티아졸; 발포 저해제는 에틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실아크릴레이트 및 임의로는 비닐 아세테이트의 공중합체; 해유화제는 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 산화물, 폴리프로필렌 산화물 및 (에틸렌 산화물-프로필렌 산화물) 중합체; 유동점 강하제는 말레산 무수물-스티렌의 에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드를 포함할 수 있다.
- [0226] 적합한 발포 저해제는 규소계 화합물, 예컨대 실록산을 포함한다.
- [0227] 적합한 유동점 강하제는 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 유동점 강하제는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 1.5 중량%, 또는 약 0.02 중량% 내지 약 0.4 중량%를 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다.
- [0228] 적합한 녹 저해제는 제1철 금속 표면의 부식을 저해하는 특성을 갖는 단일 화합물 또는 화합물들의 혼합물일 수 있다. 본원에서 유용한 녹 저해제의 비제한적 예는 유용성 고분자량 유기산, 예컨대 2-에틸헥산산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 베헨산, 및 세로트산, 및 유용성 폴리카르복실산, 예컨대 이량체 및 삼량체 산, 예컨대 툴유 지방산, 올레산, 및 리놀레산에서 생성된 것을 포함한다. 기타 적합한 부식 저해제는 장쇄 알파, 오메가-디카르복실산(분자량이 약 600 내지 약 3000 범위임) 및 알케닐숙신산(여기서, 알케닐기는 약 10 개 이상의 탄소 원자를 포함함), 예컨대 테트라프로페닐숙신산, 테트라데세닐숙신산, 및 헥사데세닐숙신산을 포함한다. 산성 부식 저해제의 또 다른 유용한 유형은 폴리글리콜과 같은 알코올과 알케닐기에 약 8 내지 약 24 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 숙신산의 하프 에스테르이다. 상기 알케닐 숙신산의 상응하는 하프 아미드가 또한 유용하다. 유용한 녹 저해제는 고분자량 유기산이다. 일부 구현예에서, 엔진 오일은 녹 저해제가 걸립되어 있다.
- [0229] 녹 방지제는, 존재한다면, 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 3 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%로 제공될 수 있는 양으로 사용될 수 있다.
- [0230] 일반적 용어로, 크랭크케이스 윤활제는 아래 표에 열거된 범위로 첨가제 성분들을 포함할 수 있다.

**표 2**

표 2

성분	중량 % (포괄적)	중량 % (전형적)
분산제	0.0 - 12.0%	2.0 - 10.0%
항산화제	0.0 - 5.0	0.01 - 3.0
금속 세제	0.1 - 15.0	0.2 - 8.0
무회 TBN 촉진제	0.0 - 1.0	0.01 - 0.5
부식 방지제	0.0 - 5.0	0.0 - 2.0
금속 디히드로카르빌 디티오포스페이트	0.1 - 6.0	0.1 - 4.0
무회 아민 포스페이트 염	0.0 - 3.0	0.0 - 1.5
소포제	0.0 - 5.0	0.001 - 0.15
내마모제	0.0 - 10.0	0.0 - 5.0
유동점 강하제	0.0 - 5.0	0.01 - 1.5
점도 지수 개선제	0.0 - 20.00	0.25 - 10.0
분산제 점도 지수 개선제	0.0 - 10.0	0.0 - 5.0
마찰 개질제	0.0 - 5.0	0.02 - 1.5
기유	나머지	나머지
합계	100	100

- [0231]
- [0232] 상기 각 성분의 백분율은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 각 성분의 중량 백분율을 나타낸다. 윤활유 조성물의 나머지는 1종 이상의 기유들로 이루어진다.
- [0233] 본원에 기재된 조성물을 제형화 하는 데 사용된 첨가제는 개별적으로 또는 다양한 하위-조합으로 기유에 배합될 수 있다. 그러나, 첨가제 농축물(즉, 첨가제 + 희석제, 예컨대 탄화수소 용매)을 사용하여 동시에 모든 성분을 배합하는 것이 적합할 수 있다.

- [0234] 본 개시는 자동차 엔진 윤활제로서 사용되도록 특히 제제되는 새로운 윤활유 블렌드를 제공한다. 본 개시의 구현예들은 다음의 특성들 중 하나 이상, 즉 저속 조기 점화 이벤트, 항산화성, 내마모 성능, 녹 방지, 연비, 내수성, 공기 혼입(air entrainment), 밀봉 보호, 침착 감소, 및 거품 감소 특성 중 하나 이상을 향상시키는, 엔진 적용에 적합한 윤활유를 제공할 수 있다.
- [0235] 완전 제형화 윤활제는 통상 제형에서 요구되는 특성을 공급하기 위하여 이하 분산제/저해제 패키지 또는 분산제 저해제(DI) 패키지로 칭하는 첨가제 패키지를 함유한다. 적합한 DI 패키지는 예를 들면 미국 특허 제5,204,012호 및 제6,034,040호에 기재되어 있다. 첨가제 패키지에 포함되는 첨가제 유형 중에는, 분산제, 밀봉 팽윤제, 항산화제, 거품 저해제, 윤활성 개선제, 녹 저해제, 부식 저해제, 해유화제, 점도 지수 개선제 등이 있다. 이들 여러 성분들은 당업자에게 잘 알려져 있고 본원에 기술되는 첨가제 및 조성물과 통상적인 함량으로 일반적으로 사용된다.
- [0236] 본 개시는 자동차 엔진 윤활제로서 사용되도록 특히 제제되는 새로운 윤활유 블렌드를 제공한다. 본 개시의 구현예들은 다음의 특성들 중 하나 이상, 즉 저속 조기 점화 이벤트, 항산화성, 내마모 성능, 녹 방지, 연비, 내수성, 공기 혼입(air entrainment), 밀봉 보호, 침착 감소, 불 녹 시험 통과, 및 거품 감소 특성 중 하나 이상을 향상시키는, 엔진 적용에 적합한 윤활유를 제공할 수 있다.
- [0237] 하기 실시예는 본 개시의 방법 및 조성물의 예시이나, 이에 제한되지는 않는다. 본 분야에서 일반적으로 접하고 당업자에게 명백한 다양한 조건 및 매개변수의 기타 적합한 변형 및 적합화는, 본 개시의 취지 및 범주 내에 있다.
- [0238] 실시예들
- [0239] 통상적인 첨가제들을 함유하는 완전히 제형화된 윤활유 조성물들을 제조하였고, 그 윤활유 조성물들의 저속 조기 점화 이벤트 횟수를 측정하였다. 각각의 윤활유 조성물은 당해 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 50 중량% 초과하는 대부분을 차지하는 양의 기유와, 통상적인 분산 억제제(DI) 패키지에 더하여 점도 지수 개선제(들)를 함유했고, 상기 DI 패키지(점도 지수 개선제는 적음)는 윤활유 조성물의 약 8 내지 13%로 제공되었다. 상기 DI 패키지는 하기 표 3에 기재된 바와 같이 통상적 함량의 분산제(들), 항마모 첨가제(들), 소포제(들), 및 항산화제(들)을 함유했다. 특히, DI 패키지는 숙신이미드 분산제, 보레이트화 숙신이미드 분산제, 폴리리텐 함유 화합물, 마찰 개질제, 1종 이상의 항산화제 및 1종 이상의 항마모제(달리 명시되지 않는 한)를 함유하였다. 약 4 내지 약 10 중량%의 1종 이상의 점도 지수 개선제(들)이 각각의 피시험 윤활유 조성물에 포함되었다. 기유를 점도 지수 개선제(들)의 희석 오일로 사용하였다. 변경되는 성분들이 표 및 아래의 실시예들에 대한 설명에 특정되어 있다. 표 3에 열거된 모든 값은 달리 명시되지 않는 한 윤활유 조성물(즉, 필요한 경우, 활성 성분과 이에 더한 희석 오일)의 총 중량을 기준으로 윤활유 조성물 중의 성분의 중량%로 기재된다.

**표 3**

표 3 - DI 패키지 조성 범위

성분	중량%
항산화제	0.5 - 2.5
금속 디히드로카르빌 디티오포스페이트를 포함한 항마모제	0.7 - 5.0
소포제	0.001 - 0.01
세제(들)*	0.0
분산제	2.0 - 6.0
금속 함유 마찰 개질제	0.05 - 1.25
금속이 없는 마찰 개질제	0.01 - 0.5
유동점 강하제	0.05 - 0.5
프로세스 오일	0.25 - 1.0

\* 세제는 다음 실험들에서 변경되므로, 세제의 양은 기본 제형의 목적에 따라 기본 DI 패키지에서 0으로 설정됨.

- [0240]
- [0241] 저속 조기 점화(LSPI) 이벤트는 포드의 배기량 2.0리터, 4기통 에코부스트(EcoBoost) 터보차저 가솔린 직접 분사(TGDi) 엔진에서 측정되었다. 하나의 완전한 LSPI 점화 엔진 시험은 4 회 반복을 포함한다. 반복되는 각각의 시험을 약 1750 rpm의 속도에서 최대 제동 평균 유효 압력(BMEP)의 80%를 초과하는 압력으로 정상 상태 조건 하

에서 4 시간 동안 작동시켰다. 각 단계마다 약 175,000회의 엔진 사이클에 걸쳐서 데이터가 수집된다. 따라서, 하나의 완전한 LSPI 점화 엔진 시험을 위해, 데이터가 일반적으로 총합으로 대략 700,000엔진 사이클에 걸쳐 생성되어, 비교에 오일 및 본 발명 오일의 성능을 평가하는 데 사용되었다. 이 시험 방법은 국제 윤활유 표준화 및 승인 위원회(ILSAC) GF-6 엔진 오일 사양과, 미국석유산업(API) SN 엔진 오일 카테고리에 채택될 것으로 예상된다.

[0242] LSPI 이벤트는 최대 실린더 압력(PP)과 연소실 내의 연소성 물질의 2%가 연소될 때(MFB02)를 모니터링하여 결정되었다. 1회의 엔진 사이클에서 PP 임계 값과 MFB02 임계 값 모두가 초과되었을 때 LSPI 이벤트가 기록되었다. LSPI 이벤트는 다양한 방식으로 보고될 수 있다. 엔진 사이클 당 보고 횟수와 관련된 모호성을 없애기 위해, 상이한 점화 엔진 시험들이 상이한 횟수의 엔진 사이클로 수행될 수 있는 경우, 비교에 오일과 본 발명 오일의 상대 LSPI 이벤트를, 1.0으로 설정되는 기준 윤활유 R-1에 기초한 "LSPI 비율"로 보고했다. 이러한 방식으로, 일부 표준 반응에 대비되는 개선이 명확하게 증명된다.

[0243] 다음의 실시예들에서, 첨가제의 몇 가지 상이한 조합을 기본 제형을 가지고 시험하였다. LSPI 비율은 기준 윤활유 "R-1"의 LSPI 이벤트에 대한 시험 윤활유의 LSPI 이벤트의 비율로 보고되었다. R-1은 윤활유 조성물에 약 2400 ppm의 Ca를 제공할 수 있도록 하는 양의 과염기화된 칼슘 세제와 베이스 DI 패키지로 제형화된 윤활유 조성물이었다. 기준 윤활유 R-1에 대한 더 상세한 제형 정보는 하기에 주어진다.

[0244] 따라서 R-1 기준 윤활유의 LSPI 비율은 1.00으로 간주된다. LSPI 이벤트가 기준 윤활유 R-1에 비해 60% 초과한 감소가 있는 경우(즉, 0.4 미만의 LSPI 비율), LSPI의 상당한 개선이 인정된다. LSPI 이벤트가 기준 윤활유 R-1에 비해 70% 초과한 감소가 있는 경우(즉, 0.3 미만의 LSPI 비율), LSPI의 더 나은 개선이 인정된다. LSPI 이벤트가 기준 윤활유 R-1에 비해 75% 초과한 감소가 있는 경우(즉, 0.25 미만의 LSPI 비율), LSPI의 한층 더 나은 개선이 인정되고, LSPI 이벤트가 기준 윤활유 R-1에 비해 80% 초과한 감소가 있는 경우(즉, 0.20 미만의 LSPI 비율), LSPI의 한층 더 나은 개선이 인정되며, LSPI 이벤트가 기준 윤활유 R-1에 비해 90% 초과한 감소가 있는 경우(즉, 0.10 미만의 LSPI 비율), LSPI의 한층 더 나은 개선이 인정된다.

[0245] 볼 녹 시험은 ASTM-D-6557의 방법에 따라 실시되었다.

[0246] 아래 표에 주어진 TBN 측정은 ASTM-D-2896의 절차를 사용하여 수행되었다.

[0247] 상업용 오일인 R-1은 현재의 기술 수준을 입증하기 위한 기준 윤활유로서 포함된다. 기준 윤활유 R-1은 III군 기유 약 80.7 중량%, 에프턴 케미칼 코퍼레이션(Afton Chemical Corporation)으로부터 입수 가능한 HiTEC® 11150 PCMO 첨가제 패키지 약 12.1 중량%, 및 35 SSI 에틸렌/프로필렌 공중합체 점도 지수 개선제 약 7.2 중량%로 제형화되었다. HiTEC® 11150 승용차 모터 오일 첨가제 패키지는 API SN, ILSAC-GF-5, 및 ACEA A5/B5 인증 DI 패키지이다. 기준 윤활유 R-1은 아래에서 논의되는 볼 녹 시험의 통과를 포함하여 모든 ILSAC GF-5 성능 요건을 충족시키는 상업적으로 입수 가능한 엔진 오일이다.

[0248] 기준 윤활유 R-1은 또한 다음의 특성들과 부분 원소 분석을 나타내었다.

기준 오일 R-1

10.9	100°C에서의 동점도(mm <sup>2</sup> /sec)
3.3	TBS, 겔보기 점도, cPa
2438	칼슘 (ppmw)
< 10	마그네슘 (ppmw)
80	몰리브덴 (ppmw)
772	인 (ppmw)
855	아연 (ppmw)
9.0	총 염기 수 ASTM D-2896 (mg KOH/g)
165	점도 지수

[0249]

표 4

표 4

실시예	1	2	3	4	5	6
윤활유에 기여한 Ca 세제 TBN	2.8	3.7	3.4	4.1	2.8	4.6
윤활유에 기여한 총 세제 TBN	4.8	4.7	6.6	7.4	4.8	6.6
윤활유 조성물의 총 TBN	7.5	7.3	9.2	9.9	7.2	9.1
Mo (ppm)	480	290	270	460	80	490
Mg (ppm)	450	230	710	690	450	460
Ca (ppm)	1100	1510	1340	1650	1120	1880
Ca(ppm)/윤활유의 총 TBN	147	207	146	167	156	207
Ca/Mg	2.4	6.6	1.9	2.4	2.5	4.1
Mg(ppm)/윤활유의 총 TBN	60	32	77	70	63	51
포드 LSPI	0.04	0.26	0.28	0.28	0.30	0.37
불 녹 시험 (합격 조건: AGV > 100)	합격	합격	합격	합격	합격	합격

[0250]

표 5

표 5

실시예	비교예 A	비교예 B	비교예 C	기준 오일 R-1
윤활유에 기여한 Ca 세제 TBN	4.1	4.1	4.6	6.0
윤활유에 기여한 총 세제 TBN	4.8	4.8	4.6	6.0
윤활유 조성물의 TBN	7.4	7.3	7.5	8.99
Mo (ppm)	460	80	500	80
Mg (ppm)	130	140	<10	<10
Ca (ppm)	1640	1670	1910	2438
Ca(ppm)/윤활유 조성물의 총 TBN	222	229	255	271
Ca/Mg	12.6	11.9	없음 Mg 없음	없음 Mg 없음
Mg(ppm)/윤활유 조성물의 총 TBN	18	19	0 Mg 없음	0 Mg 없음
포드 LSPI	0.4	0.6	0.96	1.0
불 녹 시험(합격 조건: AGV > 100)	불합격	합격	불합격	합격

[0251]

[0252]

표 4 내지 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명의 조성물의 LSPI 성능의 개선에 있어서는 비교예 오일 R-1을 본 발명의 실시예 1 내지 6과 비교하여 나타난 바와 같이 유의적 개선이 있었는데, 적어도 60%의 LSPI 이벤트의 감소를 보이고 있다. 기준 윤활유 R-1은 본 발명의 실시예 1 내지 6의 칼슘 함유 세제의 총량에 비해 상대적으로 많은 양인 1.95 중량%의 칼슘 함유 세제를 함유한다. 그러나 칼슘 세제의 총 농도가 심지어 현저하게 낮은 경우인 본 발명 실시예 1 내지 6에서는 세제, 칼슘, 마그네슘 및 몰리브덴의 양이 다음을 제공하도록 조절되었을

때, 즉

- [0253] (a) 1종 이상의 과염기화된 마그네슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 중량%에 대한 1종 이상의 과염기화된 칼슘 함유 세제로부터의 윤활유 조성물 중의 칼슘의 중량%의 비가 11.9 미만인 되도록 조절되었을 때,
- [0254] (b) ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, mg KOH/g 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 마그네슘의 총 ppm의 비가 19를 초과하도록 조절되었을 때, 그리고
- [0255] (c) ASTM D-2896의 방법으로 측정했을 때, mg KOH/g 단위의 윤활유 조성물의 총 TBN에 대한 윤활유 조성물 중의 칼슘의 총 ppm의 비가 222 미만인 되도록 조절되었을 때, LSPI가 개선되었다.
- [0256] 상기 데이터는 또한 본 발명 실시예 1 내지 6을, 위에 주어진 비율 (a) 내지 (c)의 범위를 벗어나는 비율을 각각 갖는 비교예 A 내지 C와 비교할 때, LSPI 비율에 있어서 개선이 이루어졌음을 보여준다. 따라서, Ca-Mg-Mo의 적절한 비율은 평균 LSPI 이벤트 횟수가 60% 초과하여 감소될 수 있도록 선택될 수 있으며, 그 제형은 여전히 불 녹 시험을 통과할 수 있다. 이는 Ca, Mg 및 Mo의 적절한 조합을 지정된 농도 이내에서 포함하는 것이 필요하다는 것을 입증하고 있다.
- [0257] 비교예 C와 실시예 6은 Ca 및 Mo 농도가 유사하지만, Mg 첨가는 LSPI 비율 및 불 녹 시험에 있어서의 예상치 못한 개선을 제공한다.
- [0258] 비교예 A와 실시예 4는 Ca, Mg 및 Mo의 적절한 조합이 LSPI 비율을 감소시키고 불 녹 시험을 통과함을 보여주고 있다.
- [0259] 비교예 A와 실시예 2는 유사한 Ca 농도를 가졌지만, Mg 및 Mo에 대한 조정은 LSPI 비율과 불 녹 시험 모두에서의 성능 향상으로 이어졌다.
- [0260] 본 명세서 전체의 다수의 장소에서, 다수의 미국 특허 및 기타 문헌을 참조했다. 그와 같은 인용된 모든 문서는 그 전체가 명시적으로 본 개시 내용에 참조로서 인용되어 포함되거나, 또는 적어도 그 문서를 인용하는 특정 목적을 위해 본원에 완전히 기재된 것처럼 포함된다.
- [0261] 본 개시의 다른 구현예들은 명세서에 대한 고찰과 본원에 개시된 구현예들의 실시로부터 당업자에게 명백해질 것이다. 명세서 및 청구항 전반에 걸쳐 사용된, 단수 표현은 하나 또는 하나 초과를 나타낼 수 있다. 달리 나타내지 않는 한, 명세서 및 청구항에서 사용된 성분, 특성의 양을 표현하는 모든 숫자, 예컨대 분자량, 백분율, 비율, 반응 조건 등은, 용어 "약" 이 존재하든지 존재하지 않든지 간에 용어 "약"에 의해 모든 경우에서 변형되는 것으로 이해된다. 따라서, 달리 나타내지 않는 한, 명세서 및 청구항에 제시된 숫자 매개변수는 본 명세서에 의해 얻어질 것으로 생각되는 원하는 특성에 따라 변화할 수 있는 근사치이다. 적어도, 및 청구항의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하고자 하지 않으면서, 각각의 수치 매개변수는 적어도 보고된 유효 숫자의 수에 비추어 및 보통의 반올림 기법을 적용하여 이해된다. 본 개시의 폭넓은 범위를 설정하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정예에 설정된 수치 값은 가능한 정확하게 보고된 것이다. 그러나, 임의의 수치는 내재적으로 이의 각각의 시험 측정에서 밝혀진 표준 편차로부터 필연적으로 야기되는 특정 오류를 포함한다. 명세서 및 실시예들은 하기 청구범위에 의해 나타내어지는 본 개시의 진정 범위 및 사상과 함께 오로지 예시적인 것으로 고려되어야 한다.
- [0262] 상기 구현예는 실시할 때 상당히 변화될 수 있다. 따라서, 구현예를 본원에서 위에 제시된 특정 예시에 제한하려는 의도는 없다. 오히려, 상기 구현예들은 법에 따라 이용 가능한 균등물을 포함하는 청구범위의 기술 사상 및 범위 내에 있다.
- [0263] 특허권자는 어떠한 개시된 구현예도 대중에게 헌정하려고 의도하지 않고, 어떠한 개시된 수식 또는 변경도 문자 그대로 청구범위에 속하지 않을 수 있을 정도로, 그들은 균등론 하에 본원의 일부로 여겨진다.
- [0264] 본원에 개시된 각각의 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수는 단독으로 또는 본원에 개시된 하나 이상의 각각 및 모든 다른 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수와 조합하여 사용되는 것으로 개시된다고 해석된다.
- [0265] 또한 본원에 개시된 각각의 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수에 대한 각각의 함량/값 또는 함량/값의 범위는 본원에 개시된 임의의 다른 성분(들), 화합물(들), 치환기(들) 또는 매개변수(들)에 대한 각각의 함량/값 또는 함량/값의 범위와 조합되는 것으로 개시되고 본원에 개시된 둘 이상의 성분(들), 화합물(들), 치환기(들) 또는 매개변수의 함량/값 또는 함량/값의 범위에 대한 임의의 조합은 따라서 본 설명 목적에 따라 각각의 다른 것과

조합되는 것으로 개시된다고 해석된다.

[0266] 본원에 개시된 각각의 범위는 동일한 수의 유효 숫자를 갖는 개시된 범위 내의 각 특정 값의 개시로 해석되어야 함이 더 이해된다. 따라서, 1-4의 범위는 1, 2, 3 및 4 값들에 대한 명백한 개시로 해석된다.

[0267] 추가로 본원에 개시된 각각의 범위에 대한 각각의 하한은 동일한 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수에 대하여 본원에 개시된 각각의 범위에서 각각의 상한 및 각각의 범위 내에서 각각의 특정 값과 조합하여 개시되는 것으로 해석된다. 따라서, 각각의 범위의 각각의 하한과 각각의 범위의 각각의 상한 또는 각각의 범위 내의 각각의 특정 값과의 조합 또는 각각의 범위의 각각의 상한과 각각의 범위 내의 각각의 특정 값과의 조합으로 유도되는 모든 범위의 개시로 해석된다.

[0268] 추가로, 설명 또는 실시예에서 개시된 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수의 특정 함량/값은 범위의 하한 또는 상한의 개시로 해석되고 따라서 본원에서 개시된 동일한 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수에 대한 범위의 임의의 다른 하한 또는 상한 또는 특정 함량/값과 조합되어 이러한 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수에 대한 범위를 형성한다.