(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월28일
(11) 등록번호 10-2344824
(24) 등록일자 2021년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 30/04* (2006.01)
C10N 30/10 (2006.01) *C10N 30/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10M 169/04 (2013.01)
C10N 2030/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0060673
(22) 출원일자 2017년05월16일
심사청구일자 2020년04월06일
(65) 공개번호 10-2017-0129629
(43) 공개일자 2017년11월27일
(30) 우선권주장
15/156,372 2016년05월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2015143304 A*
US20130040866 A1*
JP2015160954 A
KR1020150138033 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에프톤 케미칼 코포레이션
미국 버지니아 23219 리치몬드 500 스프링 스트리트
(72) 발명자
캠벨 다이앤
미국 23832 버지니아주 체스터필드 이스턴 릿지 플레이스 8530
라고나 제이슨
미국 19709 델라웨어주 미들타운 카디건 로드 1136
(74) 대리인
특허법인코리아나

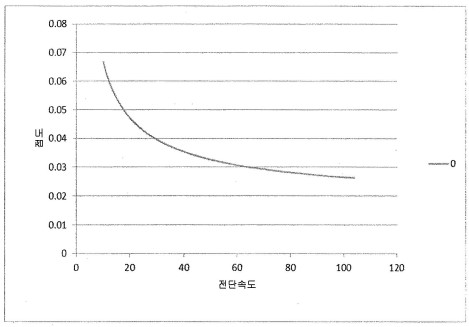
전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 **상승작용적 분산제**

(57) 요 약

본 발명은 첨가제 조성물을 포함하는 윤활제 조성물 및 그을음을 생성시키는 엔진에서의 이의 사용 방법에 관한 것이다. 윤활제 조성물은 베이스 오일, 및 (a) 0.05 중량% 이상의, A) 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물, 및 B) 하나 이상의 폴리아민의 반응 생성물인 제 1 분산제; 및 (b) 0.05 중량% 이상의, A') 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물, 및 B') 하나 이상의 폴리아민의 반응 생성물인 제 2 분산제 (둘 모두 윤활제 조성물의 총 중량 기준임) (여기서 반응 생성물은 C) 방향족 카르복실산, 방향족 폴리카르복실산 또는 방향족 무수물 (모든 카르복실산 또는 무수물 기는 방향족 고리에 직접 부착됨) 및/또는 D) 수 평균 분자량이 약 500 미만인 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물로 후처리됨) 를 갖는 첨가제 조성물을 함유한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C10N 2030/04 (2020.05)
C10N 2030/06 (2013.01)
C10N 2030/10 (2013.01)
C10N 2030/12 (2020.05)
C10N 2030/24 (2020.05)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 첨가제 조성물을 엔진 오일 조성물에 첨가하는 단계를 포함하는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법으로서:

(a) 엔진 오일 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 이상의, A) 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물, 및 B) 폴리아민의 반응 생성물인 제 1 분산제; 및

(b) 엔진 오일 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 이상의, A') 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물, 및 B') 폴리아민의 반응 생성물인 제 2 분산제,

여기서, 상기 제 2 분산제는 C) 또는 C) 및 D) 의 조합으로 후처리되고, C) 는 1,8-나프탈산 무수물이고, D) 는 말레산 무수물이고, 제 2 분산제의 반응 생성물은 4:3 내지 2:1 범위의 A') 대 B') 의 몰비를 갖고, 엔진 오일 조성물은 엔진 오일 조성물의 총 중량을 기준으로 50 내지 99 중량% 의 베이스 오일을 포함하고, 제 1 분산제는 분산제의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 29.5 중량% 의 양으로 존재하고; 제 1 분산제는 제 2 분산제와 상이하고, 제 1 분산제 및 제 2 분산제 조합은 엔진 오일 조성물의 총 중량을 기준으로 0.15 중량% 내지 5.0 중량% 의 양이고, 성분 A) 및 A') 의 디카르복실산 또는 무수물 대 히드로카르빌 모이어티의 몰비는 3:1 내지 1:3 이고, C) 대 B') 의 몰비는 0.1:1 내지 2:1 인 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 제 1 분산제는 D) 말레산 무수물로 후처리되는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 히드로카르빌 디카르복실산 또는 무수물 A') 가 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물을 포함하는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 히드로카르빌 디카르복실산 또는 무수물 A) 및 A') 각각이 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물을 포함하는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 제 2 분산제가 성분 A') 및 B') 와 C) 1,8-나프탈산 무수물의 반응 생성물인, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 첨가제 조성물이 제 1 및 제 2 분산제와 상이한 제 3 분산제를 포함하는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 제 3 분산제가 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물인, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 제 3 분산제가 C) 1,8-나프탈산 무수물 및/또는 D) 말레산 무수물로 후처리되는 A') 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물, 및 B') 폴리아민의 반응 생성물인, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 제 3 분산제가 D) 말레산 무수물로 후처리되는 A') 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물, 및 B') 폴리아민의 반응 생성물인, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 첨가제 조성물이 세제, 분산제, 마찰 개질제, 산화방지제, 방청제, 점도 지수 개선제, 유화제, 탈유화제, 부식 억제제, 마모방지제, 금속 디히드로카르빌 디티오포스페이트, 무회 아민 포스페이트 염, 거품방지제 및 유동점 강하제, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 성분을 추가로 포함하는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 엔진 오일이 1.5 중량% 내지 8 중량% 의 그을음을 포함하는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 엔진 오일이 2 중량% 내지 3 중량% 그을음을 포함하는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 엔진 오일 조성물이 15 질량% 미만의 노아크 (Noack) 휘발성을 갖는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 엔진 오일 조성물이 13 질량% 미만의 노아크 휘발성을 갖는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 2 분산제의 반응 생성물은 4:3 초과 내지 2:1 범위의 A') 대 B') 의 몰비를 갖는, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 1 분산제 및 제 2 분산제 조합은 엔진 오일 조성물의 총 중량을 기준으로 0.25 중량% 내지 3.0 중량% 의 양인, 엔진 오일 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력 유지 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시물은 윤활제 조성물, 및 특히 엔진 윤활제 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 특징을 개선시키거나 유지하면서 윤활제 조성물 중 분산제의 처리율을 최소화시키기 위한 첨가제 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 엔진 윤활제 조성물은 엔진 보호 증가 뿐 아니라 연료 경제 증가, 및 배출 감소가 제공되도록 선택될 수 있다.

그러나, 개선된 연료 절약 및 방출 감소의 이득을 달성하기 위해서, 엔진 보호와 윤활 특성 사이의 균형이 윤활제 조성물에 요구된다. 예를 들어, 마찰 개질제의 양 증가는 연료 절약 목적을 위해 유리할 수 있으나 윤활제 조성물의 물 처리 능력 감소를 초래할 수 있다. 마찬가지로, 윤활제 중의 마모방지제의 양 증가는 물에 대한 엔진 보호 개선을 제공할 수 있으나 방출 감소를 위한 촉매 성능에 유해할 수 있다.

[0003] 이는 윤활제 조성물의 그을음 (soot) 및 슬러지 처리 성분에 대해서도 마찬가지이다. 분산제는 윤활제 조성물에 첨가됨으로써 현탁액 중 그을음 및 슬러지를 유지시키고 오염물이 표면 상 침강 및/또는 표면에 대해 부착되는 것을 방지한다. 윤활제 조성물 중 분산제(들) 의 양이 증가함에 따라, 통상 윤활제의 그을음 및 슬러지 처리 특성이 개선된다. 중질 디젤 오일을 사용하기 위해서, 효과적인 분산제에 대한 처리율은 매우 높다. 그러나, 높은 분산제 처리율은 부식을 증가시키며 씰 (seal) 에 유해하다. 따라서, 상대적으로 낮은 처리율의 분산제를 사용하여 윤활제 조성물에 만족스러운 그을음 처리 특성을 제공할 수 있는 분산제, 또는 분산제 조합에 대한 필요성이 존재한다. 이러한 윤활제 조성물은 현재 제시된 및 향후의 윤활제 성능 표준을 충족시키거나 이를 넘어서기에 적합한 것이어야 한다.

발명의 내용

[0004] **발명의 개요**

[0005] 제 1 양태에서, 본 개시물은 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 50 내지 99 중량% 의 베이스 오일, 및 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 이상의, A) 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물, 및 B) 하나 이상의 폴리아민의 반응 생성물인 제 1 분산제; 및 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 이상의, A') 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물, 및 B') 하나 이상의 폴리아민의 반응 생성물인 제 2 분산제 {여기서, 반응 생성물은 C) 방향족 카르복실산, 방향족 폴리카르복실산 또는 방향족 무수물 (모든 카르복실산 또는 무수물기는 방향족 고리에 직접 부착됨) 및/또는 D) 수 평균 분자량이 약 500 미만인 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물로 후처리됨} 를 포함하는 첨가제 조성물을 포함하는 윤활제 조성물에 관한 것이다.

[0006] 바람직한 구현예에서 히드로카르빌 디카르복실산 또는 무수물 A' 는 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물을 포함한다.

[0007] 각각의 전술한 구현예에서 제 2 분산제는 C 및 D 모두로 후처리되는 A' 및 B' 의 반응 생성물일 수 있다. 대안적으로, 제 2 분산제의 반응 생성물은 바람직하게는 D 로만 후처리될 수 있고, 추가 바람직한 대안예에서 제 2 분산제는 C 로만 후처리될 수 있다. 이러한 구현예에서 C 는 바람직하게는 1,8-나프탈산 무수물을 포함하고, D 는 바람직하게는 말레산 무수물을 포함한다.

[0008] 윤활제 조성물의 각각의 전술한 구현예에서, 히드로카르빌 디카르복실산 또는 무수물 A 및 A' 는 각각 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물을 포함할 수 있다.

[0009] 전술한 구현예 모두에서, 첨가제 조성물은 또한 제 1 및 제 2 분산제와 상이한 제 3 분산제를 포함할 수 있다.

바람직하게는, 제 3 분산제는 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물일 수 있거나, 제 3 분산제는 A') 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물 및 B') 하나 이상의 폴리아민의 반응 생성물일 수 있으며, 여기서 반응 생성물은 C) 방향족 카르복실산, 방향족 폴리카르복실산 또는 방향족 무수물 (모든 카르복실산 또는 무수물 기는 방향족 고리에 직접 부착됨) 및/또는 D) 수 평균 분자량이 약 500 미만인 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물로 후처리된다. 보다 바람직하게는, 제 3 분산제는 A') 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물 및 B') 하나 이상의 폴리아민의 반응 생성물이며, 여기서 반응 생성물은 수 평균 분자량이 약 500 미만인 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물로 후처리된다.

[0010] 전술한 구현예 모두에서, 윤활제 또는 첨가제 조성물은 세제, 분산제, 마찰 개질제, 산화방지제, 방청제, 점도지수 개선제, 유화제, 탈유화제, 부식 억제제, 마모방지제, 금속 디히드로카르빌 디티오포스페이트, 무회 (ash-free) 아민 포스페이트 염, 거품방지제 및 유동점 강하제 및 이의 임의의 조합 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0011] 전술한 구현예 모두에서, 윤활제 조성물은 1.5 중량% 이상의 그을음 내지 약 8 중량% 이하의 그을음을 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는 윤활제 조성물은 약 2 중량% 내지 약 3 중량% 그을음을 포함할 수 있다.

[0012] 전술한 구현예 모두에서, 윤활제 조성물은 15 질량% 미만의 노아크 (Noack) 휘발성을 가질 수 있거나, 보다 바람직하게는 윤활제 조성물은 13 질량% 미만의 노아크 휘발성을 가질 수 있다.

[0013] 추가 구현예에서 본 발명은 엔진을 전술한 임의 구현예의 윤활제 조성물로 윤활시킴으로써 엔진을 윤활시키는 방법에 관한 것이다.

[0014] 또 다른 구현예에서, 본 발명은 엔진 윤활제 조성물에 전술한 임의의 구현예에서 기재한 바와 같은 첨가제 조성물을 첨가하는 단계를 포함하는, 엔진 윤활제 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 특성을 유지시키는 방법에 관한 것이다.

[0015] 추가 구현예에서, 본 발명은 엔진을 윤활시키기 위한, 전술한 임의의 구현예에 따른 윤활 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0016] 추가 구현예에서 본 발명은 윤활제 조성물의 그을음 또는 슬러지 처리 능력을 유지시키기 위한, 전술한 임의의 구현예에서 기재한 바와 같은 첨가제 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0017] 본원에서 사용하는 바와 같은 특정 용어의 의미를 명확히 하기 위하여, 하기의 용어 정의가 제공된다.

[0018] 용어 "오일 조성물", "윤활 조성물 (lubrication composition)", "윤활유 조성물", "윤활유", "윤활제 조성물", "윤활 조성물 (lubricating composition)", "전체 제형화된 윤활제 조성물", "윤활제", "크랭크케이스 오일", "크랭크케이스 윤활제", "엔진 오일", "엔진 윤활제", "모터 오일" 및 "모터 윤활제" 는 다량의 베이스 오일 + 소량의 첨가제 조성물을 포함하는 최종 윤활 생성물을 나타내는, 동의어인 전체 상호교환가능한 용어로 간주된다.

[0019] 본원에서 사용하는 바와 같이, 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 다량의 베이스 오일 스톡 (stock) 혼합물을 제외한 윤활유 조성물의 부분을 나타내는, 동의어인 전체 교환가능한 용어로 간주된다. 첨가제 패키지는 점도 지수 개선제 또는 유동점 강하제를 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다.

[0020] 용어 "과염기화 (overbased)" 는 금속의 존재량이 화학량론을 초과하는 금속 염, 예컨대 술포네이트, 카르복실레이트, 살리실레이트 및/또는 페네이트의 금속 염에 관한 것이다. 이러한 염은 100% 를 초과하는 변환 수준을 가질 수 있다 (즉, 이들은 산을 이의 "노르말 (normal)", "중성" 염으로 변환시키는데 필요한 금속의 이론적 양의 100% 초과를 포함할 수 있음). 종종 MR 로 축약되는 표현 "금속 비" 는, 공지된 화학적 반응성 및 화학량론에 따라 과염기화 염 중 금속의 총 화학적 등가물 대 중성 염 중 금속의 화학적 등가물의 비를 지정하는데 사용된다. 노르말 또는 중성 염에서 금속 비는 1 이고, 과염기화 염에서 MR 은 1 초과이다. 이들은 흔히 과염기화, 초고염기화 또는 초염기화 염을 나타내며 유기 황산, 카르복실산, 살리실레이트 및/또는 페놀의 염일 수 있다.

[0021] 본원에서 사용하는 바와 같이, 용어 "히드로카르빌 치환기" 또는 "히드로카르빌기" 는 당업자에게 널리 공지되어 있는 그의 보통의 의미로 사용된다. 특히, 이는 분자의 나머지에 직접 부착된 탄소 원자를 가지며 지배적으로 탄화수소 특징을 갖는 기를 나타낸다. 히드로카르빌기의 예는 하기를 포함한다:

[0022] (a) 탄화수소 치환기, 즉 지방족 (예를 들어, 알킬 또는 알케닐), 지환족 (예를 들어, 시클로알킬, 시클로알케닐) 치환기, 및 방향족-, 지방족- 및 지환족-치환 방향족 치환기 뿐 아니라 분자의 또 다른 부분을 통해 고리가 완성되는 시클릭 치환기 (예를 들어, 2 개의 치환기가 함께 지환족 모이어티를 형성함);

[0023] (b) 치환된 탄화수소 치환기, 즉 본 개시물의 맥락에서, 지배적 탄화수소 치환기 (예를 들어, 할로 (특히 클로로 및 플루오로), 히드록시, 알콕시, 메르캅토, 알킬메르캅토, 니트로, 니트로소, 아미노, 알킬아미노 및 술폭시) 를 변형시키지 않는, 비-탄화수소기를 함유하는 치환기; 및

[0024] (c) 헤테로 치환기, 즉 본 개시물의 맥락에서 지배적으로 탄화수소 특징을 갖지만 다르게는 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬 중에 탄소 외의 것을 함유하는 치환기. 헤테로원자는 황, 산소 및 질소를 포함할 수 있으며, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환기를 포함한다. 일반적으로, 2 개 이하, 예를 들어 1 개 이하의 비-탄화수소 치환기가 히드로카르빌기에서 매 10 개의 탄소 원자마다 존재할 것이며; 통상, 히

드로카르빌기에는 비-탄화수소 치환기가 존재하지 않을 것이다.

[0025] 본원에서 사용하는 바와 같이, 용어 "중량%" 는 다르게 명백히 언급하지 않는 한, 열거된 성분이 전체 조성물의 중량에 대해 나타나는 백분율을 의미한다.

[0026] 본원에서 사용한 용어 "가용성", "유용성" 또는 "분산성" 은 모든 비율로 오일 중 가용성, 용해성, 혼화성이거나 현탁될 수 있는 화합물 또는 첨가제를 나타낼 수 있으나 반드시 그런 것은 아니다. 그러나, 전술한 용어는 이들이 예를 들어 오일이 이용되는 환경에 있어서 의도된 효과를 발휘하기에 충분한 정도로 오일 중 가용성, 현탁성, 용해성이거나 안정적으로 분산성인 것을 의미한다. 더욱이, 기타 첨가제의 추가적 혼입은 또한 필요시 높은 수준의 특정 첨가제의 혼입을 허용할 수 있다.

[0027] 본원에서 사용한 바와 같은 용어 "TBN" 은 ASTM D2896 또는 ASTM D4739 또는 DIN 51639-1 의 방법에 의해 측정한 바와 같은 mg KOH/g 으로의 총 염기 값 (Total Base Number) 을 나타내는데 사용된다.

[0028] 본원에서 사용한 바와 같은 용어 "알킬" 은 약 1 내지 약 100 개의 탄소 원자의 직쇄, 분지형, 시클릭 및/또는 치환된 포화 사슬 모이어티를 나타낸다.

[0029] 본원에서 사용한 바와 같은 용어 "알케닐" 은 약 3 내지 약 10 개의 탄소 원자의 직쇄, 분지형, 시클릭 및/또는 치환된 불포화 사슬 모이어티를 나타낸다.

[0030] 본원에서 사용한 바와 같은 용어 "아릴" 은 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아미노, 히드록실, 알콕시, 할로 치환기, 및/또는 헤테로원자, 예컨대 비제한적으로 질소, 산소 및 황을 포함할 수 있는 단일 또는 다중-고리 방향족 화합물을 나타낸다.

[0031] 본 설명의 윤활제, 성분의 조합 또는 개별 성분은 다양한 유형의 내부 연소 엔진에서 사용하기에 적합할 수 있다. 적합한 엔진 유형은 중질 디젤, 승용차, 경질 디젤, 중간 속도 디젤 또는 선박 엔진을 비제한적으로 포함할 수 있다. 내부 연소 엔진은 디젤 연료 엔진, 가솔린 연료 엔진, 천연 가스 연료 엔진, 바이오연료 엔진, 혼합 디젤/바이오연료 엔진, 혼합 가솔린/바이오연료 엔진, 알코올 연료 엔진, 혼합 가솔린/알코올 연료 엔진, 압축 천연 가스 (CNG) 연료 엔진, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 디젤 엔진은 압축 연소 엔진일 수 있다. 가솔린 엔진은 스파크-연소 엔진일 수 있다. 내부 연소 엔진은 또한 동력의 전기 또는 배터리원과 조합으로 사용될 수 있다. 이렇게 구성된 엔진은 흔히 하이브리드 엔진으로서 공지되어 있다. 내부 연소 엔진은 2-스트로크, 4-스트로크, 또는 회전식 엔진일 수 있다. 적합한 내부 연소 엔진은 선박 디젤 엔진 (예컨대 내항), 항공 피스톤 엔진, 저부하 디젤 엔진, 및 오토바이, 자동차, 기관차 및 트럭 엔진을 포함한다. 본 발명의 윤활제 조성물을 사용할 수 있는 특히 바람직한 유형의 엔진은 중질 디젤 (HDD) 엔진이다.

[0032] HDD 엔진은 통상 윤활제 중 약 2% 내지 약 3% 의 범위로 그을음 수준을 생성시키는 것으로 알려져 있다. 추가적으로, 구형 모델 HDD 엔진에서 그을음 수준은 약 8% 이하의 수준에 도달할 수 있다. 추가적으로, 가솔린 직접 분사 (GDi) 엔진은 또한 그의 윤활 유체 중에서 그을음이 발생한다. 312 시간 동안 실행한 포드 체인 웨어 검사 (Ford Chain Wear Test) 를 사용한 GDi 엔진의 시험으로 윤활제 중에서 2.387% 의 그을음 수준이 생성되었다. 제조사 및 작동 조건에 따라 직접 연료 분사 가솔린 엔진에서의 그을음 수준은 약 1.5% 내지 약 3% 의 범위일 수 있다. 비교를 위해, 간접 분사 가솔린 엔진을 또한 시험하여 윤활제 중에 생성된 그을음 양을 측정하였다. 이러한 시험의 결과는 윤활제 중 약 1.152% 그을음만을 나타내었다.

[0033] HDD 및 GDi 엔진에 의해 생성된 그을음의 더 높은 수준을 기반으로, 본 상승작용적 분산제가 이러한 유형의 엔진과 함께 사용하기에 바람직하다. HDD 엔진 및 직접 연료 분사 가솔린 엔진에서 사용하기 위해, 오일 중 존재하는 그을음은 엔진의 수명, 제조사 및 작동 조건에 따라 약 0.05% 내지 약 8% 범위일 수 있다. 일부 구현예에서, 윤활 조성물 중의 그을음 수준은 약 1.5% 초과이고, 바람직하게는 그을음 수준은 약 1.5% 내지 약 8% 이고, 가장 바람직하게는 윤활 유체 중의 그을음 수준은 약 2% 내지 약 3% 이다.

[0034] 내부 연소 엔진은 알루미늄-합금, 납, 주석, 구리, 주철, 마그네슘, 세라믹, 스테인레스 스틸, 이의 복합체 및/또는 혼합물 중 하나 이상의 성분을 함유할 수 있다. 성분은 예를 들어 다이아몬드-유사 탄소 코팅, 윤활 코팅, 인-함유 코팅, 몰리브데늄-함유 코팅, 그래파이트 코팅, 나노-입자-함유 코팅 및/또는 이의 혼합물로 코팅될 수 있다. 알루미늄-합금은 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 옥시드, 또는 기타 세라믹 물질을 포함할 수 있다. 한 구현예에서 알루미늄-합금은 알루미늄-실리케이트 표면이다. 본원에서 사용한 바와 같이, 용어 "알루미늄 합금" 은 "알루미늄 복합체" 와 동의어이며 그의 상세한 구조에 관계없이 알루미늄 및 또 다른 성분 (미시적 또는 거의 미시적 수준에서 섞이거나 반응함) 을 포함하는 표면 또는 성분을 기재하는 것으로 의

도된다. 이는 알루미늄 외의 금속과의 임의의 종래 합금 뿐 아니라 세라믹-유사 물질과 같은 비-금속 요소 또는 화합물을 갖는 복합체 또는 합금-유사 구조를 포함한다.

[0035] 내부 연소 엔진에 대한 윤활유 조성물은 황, 인, 또는 황산 회분 (ASTM D-874) 함량에 관계없이 임의의 엔진 윤활제에 적합할 수 있다. 엔진 오일 윤활제의 황 함량은 약 1 중량% 이하, 또는 약 0.8 중량% 이하, 또는 약 0.5 중량% 이하, 또는 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%, 또는 약 0.01 중량% 내지 약 0.3 중량% 범위일 수 있다. 인 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 약 0.06 중량% 이하, 약 0.055 중량% 이하, 또는 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 ppm 일 수 있다. 총 황산 회분 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 황산 회분 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. 또 다른 구현예에서, 황 함량은 약 0.4 중량% 이하일 수 있고, 인 함량은 약 0.08 중량% 이하일 수 있으며, 황산 회분은 약 1 중량% 이하이다. 또 다른 구현예에서 황 함량은 약 0.3 중량% 이하일 수 있고, 인 함량은 약 0.05 중량% 이하이며, 황산 회분은 약 0.8 중량% 이하일 수 있다.

[0036] 한 구현예에서 윤활유 조성물은 엔진 오일이며, 여기서 윤활유 조성물은 (i) 황 함량이 약 0.5 중량% 이하, (ii) 인 함량이 약 0.1 중량% 이하, 및 (iii) 황산 회분 함량이 약 1.5 중량% 이하일 수 있다.

[0037] 한 구현예에서 윤활유 조성물은 2-스트로크 또는 4-스트로크 선박 디젤 내부 연소 엔진에 적합하다. 한 구현예에서 선박 디젤 연소 엔진은 2-스트로크 엔진이다. 일부 구현예에서, 윤활유 조성물은 선박 엔진의 동력 제공에 사용한 연료의 높은 황 함량 및 선박-적합 엔진 오일에 필요한 높은 TBN (예를 들어, 선박-적합 엔진 오일에서 약 40 TBN 초과) 을 비제한적으로 포함하는 하나 이상의 이유로, 2-스트로크 또는 4-스트로크 선박 디젤 내부 연소 엔진에 적합하지 않다.

[0038] 일부 구현예에서, 윤활유 조성물은 저-황 연료, 예컨대 약 1 내지 약 5% 황을 함유하는 연료에 의해 동력 제공되는 엔진과 함께 사용하기에 적합하다. 도로 차량 연료는 약 15 ppm 황 (또는 약 0.0015% 황) 을 함유한다.

[0039] 저속 디젤은 통상 선박 엔진을 나타내고, 중속 디젤은 통상 기관차를 나타내고, 고속 디젤은 통상 도로 차량을 나타낸다. 윤활유 조성물은 이러한 유형 중 단 하나 또는 모두에 적합할 수 있다.

[0040] 또한, 본 설명의 윤활제는 하나 이상의 산업 사양 필요조건 예컨대 ILSAC GF-3, GF-4, GF-5, GF-6, CK-4, FA-4, CJ-4, CI-4 Plus, CI-4, ACEA A1/B1, A2/B2, A3/B3, A3/B4, A5/B5, C1, C2, C3, C4, C5, E4/E6/E7/E9, Euro 5/6, JASO DL-1, Low SAPS, Mid SAPS, 또는 원래 장비 제조사 사양 예컨대 Dexos™ 1, Dexos™ 2, MB-Approval 229.51/229.31, VW 502.00, 503.00/503.01, 504.00, 505.00, 506.00/506.01, 507.00, 508.00, 509.00, BMW Longlife-04, Porsche C30, Peugeot Citroen Automobiles B71 2290, B71 2296, B71 2297, B71 2300, B71 2302, B71 2312, B71 2007, B71 2008, Ford WSS-M2C153-H, WSS-M2C930-A, WSS-M2C945-A, WSS-M2C913A, WSS-M2C913-B, WSS-M2C913-C, GM 6094-M, Chrysler MS-6395, 또는 본원에 언급되지 않은 임의의 과거 또는 미래의 PCMO 또는 HDD 사양을 충족시키기에 적합할 수 있다. 승용차 모터 오일 (PCMO) 적용에 대한 일부 구현예에서, 최종 유체 중 인의 양은 1000 ppm 이하 또는 900 ppm 이하 또는 800 ppm 이하이다.

[0041] 다른 하드웨어는 개시된 윤활제와 함께 사용하기에 적합하지 않을 수 있다. "작동 유체 (functional fluid)" 는 트랙터 유압액, 동력 변속기 오일 예컨대 자동 변속기 오일, 연속 가변 변속기 오일 및 수동 변속기 오일, 유압액 예컨대 트랙터 유압액, 일부 기어 오일, 파워 스티어링 오일, 풍력 터빈, 컴프레서에 사용된 유체, 일부 산업용 유체, 및 파워 트레인 부품에 관련된 유체를 비제한적으로 포함하는 용어이다. 이들 각각의 유체, 예를 들어 자동 변속기 오일 내에서, 현저히 상이한 기능적 특징의 유체 필요성을 초래한 상이한 설계를 갖는 다양한 변속기로 인한 각종 상이한 유형의 유체가 존재한다는 것에 유의해야 한다. 이는 동력을 발생시키거나 전달하는데 사용되지 않는 용어 "윤활 유체" 와 대조적이다.

[0042] 예를 들어, 트랙터 유압액에 대하여, 이들 유체는 엔진 윤활을 제외하고 트랙터에서의 모든 윤활제 적용에 사용되는 다목적 생성물이다. 이들 윤활 적용은 기어박스, 동력 인출 장치 및 클러치(들), 뒤차축, 감속 기어, 웨트 브레이크 및 유압 액세서리의 윤활을 포함할 수 있다.

[0043] 작동 유체가 자동 변속기 오일인 경우, 자동 변속기 오일은 동력 전달을 위해 클러치 플레이트에 대한 충분한

마찰을 가져야만 한다. 그러나, 유체의 마찰 계수는 작동 동안 유체 가열에 따른 온도 효과로 인해 감소하는 경향을 갖는다. 트랙터 유압액 또는 자동 변속기 오일이 승온에서 그의 높은 마찰 계수를 유지하는 것이 중요하며, 그렇지 않으면 브레이크 시스템 또는 자동 변속기가 실패할 수 있다. 이는 엔진 오일의 기능이 아니다.

[0044] 트랙터 유체, 및 예를 들어 슈퍼 트랙터 유니버셜 오일 (STUO) 또는 유니버셜 트랙터 변속기 오일 (UTTO) 은 엔진 오일의 성능과 변속기, 차동기, 최종 구동 유성 기어, 웨트-브레이크 및 유압 성능을 조합시킬 수 있다. UTTO 또는 STUO 유체를 제형화하는데 사용한 많은 첨가제가 기능성에 있어서 유사하지만, 이들은 적절히 혼입되지 않는다면 유해한 효과를 가질 수 있다. 예를 들어, 엔진 오일에 사용한 일부 마모방지 및 극압 첨가제는 유압 펌프에서의 구리 성분에 극도로 부식성일 수 있다. 가솔린 또는 디젤 엔진 실행에 사용한 세제 및 분산제는 웨트 브레이크 실행에 유해할 수 있다. 웨트 브레이크 노이즈를 조용하게 하는데 특이적인 마찰 개질제는 엔진 오일 성능에 필요한 열 안정성이 결여될 수 있다. 각각의 이들 유체 (작동, 트랙터 또는 윤활) 는 특이적이고 엄격한 제조사 필요조건이 충족되도록 설계된다.

[0045] 본 개시물의 엔진 오일은 하기 상세히 기재한 바와 같은 하나 이상의 첨가제를 적절한 베이스 오일 제형에 첨가함으로써 제형화될 수 있다. 첨가제는 첨가제 패키지 (또는 농축물) 의 형태로 베이스 오일과 조합될 수 있거나, 대안적으로는 베이스 오일 (또는 둘 모두의 혼합물) 과 개별적으로 조합될 수 있다. 전체 제형화된 엔진 오일은 첨가한 첨가제 및 그의 각 비율을 기반으로 개선된 성능 특성을 나타낼 수 있다.

[0046] 개시물의 추가적 세부사항 및 이점을 하기의 설명에서 일부 나타낼 것이고/이거나 개시물의 실행에 의해 습득될 수 있다. 개시물의 세부사항 및 이점은 첨부된 특허청구범위에서 특히 언급된 요소 및 조합에 의해 현실화되고 이루어질 수 있다. 전술한 일반적 설명 및 하기 상세한 설명 모두는 단지 예시적이고 설명적이며 청구한 바와 같은 개시물을 제한하지 않는다는 것이 이해된다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1 은 분산제를 갖지 않는 그을음 오일에 대한 점도 대 전단 속도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] **상세한 설명**

[0049] 엔진 윤활제 조성물에 허용가능한 그을음 및 슬러지 처리 특성을 제공하는 것이 필요하다. 윤활제 조성물에 분산제를 도입하는 것은 특정 유형의 엔진에 사용한 윤활제 조성물에 대한 원하는 그을음 및 슬러지 처리 특성을 제공하는데 성공적이었다. 그러나, 중질 디젤 (HDD) 및 직접 가솔린 직접 분사 엔진 (GDi 엔진) 은 많은 다른 유형의 내부 연소 엔진과 비교하여 다량의 그을음 및 슬러지를 생성시킨다. 이러한 문제점을 다루기 위해서, 하나의 옵션은 HDD 및 GDi 엔진용 윤활제 조성물에 사용하는 분산제의 처리율을 증가시키는 것이다.

[0050] 통상, 윤활제 조성물 내 분산제의 처리율을 증가시키는 것은 윤활제 조성물의 그을음 및 슬러지 처리 특성을 개선시킨다. HDD 및 GDi 엔진에 의해 생성된 상대적으로 다량의 그을음 및 슬러지로 인해, 충분한 그을음 및 슬러지 처리 특성이 제공되기 위해서는 윤활제 조성물에 높은 처리율의 분산제가 필요하다. 그러나, 특정 수준을 넘어서 윤활 조성물 중 분산제 처리율을 증가시키는 것은, 엔진 부품 또는 성능에 대한 유해 효과가 초래될 수 있으므로 바람직하지 않을 수 있다. 특히, 높은 처리율의 분산제는 엔진 씰을 손상시키고 부식을 증대시키는 것으로 알려져 있다.

[0051] 엔진, 예컨대 HDD 엔진에서 사용하기 위한 윤활제 조성물에 하나 이상의 분산제(들) 를 첨가하는 것은 당업계에 널리 공지되어 있으며, 예를 들어 일본 무심사 특허 출원 공개 번호 2008-127435 는 숙신산 이미드 및 디카르복실산 또는 이의 무수물의 반응 생성물인 윤활유 첨가제를 개시하고 있다. 이러한 참고문헌은 베이스 오일과 배합된 상기 첨가제의 사용이 높은 계수의 정지 마찰을 제공한다는 것을 교시하고 있다. 추가적으로, US 특허 번호 8,927,469 는 A) 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물, B) 폴리아민, C) 디카르복실-함유 융합 방향족 화합물 및 D) 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물의 반응 생성물인 분산제 및 베이스 오일을 포함하는 윤활 조성물을 개시하고 있다.

[0052] 그을음 및 슬러지 처리 특성을 제공하기 위해 윤활제 조성물 중 분산제를 사용하는 것이 공지되어 있으나, 특히 HDD 및 GDi 엔진에서 사용 예정된 윤활제 조성물에서 이러한 분산제의 처리율을 감소시키는 것이, 중요한 벤치 시험 예컨대 고온 부식 벤치 시험 (HTCBT) 예컨대 ASTM D-6594 및 씰 양립성 시험 예컨대 ASTM D-7216 뿐 아니

라 예를 들어 Mercedes Benz, MTU 및 MAN Truck & Bus Company 로부터의 원래 장비 제조사 (OEM) 씰 시험에서 이러한 윤활제 조성물의 성능 및 첨가제 패키지의 처리율을 개선시키는데 필요하다.

[0053] 본 발명은 예측된 유효 농도에 관하여, 만족스러운 그을음 및 슬러지 처리 특성을 제공하기 위해 필요한 분산제의 농도를 감소시킬 수 있는 방법 및 조성물을 제공한다. 출원인은 분산제의 특정 조합이, 예측된 유효 농도보다 더 낮은 농도에서, 현재 제시된 및 향후 윤활제 성능 표준을 충족시키거나 초과하기에 적합한 그을음 및 슬러지 처리 특성을 제공한다는 것을 측정하였다.

[0054] 보다 특히, 일부 구현예에서 특정한 특징을 갖는 둘 이상의 분산제의 조합은, 상승작용적 분산제 효과를 제공함으로써 엔진 윤활제 조성물에 유리한 그을음 및 슬러지 처리 특성을 제공하는데 필요한 분산제의 총량의 예기치 않은 감소를 초래할 수 있다. 상승작용적 분산제 효과는 분산제의 조합으로 사용하는 분산제 각각의 비율의 측정된 효과를 합하여 예측될 수 있는 효과를 초과하는 효과이다.

[0055] 다양한 조합의 분산제는 윤활제 조성물에 조합으로 첨가시 상승작용적 효과를 갖는 것으로 발견되었다. 둘 이상의 분산제 사이의 상승작용적 효과는 단독 사용시 둘 이상의 분산제 각각에 대한 측정된 효과를 기반으로 계산된 유효 농도로부터 예측될 수 있는, 윤활제 조성물 중 분산제 조합의 낮은 유효 농도가 사용되게 한다. 특정 분산제 조합의 효과는 분산제 조합을 형성하는 개별 성분의 예측된 효과의 합계인 것으로 예측될 수 있다. 본 발명자는 일부 분산제 조합에 대해 예기치 않은 상승작용적 효과가 수득된다는 것을 발견하였다.

[0056] 개시물의 양태에서, 윤활유 조성물은 둘 이상의 분산제의 상승작용적 조합을 함유하는 첨가제 조성물을 포함할 수 있다. 상승작용적 조합은 첨가제 조성물 중 각 분산제의 측정된 유효 농도의 비율의 합계로서 계산된 유효 농도보다 더 낮은 측정된 유효 농도를 갖는 분산제의 조합이다. 따라서, 분산제의 상승작용적 조합은 조합으로 사용한 개별적 분산제 성분의 유효 농도로부터 예측될 수 있는 것보다 더 낮은 윤활제 조성물 중 분산제에 대한 전체 유효 농도를 제공한다.

[0057] 유효 농도는 윤활제 조성물에 대해 뉴턴 (Newtonian) 유체 거동을 수득하기에 충분한 윤활유 중 분산제의 농도인 것으로 측정된다. 뉴턴 유체는 유량계를 사용하여 측정된다. 그을음을 함유하는 오일은 하나 이상의 분산제로 처리되며 뉴턴 유체가 수득되는 경우 유량계가 측정하는데 사용된다. 뉴턴 유체는 점도 대 전단 속도의 곡선 기울기가 0 인 경우 수득된다. 기울기가 0 인 분산제의 농도는 분산제에 대한 유효 농도인 경우이다. 유효 농도를 측정하는 방법은 하기 실시예에서 보다 상세히 토의된다.

[0058] 수많은 상이한 분산제 조합은 상승작용적 효과를 가질 수 있다. 이론에 얽매이지 않고, 한 측면에서 상승작용적 분산제의 조합 내 질소에 의해 생성된 극성은 윤활제 조성물에 함유된 그을음과 상호작용한다. 추가적으로, 올레핀 공중합체 테일, 예를 들어 폴리이소부틸렌 (PIB) 테일 및 예를 들어 나프탈산 무수물의 방향족성은 그을음이 윤활제 조성물 중 큰 그을음 입자로 응집되는 것을 방지하는 것을 돕는 것으로 여겨진다. 이러한 측면의 조합은 분산제 조합의 낮은 유효 농도에서 윤활제 조성물 중 그을음 및 슬러지 처리 개선을 제공하는 것으로 여겨진다.

[0059] 제 1 구현예에서, 첨가제는 제 1 분산제 및 제 2 분산제의 상승작용적 조합을 포함한다. 제 1 분산제는 하기 성분의 반응 생성물이다: A) 수 평균 분자량이 500 내지 5000 인 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물 ; B) 폴리아민; C) 디카르복실-함유 융합 방향족 화합물; 및/또는 D) 수 평균 분자량이 500 미만인 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물. 이러한 분산제를 만드는데 사용한 성분 A-D 를 하기에 보다 상세히 기재한다. 하나의 이러한 분산제가 예를 들어 JP2008-127435 에 기재되어 있다. 성분 A-D 의 반응 생성물을 포함하는 분산제가 U.S. 특허 번호 8,927,469 에 기재되어 있다.

[0060] 제 2 분산제는 제 1 분산제와 상승작용적 관계를 가지며 적어도: A') 수 평균 분자량이 500 내지 5000 인 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물, 및 B') 폴리아민의 반응 생성물일 수 있다.

[0061] 성분 A 및 A'

[0062] 성분 A 및 A' 의 히드로카르빌-디카르복실산 또는 무수물의 히드로카르빌 모이어티는 부텐 중합체, 예를 들어 이소부틸렌의 중합체에서 유래할 수 있다. 본원에서 사용하기에 적합한 폴리이소부텐은 약 60% 이상, 예컨대 약 70% 내지 약 90% 및 그 초과의 말단 비닐리덴 함량을 갖는 폴리이소부틸렌 또는 매우 반응성 폴리이소부틸렌으로부터 형성된 것들을 포함한다. 적합한 폴리이소부텐은 BF_3 촉매를 사용하여 제조된 것들을 포함할 수 있다. 폴리알케닐 치환기의 수 평균 분자량은, 상기 기재한 바와 같은 교정 기준으로서 폴리스티렌을 사용하여 GPC 에 의해 측정된 바와 같이, 예를 들어 약 100 내지 약 5000, 예컨대 약 500 내지 약 5000 의 넓은

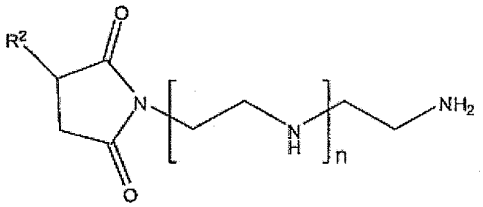
범위에 걸쳐 가변적일 수 있다.

[0063] 성분 A 및 A'의 디카르복실산 또는 무수물은 말레산 무수물 또는 말레산 무수물 외의 카르복실 반응물, 예컨대 말레산, 푸마르산, 말산, 타르타르산, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 시트라콘산, 시트라콘산 무수물, 메사콘산, 에틸말레산 무수물, 디메틸말레산 무수물, 에틸말레산, 디메틸말레산, 헥실말레산 등, 및 상응하는 산 할라이드 및 저급 지방족 에스테르에서 선택될 수 있다. 적합한 디카르복실산 무수물은 말레산 무수물이다. 성분 A 를 만드는데 사용한 반응 혼합물 중 말레산 무수물 대 히드로카르빌 모이어티의 몰비는 광범위하게 가변적일 수 있다. 따라서, 몰비는 약 5:1 내지 약 1:5, 예를 들어 약 3:1 내지 약 1:3 으로 가변적일 수 있으며, 추가예로서 말레산 무수물은 반응이 완료되게 하는 화학량론적 과량으로 사용될 수 있다. 미반응 말레산 무수물은 진공 증류에 의해 제거될 수 있다.

[0064] 성분 B 및 B'

[0065] 임의의 수많은 폴리아민이 관능화된 분산제를 제조하는데 있어서 성분 B 또는 B' 로서 사용될 수 있다. 폴리아민 성분 B 또는 B' 는 폴리알킬렌 폴리아민일 수 있다. 비제한적인 예시적 폴리아민은 에틸렌 디아민, 프로판 디아민, 부탄 디아민, 디에틸렌 트리아민 (DETA), 트리에틸렌 테트라민 (TETA), 펜타에틸렌 헥사민 (PEHA)아미노에틸 피페라진, 테트라에틸렌 펜타민 (TEPA), N-메틸-1,3-프로판 디아민, N,N'-디메틸-1,3-프로판 디아민, 아미노구아니딘 바이카르보네이트 (AGBC) 및 중질 폴리아민 예컨대 E100 중질 아민 하부물 (bottoms)을 포함할 수 있다. 중질 폴리아민은 TEPA 및 PEHA 와 같은 소량의 저급 폴리아민 올리고머를 갖지만 주로 올리고머가 7 개 이상의 질소 원자, 2 개 이상의 1 차 아민 (분자 당) 및 종래의 폴리아민 혼합물보다 대규모의 분지화를 갖는, 폴리알킬렌폴리아민의 혼합물을 포함할 수 있다. 히드로카르빌-치환 숙신이미드 분산제 제조에 사용할 수 있는 추가적인 비제한적 폴리아민은 그의 개시물 전체가 본원에 참조로 포함되는 U.S. 특허 번호 6,548,458 에 개시되어 있다. 바람직하게는, 제 1 및 제 2 분산제가 형성되도록 반응에서 성분 B 또는 B' 로서 사용한 폴리아민은 트리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸렌 펜타민, E100 중질 아민 하부물, 및 이의 조합의 군에서 선택된다. 한 바람직한 구현예에서, 폴리아민은 테트라에틸렌 펜타민 (TEPA) 일 수 있다.

[0066] 한 구현예에서, 관능화된 제 1 분산제는 식 (I) 의 화합물에서 유래할 수 있다:



(I)

[0067]

[0068] [식 중,

[0069] n 은 0 또는 1 내지 5 의 정수를 나타내고, R^2 는 상기 정의한 바와 같은 히드로카르빌 치환기임].

[0070] 한 구현예에서, n 은 3 이고 R^2 는 약 60% 이상, 예컨대 약 70% 내지 약 90% 및 그 초과의 말단 비닐리덴 함량을 갖는 폴리이소부틸렌에서 유래하는 것과 같은 폴리이소부테닐 치환기이다. 제 2 분산제는 식 (I) 의 화합물일 수 있다. 식 (I) 의 화합물은 히드로카르빌-치환 숙신산 무수물, 예컨대 폴리이소부테닐 숙신산 무수물 (PIBSA), 및 폴리아민, 예를 들어 테트라에틸렌 펜타민 (TEPA) 의 반응 생성물일 수 있다.

[0071] 전술한 식 (I) 의 화합물은 (A) 폴리이소부테닐-치환 숙신산 무수물 대 (B) 폴리아민의 몰비가 1:1 내지 10:1, 바람직하게는 1:1 내지 5:1, 또는 4:3 내지 3:1 또는 4:3 내지 2:1 범위일 수 있다. 특히 유용한 분산제는 교정 기준으로서 폴리스티렌을 사용하여 GPC 에 의해 측정된 바와 같이 수 평균 분자량 (Mn) 이 약 500 내지 5000 범위인 폴리이소부테닐-치환 숙신산 무수물의 폴리이소부테닐기 및 (B) 일반식 $H_2N(CH_2)m-[NH(CH_2)_m]_n-NH_2$ 의 폴리아민 (여기서, m 은 2 내지 4 범위이고, n 은 1 내지 2 범위임) 을 함유한다. 바람직하게는, A 또는 A' 는 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물 (PIBSA) 이다. PIBSA 또는 A 및 A' 는 중합체 분자 당 약 1.0 내지 약 2.0 개의 평균 숙신산 모이어티를 가질 수 있다.

[0072] 식 (1) 의 N-치환 장쇄 알케닐 숙신이미드의 예는 약 350 내지 약 50,000, 또는 내지 약 5,000, 또는 내지 약 3,000 범위로 폴리이소부틸렌 치환기의 수 평균 분자량을 갖는 폴리이소부틸렌 숙신이미드를 포함한다. 숙신이미드 분산제 및 그의 제조는 예를 들어 U.S. 특허 번호 7,897,696 또는 U.S. 특허 번호 4,234,435 에 개시

되어 있다. 폴리올레핀은 약 2 내지 약 16 개, 또는 약 2 내지 약 8 개, 또는 약 2 내지 약 6 개의 탄소 원자를 함유하는 중합가능 단량체로부터 제조될 수 있다.

[0073] 한 구현예에서 제 1 및/또는 제 2 분산제(들) 는 수 평균 분자량이 약 350 내지 약 50,000, 또는 내지 약 5000, 또는 내지 약 3000 범위인 폴리이소부틸렌에서 유래한다. 일부 구현예에서, 포함되는 경우, 폴리이소부틸렌은 50 몰% 초과, 60 몰% 초과, 70 몰% 초과, 80 몰% 초과, 또는 90 몰% 초과 함량의 말단 이중 결합을 가질 수 있다. 이러한 PIB 는 또한 매우 반응성 PIB ("HR-PIB") 으로도 지칭된다. 수 평균 분자량이 약 800 내지 약 5000 범위인 HR-PIB 가 본 개시물의 구현예에서 사용하기에 적합하다. 종래의 PIB 는 통상 50 몰% 미만, 40 몰% 미만, 30 몰% 미만, 20 몰% 미만, 또는 10 몰% 미만 함량의 말단 이중 결합을 갖는다. 알케닐 또는 알킬 숙신산 무수물의 활성물 % 는 크로마토그래피 기법을 사용하여 측정될 수 있다. 이러한 방법은 U.S. 특허 번호 5,334,321 에서 제 5 및 6 열에 기재되어 있다.

[0074] 수 평균 분자량이 약 900 내지 약 3000 범위인 HR-PIB 가 적합할 수 있다. 이러한 HR-PIB 는 시판되거나, US 특허 번호 4,152,499 (Boerzel, et al.) 및 U.S. 특허 번호 5,739,355 (Gateau, et al.) 에서 기재한 바와 같이 붕소 트리플루오라이드와 같은 비-염소화 촉매의 존재 하에 이소부텐의 중합에 의해 합성될 수 있다. 상술한 열적 엔 (ene) 반응에서 사용되는 경우, HR-PIB 는 반응에서 높은 변환율 뿐 아니라 반응성 증가로 인해 낮은 양의 침전물 형성을 초래할 수 있다. 적합한 방법은 U.S. 특허 번호 7,897,696 에 기재되어 있다.

[0075] 성분 C

[0076] 성분 C 는 방향족 카르복실산, 방향족 폴리카르복실산 또는 방향족 무수물이며 여기서 모든 카르복실산 또는 무수물 기(들) 는 방향족 고리에 직접 부착된다. 이러한 카르복실-함유 방향족 화합물은 1,8-나프탈산 또는 무수물 및 1,2-나프탈렌디카르복실산 또는 무수물, 2,3-나프탈렌디카르복실산 또는 무수물, 나프탈렌-1,4-디카르복실산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 1,2,4-벤젠 트리카르복실산 무수물, 디펜산 또는 무수물, 2,3-피리딘 디카르복실산 또는 무수물, 3,4-피리딘 디카르복실산 또는 무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 또는 무수물, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 무수물, 피렌 디카르복실산 또는 무수물 등에서 선택될 수 있다. 폴리아민 1 몰 당 반응한 이러한 후처리 성분의 몰 수는 약 0.1:1 내지 약 2:1 범위일 수 있다. 반응 혼합물 중 이러한 후처리 성분 대 폴리아민의 통상적 몰비는 약 0.2:1 내지 약 2.0:1 범위일 수 있다. 사용할 수 있는 이러한 후처리 성분 대 폴리아민의 또 다른 몰비는 0.25:1 내지 약 1.5:1 범위일 수 있다. 이러한 후처리 성분은 약 140℃ 내지 약 180℃ 범위의 온도에서 다른 성분과 반응할 수 있다.

[0077] 성분 D

[0078] 성분 D 는 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물이다. 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물은 500 미만의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 적합한 카르복실산 또는 이의 무수물은 비제한적으로, 아세트산 또는 무수물, 옥살산 및 무수물, 말론산 및 무수물, 숙신산 및 무수물, 알케닐 숙신산 및 무수물, 글루타르산 및 무수물, 아디프산 및 무수물, 피멜산 및 무수물, 수베르산 및 무수물, 아젤라산 및 무수물, 세바스산 및 무수물, 말레산 및 무수물, 푸마르산 및 무수물, 타르타르산 및 무수물, 글리콜산 및 무수물, 1,2,3,6-테트라히드로나프탈산 및 무수물 등을 포함할 수 있다.

[0079] 성분 D 는 반응한 성분 B 의 몰 당 약 0.1 내지 약 2.5 몰 범위의 성분 D 의 몰비로 성분 B 와 반응한다. 통상, 성분 D 의 사용량은 성분 B 에서의 2 차 아미노기의 수와 관련될 것이다. 따라서, 성분 B 에서 2 차 아미노기 당 약 0.2 내지 약 2.0 몰의 성분 D 가 다른 성분과 반응하여 개시물의 구현예에 따른 분산제를 제공할 수 있다. 사용할 수 있는 성분 D 대 성분 B 의 또 다른 몰비는 성분 B 의 몰 당 0.25:1 내지 약 1.5:1 몰의 성분 D 의 범위일 수 있다. 성분 D 는 약 140℃ 내지 약 180℃ 범위의 온도에서 다른 성분과 반응할 수 있다.

[0080] 후처리 단계는 올레핀 공중합체와 숙신산 무수물, 및 하나 이상의 폴리아민과의 반응 완료시 실행될 수 있다.

[0081] 추가적인 바람직한 구현예에서, 3 개 이상의 분산제 첨가제의 조합이 첨가제 조성물에 사용되어 상승작용적 효과를 생성시킬 수 있다. 3 개 분산제 첨가제의 바람직한 조합에서, 둘 이상의 분산제는 상기 상세히 열거되고 토의된 성분 A-D 의 반응 생성물을 포함한다.

[0082] 적합한 분산제는 또한 임의의 다양한 작용제와의 반응에 의한 종래 방법에 의해 후처리될 수 있다. 이들 중, 붕소, 우레아, 티오우레아, 디메르캅토티아디아졸, 카본 디술피드, 알데히드, 케톤, 카르복실산, 탄화수소-치환 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 니트릴, 에폭시드, 카르보네이트, 시클릭 카르보네이트, 장애 페놀 에스테

르 및 인 화합물이 있다. US 7,645,726; US 7,214,649; 및 US 8,048,831 은 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

[0083] 카르보네이트 및 붕산 후처리에 추가로, 분산제는 상이한 특성을 개선하거나 부여하도록 설계된 다양한 후처리로 후처리 또는 추가 후처리될 수 있다. 이러한 후처리는 본원에 참고로 포함되는 U.S. 특허 번호 5,241,003 의 제 27-29 열에 요약된 것들을 포함한다.

[0084] 적합한 분산제의 TBN 은 오일-불포함 기준으로 약 10 내지 약 65 일 수 있는데, 이는 약 50% 희석 오일을 함유하는 분산제 샘플에 대해 측정되는 경우 약 5 내지 약 30 TBN 에 필적한다.

[0085] 본원에 기재된 윤활제 조성물은 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 상기 기재한 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량% 의 상승작용적 분산제 조합을 함유할 수 있다. 상승작용적 분산제 조합의 양의 바람직한 범위는 윤활제 조성물의 총 중량% 를 기준으로 약 0.25 중량% 내지 약 3 중량% 일 수 있다. 전술한 상승작용적 분산제 조합에 추가로, 윤활제 조성물은 베이스 오일을 함유하며, 마찰 개질제, 추가적 분산제, 금속 세제, 마모방지제, 거품방지제, 산화방지제, 점도 개질제, 유동점 강하제, 부식 억제제 등을 비제한적으로 포함하는 기타 종래 성분을 포함할 수 있다.

[0086] 베이스 오일

[0087] 본원에서 윤활유 조성물에 사용한 베이스 오일은 미국 석유 협회 (API) 베이스 오일 상호대체가능성 가이드라인에서 명시된 바와 같은 군 I-V 에서의 임의의 베이스 오일에서 선택될 수 있다. 5 개 베이스 오일 군은 하기와 같다:

[0088]

베이스 오일 카테고리	황 (%)		포화 (%)	점도 지수
군 I	> 0.03	및/또는	<90	80 ~ 120
군 II	≤0.03	및	≥90	80 ~ 120
군 III	≤0.03	및	≥90	≥120
군 IV	모두 폴리알파올레핀 (PAO)			
군 V	군 I, II, III 또는 IV 에 포함되지 않는 다른 모든 것들			

[0089] 군 I, II 및 III 은 미네랄 오일 프로세스 스톡이다. 군 IV 베이스 오일은 올레핀성 불포화 탄화수소의 중합에 의해 제조되는 진정한 합성 분자 종류를 함유한다. 많은 군 V 베이스 오일은 또한 진정한 합성 생성물이며 디에스테르, 폴리올 에스테르, 폴리알킬렌 글리콜, 알킬화 방향족, 폴리포스페이트 에스테르, 폴리비닐 에테르 및/또는 폴리페닐 에테르 등을 포함할 수 있으나 또한 자연 발생적 오일, 예컨대 식물성 오일일 수 있다. 군 III 베이스 오일이 미네랄 오일에서 유래함에도 불구하고 이러한 유체가 거치는 엄격한 프로세싱이 그의 물리적 특성이 PAO 와 같은 일부 진정한 합성물과 매우 유사하게 되게 만든다는 것에 유의해야 한다. 따라서, 군 III 베이스 오일에서 유래한 오일은 산업계에서 합성 유체로서 지칭될 수 있다.

[0090] 개시된 윤활유 조성물에서 사용한 베이스 오일은 미네랄 오일, 동물성 오일, 식물성 오일, 합성 오일, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 적합한 오일은 수소화분해, 수소첨가, 수소화마무리 (hydrofinishing), 미정제, 정제 및 재생 (re-refined) 오일, 및 이의 혼합물에서 유래할 수 있다.

[0091] 미정제 오일은 소규모의 추가 정제 처리를 사용하거나 사용하지 않고, 천연, 미네랄 또는 합성 공급원에서 유래한 것들이다. 정제 오일은 이들이 하나 이상의 정제 단계에서 처리됨으로써 하나 이상의 특성의 개선을 초래할 수 있다는 것을 제외하고는, 미정제 오일과 유사하다. 적합한 정제 기술의 예는 용매 추출, 2 차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 침투 (percolation) 등이다. 식용 품질로 정제된 오일은 유용할 수 있거나 유용하지 않을 수 있다. 식용 오일은 또한 백유로도 지칭될 수 있다. 일부 구현예에서, 윤활유 조성물은 식용 오일 또는 백유를 포함하지 않는다.

[0092] 재생 오일은 또한 재생 기름 또는 재생가공 오일로도 알려져 있다. 이들 오일은 동일하거나 유사한 방법을

사용하여 정제 오일과 유사하게 수득된다. 종종 이러한 오일은 소비된 첨가제 및 오일 분해 산물의 제거를 유도하는 기술에 의해 추가적으로 프로세싱된다.

[0093] 미네랄 오일은 시추탐광에 의해 또는 식물 및 동물로부터 수득되는 오일 또는 이의 임의의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어 이러한 오일은 캐스터 오일, 라드 오일, 올리브 오일, 피넛 오일, 옥수수 오일, 대두 오일 및 면실 오일 뿐 아니라 파라핀성, 나프텐성 또는 혼합 파라핀-나프텐성 유형의 용매-처리 또는 산-처리 미네랄 윤활유 및 액체 석유 오일과 같은 미네랄 윤활유를 비제한적으로 포함할 수 있다. 이러한 오일은 필요시 일부 또는 전체 수소첨가될 수 있다. 석탄 또는 셰일 유래의 오일이 또한 유용할 수 있다.

[0094] 유용한 합성 윤활유는 탄화수소 오일 예컨대 중합된, 올리고머화된, 또는 혼성중합된 올레핀 (예를 들어, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌이소부틸렌 공중합체); 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 1-데센의 삼량체 또는 올리고머, 예를 들어 폴리(1-데센) (이러한 물질은 종종 α-올레핀으로 지칭됨), 및 이의 혼합물; 알킬-벤젠 (예를 들어 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디-(2-에틸헥실)-벤젠); 폴리페닐 (예를 들어, 바이페닐, 터페닐, 알킬화 폴리페닐); 디페닐 알칸, 알킬화 디페닐 알칸, 알킬화 디페닐 에테르 및 알킬화 디페닐 술피드 및 이의 유도체, 유사체 및 동족체 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 폴리알파올레핀은 통상 수소첨가된 물질이다.

[0095] 다른 합성 윤활유는 인-함유 산의 폴리올 에스테르, 디에스테르, 액체 에스테르 (예를 들어, 데칸 포스폰산의 디에틸 에르테르, 트리옥틸 포스페이트 및 트리크레실 포스페이트), 또는 중합체성 테트라히드로푸란을 포함한다. 합성 오일은 피셔-트롭슈 (Fischer-Tropsch) 반응에 의해 제조될 수 있으며 통상 수소이성질체화된 (hydroisomerized) 피셔-트롭슈 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 한 구현예에서 오일은 피셔-트롭슈 가스 액화 (gas-to-liquid) 합성 절차 뿐 아니라 다른 가스 액화 오일에 의해 제조될 수 있다.

[0096] 윤활 조성물에 포함된 다량의 베이스 오일은 군 I, 군 II, 군 III, 군 IV, 군 V, 및 전술한 것 중 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군에서 선택될 수 있으며, 여기서 다량의 베이스 오일은 조성물 중 점도 지수 개선제 또는 첨가제 성분의 공급에서 발생하는 베이스 오일 외의 것이다. 또 다른 구현예에서, 윤활 조성물에 포함된 다량의 베이스 오일은 군 II, 군 III, 군 IV, 군 V, 및 전술한 것 중 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군에서 선택될 수 있으며, 여기서 다량의 베이스 오일은 조성물 중 점도 지수 개선제 또는 첨가제 성분의 공급에서 발생하는 베이스 오일 외의 것이다.

[0097] 존재하는 윤활 점도의 오일량은 점도 지수 개선제(들) 및/또는 유동점 강하제(들) 및/또는 기타 상부 처리 첨가제를 포함하는 성능 첨가제의 양 합계를 100 중량% 에서 제한 후 남은 나머지일 수 있다. 예를 들어, 최종 유체에 존재할 수 있는 윤활 점도의 오일은 다량, 예컨대 약 50 중량% 초과, 약 60 중량% 초과, 약 70 중량% 초과, 약 80 중량% 초과, 약 85 중량% 초과, 또는 약 90 중량% 초과일 수 있다.

[0098] 산화방지제

[0099] 본원의 윤활유 조성물은 또한 하나 이상의 산화방지제를 함유할 수 있다. 산화방지제 화합물은 공지되어 있으며 예를 들어 페네이트, 페네이트 술피드, 황화 올레핀, 인황화 테르펜, 황화 에스테르, 방향족 아민, 알킬화 디페닐아민 (예를 들어, 노닐 디페닐아민, 디-노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디-옥틸 디페닐아민), 페닐-알파-나프틸아민, 알킬화 페닐-알파-나프틸아민, 장애 비-방향족 아민, 페놀, 장애 페놀, 유용성 몰리브데늄 화합물, 거대분자 산화방지제, 또는 이의 혼합물을 포함한다. 산화방지제 화합물은 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다.

[0100] 장애 페놀 산화방지제는 입체 장애 기로서 2 차 부틸 및/또는 3 차 부틸기를 함유할 수 있다. 페놀기는 제 2 방향족기에 연결되는 브릿지연결기 및/또는 히드로카르빌기로 추가 치환될 수 있다. 적합한 장애 페놀 산화방지제의 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 장애 페놀 산화방지제는 에스테르일 수 있으며, 예를 들어 BASF 사로부터 이용가능한 Irganox™ L-135 또는 2,6-디-tert-부틸페놀 및 알킬 아크릴레이트로부터 유래한 부가 생성물 (여기서 알킬기는 약 1 내지 약 18 개, 또는 약 2 내지 약 12 개, 또는 약 2 내지 약 8 개, 또는 약 2 내지 약 6 개, 또는 약 4 개의 탄소 원자를 함유할 수 있음) 을 포함할 수 있다. 또 다른 시판 장애 페놀 산화방지제는 에스테르일 수 있으며 Albemarle Corporation 사로부터 이용가능한 Ethanox™ 4716 을 포함할 수 있다.

[0101] 유용한 산화방지제는 디아릴아민 및 고분자량 페놀을 포함할 수 있다. 한 구현예에서, 윤활유 조성물은 디

아릴아민 및 고분자량 페놀의 혼합물을 함유할 수 있는데, 각 산화방지제는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 이하를 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 한 구현예에서, 산화방지제는 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.3 내지 약 1.5 중량% 디아릴아민 및 약 0.4 내지 약 2.5 중량% 고분자량 페놀의 혼합물일 수 있다.

[0102] 황화됨으로써 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 이의 혼합물을 포함한다. 한 구현예에서, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 노나데센, 에이코센 또는 이의 혼합물 및 그의 이량체, 삼량체 및 사량체는 특히 유용한 올레핀이다.

대안적으로, 올레핀은 디엔의 디엘-엘더 (Diels-Alder) 부가물, 예컨대 1,3-부타디엔 및 불포화 에스테르, 예컨대 부틸아크릴레이트일 수 있다.

[0103] 또 다른 클래스의 황화 올레핀은 황화 지방산 및 그의 에스테르를 포함한다. 지방산은 종종 식물성 오일 또는 동물성 오일로부터 수득되며 통상 약 4 내지 약 22 개의 탄소 원자를 함유한다. 적합한 지방산 및 그의 에스테르의 예는 트리글리세라이드, 올레산, 리놀레산, 팔미톨레산 또는 이의 혼합물을 포함한다. 종종, 지방산은 라드 오일, 톨 오일, 피넛 오일, 대두 오일, 면실 오일, 해바라기씨 오일 또는 이의 혼합물로부터 수득된다. 지방산 및/또는 에스테르는 올레핀, 예컨대 α-올레핀과 혼합될 수 있다.

[0104] 하나 이상의 산화방지제(들) 는 윤활유 조성물의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량% 범위로 존재할 수 있다.

[0105] 마모방지제

[0106] 본원의 윤활유 조성물은 또한 하나 이상의 마모방지제를 임의로 함유할 수 있다. 적합한 마모방지제의 예는 금속 티오포스페이트; 금속 디알킬디티오포스페이트; 인산 에스테르 또는 이의 염; 포스페이트 에스테르(들); 포스파이트; 인-함유 카르복실 에스테르, 에테르 또는 아미드; 황화 올레핀; 티오카르바메이트-함유 화합물, 예컨대 티오카르바메이트 에스테르, 알킬렌-커플링 티오카르바메이트, 및 비스(S-알킬디티오카르바밀)디술피드; 및 이의 혼합물을 비제한적으로 포함한다. 적합한 마모방지제는 몰리브데늄 디티오카르바메이트일 수 있다.

인 함유 마모방지제가 유럽 특허 612 839 에 보다 완전히 기재되어 있다. 디알킬 디티오 포스페이트 염 중 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알루미늄, 납, 주석, 몰리브데늄, 망간, 니켈, 구리, 티타늄 또는 아연일 수 있다. 유용한 마모방지제는 아연 디알킬티오포스페이트일 수 있다.

[0107] 적합한 마모방지제의 추가예는 티타늄 화합물, 타르트레이트, 타르트리미드, 인 화합물의 유용성 아민 염, 황화 올레핀, 포스파이트 (예컨대 디부틸 포스파이트), 포스포네이트, 티오카르바메이트-함유 화합물, 예컨대 티오카르바메이트 에스테르, 티오카르바메이트 아미드, 티오카르바믹 에테르, 알킬렌-커플링 티오카르바메이트 및 비스(S-알킬디티오카르바밀) 디술피드를 포함한다. 타르트레이트 또는 타르트리미드는 알킬-에스테르기를 함유할 수 있으며, 여기서 알킬기 상의 탄소 원자의 합계는 8 이상일 수 있다. 한 구현예에서 마모방지제는 시트레이트를 포함할 수 있다.

[0108] 마모방지제는 윤활유 조성물의 약 0 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량% 범위로 존재할 수 있다.

[0109] 붕소-함유 화합물

[0110] 본원에서 윤활유 조성물은 하나 이상의 붕소-함유 화합물을 임의로 함유할 수 있다.

[0111] 붕소-함유 화합물의 예는 붕산염 에스테르, 붕산화 지방 아민, 붕산화 에폭시드, 붕산화 세제, 및 붕산화 분산제, 예컨대 붕산화 숙신이미드 분산제 (U.S. 특허 번호 5,883,057 에서 개시된 바와 같음) 를 포함한다.

[0112] 존재시, 붕소-함유 화합물은 윤활유 조성물의 약 8 중량% 이하, 약 0.01 중량% 내지 약 7 중량%, 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량% 를 제공하기에 충분한 양으로 사용될 수 있다.

[0113] 세제

[0114] 윤활유 조성물은 하나 이상의 중성, 저염기화 또는 과염기화 세제, 및 이의 혼합물을 임의 추가 포함할 수 있다. 적합한 세제 기질은 페네이트, 황 함유 페네이트, 술포네이트, 칼릭사레이트 (calixarate), 살릭사레이트 (salixarate), 살리실레이트, 카르복실산, 인 산, 모노- 및/또는 디-티오인산, 알킬 페놀, 황 커플링 알킬 페놀 화합물, 또는 메틸렌 브릿지연결 페놀을 포함한다. 적합한 세제 및 이의 제조 방법은 US 7,732,390 및

이에 인용된 참고문헌을 비롯한 수많은 특허 공개물에 매우 상세히 기재되어 있다. 세제 기질은 알칼리 또는 알칼리 토금속 예컨대 비제한적으로, 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨, 리튬, 바륨, 또는 이의 혼합물로 염화될 수 있다. 일부 구현예에서, 세제는 바륨을 포함하지 않는다. 적합한 세제는 석유 술폰산 및 장쇄 모노- 또는 디-알킬아릴술폰산 (아릴기가 벤질, 톨릴 및 자일릴임) 의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함할 수 있다. 적합한 세제의 예는 칼슘 페네이트, 칼슘 황 함유 페네이트, 칼슘 술포네이트, 칼슘 칼릭사레이트, 칼슘 살릭사레이트, 칼슘 살리실레이트, 칼슘 카르복실산, 칼슘 인 산, 칼슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 칼슘 알킬 페놀, 칼슘 황 커플링 알킬 페놀 화합물, 칼슘 메틸렌 브릿지연결 페놀, 마그네슘 페네이트, 마그네슘 황 함유 페네이트, 마그네슘 술포네이트, 마그네슘 칼릭사레이트, 마그네슘 살릭사레이트, 마그네슘 살리실레이트, 마그네슘 카르복실산, 마그네슘 인 산, 마그네슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 마그네슘 알킬 페놀, 마그네슘 황 커플링 알킬 페놀 화합물, 마그네슘 메틸렌 브릿지연결 페놀, 나트륨 페네이트, 나트륨 황 함유 페네이트, 나트륨 술포네이트, 나트륨 칼릭사레이트, 나트륨 살릭사레이트, 나트륨 살리실레이트, 나트륨 카르복실산, 나트륨 인 산, 나트륨 모노- 및/또는 디-티오인산, 나트륨 알킬 페놀, 나트륨 황 커플링 알킬 페놀 화합물, 또는 나트륨 메틸렌 브릿지연결 페놀을 비제한적으로 포함한다.

[0115] 과염기화 세제 첨가제는 당업계에 널리 공지되어 있으며 알칼리 또는 알칼리 토금속 과염기화 세제 첨가제일 수 있다. 이러한 세제 첨가제는 금속 산화물 또는 금속 수산화물을 기질 및 이산화탄소 기체와 반응시켜 제조될 수 있다. 기질은 통상 산, 예를 들어 지방족 치환 술폰산, 지방족 치환 카르복실산 또는 지방족 치환 페놀과 같은 산이다.

[0116] 용어 "과염기화" 는 금속 염, 예컨대 술포네이트, 카르복실레이트 및 페네이트의 금속 염에 관한 것이며, 여기서 존재하는 금속의 양은 화학량론을 초과한다. 이러한 염은 전환 수준이 100% 초과일 수 있다 (즉, 이들은 산을 그의 "노르말", "중성" 염으로 전환시키는데 필요한 금속의 이론적 양의 100% 초과를 포함할 수 있다). 종종 MR 로 축약되는 표현 "금속 비" 는 공지된 화학적 반응성 및 화학량론에 따라서 중성 염 중 금속의 화학적 등가물에 대한 과염기화 염 중 금속의 총 화학적 등가물의 비를 지정하는데 사용된다. 노르말 또는 중성 염에서 금속 비는 1 이며 과염기화 염에서 MR 은 1 초과이다. 이들은 과염기화, 초고염기화 또는 초염기화 염으로 흔히 지칭되며 유기 황산, 카르복실산 또는 페놀의 염일 수 있다.

[0117] 윤활유 조성물의 과염기화 세제는 총 염기 값 (TBN) 이 약 200 mg KOH/g 이상, 또는 추가예로서 약 250 mg KOH/g 이상, 또는 약 350 mg KOH/g 이상, 또는 약 375 mg KOH/g 이상, 또는 약 400 mg KOH/g 이상일 수 있다.

[0118] 적합한 과염기화 세제의 예는 비제한적으로, 과염기화 칼슘 페네이트, 과염기화 칼슘 황 함유 페네이트, 과염기화 칼슘 술포네이트, 과염기화 칼슘 칼릭사레이트, 과염기화 칼슘 살릭사레이트, 과염기화 칼슘 살리실레이트, 과염기화 칼슘 카르복실산, 과염기화 칼슘 인 산, 과염기화 칼슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 과염기화 칼슘 알킬 페놀, 과염기화 칼슘 황 커플링 알킬 페놀 화합물, 과염기화 칼슘 메틸렌 브릿지연결 페놀, 과염기화 마그네슘 페네이트, 과염기화 마그네슘 황 함유 페네이트, 과염기화 마그네슘 술포네이트, 과염기화 마그네슘 칼릭사레이트, 과염기화 마그네슘 살릭사레이트, 과염기화 마그네슘 살리실레이트, 과염기화 마그네슘 카르복실산, 과염기화 마그네슘 인 산, 과염기화 마그네슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 과염기화 마그네슘 알킬 페놀, 과염기화 마그네슘 황 커플링 알킬 페놀 화합물 또는 과염기화 마그네슘 메틸렌 브릿지연결 페놀을 포함한다.

[0119] 과염기화 세제는 금속 대 기질 비가 1.1:1, 또는 2:1, 또는 4:1, 또는 5:1, 또는 7:1, 또는 10:1 일 수 있다.

[0120] 일부 구현예에서, 세제는 엔진 내 녹 (rust) 을 감소시키거나 방지하는데 효과적이다.

[0121] 세제는 약 0 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 8 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 4 중량%, 또는 약 4 중량% 초과 내지 약 8 중량% 로 존재할 수 있다.

[0122] 추가적 분산제(들)

[0123] 윤활유 조성물은 하나 이상의 추가적 분산제 또는 이의 혼합물을 임의 추가로 포함할 수 있다.

[0124] 윤활제 조성물에 함유된 추가적 분산제는 비제한적으로, 분산되는 입자와 연관될 수 있는 관능기를 갖는 유용성 중합체 탄화수소 백본을 포함할 수 있다. 통상, 분산제는 브릿지연결기를 통해 종종 중합체 백본에 부착되는 아민, 알코올, 아미드 또는 에스테르 극성 모이어티를 포함한다. 분산제는 만니히 (Mannich) 분산제 (U.S. 특허 번호 3,697,574 및 3,736,357 에 기재된 바와 같음); 무회 숙신이미드 분산제 (U.S. 특허 번호 4,234,435 및 4,636,322 에 기재된 바와 같음); 아민 분산제 (U.S. 특허 번호 3,219,666, 3,565,804 및 5,633,326 에 기재된 바와 같음); 코흐 (Koch) 분산제 (U.S. 특허 번호 5,936,041, 5,643,859 및 5,627,259 에 기재된 바와 같음), 및 폴리알킬렌 숙신이미드 분산제 (U.S. 특허 번호 5,851,965; 5,853,434; 및 5,792,729

에 기재된 바와 같음) 에서 선택될 수 있다.

[0125] 다양한 구현예에서, 추가적 분산제는 폴리알파올레핀 (PAO) 숙신산 무수물, 올레핀 말레산 무수물 공중합체에서 유래할 수 있다. 예로서, 추가적 분산제는 폴리-PIBSA 로서 기재될 수 있다. 또 다른 구현예에서, 추가적 분산제는 에틸렌-프로필렌 공중합체로 그래프트되는 무수물에서 유래할 수 있다. 또 다른 추가적 분산제는 고분자량 에스테르 또는 하프 (half) 에스테르 아미드일 수 있다.

[0126] 또 다른 부류의 추가적 분산제는 만니히 염기일 수 있다. 만니히 염기는 고분자량, 알킬 치환 페놀, 폴리알킬렌 폴리아민 및 알데히드 예컨대 포름알데히드의 축합에 의해 형성되는 물질이다. 만니히 염기는 U.S. 특허 번호 3,634,515 에 보다 상세히 기재되어 있다.

[0127] 존재시, 추가적 분산제는 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 10 중량% 이하를 제공하기에 충분한 양으로 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 분산제의 또 다른 양은 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 3 중량% 내지 약 8 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 6 중량% 일 수 있다.

[0128] 마찰 개질제

[0129] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 하나 이상의 마찰 개질제를 임의로 함유할 수 있다. 적합한 마찰 개질제는 금속 함유 및 금속-불포함 마찰 개질제를 포함할 수 있으며, 이미다졸린, 아미드, 아민, 숙신이미드, 알콕시화 아민, 알콕시화 에테르 아민, 아민 옥시드, 아미도아민, 니트릴, 베타인, 4 차 아민, 이민, 아민 염, 아미노 구아나딘, 알칸올아미드, 포스포네이트, 금속-함유 화합물, 글리세롤 에스테르, 황화 지방 화합물 및 올레핀, 해바라기 오일, 기타 자연 발생적 식물성 또는 동물성 오일, 디카르복실산 에스테르, 하나 이상의 지방족 또는 방향족 카르복실산 및 폴리올의 에스테르 또는 부분 에스테르 등을 비제한적으로 포함할 수 있다.

[0130] 적합한 마찰 개질제는 직쇄, 분지쇄 또는 방향족 히드로카르빌기 또는 이의 혼합물에서 선택되는 히드로카르빌기를 함유할 수 있으며, 이는 포화 또는 불포화일 수 있다. 히드로카르빌기는 탄소 및 수소 또는 헤테로원자 예컨대 황 또는 산소로 구성될 수 있다. 히드로카르빌기는 약 12 내지 약 25 개 탄소 원자 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)글리세라이드일 수 있다. 마찰 개질제는 장쇄 지방 아미드, 장쇄 지방 에스테르, 장쇄 지방 에폭시드 유도체 또는 장쇄 이미다졸린일 수 있다.

[0131] 기타 적합한 마찰 개질제는 유기, 무회 (금속-불포함), 질소-불포함 유기 마찰 개질제를 포함할 수 있다. 이러한 마찰 개질제는 카르복실산 및 무수물을 알칸올과 반응시켜 형성된 에스테르를 포함할 수 있으며 이는 일반적으로 친유성 탄화수소 사슬에 공유 결합한 극성 말단기 (예를 들어 카르복실 또는 히드록실) 을 포함한다.

유기 무회 질소-불포함 마찰 개질제의 예는 올레산의 모노-, 디- 및 트리-에스테르를 함유할 수 있는 글리세롤 모노올레에이트 (GMO) 로서 일반적으로 알려져 있다. 기타 적합한 마찰 개질제는 본원에 그 전체가 참고로 포함되는 U.S. 특허 번호 6,723,685 에 기재되어 있다.

[0132] 아민성 마찰 개질제는 아민 또는 폴리아민을 포함할 수 있다. 이러한 화합물은 선형, 포화 또는 불포화, 또는 이의 혼합물이며 약 12 내지 약 25 개의 탄소 원자를 함유할 수 있는 히드로카르빌기를 가질 수 있다. 적합한 마찰 개질제의 추가예는 알콕시화 아민 및 알콕시화 에테르 아민을 포함한다. 이러한 화합물은 선형, 포화, 불포화, 또는 이의 혼합물인 히드로카르빌기를 가질 수 있다. 이들은 약 12 내지 약 25 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 그 예는 에톡시화 아민 및 에톡시화 에테르 아민을 포함한다.

[0133] 아민 및 아미드는 그 자체로서 또는 붕소 화합물과의 부가물 또는 반응 생성물 예컨대 산화붕소, 붕소 할라이드, 메타보레이트, 붕산 또는 모노-, 디- 또는 트리-알킬 보레이트의 형태로 사용될 수 있다. 기타 적합한 마찰 개질제는 그 전체가 본원에 참고로 포함되는 U.S. 특허 번호 6,300,291 에 기재되어 있다.

[0134] 마찰 개질제는 임의로는 예컨대 약 0 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.01 중량% 내지 약 8 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 4 중량% 범위로 존재할 수 있다.

[0135] 몰리브데늄-함유 성분

[0136] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 하나 이상의 몰리브데늄-함유 화합물을 임의로 함유할 수 있다. 유용성 몰리브데늄 화합물은 마모방지제, 산화방지제, 마찰 개질제 또는 이의 혼합물의 기능적 성능을 가질 수 있다. 유용성 몰리브데늄 화합물은 몰리브데늄 디티오카르바메이트, 몰리브데늄 디알킬디티오포스페이트, 몰리브데늄 디티오포스피네이트, 몰리브데늄 화합물의 아민 염, 몰리브데늄 잔테이트, 몰리브데늄 티오잔테이트, 몰리브데

늄 술피드, 몰리브데늄 카르복실레이트, 몰리브데늄 알콕시드, 3 핵 유기-몰리브데늄 화합물 및/또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 몰리브데늄 술피드는 몰리브데늄 디술피드를 포함한다. 몰리브데늄 디술피드는 안정한 분산액의 형태일 수 있다. 한 구현예에서 유용성 몰리브데늄 화합물은 몰리브데늄 디티오카르바메이트, 몰리브데늄 디알킬디티오포스페이트, 몰리브데늄 화합물의 아민 염, 및 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다. 한 구현예에서 유용성 몰리브데늄 화합물은 몰리브데늄 디티오카르바메이트일 수 있다.

[0137] 사용될 수 있는 몰리브데늄 화합물의 적합한 예는 상품명 예컨대 Molyvan 822™, Molyvan™ A, Molyvan 2000™ 및 Molyvan 855™ 로 R. T. Vanderbilt Co., Ltd. 사로부터 시판되는 것들, 및 Sakura-Lube™ S-165, S-200, S-300, S-310G, S-525, S-600, S-700 및 S-710 으로 Adeka Corporation 사로부터 시판되는 것들, 및 이의 혼합물을 포함한다. 적합한 몰리브데늄 성분은 그 전체가 본원에 참고로 포함되는 US 5,650,381; US RE 37,363 E1; US RE 38,929 E1; 및 US RE 40,595 E1 에 기재되어 있다.

[0138] 추가적으로, 몰리브데늄 화합물은 산성 몰리브데늄 화합물일 수 있다. 몰리브덴산, 암모늄 몰리브데이트, 나트륨 몰리브데이트, 칼륨 몰리브데이트, 및 기타 알칼리 금속 몰리브데이트 및 기타 몰리브데늄 염, 예를 들어 수소 나트륨 몰리브데이트, MoOCl4, MoO2Br2, Mo2O3Cl6, 몰리브데늄 트리옥시드 또는 유사 산성 몰리브데늄 화합물이 포함된다. 대안적으로, 조성물에는 예를 들어, 본원에 그 전체가 참고로 포함되는 U.S. 특허 번호 4,263,152; 4,285,822; 4,283,295; 4,272,387; 4,265,773; 4,261,843; 4,259,195 및 4,259,194; 및 WO 94/06897 에 기재된 바와 같이 염기성 질소 화합물의 몰리브데늄/황 복합체에 의해 몰리브데늄이 제공될 수 있다.

[0139] 또 다른 부류의 적합한 유기-몰리브데늄 화합물은 3 핵 몰리브데늄 화합물, 예컨대 식 Mo3SkLnQz 의 화합물 및 이의 혼합물이며, 여기서 S 는 황을 나타내고, L 은 화합물이 오일에 가용성이거나 분산성이게 하는 충분한 수의 탄소 원자를 갖는 유기기를 갖는 독립적으로 선택된 리간드를 나타내고, n 은 1 내지 4 이고, k 는 4 내지 7 로 가변적이고, Q 는 물, 아민, 알코올, 포스핀 및 에테르와 같은 중성 전자 공여 화합물의 군에서 선택되고, z 는 0 내지 5 범위이고 비-화학량론적 값을 포함한다. 21 개 이상의 총 탄소 원자는 모든 리간드의 유기기 중에 존재할 수 있다 (예컨대 25 개 이상, 30 개 이상 또는 35 개 이상 탄소 원자). 추가적인 적합한 몰리브데늄 화합물은 그 전체가 본원에 참고로 포함되는 U.S. 특허 번호 6,723,685 에 기재되어 있다.

[0140] 유용성 몰리브데늄 화합물은 약 0.5 ppm 내지 약 2000 ppm, 약 1 ppm 내지 약 700 ppm, 약 1 ppm 내지 약 550 ppm, 약 5 ppm 내지 약 300 ppm, 또는 약 20 ppm 내지 약 250 ppm 의 몰리브데늄을 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다.

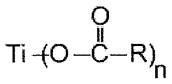
[0141] 전이 금속-함유 화합물

[0142] 또 다른 구현예에서, 유용성 화합물은 전이 금속 함유 화합물 또는 준금속일 수 있다. 전이 금속은 티타늄, 바나듐, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브데늄, 탄탈럼, 텅스텐 등을 비제한적으로 포함할 수 있다. 적합한 준금속은 붕소, 규소, 안티몬, 텔루륨 등을 비제한적으로 포함한다.

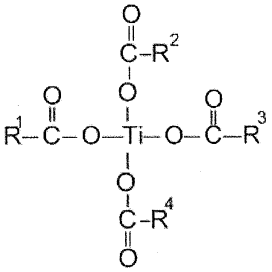
[0143] 한 구현예에서, 유용성 전이 금속-함유 화합물은 마모방지제, 마찰 개질제, 산화방지제, 침착 제어 첨가제, 또는 이들 기능 중 하나 초과로서 기능할 수 있다. 한 구현예에서 유용성 전이 금속-함유 화합물은 유용성 티타늄 화합물, 예컨대 티타늄 (IV) 알콕시드일 수 있다. 개시된 기술에서 사용할 수 있거나 개시된 기술의 유용성 물질 제조에 사용할 수 있는 티타늄 함유 화합물 중에서는 각종 Ti (IV) 화합물 예컨대 티타늄 (IV) 옥시드; 티타늄 (IV) 술피드; 티타늄 (IV) 니트레이트; 티타늄 (IV) 알콕시드 예컨대 티타늄 메톡시드, 티타늄 에톡시드, 티타늄 프로폭시드, 티타늄 이소프로폭시드, 티타늄 부톡시드, 티타늄 2-에틸헥속시드; 및 기타 티타늄 화합물 또는 복합체 예컨대 비제한적으로, 티타늄 페네이트; 티타늄 카르복실레이트 예컨대 티타늄 (IV) 2-에틸-1-3-헥산디오에이트 또는 티타늄 시트레이트 또는 티타늄 올레에이트; 및 티타늄 (IV) (트리에탄올아미나토)이소프로폭시드가 있다. 개시된 기술 내에 포함되는 기타 형태의 티타늄은 티타늄 포스페이트 예컨대 티타늄 디티오포스페이트 (예를 들어, 디알킬디티오포스페이트) 및 티타늄 술포네이트 (예를 들어, 알킬벤젠술포네이트), 또는 일반적으로, 유용성 염과 같은 염이 형성되도록 하는 각종 산 물질과의 티타늄 화합물의 반응 생성물을 포함한다. 따라서 티타늄 화합물은 다른 것들 중에서, 유기 산, 알코올 및 글리콜에서 유래할 수 있다. Ti 화합물은 또한 Ti--O--Ti 구조를 함유하는 이량체 또는 올리고머 형태로 존재할 수 있다. 이러한 티타늄 물질은 시판되거나 당업자에게 명백할 적절한 합성 기술에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 이들은 실온에서 특정 화합물에 따라 고체 또는 액체로서 존재할 수 있다. 이들은 또한 적절한 불활성 용매 중 용액 형태로 제공될 수 있다.

[0144] 한 구현예에서, 티타늄은 Ti-개질 분산제, 예컨대 숙신이미드 분산제로서 공급될 수 있다. 이러한 물질은 티타늄 알콕시드와 히드로카르빌-치환 숙신산 무수물, 예컨대 알케닐- (또는 알킬) 숙신산 무수물 사이의 티타늄 혼합 무수물 형성에 의해 제조될 수 있다. 생성 티타네이트-숙시네이트 중간체는 직접적으로 사용될 수 있거나 임의의 수많은 물질, 예컨대 (a) 자유, 축합가능 --NH 관능기를 갖는 폴리아민-기재 숙신이미드/아미드 분산제; (b) 폴리아민-기재 숙신이미드/아미드 분산제의 성분, 즉 알케닐- (또는 알킬-) 숙신산 무수물 및 폴리아민, (c) 치환 숙신산 무수물과 폴리올, 아미노알코올, 폴리아민, 또는 이의 혼합물의 반응에 의해 제조된 히드록시-함유 폴리에스테르 분산제와 반응할 수 있다. 대안적으로, 티타네이트-숙시네이트 중간체는 다른 작용제 예컨대 알코올, 아미노알코올, 에테르 알코올, 폴리에테르 알코올 또는 폴리올, 또는 지방산, 및 이의 생성물 (Ti 가 윤활제에 부여되도록 직접 사용되거나 상기 기재된 바와 같은 숙신산 분산제와 추가 반응함) 과 반응할 수 있다. 예로서, 1 부 (몰) 의 테트라이소프로필 티타네이트는 약 2 부 (몰) 의 폴리이소부텐-치환 숙신산 무수물과 140-150℃ 에서 5 내지 6 시간 동안 반응하여 티타늄 개질 분산제 또는 중간체를 제공할 수 있다. 생성 물질 (30 g) 은 폴리이소부텐-치환 숙신산 무수물로부터의 숙신이미드 분산제 및 폴리에틸렌폴리아민 혼합물 (127 g + 희석제 오일) 과 150℃ 에서 1.5 시간 동안 추가 반응하여, 티타늄-개질 숙신이미드 분산제가 제조될 수 있다.

[0145] 또 다른 티타늄 함유 화합물은 티타늄 알콕시드 및 C_6 ~ C_{25} 카르복실산의 반응 생성물일 수 있다. 반응 생성물을 하기 식:

[0146] 

[0147] [식 중, n 은 2, 3 및 4 에서 선택된 정수이고, R 은 약 5 내지 약 24 개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌기임], 또는 하기 식으로 표시할 수 있다:

[0148] 

[0149] [식 중, 각각의 R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이하며 약 5 내지 약 25 개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌기에서 선택됨]. 적합한 카르복실산은 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 올레산, 에루스산, 리놀레산, 리놀렌산, 시클로헥산카르복실산, 페닐아세트산, 벤조산, 네오데칸산 등을 비제한적으로 포함할 수 있다.

[0150] 한 구현예에서 유용성 티타늄 화합물은 0 내지 3000 중량ppm 티타늄 또는 25 내지 약 1500 중량ppm 티타늄 또는 약 35 내지 500 중량ppm 티타늄 또는 약 50 내지 약 300 중량ppm 티타늄이 제공되도록 하는 양으로 윤활유 조성물에 존재할 수 있다.

[0151] 점도 지수 개선제

[0152] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 하나 이상의 점도 지수 개선제를 임의로 함유할 수 있다. 적합한 점도 지수 개선제는 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리이소부텐, 수소첨가 스티렌-이소프렌 중합체, 스티렌/말레산 에스테르 공중합체, 수소첨가 스티렌/부타디엔 공중합체, 수소첨가 이소프렌 중합체, 알파-올레핀 말레산 무수물 공중합체, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알킬 스티렌, 수소첨가 알케닐 아릴 접합 디엔 공중합체, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 점도 지수 개선제는 별형 (star) 중합체를 포함할 수 있으며 적합한 예가 US 공개 번호 20120101017A1 에 기재되어 있다.

[0153] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 점도 지수 개선제에 추가로 또는 점도 지수 개선제 대신에 하나 이상의 분산제 점도 지수 개선제를 임의로 함유할 수 있다. 적합한 점도 지수 개선제는 관능화 폴리올레핀, 예를 들어 아실화제 (예컨대 말레산 무수물) 및 아민의 반응 생성물로 관능화된 에틸렌-프로필렌 공중합체; 아민으로 관능화

된 폴리메타크릴레이트, 또는 아민과 반응한 에스테르화 말레산 무수물-스티렌 공중합체를 포함할 수 있다.

[0154] 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%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 일 수 있다.

[0155] 기타 선택적 첨가제

[0156] 기타 첨가제는 윤활 유체에 필요한 하나 이상의 기능이 수행되도록 선택될 수 있다. 또한, 언급한 첨가제 중 하나 이상은 다기능성일 수 있으며 본원에 규정된 기능에 추가로 또는 본원에 규정된 기능 외의 기능을 제공할 수 있다.

[0157] 본 개시물에 따른 윤활유 조성물은 기타 성능 첨가제를 임의로 포함할 수 있다. 기타 성능 첨가제는 본 개시물의 명시된 첨가제에 추가적인 것일 수 있고/있거나 금속 불활성화제, 점도 지수 개선제, 세제, 무회 TBN 부스터, 마찰 개질제, 마모방지제, 부식 억제제, 방청제, 분산제, 분산제 점도 지수 개선제, 극압제, 산화방지제, 거품 억제제, 탈유화제, 유화제, 유동점 강하제, 밀봉 팽윤제 및 이의 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

통상, 전체-제형화된 윤활유는 이러한 성능 첨가제 중 하나 이상을 함유할 것이다.

[0158] 적합한 금속 불활성화제는 벤조트리아졸 (통상 톨릴트리아졸) 의 유도체, 디메르캅토티아디아졸 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤즈이미다졸 또는 2-알킬디티오벤조티아졸; 거품 억제제 예컨대 에틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실아크릴레이트 및 임의로는 비닐 아세테이트의 공중합체; 탈유화제 예컨대 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드 및 (에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드) 중합체; 유동점 강하제 예컨대 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 말레산 무수물-스티렌의 에스테르를 포함할 수 있다.

[0159] 적합한 거품 억제제는 규소-기재 화합물, 예컨대 실록산을 포함한다.

[0160] 적합한 유동점 강하제는 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 유동점 강하제는 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 0 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 0.5 중량%, 또는 약 0.02 중량% 내지 약 0.04 중량% 를 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다.

[0161] 적합한 방청제는 철 금속 표면의 부식을 억제하는 특성을 갖는 단일 화합물 또는 화합물의 혼합물일 수 있다.

본원에서 유용한 방청제의 비제한적 예는 유용성 고분자량 유기산, 예컨대 2-에틸헥산산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 베헨산 및 세로틴산 뿐 아니라 이량체 및 삼량체 산을 비롯한 유용성 폴리카르복실산, 예컨대 톨 오일 지방산, 올레산 및 리놀레산에서 제조된 것들을 포함한다. 기타 적합한 부식 억제제는 장쇄 알파, 오메가-디카르복실산 (분자량이 약 600 내지 약 3000 범위임) 및 알케닐숙신산 (알케닐기가 약 10 개 이상의 탄소 원자를 함유함) 예컨대 테트라프로페닐숙신산, 테트라데세닐숙신산 및 헥사데세닐숙신산을 포함한다. 또 다른 유용한 유형의 산성 부식 억제제는 폴리글리콜과 같은 알코올을 갖는 알케닐기에서 약 8 내지 약 24 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 숙신산의 하프 에스테르이다. 이러한 알케닐 숙신산의 상응하는 하프 아미드가 또한 유용하다. 유용한 방청제는 고분자량 유기산이다. 일부 구현예에서, 엔진 오일은 방청제가 없다.

[0162] 존재시, 방청제는 윤활유 조성물의 최종 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% 를 제공하기에 충분한 양으로 사용될 수 있다.

[0163] 일상적으로, 적합한 윤활제 조성물은 하기 표 2 에서 열거한 범위 내로 첨가제 성분을 포함할 수 있다.

[0164] **표 2**

성분	중량% (적합한 구현예)	중량% (바람직한 구현예)
상승작용적 분산제 조합	0.15-5.0	0.25-3.0
추가적 분산제(들)	0.1 – 10.0	1.0 – 8.5
산화방지제(들)	0.1 – 5.0	0.01 – 3.0
세제(들)	0.1 – 15.0	0.2 – 8.0
무회 TBN 부스터(들)	0.0 – 1.0	0.01 – 0.5
부식 억제제(들)	0.0 – 5.0	0.0 – 2.0
금속 디히드로카르빌 디티오포스페이트(들)	0.1 – 6.0	0.1 – 4.0
무회 인 화합물(들)	0.0 – 6.0	0.0 – 4.0
소포제(들)	0.0 – 5.0	0.001 – 0.15
마모방지제(들)	0.0 - 1.0	0.0 – 0.8
유동점 강하제(들)	0.0 – 5.0	0.01 – 1.5
점도 지수 개선제(들)	0.0 – 20.0	0.25 – 10.0
분산제 점도 지수 개선제(들)	0.0 – 10.0	0.0 – 5.0
마찰 개질제(들)	0.01 - 5.0	0.05 - 2.0
베이스 오일(들)	나머지	나머지
총합	**100**	**100**

[0165]

[0166] 상기 성분의 백분율은 최종 윤활유 조성물의 중량을 기준으로 각 성분의 중량% 를 나타낸다. 윤활유 조성물의 나머지는 하나 이상의 베이스 오일로 이루어진다.

[0167] 본원에 기재한 조성물을 제형화하는데 사용한 첨가제는 개별적으로 또는 다양한 하위조합으로 베이스 오일에 배합될 수 있다. 그러나, 이는 첨가제 농축물 (즉, 첨가제 + 희석제, 예컨대 탄화수소 용매) 을 사용하여 모든 성분을 동시에 배합하기에 적합할 수 있다.

[0168] **실시예**

[0169] 하기 실시예는 본 개시물의 방법 및 조성물을 설명하는 것이지만 제한하는 것은 아니다. 당업계에서 보통 접하며 당업자에게 명백한 다양한 조건 및 매개변수의 다른 적합한 변형 및 조정은 본 개시물의 취지 및 범주 내에 있다. 본원에 인용된 모든 특허 및 공개물은 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

[0170] **측정 유효 농도를 평가하기 위한 시험**

[0171] 본 개시물에 따른 윤활제 제형을 평가하기 위해서, 분산제의 다양한 조합을 그을음을 분산시키는 그의 능력에 대해 시험하였다. 4.3 중량% 그을음을 갖는 그을음 오일을, 분산제를 함유하지 않는 유체를 사용하여 연소된 디젤 엔진으로부터 발생시켰다. 그런 다음, 뉴턴/비-뉴턴 거동이 측정되도록 플레이트 상 콘을 갖는 유량계에서의 전단 속도 스윕 (sweep) 에 의해 오일을 시험하였다.

[0172] 미처리 그을음 오일에 대한 결과를 도 1 에 나타낸다.

[0173] 미처리 그을음 오일 (분산제를 함유하지 않는 곡선 A) 은 전단 속도의 함수로서 점도에 대한 비-선형 곡선을 제공하였는데, 이는 그것이 비-뉴턴 유체이며 그을음이 오일 중에서 응집한다는 것을 나타낸다. 낮은 전단에서 관찰된 높은 점도는 그을음 응집을 나타낸다. 미처리 그을음 오일에 대한 기울기는 대략 0.00038 이었다.

[0174] 하기 실시예에서 사용한 윤활제 조성물을, 상기 제조한 바와 동일한 그을음 오일의 샘플을 사용하여 제조하였다. 단일 분산제 또는 첨가제 조성물을 그을음 오일에 다양한 농도로 첨가하였다. 각 제형에 존재하는 추가적 성분은 하기를 포함하였다: 산화방지제(들); 세제(들); 무회 TBN 부스터(들); 부식 억제제(들); 금속 디히드로카르빌디티오포스페이트(들); 무회 인 화합물(들); 소포제(들); 마모방지제(들); 유동점 강하제(들); 및 마찰 개질제(들). 그을음 오일의 양은, 각 윤활제 조성물에 사용한 첨가제 조성물, 또는 분산제의 양에서의 변화를 설명하기 위해 조성물의 나머지가 제공되도록 가변적이었다. 윤활제 조성물에서의 모

든 다른 첨가제의 양은 일정하게 유지되었다.

[0175] 각각의 윤활제 조성물을 플레이트 상 콘을 갖는 유량계에서 전단 속도 스윕 처리하여, 뉴턴/비-뉴턴 거동을 측정하고 뉴턴 거동이 관찰된 분산제 또는 첨가제 조성물의 유효 농도를 측정하였다. 모든 시험을 100℃ 의 동일한 일정 온도에서 수행하였다. 여러 농도의 분산제를 각각의 윤활제 조성물에 대해 시험하였다. 곡선 각각의 기울기를 계산하였다. 분산제의 유효 농도는 윤활제 조성물이 뉴턴 거동을 나타낸, 윤활제 중 분산제의 농도인 것으로 여겨졌다. 따라서 유효 농도는 시간 흐름에 따라 전단 속도로의 점도 변화를 나타내지 않은 윤활제 조성물을 제공한 분산제의 농도였다. 점도 대 전단 속도에 대한 곡선 기울기가 0 인 분산제의 농도를 발견함으로써 이를 측정하였다.

[0176] 각각의 제 1 및 제 2 분산제 단독을 함유하는 윤활제 조성물 (비교예 1 및 2) 뿐 아니라 상승작용적 분산제의 다양한 조합의 여러 상이한 농도를 갖는 윤활제 조성물 (실시예 1-5) 에 대해 시험을 실행하였다.

[0177] 각각의 비교예 1-2 및 실시예 1-5 에 대한 계산 유효 농도 (EC) 의 계산을 위한 데이터를 제공하기 위해, 이들 실시예에서 사용한 각각의 개별적인 분산제에 대한 유효 농도를 측정하였고 이를 표 3 에 나타낸다. 각각의 반응 생성물은, 다르게 명시하는 경우를 제외하고는 PIBSA:아민 몰비가 4:3 내지 2:1 범위였다.

[0178] **표 3**

[0179]

분산제	EC
HR-PIBSA + TEPA 의 반응 생성물	1.51
HR-PIBSA + TETA (SA:PIB 의 몰비 1.75) 및 E-100 하부물의 반응 생성물 (NA/MA 로 후처리)	1.04
HR-PIBSA + TETA (SA:PIB 의 몰비 1.75) 및 E-100 하부물의 반응 생성물 (MA/BA 로 후처리)	7.23
1300 MW 및 2300 MW HR PIB 의 혼합물 기재의 숙신이미드 분산제 (3:1 PIBSA:아민 비)	7.63
HR-PIBSA (몰비 SA:PIB 1.15)+ TETA 및 E-100 하부물의 반응 생성물	3.29
PIBSA (몰비 SA:PIB 1.75) + TEPA 의 반응 생성물 (NA 로 후처리)	0.99

[0180] **비교예 1**

[0181] 상기 기재한 그을음 오일의 샘플, 및 상기 열거한 추가적 첨가제와 함께 2 개 분산제를 함유하는 첨가제 조성물을 사용하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제 1 분산제는 MW 1300 HR PIB 및 MW 2300 HR PIB 의 혼합물을 함유하는 PIBSA 였다. 제 2 분산제는 매우 반응성 PIB 및 숙신산 무수물 ("SA") 의 반응 생성물이었다 (SA:PIB 의 몰비 1.75:1 사용). 생성 PIBSA 를 테트라에틸렌펜타민 ("TEPA") 과 반응시켰다 (PIBSA:아민 몰비 4:3 내지 2:1 범위 사용).

[0182] 윤활제 조성물 중 제 1 분산제의 중량 백분율을 29.5 중량% 로 일정하게 유지시켜, 2.25 중량% 의 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 2 분산제의 중량 백분율은 상이한 양의 제 2 분산제의 중합체가 윤활제 조성물에 전달되도록 가변적이었다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 첨가제 조성물을 그을음 오일에 첨가하여 윤활제 조성물을 생성시켰다.

[0183] 윤활제 조성물 중 분산제 조합의 측정 유효 농도를, 상기 개략적으로 나타낸 방법을 사용하여 측정하였다.

[0184] 첨가제 조성물 중 분산제 조합에 대한 계산 유효 농도를, 조성물 중 각각의 개별 분산제에 대한 계산 유효 농도를 더하여 측정하였다. 제 1 분산제에 대한 계산 유효 농도를, 첨가제 조성물 중 분산제의 백분율, 이 경우 29.5 중량% 에 상기 토의한 방법을 사용하여 측정되었고 표 3 에서 발견할 수 있는 분산제에 대한 측정 유효 농도 (7.63 중량%) 를 곱하여 측정한다.

[0185] 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를, 분산제의 잔여 백분율, 이 경우 70.5% 에 분산제에 대한 측정 유효 농도 (1.51 중량%) 를 곱하여 계산한다. 제 2 분산제의 측정 유효 농도를 상기 토의한 방법을 사용하여 측정하였고, 이는 표 3 에 포함된다.

[0186] 첨가제 조성물 중 개별적 분산제에 대한 계산 유효 농도는 각각 2.25 중량% 및 1.06 중량% 였다. 따라서,

두 분산제 모두를 함유하는 첨가제 조성물에 대한 계산 유효 농도는 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 3.31 중량% 의 중합체였다. 이러한 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 4.26 중량% 였다. 측정 유효 농도를, 점도 대 전단 속도를 그래프화하고 곡선의 기울기가 0 인 농도를 발견함으로써 측정하였다. 측정 유효 농도 및 계산 유효 농도를 표 4 에 나타낸다. 이러한 경우 계산 유효 농도는 측정 유효 농도 미만인데, 이는 이들 2 개 분산제가 상승작용적 효과를 생성시키지 않는다는 것을 입증한다.

[0187] **비교예 2**

[0188] 상기 기재한 그을음 오일, 및 상기 열거한 추가적 첨가제와 함께 2 개 분산제를 함유하는 첨가제 조성물을 사용하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제 1 분산제는, SA:PIB 몰비가 1.2:1 인 매우 반응성 PIB 를 함유하는 PIBSA 와 트리에틸렌 테트라민 및 E-100 하부물의 후처리 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비가 4:3 내지 2:1 범위임). 반응 생성물을 말레산 무수물 및 붕산으로 후처리하였다.

[0189] 제 2 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.75:1 인 매우 반응성 PIB 를 함유하는 PIBSA 와 테트라에틸렌 펜타민의 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민의 몰비가 4:3 내지 2:1 범위임).

[0190] 윤활제 조성물 중 제 1 분산제의 중량 백분율을 25 중량% 로 일정하게 유지시켜, 1.81 중량% 의 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 2 분산제의 중량 백분율은 상이한 양의 제 2 분산제의 중합체가 윤활제 조성물에 전달되도록 가변적이었다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 첨가제 조성물을 그을음 오일에 첨가하여 윤활제 조성물을 생성시켰다.

[0191] 윤활제 조성물 중 분산제 조합의 측정 유효 농도를, 상기 개략적으로 나타낸 방법을 사용하여 측정하였다.

[0192] 첨가제 조성물 중 분산제 조합에 대한 계산 유효 농도를, 조성물 중 각각의 개별 분산제에 대한 계산 유효 농도를 더하여 측정하였다. 제 1 분산제에 대한 계산 유효 농도를, 첨가제 조성물 중 분산제의 백분율, 이 경우 25 중량% 에 상기 토의한 방법을 사용하여 측정되었고 표 3 에서 발견할 수 있는 분산제에 대한 측정 유효 농도 (7.23 중량%) 를 곱하여 측정한다.

[0193] 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를, 분산제의 잔여 백분율, 이 경우 75 중량% 에 분산제에 대한 측정 유효 농도 (1.51 중량%) 를 곱하여 계산한다. 제 2 분산제의 측정 유효 농도를 상기 토의한 방법을 사용하여 측정하였고, 이는 표 3 에 포함된다.

[0194] 첨가제 조성물 중 개별적 분산제에 대한 계산 유효 농도는 각각 1.81 중량% 및 1.13 중량% 였다. 따라서, 두 분산제 모두를 함유하는 첨가제 조성물에 대한 계산 유효 농도는 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 2.94 중량% 의 중합체였다. 이러한 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 윤활제 조성물의 총 중량을 기준으로 3.36 중량% 였다. 측정 유효 농도를, 점도 대 전단 속도를 그래프화하고 곡선의 기울기가 0 인 농도를 발견함으로써 측정하였다. 측정 유효 농도 및 계산 유효 농도를 표 4 에 나타낸다. 이러한 경우 계산 유효 농도는 측정 유효 농도 미만인데, 이는 이들 2 개 분산제가 상승작용적 효과를 생성시키지 않는다는 것을 입증한다.

[0195] **실시예 1**

[0196] 상기 기재한 그을음 오일의 샘플, 및 상기 열거한 추가적 첨가제와 함께 2 개 분산제를 함유하는 첨가제 조성물을 사용하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제 1 분산제는 MW 1300 HR PIB 및 MW 2300 MW PIB 의 혼합물을 함유하는 PIBSA 였다.

[0197] 조합 중 제 2 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.75:1 인 매우 반응성 PIB 를 함유하는 PIBSA 와 테트라에틸렌 펜타민의 후처리된 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민의 몰비는 4:3 내지 2:1 범위임). 그런 다음, 반응 생성물을 나프탈렌산 무수물로 후처리하였다. 윤활제 조성물 중 제 1 분산제의 중량 백분율을 29.5 중량% 로 일정하게 유지시켜, 2.25 중량% 의 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 2 분산제의 중량 백분율은 상이한 양의 제 2 분산제의 중합체가 윤활제 조성물에 제공되도록 가변적이었다 (윤활제의 총 중량 기준). 첨가제 조성물을 그을음 오일에 첨가하여, 윤활제 조성물을 생성시켰다.

[0198] 윤활제 조성물에 대한 측정 유효 농도를, 상기 개략적으로 나타낸 방법을 사용하여 측정하였다. 분산제 조합에 대한 계산 유효 농도를, 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 방법을 사용하여 계산하였다. 제 1 및 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를, 제 1 분산제에 대해 29.5% 및 제 2 분산제에 대해 70.5% 를 사용하여 표 3 에 나타낸 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 계산 유효 농도는 2.78 중량% 였고 측정

유효 농도는 2.94 중량% 였다. 결과를 표 4 에 나타낸다. 계산 유효 농도와 비교하여 더 낮은 측정 유효 농도는, 이들 2 개 분산제가 상승작용적 효과를 제공하였다는 것을 나타낸다.

[0199] **실시예 2**

[0200] 상기 기재한 그을음 오일의 샘플, 및 상기 열거한 추가적 첨가제와 함께 2 개 분산제를 함유하는 첨가제 조성물을 사용하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 조합 중 제 1 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.15:1 인 매우 반응성 PIB 및 숙신산 무수물 SA, 및 트리에틸렌테트라민과 E-100 (하부물) 혼합물의 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비가 4:3 내지 2:1 범위임).

[0201] 조합 중 제 2 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.75:1 인 매우 반응성 PIB 및 숙신산 무수물과 트리에틸렌테트라민 및 E-100 (하부물) 혼합물의 후처리된 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비가 4:3 내지 2:1 범위임). 그런 다음, 생성물을 나프탈렌산 무수물 및 말레산 무수물의 혼합물로 후처리하였다. 윤활제 조성물 중 제 1 분산제의 중량 백분율을 50 중량% 로 일정하게 유지시켜, 1.65 중량% 의 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 2 분산제의 중량% 는 상이한 양의 제 2 분산제의 중합체가 윤활제 조성물에 전달되도록 가변적이었다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 첨가제 조성물을 그을음 오일에 첨가하여, 윤활제 조성물을 생성시켰다.

[0202] 윤활제 조성물에 대한 측정 유효 농도를 상기 개략적으로 나타낸 방법을 사용하여 측정하였다. 분산제 조합에 대한 계산 유효 농도를 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 방법을 사용하여 계산하였다. 제 1 및 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를 제 1 분산제에 대해 50% 및 제 2 분산제에 대해 50% 를 사용하여 표 3 에서 나타낸 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 1.89 중량% 이었고 계산 유효 농도는 2.165 중량% 였다. 결과를 표 4 에 나타낸다. 계산 유효 농도와 비교하여 더 낮은 측정 유효 농도는, 이들 2 개 분산제가 상승작용적 효과를 제공하였다는 것을 나타낸다.

[0203] **실시예 3**

[0204] 상기 기재한 그을음 오일의 샘플, 및 상기 열거한 추가적 첨가제와 함께 3 개 분산제를 함유하는 첨가제 조성물을 사용하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제 1 분산제는 MW 1300 HR PIB 및 MW 2300 HR PIB 의 혼합물을 함유하는 PIBSA 였다.

[0205] 제 2 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.2:1 인 매우 반응성 PIB, SA, 및 트리에틸렌 테트라민과 E-100 중질 아민 하부물 혼합물의 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비는 4:3 내지 2:1 범위임). 그런 다음, 생성물을 말레산 무수물 및 붕산의 혼합물로 후처리하였다.

[0206] 조합 중 제 3 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.75:1 인 매우 반응성 PIB, SA, 및 테트라에틸렌 펜타민의 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비는 4:3 내지 2:1 범위임). 그런 다음, 반응 생성물을 나프탈산 무수물로 후처리하였다. 윤활제 조성물 중 제 1 및 제 2 분산제의 중량 백분율을 각각 25 중량% 로 일정하게 유지시켜, 각각 1.911 중량% 및 1.810 중량% 의 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 3 분산제의 중량% 는 상이한 양의 제 3 분산제의 중합체가 윤활제 조성물에 전달되도록 가변적이었다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 첨가제 조성물을 그을음 오일에 첨가하여, 윤활제 조성물을 생성시켰다.

[0207] 윤활제 조성물에 대한 측정 유효 농도를 상기 개략적으로 나타낸 방법을 사용하여 측정하였다. 3 개 분산제 조합에 대한 계산 유효 농도를 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 방법을 사용하여 계산하였으며, 제 3 분산제는 또한 백분율 계산에 포함된다. 제 1, 제 2 및 제 3 분산제 조합에 대한 계산 유효 농도를, 제 1 분산제에 대해 25%, 제 2 분산제에 대해 25%, 및 제 3 분산제에 대해 50% 를 사용하여 표 3 에 나타낸 각각의 3 개 개별적 분산제의 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 3.94 중량% 였고 계산 유효 농도는 4.216 중량% 였다. 결과를 표 4 에 나타낸다. 계산 유효 농도와 비교하여 더 낮은 측정 유효 농도는, 이러한 3 개 분산제의 조합이 상승작용적 효과를 제공하였다는 것을 나타낸다.

[0208] **표 4**

분산제	계산한 유효 농도 (중량%)	측정한 유효 농도 (중량%)
비교예 1 의 조합	3.31	4.26
비교예 2 의 조합	2.94	3.36
실시예 1 의 조합	2.94	2.78
실시예 2 의 조합	2.165	1.89
실시예 3 의 조합	4.216	3.94
실시예 4 의 조합	2.55	2.24
실시예 5 의 조합	6.325	2.52

[0209]

[0210] **실시예 4**

[0211] 상기 기재한 그을음 오일의 샘플, 및 상기 열거한 추가적 첨가제와 함께 2 개 분산제를 함유하는 첨가제 조성물을 사용하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제 1 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.2:1 인 매우 반응성 PIB 를 함유하는 PIBSA 와 트리에틸렌 테트라민 및 E-100 하부물의 후처리된 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비는 4:3 내지 2:1 범위임). 그런 다음, 반응 생성물을 말레산 무수물 및 붕산으로 후처리하였다.

[0212] 조합 중 제 2 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.75:1 인 매우 반응성 PIB 를 함유하는 PIBSA 와 테트라에틸렌 펜타민의 후처리된 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비는 4:3 내지 2:1 범위임). 그런 다음, 반응 생성물을 나프탈산 무수물로 후처리하였다. 윤활제 조성물 중 제 1 분산제의 중량 백분율을 25 중량% 로 일정하게 유지시켜, 1.81 중량% 의 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 2 분산제의 중량 백분율은 상이한 양의 제 2 분산제의 중합체가 윤활제 조성물에 전달되도록 가변적이었다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 첨가제 조성물을 그을음 오일에 첨가하여, 윤활제 조성물을 생성시켰다.

[0213] 윤활제 조성물에 대한 측정 유효 농도를 상기 개략적으로 나타낸 방법을 사용하여 측정하였다. 분산제 조합에 대한 계산 유효 농도를 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 방법을 사용하여 계산하였다. 제 1 및 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를, 제 1 분산제에 대해 25% 및 제 2 분산제에 대해 75% 를 사용하여 표 3 에서 나타낸 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 2.24 중량% 였고 계산 유효 농도는 2.55 중량% 였다. 결과를 표 4 에 나타낸다. 계산 유효 농도와 비교하여 더 낮은 측정 유효 농도는 이들 2 개 분산제가 상승작용적 효과를 제공하였다는 것을 나타낸다.

[0214] **실시예 5**

[0215] 상기 기재한 그을음 오일의 샘플, 및 상기 열거한 추가적 첨가제와 함께 2 개 분산제를 함유하는 첨가제 조성물을 사용하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제 1 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.2:1 인 매우 반응성 PIB 를 함유하는 PIBSA 와 트리에틸렌 테트라민 및 E-100 하부물의 후처리된 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비는 4:3 내지 2:1 범위임). 그런 다음, 반응 생성물을 말레산 무수물 및 붕산으로 후처리하였다.

[0216] 조합 중 제 2 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.75:1 인 매우 반응성 PIB 를 함유하는 PIBSA 와 트리에틸렌 테트라민 및 E-100 하부물의 후처리된 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비는 4:3 내지 2:1 범위임). 그런 다음, 반응 생성물을 나프탈산 무수물 및 말레산 무수물으로 후처리하였다. 윤활제 조성물 중 제 1 분산제의 중량 백분율을 14 중량% 로 일정하게 유지시켜, 1.04 중량% 의 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 2 분산제의 중량 백분율은 상이한 양의 제 2 분산제의 중합체가 윤활제 조성물에 전달되도록 가변적이었다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 첨가제 조성물을 그을음 오일에 첨가하여, 윤활제 조성물을 생성시켰다.

[0217] 윤활제 조성물에 대한 측정 유효 농도를 상기 개략적으로 나타낸 방법을 사용하여 측정하였다. 분산제 조합에 대한 계산 유효 농도를 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 방법을 사용하여 계산하였다. 제 1 및 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를 제 1 분산제에 대해 14% 및 제 2 분산제에 대해 86% 를 사용하여 표 3 에 나타낸 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 6.325 중량% 였고 계산 유효 농도는 2.52 중량% 였다. 결과를 표 4 에 나타낸다. 계산 유효 농도와 비교하여 더 낮은 측정 유효 농도는 이들 2 개 분산제가 상승작용적 효과를 제공하였다는 것을 나타낸다.

[0218] **실시예 6**

[0219] 상기 기재한 그을음 오일의 샘플, 및 상기 열거한 추가적 첨가제와 함께 2 개 분산제를 함유하는 첨가제 조성물을 사용하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제 1 분산제는 MW 1300 HR PIB 및 MW 2300 HR PIB 의 혼합물을 함유하는 PIBSA 였다.

[0220] 조합 중 제 2 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.75:1 인 매우 반응성 PIB, SA, 및 테트라에틸렌 펜타민의 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민의 몰비는 4:3 내지 2:1 범위임). 그런 다음, 반응 생성물을 나프탈산 무수물로 후처리하였다.

[0221] 제 1 분산제의 3 가지 상이한 중량 백분율을 3 가지 개별 시험에서 윤활제 조성물에 사용하였다. 제 1 시험에서 제 1 분산제 중량 백분율을 29.5 중량% 로 일정하게 유지시켜, 2.25 중량% 의 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 2 시험에서 제 1 분산제의 중량 백분율을 10 중량% 로 일정하게 유지시켜 0.763 중량% 중합체를 제공하였고, 제 3 시험에서 제 1 분산제를 5 중량% 로 일정하게 유지시켜 0.382 중량% 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (모두 윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 2 분산제의 중량 백분율은 상이한 양의 제 2 분산제의 중합체가 윤활제 조성물에 전달되도록 각각의 시험에서 가변적이었다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 첨가제 조성물을 그을음 오일에 첨가하여, 윤활제 조성물을 생성시켰다.

[0222] 윤활제 조성물에 대한 측정 유효 농도를 상기 개략적으로 나타낸 방법을 사용하여 측정하였다. 분산제 조합에 대한 계산 유효 농도를 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 방법을 사용하여 계산하였다. 제 1 시험에 대하여, 제 1 및 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를 제 1 분산제에 대해 29.5% 및 제 2 분산제에 대해 70.5% 를 사용하여 표 3 에서 나타낸 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 2.78 중량% 였고 계산 유효 농도는 2.94 중량% 였다.

[0223] 제 2 시험에 대하여, 제 1 및 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를 제 1 분산제에 대해 10% 및 제 2 분산제에 대해 90% 를 사용하여 표 3 에서 나타낸 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 1.63 중량% 였고 계산 유효 농도는 1.654 중량% 였다.

[0224] 제 3 시험에 대하여, 제 1 및 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를 제 1 분산제에 대해 5% 및 제 2 분산제에 대해 95% 를 사용하여 표 3 에서 나타낸 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 1.41 중량% 였고 계산 유효 농도는 1.322 중량% 였다.

[0225] 실시예 6 에 대한 결과를 표 5 에 나타낸다. 계산 유효 농도와 비교하여 더 낮은 제 1 및 제 2 시험에 대한 측정 유효 농도는 제 1 및 제 2 분산제의 이들 2 개 조합이 상승작용적 효과를 제공하였다는 것을 나타낸다. 그러나 제 1 분산제의 최저 농도에 대해서, 계산 유효 농도는 측정 유효 농도보다 낮은데 이는 이러한 상대적으로 낮은 농도의 제 1 분산제에서는 상승작용적 효과가 관찰되지 않았다는 것을 나타내는 것이다.

[0226] **표 5**

총 분산제 기준의 분산제 1 의 백분율	계산한 유효 농도 (중량%)	측정한 유효 농도 (중량%)
29.50%	2.94	2.78
10%	1.654	1.63
5%	1.322	1.41

[0227]

[0228] **실시예 7**

[0229] 상기 기재한 그을음 오일의 샘플, 및 상기 열거한 추가적 첨가제와 함께 2 개 분산제를 함유하는 첨가제 조성물을 사용하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제 1 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.2:1 인 매우 반응성 PIB 를 함유하는 PIBSA 와 트리에틸렌 테트라민 및 E-100 하부물의 후처리된 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비는 4:3 내지 2:1 범위임). 반응 생성물을 말레산 무수물 및 붕산으로 후처리하였다.

[0230] 조합 중 제 2 분산제는 SA:PIB 몰비가 1.75:1 인 매우 반응성 PIB, SA, 및 테트라에틸렌 펜타민의 후처리된 반응 생성물이었다 (PIBSA:아민 몰비는 4:3 내지 2:1 범위임). 그런 다음, 반응 생성물을 나프탈산 무수물로 후처리하였다.

[0231] 제 1 분산제의 3 가지 상이한 중량 백분율을 3 가지 개별 시험에서 윤활제 조성물에 사용하였다. 제 1 시험

에서 제 1 분산제 중량 백분율을 25 중량% 로 일정하게 유지시켜, 1.81 중량% 의 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 2 시험에서 제 1 분산제의 중량 백분율을 10 중량% 로 일정하게 유지시켜 0.724 중량% 중합체를 제공하고, 제 3 시험에서 제 1 분산제를 5 중량% 로 일정하게 유지시켜 0.362 중량% 중합체를 윤활제 조성물에 제공하였다 (모두 윤활제 조성물의 총 중량 기준). 제 2 분산제의 중량 백분율은 상이한 양의 제 2 분산제의 중합체가 윤활제 조성물에 전달되도록 각각의 시험에서 가변적이었다 (윤활제 조성물의 총 중량 기준). 첨가제 조성물을 그을음 오일에 첨가하여, 윤활제 조성물을 생성시켰다.

[0232] 윤활제 조성물에 대한 측정 유효 농도를 상기 개략적으로 나타낸 방법을 사용하여 측정하였다. 분산제 조합에 대한 계산 유효 농도를 비교예 1 에서 기재한 바와 같은 방법을 사용하여 계산하였다. 제 1 시험에 대하여, 제 1 및 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를 제 1 분산제에 대해 25% 및 제 2 분산제에 대해 75% 를 사용하여 표 3 에서 나타낸 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 2.24 중량% 였고 계산 유효 농도는 2.55 중량% 였다.

[0233] 제 2 시험에 대하여, 제 1 및 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를 제 1 분산제에 대해 10% 및 제 2 분산제에 대해 90% 를 사용하여 표 3 에서 나타낸 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 1.398 중량% 였고 계산 유효 농도는 1.615 중량% 였다.

[0234] 제 3 시험에 대하여, 제 1 및 제 2 분산제에 대한 계산 유효 농도를 제 1 분산제에 대해 5% 및 제 2 분산제에 대해 95% 를 사용하여 표 3 에서 나타낸 측정 유효 농도로부터 계산하였다. 첨가제 조성물에 대한 측정 유효 농도는 1.485 중량% 였고 계산 유효 농도는 1.303 중량% 였다.

[0235] 실시예 7 에 대한 결과를 표 6 에 나타낸다. 계산 유효 농도와 비교하여 더 낮은 제 1 및 제 2 시험에 대한 측정 유효 농도는 제 1 및 제 2 분산제의 이들 2 개 조합이 상승작용적 효과를 제공하였다는 것을 나타낸다. 그러나 제 1 분산제의 최저 농도에 대해서, 계산 유효 농도는 측정 유효 농도보다 낮은데 이는 이러한 상대적으로 낮은 농도의 제 1 분산제에서는 상승작용적 효과가 관찰되지 않았다는 것을 나타내는 것이다.

[0236] **표 6**

총 분산제 기준의 분산제 1 의 백분율	*계산한 유효 농도 (중량%)*	*측정한 유효 농도 (중량%)*
25%	*2.55*	*2.24*
10%	*1.615*	*1.398*
5%	*1.303*	*1.485*

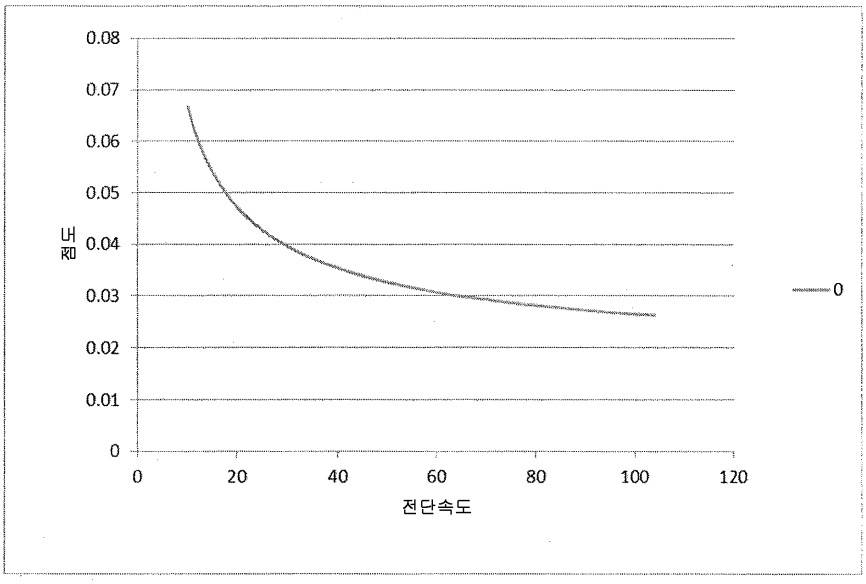
[0237]

[0238] 본 개시물의 다른 구현예가 본원에 개시된 명세서 및 구현예의 실행을 고려하여 당업자에게 명백할 것이다. 명세서 및 특허청구버위 전체에서 사용하는 바와 같이, 단수형 표현은 하나 또는 하나 초과를 나타낼 수 있다. 다르게 나타내지 않는 한, 명세서 및 특허청구범위에서 사용한 분자량, %, 비, 반응 조건 등과 같은 특성, 성분의 수량을 표현하는 모든 수는 용어 "약" 이 존재하는지 아닌지 간에, 용어 "약" 에 의해 모든 경우 변형되는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 명세서 및 특허청구범위에서 나타낸 수치적 매개변수는 본 개시물에 의해 수득하고자 하는 원하는 특성에 따라 가변적일 수 있는 근사치이다. 적어도, 그리고 청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하지 않는 시도로서, 각각의 수치적 매개변수는 적어도, 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 보고한 유효 자릿수의 수를 고려하여 해석되어야 한다. 개시물의 넓은 범주를 나타내는 수치 범위 및 매개변수가 근사치임에도 불구하고, 특정예에서 나타내는 수치 값은 가능한 한 정확히 보고된다. 그러나 임의의 수치 값은 그의 각 시험 측정에서 발견된 표준 편차에서 반드시 발생하는 특정 오류를 본질적으로 함유한다. 명세서 및 실시예는 단지 예시적인 것으로 고려되는 것으로 의도되며, 개시물의 참된 범주 및 취지는 다음의 특허청구범위에 의해 나타내어진다.

[0239] 전술한 구현예는 실제로 상당한 편차가 빈번히 발생한다. 따라서, 구현예는 상기 나타내는 특정 예시에 제한되는 것으로 의도되지 않는다. 오히려, 전술한 구현예는 법적으로 이용가능한 그의 등가물을 비롯하여 첨부된 특허청구범위의 취지 및 범주 내에 있다.

[0240] 특허권자는 어떠한 개시된 구현예도 공개적으로, 어떠한 개시된 개질 또는 변형이 특허청구범위의 범주 내에 말그대로 포함되지 않을 수 있는 정도로 지정하는 것을 의도하지 않으며, 이들은 균등론 하에 그의 일부인 것으로

간주된다.

도면

도면1