



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0052741
 (43) 공개일자 2016년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 163/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C10M 163/00 (2013.01)
C10M 2207/028 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-7010095
 (22) 출원일자(국제) 2014년09월19일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2015년04월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2014/056445
 (87) 국제공개번호 WO 2015/042340
 국제공개일자 2015년03월26일
 (30) 우선권주장
 61/879,725 2013년09월19일 미국(US)

(71) 출원인
더루우브리졸코오포레이션
 미합중국오하이오주44092-2298위클리프레이크랜드
 드부라바아드29400
 (72) 발명자
모저, 패트릭 이.
 미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드
 부울러바드 29400
디에츠, 제프리 쥬.
 미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드
 부울러바드 29400
사뮤, 알렉산더
 미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드
 부울러바드 29400
 (74) 대리인
차윤근

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **직접 분사 엔진용 윤활제 조성물**

(57) 요약

본 발명은 윤활 점도의 오일 및 금속 과염기화된 청정제를 함유하는 윤활제 조성물을 기름통에 공급하여 불꽃 점화식 직접 분사 내연 엔진의 저속 예비점화 사건을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 금속 과염기화된 청정제는 설펜네이트 청정제, 페네이트 청정제 및 살리실레이트 청정제 중에서 선택될 수 있고, 특히 금속 비가 5 이상인 설펜네이트 청정제이다.

(52) CPC특허분류

C10M 2207/262 (2013.01)

C10M 2215/28 (2013.01)

C10N 2240/104 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

윤활 점도의 기유 및 금속 과염기화된 청정제를 함유하는 윤활제 조성물을 엔진에 공급하는 단계를 함유하여, 불꽃점화식 직접 분사 내연 엔진의 저속 예비점화 사건(low speed pre-ignition events)을 감소시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 엔진이 10bar 이상의 브레이크 평균 유효 압력(break mean effective pressure(BMEP))인 하중 하에 작동하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 엔진이 3,000rpm 이하의 속도로 작동하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 엔진이 액체 탄화수소 연료, 액체 비-탄화수소 연료 또는 이의 혼합물이 연료로 공급되는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 엔진이 천연 기체, 액화석유기체(LPG), 압축천연기체(CNG) 또는 이의 혼합물이 연료로 공급되는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 금속 과염기화된 청정제가 실포네이트 청정제, 페네이트 청정제, 살리실레이트 청정제 및 이의 배합물 중 하나 이상을 함유하는 방법

청구항 7

제1항에 있어서, 윤활제 조성물이 추가로 무회분 분산제, 무회분 산화방지제, 인-함유 내마모 첨가제, 마찰조정제, 및 중합체성 점도 개질제 중에서 선택되는 적어도 하나의 다른 첨가제를 함유하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 금속 과염기화된 청정제가 실포네이트 청정제를 함유하는 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 금속 과염기화된 청정제가 살리실레이트 청정제를 함유하는 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 금속 과염기화된 청정제가 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 청정제를 함유하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 금속 과염기화된 청정제가 금속 비가 5 내지 30인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 금속 과염기화된 청정제가 윤활 조성물의 0.2 내지 8 중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 13

제3항에 있어서, 윤활 조성물이 추가로 조성물의 0.5 내지 4 중량%의 양으로 폴리알케닐 석신이미드 분산제를 함유하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 윤활 조성물이 적어도 50 중량%의 그룹 II 기유, 그룹 III 기유 또는 이의 혼합물을 함유하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 금속 과염기화된 청정제가 황-커플링된 페네이트 청정제를 함유하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 금속 과염기화된 청정제가 윤활 조성물에 0.1 중량% 내지 0.9 중량%의 황산화 회분을 제공하는 양으로 존재하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, LSPI 사건 수가 적어도 10% 감소하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 저속 예비점화 사건이 100,000 연소 사건 당 20 미만의 LSPI 사건으로 감소하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 개시 기술은 내연 엔진용 윤활제, 특히 불꽃 점화식 직접 분사 엔진용 윤활제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현대 엔진 디자인은 성능이나 내구성의 희생 없이 연비를 향상시키는 것으로 개발되고 있다. 역사적으로, 가솔린은 포트-연료 분사식(PFI)이고, 즉 흡기를 통해 분사되어 흡기 밸브를 통해 연료 챔버로 유입된다. 가솔린 직접 분사(GDI)는 연소 챔버에 가솔린의 직접 분사를 수반한다.

[0003] 특정 상황에서, 내연 엔진은 비정상 연소를 나타낼 수 있다. 불꽃 점화식 내연 엔진의 비정상 연소는 연소 챔버 내의 연소성 요소들이 점화기 외에 다른 근원에 의해 점화된 결과로써 연소 챔버에서 발생하는 조절되지 않은 폭발로써 이해될 수 있다.

[0004] 예비점화는 점화기에 의한 점화 전에 공기-연료 혼합물의 점화로 인해 산출되는 연소의 비정상 형태로 이해될 수 있다. 연소 챔버 내의 공기-연료 혼합물은 점화기에 의한 점화 전에 언제든지 점화되고, 이로써 예비점화로 이해될 수 있다.

[0005] 특정 이론에 국한됨이 없이, 통상적으로 예비점화는 실린더의 연소 챔버 내의 특정 지점이 엔진의 고속 작동 동안 글로 플러그(glow plug)(예컨대, 과열된 불꽃 플러그 팁(tip), 금속의 과열된 버(burr))로써 유효하게 기능하기에 충분하게 뜨거워질 수 있어 점화기에 의한 점화 전에 공기-연료 혼합물의 점화를 유발하는 점화 근원을 제공할 때 엔진의 고속 작동 동안 발생했다. 이러한 예비점화는 더 일반적으로 열점 예비점화라 지칭될 수 있고, 간단하게 이 열점을 찾아내어 제거함으로써 억제할 수 있다.

[0006] 최근, 자동차 제조업자들은 터보차지된 가솔린 엔진의 생산 중에, 특히 저속 및 중간 내지 높은 하중일 때 간헐적인 비정상적 연소를 관찰했다. 더 구체적으로, 엔진이 3,000 rpm 이하의 속도로, 브레이크 평균 유효 압력(BMEP)이 10 bar 이상인 하중(load)하에 작동할 때, 저속 예비점화(LSPI)라 지칭되기도 하는 조건이 매우 불규칙적이고 확률적인 방식으로 나타날 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 개시 기술은 금속 과염기화된 청정제를 함유하는 윤활제를 이용하여, 엔진 작동에 의한 직접 분사 엔진의 LSPI

사건을 감소시키거나, 억제하거나 또는 심지어 없애기 위한 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 개시 기술은 윤활 점도의 오일 및 금속 과염기화된 청정제를 함유하는 윤활제 조성물을 기름통에 공급하는 단계를 함유하여, 불꽃 점화식 직접 분사 내연 엔진의 저속 예비점화 사건을 감소시키는 방법을 제공한다. 금속 과염기화된 청정제는 설폰네이트 청정제, 페네이트 청정제 및 살리실레이트 청정제 중에서 선택될 수 있으며, 특히 설폰네이트 청정제일 수 있다.
- [0009] 본 발명은 윤활 점도의 기유(base oil) 및 금속 과염기화된 청정제를 함유하는 윤활제 조성물을 엔진에 공급하는 단계를 함유하여, 불꽃 점화식 직접 분사 내연 엔진의 저속 예비점화 사건을 감소시키는 방법을 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 엔진이 10bar 이상의 브레이크 평균 유효 압력(BMEP)인 하중하에 작동하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 엔진이 3,000 rpm 이하의 속도로 작동하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 엔진에 액체 탄화수소 연료, 액체 비-탄화수소 연료 또는 이의 혼합물로 연료공급되는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 엔진에 천연 기체, 액화 석유 기체(LPG), 압축 천연 기체(CNG) 또는 이의 혼합물로 연료공급되는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 금속 과염기화된 청정제가 설폰네이트 청정제, 페네이트 청정제, 살리실레이트 청정제 및 이의 배합물 중 하나 이상을 포함하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 윤활제 조성물이 추가로 무회분 분산제, 무회분 산화방지제, 인-함유 내마모 첨가제, 마찰조정제 및 중합체성 점도개질제 중에서 선택되는 적어도 하나의 다른 첨가제를 포함하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 금속 과염기화된 청정제가 설폰네이트 청정제를 함유하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 금속 과염기화된 청정제가 살리실레이트 청정제를 함유하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 금속 과염기화된 청정제가 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 청정제를 함유하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 금속 과염기화된 청정제가 금속 비가 5 내지 30인, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 금속 과염기화된 청정제가 윤활제 조성물의 0.2 내지 8 중량%의 양으로 존재하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 윤활 조성물이 추가로 이 조성물의 0.5 내지 4 중량%의 양으로 폴리알케닐 석신이미드 분산제를 포함하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 윤활 조성물이 적어도 50 중량%의 그룹 II 기유, 그룹 III 기유 또는 이의 혼합물을 포함하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0023] 또한, 본 발명은 금속 과염기화된 청정제가 황-커플링된 페네이트 청정제를 함유하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0024] 또한, 본 발명은 금속 과염기화된 청정제가 윤활 조성물에 0.1 중량% 내지 0.9 중량%의 황산화 회분을 제공하는 양으로 존재하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0025] 또한, 본 발명은 LSPI 사건 수가 적어도 10% 감소하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.
- [0026] 또한, 본 발명은 저속 예비점화 사건이 100,000 연소 사건당 20 미만의 LSPI 사건으로 감소하는, 본원에 기술된 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 다양한 바람직한 특징과 양태들이 이하에 비제한적 예시으로써 설명될 것이다.

- [0028] 앞에 제시된 바와 같이, 엔진이 3,000 rpm 이하의 속도 및 10 bar 이상의 브레이크 평균 유효 압력(BMEP)인 하중하에 작동할 때, 이 엔진에서는 저속 예비점화(LSPI) 사건이 발생할 수 있다. LSPI 사건은 1회 이상의 LSPI 연소 사이클로 이루어질 수 있고, 일반적으로 연속 방식으로 나타나거나 또는 사이에 정상 연소 사이클이 있는 교대 방식으로 나타나는 다중 LSPI 연소 사이클로 이루어진다. 특정 이론에 국한됨이 없이, LSPI는 오일 소적(들) 또는 오일-연료 혼합물의 소적(들) 또는 이의 혼합물의 연소로 인해 초래될 수 있고, 이 소적들은 예컨대 피스톤의 톱랜드(top land) 틈새 부피, 또는 피스톤 링-랜드(ring-land) 및 링-그루브(ring-groove) 틈새에 축적될 수 있다. 윤활유는 특이한 피스톤 링 움직임으로 인해 오일 조절 링의 아래에서부터 피스톤 톱랜드 영역까지 전달될 수 있다. 저속, 고 하중 조건에서, 실린더내(in-cylinder) 압력 동역학(압축 및 연소 압력)은 특히 링 모션 동역학에 영향을 미칠 수 있는 강한 지연 연소 단계화(strongly retarded combustion phasing) 및 고부스트(boost) 및 피크(peak) 압축 압력으로 인하여, 저 하중에서의 실린더내 압력과 상당히 다를 수 있다.
- [0029] 상기 하중들에서, 후속 폭발 및/또는 심각한 엔진 노킹(knock)을 동반할 수 있는 LSPI는 엔진에 심각한 손상을 매우 빠르게(종종 1 내지 5회 엔진 사이클 이내에) 유발할 수 있다. 엔진 노킹은 점화기로부터 정상 불꽃이 제공된 후 다수의 화염이 존재할 수 있다면 LSPI와 함께 나타날 수 있다. 본 발명은 금속 과염기화된 청정제를 함유하는 윤활제를 엔진에 공급하는 단계를 수반하여, LSPI 사건을 억제하거나 감소시키는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0030] 본 발명의 한 양태에 따르면, 엔진은 500 rpm 내지 3000 rpm 사이, 또는 800 rpm 내지 2800 rpm 사이, 또는 특히 1000 rpm 내지 2600 rpm 사이의 속도에서 작동한다. 또한, 엔진은 10bar 내지 30bar, 또는 12bar 내지 24bar의 브레이크 평균 유효 압력에서 작동할 수 있다.
- [0031] LSPI 사건은 비교적 일반적이지는 않지만, 사실상 파국적일 수 있다. 따라서, 직접 연료 분사 엔진의 정상 또는 지속 작동 동안 LSPI 사건의 급감 또는 심지어 소멸이 바람직하다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 방법은 100,000 연소 사건 당 20 미만의 LSPI 사건, 또는 100,000 연소 사건당 10 미만의 LSPI 사건이 있도록 하는 것이다. 한 양태에 따르면, 100,000 연소 사건 당 5 미만의 LSPI 사건, 100,000 연소 사건당 3 미만의 LSPI 사건, 또는 100,000 연소 사건 당 0 LSPI 사건이 있을 수 있다.
- [0032] 한 양태에 따르면, 본 발명의 방법은 LSPI 사건의 수를 적어도 10%, 적어도 20%, 적어도 30% 또는 적어도 50% 감소시킨다.
- [0033] 연료
- [0034] 본 발명의 방법은 불꽃 점화식 내연 엔진을 작동시키는 단계를 수반한다. 엔진 작동 조건 및 윤활제 조성물외에, 연료 조성물은 LSPI 사건에 영향을 미칠 수 있다. 한 양태에 따르면, 연료는 상온에서 액체이고 불꽃 점화식 엔진에 연료를 공급하는데 유용한 연료, 상온에서 기체인 연료 또는 이의 조합을 함유할 수 있다.
- [0035] 액체 연료는 보통 주위 조건, 예컨대 실온(20 내지 30°C)에서 액체이다. 이 연료는 탄화수소 연료, 비탄화수소 연료 또는 이의 혼합물일 수 있다. 탄화수소 연료는 ASTM 규격 D4814에 의해 정의되는 바와 같은 가솔린일 수 있다. 본 발명의 한 양태에서 연료는 가솔린이고, 다른 양태들에서 연료는 유연 가솔린 또는 무연 가솔린이다.
- [0036] 비탄화수소 연료는 종종 함산소물(oxygenate)이라 불리는 산소 함유 조성물일 수 있으며, 예컨대 알코올, 에테르, 케톤, 카르복시산의 에스테르, 니트로알칸 또는 이의 혼합물을 포함한다. 비탄화수소 연료는 예컨대 메탄올, 에탄올, 메틸 t-부틸 에테르, 메틸 에틸 케톤, 식물 및 동물 유래의 에스테르교환된 오일 및/또는 지방, 예컨대 평지씨 메틸 에스테르 및 대두 메틸 에스테르, 및 니트로메탄을 포함할 수 있다. 탄화수소 연료와 비탄화수소 연료의 혼합물은 예컨대 가솔린 및 메탄올 및/또는 에탄올을 포함할 수 있다. 본 발명의 한 양태에서, 액체 연료는 가솔린과 에탄올의 혼합물로서, 이때 에탄올 함량은 연료 조성물의 적어도 5 부피%, 또는 조성물의 적어도 10 부피%, 또는 조성물의 적어도 15 부피%, 또는 15 내지 85 부피%이다. 한 양태에 따르면, 액체 연료는 15 부피% 미만의 에탄올 함량, 10 부피% 미만의 에탄올 함량, 5 부피% 미만의 에탄올 함량을 함유하고, 또는 에탄올이 실질적으로 없는(즉, 0.5 부피% 미만) 것이다.
- [0037] 본 발명의 여러 양태들에 따르면, 연료는 중량 기준의 황 함량이 5000 ppm 이하, 1000 ppm 이하, 300 ppm 이하, 200 ppm 이하, 30 ppm 이하, 또는 10 ppm 이하일 수 있다. 다른 양태에 따르면, 연료는 황 함량이 중량 기준으로 1 내지 100 ppm일 수 있다. 한 양태에 따르면, 연료는 약 0 ppm 내지 약 1000 ppm, 약 0 내지 약 500 ppm, 약 0 내지 약 100 ppm, 약 0 내지 약 50 ppm, 약 0 내지 약 25 ppm, 약 0 내지 약 10 ppm, 또는 약 0 내지 5 ppm의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 이의 혼합물을 함유한다. 다른 양태에 따르면, 연료는 1 내지 10 중량 ppm의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 이의 혼합물을 함유한다.

- [0038] 기체성 연료는 보통 주위 조건, 예컨대 실온(20 내지 30℃)에서 기체이다. 적당한 기체 연료로는 천연 기체, 액화 석유 기체(LPG), 압축 천연 기체(CNG), 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에 따르면, 엔진은 천연 기체로 연료 공급된다.
- [0039] 본 발명의 연료 조성물은 추가로 하나 이상의 성능 첨가제를 함유할 수 있다. 성능 첨가제는 여러 요인들, 예컨대 내연 엔진의 종류 및 이 엔진에 사용되는 연료의 종류, 연료의 품질 및 엔진이 작동하고 있는 서비스 조건 등에 따라 연료 조성물에 첨가될 수 있다. 일부 양태들에 따르면, 첨가된 성능 첨가제는 질소가 없는 것이다. 다른 양태들에 따르면, 추가 성능 첨가제는 질소를 함유할 수 있다.
- [0040] 성능 첨가제는 헥서드 페놀 또는 이의 유도체 및/또는 디아릴아민 또는 이의 유도체와 같은 산화방지제; 알케닐 석신산과 같은 부식 억제제; 및/또는 청정제/분산제 첨가제, 예컨대 폴리에테르아민 또는 질소 함유 청정제, 예컨대 비제한적으로 폴리이소부틸렌(PIB) 아민 분산제, 마니히 청정제, 석신이미드 분산제 및 이들 각각의 4차 암모늄 염을 포함할 수 있다.
- [0041] 또한, 성능 첨가제는 저온 흐름 향상제, 예컨대 말레산 무수물과 스티렌의 에스테르화된 공중합체 및/또는 에틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체; 거품 억제제, 예컨대 실리콘 유체; 항유화제, 예컨대 폴리옥시알킬렌 및/또는 알킬 폴리에테르 알코올; 윤활성제, 예컨대 지방 카르복시산, 지방 카르복시산의 에스테르 및/또는 아미드 유도체, 또는 하이드로카르빌 치환된 석신산 무수물의 에스테르 및/또는 아미드 유도체; 금속 불활성화제, 예컨대 방향족 트리아졸 또는 이의 유도체, 예컨대 비제한적으로 벤조트리아졸, 예컨대 툴릴트리아졸; 및/또는 밸브 시트 리세션(valve seat recession) 첨가제, 예컨대 알칼리 금속 설포석시네이트 염을 포함할 수 있다. 또한, 이 첨가제들은 살생물제(biocide), 대전방지제, 제빙제(deicer), 유동화제, 예컨대 광유 및/또는 폴리(알파-올레핀) 및/또는 폴리에테르, 및 연소 향상제, 예컨대 옥탄 또는 세탄 향상제를 포함할 수도 있다.
- [0042] 유동화제는 폴리에테르아민 또는 폴리에테르 화합물일 수 있다. 폴리에테르아민은 화학식 $R[-OCH_2CH(R^1)]_nA$ 로 표시될 수 있고, 여기서 R은 하이드로카르빌 기이고, R^1 은 수소, 탄소 원자 1 내지 16개의 하이드로카르빌 기 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, n은 2 내지 약 50의 수이고, A는 $-OCH_2CH_2CH_2NR^2R^2$ 및 $-NR^3R^3$ [여기서, 각 R^2 는 독립적으로 수소 또는 하이드로카르빌이고, 각 R^3 은 독립적으로 수소, 하이드로카르빌 또는 $-[R^4N(R^5)]_pR^6$ (여기서, R^4 는 C₂-C₁₀ 알킬렌이고, R^5 및 R^6 은 독립적으로 수소 또는 하이드로카르빌이며, p는 1 내지 7의 수이다)이다]로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.
- [0043] 유동화제는 폴리에테르일 수 있고, 화학식 $R^7O[CH_2CH(R^8)O]_qH$ 로 표시될 수 있고, 여기서 R^7 은 하이드로카르빌 기이고, R^8 은 수소, 탄소 원자 1 내지 16개의 하이드로카르빌 기 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, q는 2 내지 약 50의 수이다. 유동화제는 미국 특허 5,503,644에 기술된 바와 같은 하이드로카르빌-말단화된 폴리(옥시알킬렌)아미노카바메이트일 수 있다. 유동화제는 알콕실레이트일 수 있고, 이 알콕실레이트는 (i) 2 이상의 에스테르 말단 기를 함유하는 폴리에테르; (ii) 하나 이상의 에스테르 기와 하나 이상의 말단 에테르 기를 함유하는 폴리에테르; 또는 (iii) 하나 이상의 에스테르 기와 하나 이상의 말단 아미노 기를 함유하는 폴리에테르를 함유할 수 있고, 여기서 말단 기는 중합체 말단으로부터 5개의 연결성 탄소 또는 산소 원자 내에 위치한 기로써 정의된다. '연결성'은 중합체에 또는 말단 기에 존재하는 연결성 탄소 및 산소 원자들의 함으로써 정의된다.
- [0044] 본 발명의 연료 첨가제 조성물 및 연료 조성물에 존재할 수 있는 성능 첨가제는 또한 디카르복시산(예컨대, 타르타르산) 및/또는 트리카르복시산(예컨대, 시트르산)을 아민 및/또는 알코올과, 경우에 따라 공지된 에스테르화 촉매의 존재 하에, 반응시켜 제조한 디에스테르, 디아미드, 에스테르-아미드 및 에스테르-이미드 마찰조정제들을 포함한다. 이와 같이 종종 타르타르산, 시트르산 또는 이의 유도체들에서 유래된 마찰조정제는 이 마찰조정제 자체가 그 구조 내에 유의적인 양의 분지형 하이드로카르빌 기가 존재하도록 분지화된 아민 및/또는 알코올로부터 유래될 수 있다. 이러한 마찰 조정제를 제조하는데 사용된 적당한 분지형 알코올의 예로는 2-에틸헥산올, 이소트리테칸올, 게르베(Guerbet) 알코올 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0045] 다른 양태들에 따르면, 연료 조성물은 다음과 같은 표에 기술된 바와 같은 조성을 보유할 수 있다:

첨가제	양태 (ppm)		
	A	C	D
청정제/분산제	0 내지 2500	25 내지 150	500 내지 2500
유동화제	0 내지 5000	1 내지 250	3000 내지 5000
항유화제	0 내지 50	0.5 내지 5	1 내지 25
부식억제제	0 내지 200	.5 내지 10	20 내지 200
산화방지제	0 내지 1000	5 내지 125	500 내지 1000
마찰조정제	0 내지 600	50 내지 175	100 내지 750
연료	100%로 만드는 잔여량	100%로 만드는 잔여량	100%로 만드는 잔여량

[0046]

[0047] 윤활 점도의 오일

[0048] 윤활 조성물은 윤활 점도의 오일을 함유한다. 이러한 오일로는 천연 오일 및 합성 오일, 수소화분해, 수소화 및 수소화피닝 유래의 오일, 미정제, 정제 또는 재정제 오일 또는 이의 혼합물을 포함한다. 미정제 오일, 정제 오일 및 재정제 오일에 대한 더 상세한 설명은 국제 공개 WO 2008/147704, 문단 [0054] 내지 [0056]에 제공되어 있다(유사 개시내용은 미국 특허공개 2010/197536에 제공된다. [0072] 내지 [0073] 참조). 천연 및 합성 윤활유에 대한 더 상세한 설명은 WO 2008/147704, 문단 [0058] 내지 [0059]에 기술되어 있다(유사 개시내용은 미국 특허공개 2010/197536에 제공된다. [0075] 내지 [0076] 참조). 또한, 합성 오일은 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응으로 생산할 수도 있고, 일반적으로 수소화이성체화된 피셔-트롭쉬 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 한 양태에 따르면, 오일은 피셔-트롭쉬 기액(gas-to-liquid) 합성 절차로 제조할 수 있을 뿐만 아니라 다른 기액 오일일 수 있다.

[0049] 윤활 점도의 오일은 또한 문헌["Appendix E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils", section 1.3 Sub-heading 1.3. "Base Stock Categories", April 2008 version]에 명시된 바와 같이 정의될 수도 있다. API 가이드라인은 또한 미국 특허 7,285,516(컬럼 11, 라인 64 내지 컬럼 12, 라인 10 참조)에 정의되어 있다. 한 양태에 따르면, 윤활 점도의 오일은 API 그룹 II, 그룹 III, 또는 그룹 IV 오일 또는 이의 혼합물일 수 있다. 5가지 기유 그룹은 다음과 같다:

기유 카테고리	황 (%)	포화물 (%)	점도 지수
그룹 I	>0.03 및/또는	<90	80 내지 120
그룹 II	≤0.03 및	≥90	80 내지 120
그룹 III	≤0.03 및	≥90	≥120
그룹 IV	모든 폴리알파올레핀 (PAO)		
그룹 V	그룹 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않는 기타 모든 것		

[0050]

[0051] 윤활 점도 오일의 존재량은 일반적으로 본 발명의 화합물과 다른 성능 첨가제의 양의 합계를 100중량%(wt%)에서 뺀 후 남는 잔여량이다.

[0052] 윤활 조성물은 농축물 및/또는 완전 배합된 윤활제 형태일 수 있다. 본 발명의 윤활 조성물(본원에 개시된 첨가제를 함유함)이 추가 오일과 배합되어 전부 또는 일부가 최종 윤활제를 형성할 수 있는 농축물 형태라면, 이 첨가제들과 윤활 점도의 오일 및/또는 희석 오일의 비는 1:99 내지 99:1(중량 기준), 또는 80:20 내지 10:90(중량 기준)의 범위를 포함한다.

[0053] 한 양태에 따르면, 기유는 100°C에서 동점도가 2 mm²/s(센티스트로크-cSt) 내지 16 mm²/s, 3 mm²/s 내지 10 mm²/s, 또는 특히 4 mm²/s 내지 8 mm²/s이다.

[0054] 용매로써 작용하는 기유의 능력(즉, 용해력)은 직접 연료 분사식 엔진의 작동 동안 LSPI 사건의 빈도를 증가시키는 기여 인자일 수 있다. 기유 용해력은 첨가제 무첨가된 기유가 극성 성분들의 용매로써 작용하는 능력으로써 측정할 수 있다. 일반적으로, 기유 용해력은 기유 그룹이 그룹 I에서 그룹 IV(PAO)로 이동할수록 감소한다. 즉, 기유의 용해력은 주어진 동점도의 오일에 대해 다음과 같이 순위를 매길 수 있다: 그룹 I > 그룹 II > 그룹 III > 그룹 IV. 또한, 기유 용해력은 한 기유 그룹 내에서 점도가 증가할수록 감소한다; 저점도의 기유는 고점도의 유사 기유보다 용해력이 우수한 경향이 있다. 기유 용해력은 아닐린점(aniline point)(ASTM D611)으로 측

정할 수 있다.

- [0055] 한 양태에 따르면, 기유는 적어도 30 wt%의 그룹 II 또는 그룹 III 기유를 함유한다. 다른 양태에 따르면, 기유는 적어도 60 wt%의 그룹 II 또는 그룹 III 기유, 또는 적어도 80 wt%의 그룹 II 또는 그룹 III 기유를 함유한다. 한 양태에 따르면, 윤활제 조성물은 20 wt% 미만의 그룹 IV(즉, 폴리알파올레핀) 기유를 함유한다. 다른 양태에 따르면, 기유는 10 wt% 미만의 그룹 IV 기유를 함유한다. 한 양태에 따르면, 윤활 조성물은 그룹 IV 기유가 실질적으로 없는 것이다(즉, 0.5 wt% 미만).
- [0056] 그룹 V 오일로 특성화되는 에스테르 기본 유체는 이 유체의 극성 성질의 결과로써 높은 수준의 용해력을 보유한다. 윤활 조성물에 낮은 수준(일반적으로, 10wt% 미만)의 에스테르의 첨가는 최종 기유 혼합물의 용해력을 유의적으로 증가시킬 수 있다. 에스테르는 대체로 2가지 카테고리, 즉 합성 및 천연으로 그룹화할 수 있다. 에스테르 기본 유체는 엔진 오일 윤활제에 사용하기에 적합한 100°C에서 동점도가, 예컨대 2 cSt 내지 30 cSt 사이, 또는 3 cSt 내지 20 cSt 사이, 또는 특히 4 cSt 내지 12 cSt 사이일 수 있다.
- [0057] 합성 에스테르는 디카르복시산(예, 프탈산, 석신산, 알킬 석신산 및 알케닐 석신산, 말레산, 아젤라산, 수베르산, 세바스산, 푸마르산, 아디프산, 리놀레산 이량체, 말론산, 알킬 말론산, 및 알케닐 말론산)과 임의의 다양한 1가 알코올(예, 부틸 알코올, 헥실 알코올, 도데실 알코올, 2-에틸헥실 알코올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노에테르 및 프로필렌 글리콜)과의 에스테르를 함유할 수 있다. 이러한 에스테르의 구체예로는 디부틸 아디페이트, 디(2-에틸헥실) 세바케이트, 디-n-헥실 푸마레이트, 디옥틸 세바케이트, 디이소옥틸 아젤레이트, 디이소데실 아젤레이트, 디옥틸프탈레이트, 디데실 프탈레이트, 디에이코실 세바케이트, 리놀레산 이량체의 2-에틸헥실 디에스테르, 및 1몰의 세바스산과 2몰의 테트라에틸렌 글리콜 및 2몰의 2-에틸헥산산을 반응시켜 제조한 복합 에스테르를 포함한다. 다른 합성 에스테르로는 C5 내지 C12 모노카르복시산과 폴리올 및 폴리올 에테르, 예컨대 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 및 트리펜타에리스리톨로부터 제조된 것을 포함한다. 에스테르는 또한 모노카르복시산과 1가 알코올의 모노에스테르일 수 있다.
- [0058] 천연(또는 생물 유래의) 에스테르는 석유 또는 이와 등가의 원료에서 유래되는 물질과 상이한, 재생가능한 생물학적 자원, 유기체 또는 실체(entity)로부터 유래되는 물질을 의미한다. 천연 에스테르는 지방산 트리글리세라이드, 가수분해된 또는 부분 가수분해된 트리글리세라이드, 또는 에스테르교환된 트리글리세라이드 에스테르, 예컨대 지방산 메틸 에스테르(또는 FAME)를 포함한다. 적당한 트리글리세라이드로는 비제한적으로 팜유, 대두유, 해바라기씨유, 평지씨유, 올리브유, 면실유 및 관련 물질을 포함한다. 다른 트리글리세라이드의 급원으로는 비제한적으로 조류, 동물 우지 및 동물 플랑크톤을 포함한다. 천연 트리글리세라이드로부터 생물윤활제를 생산하는 방법은 예컨대 미국 특허공개 2011/0009300A1에 기술되어 있다.
- [0059] 한 양태에 따르면, 윤활 조성물은 적어도 2 wt%의 에스테르 기본 유체를 함유한다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 윤활 조성물은 적어도 4 wt%의 에스테르 기본 유체, 또는 적어도 7 wt%의 에스테르 기본 유체, 또는 특히 적어도 10 wt%의 에스테르 기본 유체를 함유한다.
- [0060] 금속 과염기화된 청정제
- [0061] 과염기화된 청정제, 금속-함유 과염기화된 청정제 또는 초염기화된 염이라고 불리기도 하는 금속 과염기화된 청정제는 이 금속 및 이 금속과 반응하는 특정 산성 유기 화합물, 즉 기질의 화학량론에 따라 중화에 필요할 수 있는 양보다 과량의 금속 함량을 특징으로 한다. 과염기화된 청정제는 비-황 함유 페네이트, 황 함유 페네이트, 설포네이트, 살리실레이트, 살리실레이트 및 이의 혼합물 중 하나 이상을 함유할 수 있다.
- [0062] 초과 금속의 양은 흔히 기질 대 금속 비로 표현된다. 선행 기술 및 본원에 사용되는 "금속 비"란 용어는 과염기화된 염에 존재하는 금속의 총 화학 당량 대 하이드로카르빌 치환된 유기산; 과염기화된 하이드로카르빌-치환된 페놀 또는 이의 혼합물과 염기성 금속 화합물이 두 반응물의 공지된 화학 반응성과 화학량론에 따라 서로 반응하여 산출할 것으로 예상되는 염에 존재하는 금속의 화학 당량의 비를 의미하는 것이다. 즉, 정상 또는 중성 염(즉, 비누)에서 금속 비는 1이고, 과염기화된 염에서 금속 비는 1 초과, 특히 1.3 초과이다. 본 발명의 과염기화된 청정제는 금속 비가 5 내지 30일 수 있고, 또는 7 내지 22의 금속 비, 또는 11 이상의 금속 비일 수 있다.
- [0063] 또한, 금속 함유 청정제는 혼합 계면활성제 시스템, 예컨대 페네이트 및/또는 설포네이트 성분, 예를 들어 페네이트-살리실레이트, 설포네이트-페네이트, 설포네이트-살리실레이트, 설포네이트-페네이트-살리실레이트에 의해 형성된 "혼성(hybrid)" 청정제를 포함할 수 있으며, 이들은 예컨대 미국 특허 6,429,178; 6,429,179; 6,153,565; 및 6,281,179에 기술되어 있다. 예컨대 혼성 설포네이트/페네이트 청정제가 이용되는 경우, 혼성 청정제는 같은 양의 페네이트와 설포네이트 비누를 각각 도입시키는 상이한 페네이트 및 설포네이트 청정제 양에

등가량인 것으로 간주할 수 있다. 과염기화된 페네이트 및 살리실레이트는 일반적으로 총염기가가 180 내지 450 TBN이다. 과염기화된 설포네이트는 일반적으로 총염기가가 250 내지 600 또는 300 내지 500이다. 과염기화된 청정제는 당업계에 공지되어 있다.

[0064] 과염기화된 청정제의 구성 성분 및/또는 과염기화된 청정제 빌딩 블록의 구성성분으로써, 종종 알킬페놀이 사용된다. 알킬페놀은 페네이트, 살리실레이트, 살리사레이트 또는 살리제닌 청정제 또는 이의 혼합물을 제조하는데 사용될 수 있다. 적당한 알킬페놀은 파라-치환된 하이드로카르빌 페놀을 포함할 수 있다. 하이드로카르빌 기는 탄소 원자 1 내지 60개, 탄소 원자 8 내지 40개, 탄소 원자 10 내지 24개, 탄소 원자 12 내지 20개 또는 탄소 원자 16 내지 24개의 선형 또는 분지형 지방족 기일 수 있다. 한 양태에 따르면, 알킬페놀 과염기화된 청정제는 p-도데실페놀이 없거나 또는 실질적으로 없는(즉, 0.1 중량% 미만으로 함유함), 알킬페놀 또는 이의 혼합물로부터 제조된다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 윤활 조성물은 0.3 중량% 미만의 알킬페놀, 0.1 중량% 미만의 알킬페놀, 또는 0.05 중량% 미만의 알킬페놀을 함유한다.

[0065] 과염기화된 금속 함유 청정제는 알칼리 금속 염 또는 알칼리 토금속 염일 수 있다. 한 양태에 따르면, 과염기화된 청정제는 페네이트, 함황 페네이트, 설포네이트, 살리사레이트 및 살리실레이트의 나트륨 염, 칼슘 염, 마그네슘 염 또는 이의 혼합물일 수 있다. 한 양태에 따르면, 과염기화된 청정제는 칼슘 청정제, 마그네슘 청정제 또는 이의 혼합물이다. 한 양태에 따르면, 과염기화된 칼슘 청정제는 윤활 조성물에 중량 기준으로 500 ppm 이상, 3000 ppm 이하의 칼슘, 또는 1000 ppm 이상의 칼슘, 2000 ppm 이상의 칼슘 또는 2500 ppm 이하의 칼슘을 전달하는 양으로 존재할 수 있다. 한 양태에 따르면, 과염기화된 청정제는 윤활 조성물에 중량 기준으로 500 ppm 이하의 마그네슘, 또는 330 중량 ppm 이하, 또는 125 중량 ppm 이하 또는 45 중량 ppm 이하의 마그네슘을 전달하는 양으로 존재할 수 있다. 한 양태에 따르면, 윤활 조성물은 과염기화된 청정제로부터 유래되는 마그네슘이 본질적으로 없는(즉, 10 ppm 미만) 것이다. 한 양태에 따르면, 과염기화된 청정제는 윤활 조성물에 적어도 200 중량ppm의 마그네슘, 또는 적어도 450 중량ppm의 마그네슘, 또는 적어도 700 중량ppm의 마그네슘을 전달하는 양으로 존재할 수 있다. 한 양태에 따르면, 칼슘 및 마그네슘을 둘 다 함유하는 청정제가 윤활 조성물에 존재할 수 있다. 칼슘 및 마그네슘 청정제는 칼슘 대 마그네슘의 중량비가 10:1 내지 1:10, 또는 8:3 내지 4:5, 또는 1:1 내지 1:3이도록 존재할 수 있다. 한 양태에 따르면, 과염기화된 청정제는 나트륨이 없거나, 실질적으로 없는 것이다.

[0066] 한 양태에 따르면, 설포네이트 청정제는 주로 미국 특허공개번호 2005/065045(특허번호 US 7,407,919)의 문단 [0026] 내지 [0037]에 기술된 바와 같은 금속 비가 8 이상인 선형 알킬벤젠 설포네이트 청정제일 수 있다. 선형 알킬벤젠 설포네이트 청정제는 특히 연비 향상을 돕는데 특히 유용할 수 있다. 선형 알킬 기는 이 알킬 기의 선형 사슬을 따라 어느 위치에서나 벤젠 고리에 부착될 수 있지만, 종종 선형 사슬의 2번, 3번 또는 4번 위치에, 몇몇 경우에는 주로 2번 위치에 부착되어, 선형 알킬벤젠 설포네이트 청정제를 산출할 수 있다.

[0067] 살리실레이트 청정제 및 과염기화된 살리실레이트 청정제는 적어도 2가지 다른 방식으로 제조할 수 있다. p-알킬페놀의 카르보닐화(카르복실화라고도 함)는 미국 특허 8,399,388을 비롯한 많은 문헌들에 기술되어 있다. 카르보닐화 다음으로 과염기화를 수행하여 과염기화된 살리실레이트 청정제를 형성시킬 수 있다. 적당한 p-알킬페놀로는 탄소 원자가 1 내지 60개인 선형 및/또는 분지형 하이드로카르빌 기를 가진 것을 포함한다. 또한, 살리실레이트 청정제는 미국 특허 7,009,072에 기술된 바와 같이, 살리실산의 알킬화, 그 다음 과염기화를 통해서도 제조할 수 있다. 이러한 방식으로 제조된 살리실레이트 청정제는 탄소 원자 6 내지 50개, 10 내지 30개 또는 14 내지 24개를 함유하는 선형 및/또는 분지형 알킬화제(보통 1-올레핀)로부터 제조될 수 있다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 과염기화된 청정제는 살리실레이트 청정제이다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 살리실레이트 청정제는 미반응 p-알킬페놀이 없는(즉, 0.1 중량% 미만) 것이다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 살리실레이트 청정제는 살리실산의 알킬화에 의해 제조된다.

[0068] 과염기화된 청정제는 0.2 wt% 내지 15 wt%, 0.3 wt% 내지 10 wt%, 0.3 wt% 내지 8 wt%, 또는 0.4 wt% 내지 3 wt%로 존재할 수 있다. 예를 들어, 대형 디젤 엔진에서, 청정제는 윤활 조성물의 2 wt% 내지 3 wt%로 존재할 수 있다. 승용차용 엔진에서 청정제는 윤활 조성물의 0.2 wt% 내지 1 wt%로 존재할 수 있다.

[0069] 금속 함유 청정제는 윤활 조성물에 황산화 회분을 제공한다. 황산화 회분은 ASTM D874로 측정할 수 있다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 윤활 조성물은 총 조성물에 적어도 0.4 중량% 황산화 회분을 전달하는 양으로 금속 함유 청정제를 함유한다. 다른 양태에 따르면, 금속 함유 청정제는 윤활 조성물에 적어도 0.6 중량%의 황산화 회분, 또는 적어도 0.75 중량%의 황산화 회분, 또는 특히 적어도 0.9 중량%의 황산화 회분을 전달하는 양으로 존재한다. 한 양태에 따르면, 금속 함유 과염기화된 청정제는 윤활 조성물에 0.1 중량% 내지 0.8 중량%의 황산화

회분을 전달하는 양으로 존재한다.

- [0070] 회분 및 TBN 외에, 과염기화된 청정제는 윤활 조성물에 중성 청정제 염이라 지칭되기도 하는 청정제 비누를 제공한다. 기질의 금속 염인 비누는 윤활 조성물에서 계면활성제로써 작용할 수 있다. 한 양태에 따르면, 윤활 조성물은 0.05 중량% 내지 1.5 중량% 청정제 비누, 또는 0.1 중량% 내지 0.9 중량% 청정제 비누를 함유한다. 한 양태에 따르면, 윤활 조성물은 0.5 중량% 이하의 청정제 비누를 함유한다. 과염기화된 청정제는 회분:비누의 중량비가 5:1 내지 1:2.3, 3.5:1 내지 1:2, 또는 2.9:1 내지 1:1.7일 수 있다.
- [0071] 다른 성능 첨가제
- [0072] 본 발명의 조성물은 경우에 따라 하나 이상의 추가 성능 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 추가 성능 첨가제는 하나 이상의 금속 불활성화제, 점도 개질제, 산화방지제, 마찰조정제, 내마모제, 부식 억제제, 분산제, 분산제 점도 개질제, 극압제, 산화방지제(본 발명의 것 외에 다른 것), 거품 억제제, 항유화제, 유동점 강하제, 쉘 팽창제, 및 이의 임의의 배합물 또는 혼합물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 완전 배합된 윤활유는 이러한 하나 이상의 성능 첨가제, 및 종종 다중 성능 첨가제의 패키지를 함유할 것이다.
- [0073] 한 양태에 따르면, 본 발명은 추가로 분산제, 내마모제, 분산제 점도 개질제, 마찰 조정제, 점도 개질제, 산화방지제, 청정제(본 발명의 청정제 외에 다른 것) 또는 이의 배합물을 함유하는 윤활 조성물을 제공하며, 니열된 첨가제들은 각각 상기 첨가제 종류의 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 한 양태에 따르면, 본 발명은 추가로 폴리이소부틸렌 석신이미드 분산제, 내마모제, 분산제 점도 개질제, 마찰 조정제, 점도 개질제(일반적으로, 에틸렌-프로필렌 공중합체와 같은 올레핀 공중합체), 산화방지제(예컨대, 페놀계 및 아민계 산화방지제), 과염기화된 청정제(예컨대, 과염기화된 설포네이트 및 페네이트) 또는 이의 배합물을 함유하는 윤활 조성물을 제공하며, 니열된 첨가제들은 각각 상기 첨가제 종류의 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0074] 한 양태에 따르면, 본 발명은 추가로 무회분 산화방지제를 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 무회분 산화방지제는 아릴아민, 디아릴아민, 알킬화된 아릴아민, 알킬화된 디아릴아민, 페놀, 힌더드 페놀, 황화된 올레핀 또는 이의 혼합물 중 하나 이상을 함유할 수 있다. 한 양태에 따르면, 윤활 조성물은 산화방지제, 또는 이의 혼합물을 포함한다. 산화방지제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 15 wt%, 0.1 wt% 내지 10 wt%, 0.5 wt% 내지 5 wt%, 0.5 wt% 내지 3 wt%, 또는 0.3 wt% 내지 1.5 wt%로 존재할 수 있다.
- [0075] 디아릴아민 또는 알킬화된 디아릴아민은 페닐- α -나프틸아민(PANA), 알킬화된 디페닐아민, 알킬화된 페닐나프틸아민, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 알킬화된 디페닐아민은 디-노닐화된 디페닐아민, 노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디-옥틸화된 디페닐아민, 디-데실화된 디페닐아민, 데실 디페닐아민 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 양태에 따르면, 디페닐아민은 노닐 디페닐아민, 디노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디옥틸 디페닐아민 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 양태에 따르면, 알킬화된 디페닐아민은 노닐 디페닐아민 또는 디노닐 디페닐아민을 포함할 수 있다. 알킬화된 디아릴아민은 옥틸, 디옥틸, 노닐, 디노닐, 데실 또는 디데실 페닐나프틸아민을 포함할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 디아릴아민 산화방지제는 윤활 조성물의 중량을 기준으로 0.1% 내지 10%, 0.35% 내지 5%, 또는 특히 0.5% 내지 2%로 존재할 수 있다.
- [0077] 페놀계 산화방지제는 단순 알킬 페놀, 힌더드 페놀 또는 커플링된 페놀계 화합물일 수 있다.
- [0078] 힌더드 페놀 산화방지제는 종종 입체 방해 기로써 2차 부틸 및/또는 3차 부틸 기를 함유한다. 페놀 기는 추가로 제2 방향족 기에 결합하는 가교 기 및/또는 하이드로카르빌 기(일반적으로 선형 또는 분지형 알킬)로 치환될 수 있다. 적당한 힌더드 페놀 산화방지제의 예로는 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, 4-도데실-2,6-디-tert-부틸페놀, 또는 부틸 3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로파노에이트를 포함한다. 한 양태에 따르면, 힌더드 페놀 산화방지제는 에스테르일 수 있고, 예컨대 시바(Ciba) 제품인 Irganox™ L-135를 포함할 수 있다.
- [0079] 커플링된 페놀은 종종 알킬렌 기들에 의해 커플링된 2개의 알킬 페놀을 함유하여 비스페놀 화합물을 형성할 수 있다. 적당한 커플링된 페놀 화합물의 예로는 4,4'-메틸렌 비스-(2,6-디-tert-부틸 페놀), 4-메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 2,2'-비스-(6-t-부틸-4-헥틸페놀); 4,4'-비스(2,6-디-t-부틸 페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 및 2,2'-메틸렌 비스(4-에틸-6-t-부틸페놀)을 포함한다.
- [0080] 본 발명의 페놀은 또한 다가 방향족 화합물 및 이의 유도체를 포함한다. 적당한 다가 방향족 화합물의 예로는

갈산, 2,5-디하이드록시벤조산, 2,6-디하이드록시벤조산, 1,4-디하이드록시-2-나프토산, 3,5-디하이드록시나프토산, 3,7-디하이드록시 나프토산 및 이의 혼합물의 에스테르 및 아미드를 포함한다.

- [0081] 한 양태에 따르면, 페놀계 산화방지제는 힌더드 페놀을 함유한다. 다른 양태에 따르면, 힌더드 페놀은 2,6-디-tert-부틸 페놀에서 유래된다.
- [0082] 한 양태에 따르면, 본 발명의 윤활 조성물은 페놀계 산화방지제를 이 윤활 조성물의 0.01 wt% 내지 5 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 4 wt%, 또는 0.2 wt% 내지 3 wt%, 또는 0.5 wt% 내지 2 wt% 범위로 함유한다.
- [0083] 황화된 올레핀은 공지된 시판 물질이고, 실질적으로 질소가 없는 것, 즉 질소 작용기를 함유하지 않는 것이 입수용이다. 황화될 수 있는 올레핀계 화합물은 사실상 다양하다. 이들은 비-방향족 이중 결합으로 정의되는 적어도 하나의 올레핀계 이중 결합; 즉 2개의 지방족 탄소 원자를 연결하고 있는 것을 함유한다. 이 물질들은 일반적으로 황 원자가 1 내지 10개, 예컨대 1 내지 4개, 또는 1개 또는 2개인 황화물 결합을 보유한다.
- [0084] 무회분 산화방지제는 별도로 또는 배합물로 사용할 수 있다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 2종 이상의 다른 산화방지제가 배합물로 사용되어, 2종 이상의 다른 산화방지제가 각각 0.1 중량% 이상이고, 무회분 산화방지제의 배합량이 0.5 내지 5 중량%이도록 사용된다. 한 양태에 따르면, 각 무회분 산화방지제는 적어도 0.25 내지 3 중량%가 존재할 수 있다.
- [0085] 한 양태에 따르면, 본 발명은 추가로 몰리브덴 화합물을 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 몰리브덴 화합물은 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트, 몰리브덴 디티오카바메이트, 몰리브덴 화합물의 아민 염 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 몰리브덴 화합물은 몰리브덴 0 내지 1000 ppm, 5 내지 1000 ppm, 10 내지 750 ppm, 5 내지 300 ppm, 또는 20 내지 250 ppm인 윤활 조성물을 제공할 수 있다.
- [0086] 본 발명의 조성물에 사용하기에 적당한 분산제는 석신이미드 분산제를 포함한다. 한 양태에 따르면, 분산제는 단일 분산제로써 존재할 수 있다. 한 양태에 따르면, 분산제는 2종 또는 3종의 다른 분산제들의 혼합물로 존재할 수 있고, 이중 적어도 하나는 석신이미드 분산제일 수 있다.
- [0087] 석신이미드 분산제는 지방족 폴리아민의 유도체 또는 이의 혼합물일 수 있다. 지방족 폴리아민은 에틸렌 폴리아민, 프로필렌 폴리아민, 부틸렌 폴리아민 또는 이의 혼합물과 같은 지방족 폴리아민일 수 있다. 한 양태에 따르면, 지방족 폴리아민은 에틸렌 폴리아민일 수 있다. 한 양태에 따르면, 지방족 폴리아민은 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 펜타에틸렌 헥사민, 폴리아민 스틸 보텀(still bottoms) 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다.
- [0088] 분산제는 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드일 수 있다. N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드의 예로는 폴리이소부틸렌 석신이미드를 포함한다. 일반적으로, 폴리이소부틸렌 석신산 무수물이 유래되는 폴리이소부틸렌은 수평균 분자량이 350 내지 5000, 또는 550 내지 3000, 또는 750 내지 2500이다. 석신이미드 분산제 및 이의 제법은 예컨대 미국 특허 3,172,892, 3,219,666, 3,316,177, 3,340,281, 3,351,552, 3,381,022, 3,433,744, 3,444,170, 3,467,668, 3,501,405, 3,542,680, 3,576,743, 3,632,511, 4,234,435, Re 26,433 및 6,165,235, 7,238,650 및 EP 특허 0 355 895B1에 개시되어 있다.
- [0089] 또한, 분산제는 임의의 다양한 제제와의 반응을 통해 통상적인 방법으로 후처리할 수도 있다. 이 중에는 붕소 화합물, 우레아, 티오우레아, 디머캅토티아디아졸, 이황화탄소, 알데하이드, 케톤, 카르복시산, 탄화수소-치환된 석신산 무수물, 말레산 무수물, 니트릴, 에폭사이드 및 인 화합물이 있다.
- [0090] 분산제는 윤활 조성물의 0.01 wt% 내지 20 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 15 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 10 wt%, 또는 1 wt% 내지 6 wt%로 존재할 수 있다.
- [0091] 한 양태에 따르면, 본 발명의 윤활 조성물은 추가로 분산제 점도 개질제를 함유한다. 분산제 점도 개질제는 윤활조성물의 0 wt% 내지 5 wt%, 또는 0 wt% 내지 4 wt%, 또는 0.05 wt% 내지 2 wt%로 존재할 수 있다.
- [0092] 적당한 분산제 점도 개질제는 작용기화된 폴리올레핀, 예컨대 말레산 무수물 및 아민과 같은 아실화제에 의해 작용기화된 에틸렌-프로필렌 공중합체; 아민에 의해 작용기화된 폴리메타크릴레이트, 또는 아민과 반응한, 에스테르화된 스티렌-말레산 무수물 공중합체를 포함한다. 분산제 점도 개질제에 대한 더 상세한 설명은 국제 공개번호 WO 2006/015130 또는 미국 특허 4,863,623; 6,107,257; 6,107,258; 및 6,117,825에 개시되어 있다. 한 양태에 따르면, 분산제 점도 개질제는 미국 특허 4,863,623(컬럼 2, 라인 15 내지 컬럼 3, 라인 52 참조) 또는 국제공개번호 WO2006/015130(2쪽 문단[0008] 참조, 제2조에는 문단[0065] 내지 [0073]에 기술되어 있다)에 기술된

것을 포함할 수 있다.

- [0093] 한 양태에 따르면, 본 발명은 추가로 인-함유 내마모제를 포함하는 윤활 조성물을 제공한다. 일반적으로, 인-함유 내마모제는 아연 디알킬디티오포스페이트일 수 있다. 아연 디알킬디티오포스페이트는 당업계에서 공지되어 있다. 내마모제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 3 wt%, 0.1 wt% 내지 1.5 wt%, 또는 0.5 wt% 내지 0.9 wt%로 존재할 수 있다.
- [0094] 한 양태에 따르면, 본 발명은 추가로 마찰조정제를 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 마찰조정제의 예로는 아민의 장쇄 지방산 유도체, 지방 에스테르 또는 에폭사이드; 지방 이미다졸린, 예컨대 카르복시산과 폴리알킬렌-폴리아민의 축합 산물; 알킬인산의 아민 염; 지방 알킬 타르트레이트; 지방 알킬 타르트리미드; 또는 지방 알킬 타르트라미드를 포함한다. 본원에 사용된 지방이란 용어는 C8-22 선형 알킬 기를 보유하는 것을 의미할 수 있다.
- [0095] 또한, 마찰조정제는 황화된 지방 화합물 및 올레핀, 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트, 몰리브덴 디티오키바메이트, 해바라기씨유 또는 폴리올과 지방족 카르복시산의 모노에스테르와 같은 물질을 포함할 수 있다.
- [0096] 한 양태에 따르면, 마찰 조정제는 아민의 장쇄 지방산 유도체, 장쇄 지방 에스테르 또는 장쇄 지방 에폭사이드; 지방 이미다졸린; 알킬 인산의 아민 염; 지방 알킬 타르트레이트; 지방 알킬 타르트리미드; 및 지방 알킬 타르트라미드로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 마찰 조정제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 6 wt%, 0.05 wt% 내지 4 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 2 wt%로 존재할 수 있다.
- [0097] 한 양태에 따르면, 마찰 조정제는 장쇄 지방산 에스테르일 수 있다. 다른 양태에 따르면, 장쇄 지방산 에스테르는 모노에스테르 또는 디에스테르 또는 이의 혼합물일 수 있고, 다른 양태에 따르면, 장쇄 지방산 에스테르는 트리글리세라이드일 수 있다.
- [0098] 부식 억제제와 같은 다른 성능 첨가제로는 WO 2006/047486으로 공개된 미국 출원 US 05/038319의 문단 5 내지 8에 기술된 것, 옥틸 옥탄아미드, 도데세닐 석신산 또는 무수물 및 올레산 같은 지방산과 폴리아민의 축합 산물을 포함한다. 한 양태에 따르면, 부식 억제제는 Synalox®(더 다우 케미컬 컴퍼니의 등록 상표명) 부식 억제제를 포함한다. Synalox® 부식 억제제는 프로필렌 옥사이드의 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. Synalox® 부식 억제제는 더 다우 케미컬 컴퍼니에서 공개한 양식 번호 118-01453-0702 AMS의 제품 브로셔에 더 상세하게 설명되어 있다. 이 제품 브로셔의 제목은 "SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications"이다.
- [0099] 이 윤활 조성물은 추가로 금속 불활성화제, 예컨대 벤조트리아졸(일반적으로, 톨릴트리아졸)의 유도체, 디머캡 토티아디아졸 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤즈이미다졸, 또는 2-알킬디티오벤조티아졸; 거품 억제제, 예컨대 에틸 아크릴레이트와 2-에틸헥실아크릴레이트의 공중합체 및 에틸 아크릴레이트와 2-에틸헥실아크릴레이트 및 비닐 아세테이트의 공중합체; 항유화제, 예컨대 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 (에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 중합체; 및 유동점 강하제, 예컨대 말레산 무수물-스티렌의 에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드를 포함할 수 있다.
- [0100] 본 발명의 조성물에 유용할 수 있는 유동점 강하제는 추가로 폴리알파올레핀, 말레산 무수물-스티렌의 에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드를 포함한다.
- [0101] 다른 양태들에 따르면, 윤활 조성물은 다음 표에 기술된 바와 같은 조성을 보유할 수 있다:

첨가제	양태 (wt%)		
	A	B	C
본 발명의 산화방지제	0.05 내지 1	0.2 내지 3	0.5 내지 2
분산제	0.05 내지 12	0.75 내지 8	0.5 내지 6
분산제 점도 개질제	0 또는 0.05 내지 5	0 또는 0.05 내지 4	0.05 내지 2
과염기화된 청정제	0 또는 0.05 내지 15	0.1 내지 10	0.2 내지 8
추가 산화방지제	0 또는 0.05 내지 15	0.1 내지 10	0.5 내지 5
내마모제	0 또는 0.05 내지 15	0.1 내지 10	0.3 내지 5
마찰 조정제	0 또는 0.05 내지 6	0.05 내지 4	0.1 내지 2
점도 개질제	0 또는 0.05 내지 10	0.5 내지 8	1 내지 6
임의의 다른 성능 첨가제	0 또는 0.05 내지 10	0 또는 0.05 내지 8	0 또는 0.05 내지 6
윤활 점도의 오일	100%로 만드는 잔여량	100%로 만드는 잔여량	100%로 만드는 잔여량

[0102]

[0103] 본 발명은 연소 챔버에 직접 가솔린 분사로 인해 초래되는 예비점화 사건으로 인한 작동 엔진에 대한 손상을 방지하는 놀라운 능력을 제공한다. 이는 연비 성능, 낮은 황산화 회분 수준, 개량된 침전물 제어 및 점증하는 엄격한 정부 규제로 인해 필요한 기타 제한들을 유지하면서 달성된다.

[0104] **산업상 이용가능성**

[0105] 전술한 바와 같이, 본 발명은 본원에 개시된 바와 같은 윤활 조성물을 내연 엔진에 공급하는 것을 함유하여 내연 엔진을 윤활처리하는 방법을 제공한다. 일반적으로, 윤활제는 내연 엔진의 윤활 시스템에 첨가하고, 이 시스템은 그 다음 윤활 조성물을 윤활을 필요로 하는 엔진의 중요 부분으로 엔진 작동 중에 전달한다.

[0106] 전술한 윤활 조성물은 내연 엔진에 이용될 수 있다. 엔진 구성부재들은 표면이 강철이나 알루미늄(일반적으로 강철 표면)일 수 있고, 또한 예컨대 다이아몬드계 카본(DLC) 코팅으로 코팅될 수 있다.

[0107] 알루미늄 표면은 용융성 또는 초용융성 알루미늄 합금(예컨대, 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 옥사이드 또는 다른 세라믹 물질 유래의 합금)일 수 있는 알루미늄 합금으로 구성될 수 있다. 알루미늄 표면은 알루미늄 합금 또는 알루미늄 복합재인 실린더 보어, 실린더 블록 또는 피스톤 링 위에 존재할 수 있다.

[0108] 내연 엔진에는 배출 조절 시스템 또는 터보차저(turbocharger)가 장착되어 있을 수 있다. 배출 조절 시스템의 예로는 디젤 미립자 필터(DPF) 또는 선택적 촉매 환원장치(SCR)를 이용하는 시스템을 포함한다.

[0109] 본 발명의 내연 엔진은 기체 터빈과 상이하다. 내연 엔진에서, 개별 연소 사건들은 직선왕복력을 로드 및 크랭크축을 통해 회전 토크로 변환한다. 이와 반대로, 기체 터빈(제트 엔진이라 지칭되기도 한다)에서 연속 연소 공정은 회전 토크를 변환없이 연속해서 생성하고, 배기 출구에서 추진력(thrust)을 발생시킬 수도 있다. 이러한 기체 터빈과 내연 엔진의 작동 조건의 차이는 다른 작동 환경과 응력을 초래한다.

[0110] 내연 엔진의 윤활제 조성물은 황, 인 또는 황산화 회분(ASTM D-874) 함량에 상관없이 임의의 엔진 윤활제에 적합할 수 있다. 엔진 오일 윤활제의 황 함량은 1 wt% 이하, 0.8 wt% 이하, 0.5 wt% 이하 또는 0.3 wt% 이하일 수 있다. 한 양태에 따르면, 황 함량은 0.001 wt% 내지 0.5 wt%, 또는 0.01 wt% 내지 0.3 wt% 범위일 수 있다. 인 함량은 0.2 wt% 이하, 0.12 wt% 이하, 0.1 wt% 이하, 0.085 wt% 이하, 0.08 wt% 이하, 특히 0.06 wt% 이하, 0.055 wt% 이하 또는 0.05 wt% 이하의 범위일 수 있다. 한 양태에 따르면, 인 함량은 100 ppm 내지 1000 ppm 또는 200 ppm 내지 600 ppm일 수 있다. 총 황산화 회분 함량은 2 wt% 이하, 1.5 wt% 이하, 1.1 wt% 이하, 1 wt% 이하, 0.8 wt% 이하, 0.5 wt% 이하 또는 0.4 wt% 이하일 수 있다. 한 양태에 따르면, 황산화 회분 함량은 0.05 wt% 내지 0.9 wt%, 0.1 wt% 내지 0.2 wt% 또는 0.45wt%까지일 수 있다.

[0111] 한 양태에 따르면, 윤활 조성물은 엔진 오일일 수 있고, 여기서 윤활 조성물은 (i) 0.5 wt% 이하의 황 함량, (ii) 0.1 wt% 이하의 인 함량, (iii) 1.5 wt% 이하의 황산화 회분 함량 또는 이의 조합 중 적어도 하나를 보유하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0112] **실시예**

[0113] 본 발명은 특히 유익한 양태를 제시한 이하 실시예들을 통해 더 예시될 것이다. 실시예들은 본 발명을 예시하지만, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

[0114] 윤활 조성물

[0115] 전술한 첨가제들뿐 아니라 통상적인 첨가제, 예컨대 중합체성 점도 개질제, 무회분 석신이미드 분산제, 과염기화된 청정제, 산화방지제(페놀계 에스테르와 디아릴아민의 조합), 아연 디알킬디티오포스페이트(ZDDP), 뿐만 아니라 다음과 같은 기타 성능 첨가제(표 1)를 함유하는, 윤활 점도의 그룹 II 기유 중의 일련의 5W-20 엔진 윤활제를 제조한다. 각 실시예들의 인, 황 및 회분 함량은 또한 표에 부(part)로 제시하여 각 실시예가 이 물질들의 유사한 함량을 보유하고 이에 따라 비교예와 본 발명의 실시예 간에 적당한 비교를 제공하는 것을 보여준다.

표 1

윤활유 조성물 포물레이션¹

[0116]

	COMP EX1	INV EX2	INV EX3	INV EX4	INV EX5	INV EX6
그룹 III 기유	잔여량 = 100%까지					
Ca 설편네이트 1 ²	0	0.26	1.13	0	0.76	0.51

Ca 설펜네이트 2 ³	0	0.12	0	0.06	0.35	
Ca 설펜네이트 3 ⁴	1.0	0	0	0	0	0
Ca 페네이트 ⁵	0	0	0	1.4	0	0
Na 설펜네이트 ⁶	0.18	0.09	0	0	0.26	0.18
Mg 설펜네이트 ⁷	0	0	0	0	0	0
무회분 산화방지제 ⁸	1.4	0.725	1.4	2.0	2.18	4.0
분산제 ⁹	2.5	1.2	2.0	4.6	3.6	2.4
ZDDP	0.76	0.4	0.7	0.45	1.1	0.76
VI 향상제	1.0	1.0	2.1	1.1	1.0	0.55
추가 첨가제 ⁷	1.0	0.85	1.4	0.58	2.1	2.0
인%	0.076	0.038	0.060	0.046	0.11	0.076
칼슘%	0.168	0.084	0.234	0.123	0.251	0.168
나트륨%	0.049	0.024	0	0	0.073	0.049
몰리브덴(ppm)%	0	46	0	0	140	90
TBN	10.8	3.84	7.75	6.1	11.5	10.8
회분%	0.9	0.44	0.9	0.50	1.31	0.88

- [0117] 1 - 전술한 모든 양들은 중량%이고, 다른 표시가 없는 한 무오일(oil-free) 기준이다.
- [0118] 2 - Ca 설펜네이트 1: 무오일(oil free) TBN이 520인 과염기화된 칼슘 설펜네이트; 금속 비 10
- [0119] 3 - Ca 설펜네이트 2: 무오일 TBN이 690인 과염기화된 칼슘 설펜네이트; 금속 비 18
- [0120] 4 - Ca 설펜네이트 3: 무오일 TBN이 160인 과염기화된 칼슘 설펜네이트; 금속 비 2.8
- [0121] 5 - Ca 페네이트: 무오일 TBN이 200인 "중성" 칼슘 페네이트; 금속 비 1.2
- [0122] 6 - Na 설펜네이트: 무오일 TBN이 650인 과염기화된 Na 설펜네이트
- [0123] 7 - Mg 설펜네이트: 무오일 TBN이 600인 과염기화된 Mg 설펜네이트
- [0124] 8 - 알킬화된 디아릴아민과 힌더드 페놀 산화방지제의 배합물
- [0125] 9 - 분산제: Mn 2000 PIB로부터 제조된 PIB석신이미드
- [0126] 10 - 실시예들에 사용된 추가 첨가제들은 마찰조정제, 유동점 강하제, 소포제, 부식 억제제를 포함하고, 상당량의 회석 오일을 포함한다.

표 2

윤활유 조성물 포뮬레이션(5W-30)

	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11	EX12	EX13
그룹 III 기유	100%로 만드는 잔여량						
Ca 설펜네이트 ²	2.78	1.12	1.12	0.95	2.62	0.29	2.78
Mg 설펜네이트 ³	0	0	0	0	0	2.92	0
Na 설펜네이트	0	0	0	0.15	0	0	0
Ca 페네이트 ⁴	0	0	0	0	0.58	0	0
분산제	2.72	2.72	2.72	2.72	2.0	2.0	2.0
무회분 산화방지제 ⁵	1.6	1.6	1.6	1.6	0.85	0.85	0.85
ZDDP	0.32	0.32	0.77	0.77	0.32	0.32	0.32
VI 향상제	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.6
추가 첨가제 ⁶	0.9	0.9	0.9	0.9	0.36	0.36	0.36
칼슘%	0.75	0.25	0.25	0.21	0.72	0.064	0.71

마그네슘%	0	0	0	0	0	0.42	0
나트륨%	0	0	0	0.045	0	0	0
황산화 회분	2.52	0.92	0.99	0.99	2.52	2.26	2.52
인%	0.03	0.03	0.076	0.076	0.3	0.03	0.03

- [0128] 1 - 전술한 모든 양들은 중량%이고, 다른 표시가 없는 한 무오일(oil-free) 기준이다.
- [0129] 2 - Ca 설편네이트는 TBN이 300 이상이고 금속 비가 10 이상인 하나 이상의 과염기화된 칼슘 알킬벤젠 설편산이다.
- [0130] 3 - TBN이 약 600인 과염기화된 마그네슘 설편네이트
- [0131] 4 - TBN이 약 200인 칼슘의 황 커플링된 페네이트 염
- [0132] 5 - 무회분 산화방지제 - 노닐화된 및 디노닐화된 디페닐아민, 힌더드 페놀 에스테르 및 황화 올레핀의 혼합물
- [0133] 6 - 실시예들에 사용된 추가 첨가제들은 마찰조정제, 유동점 강하제, 소포제, 부식 억제제를 포함하고, 상당량의 희석 오일을 포함한다.

[0134] 시험

[0135] 저속 예비점화 사건은 2가지 엔진, 즉 Ford 2.0L Ecoboost 엔진 및 GM 2.0L Ecotec에서 측정한다. 이 두 엔진은 터보차지된 가솔린 직접 분사(GDI) 엔진이다. Ford Ecoboost 엔진은 2 단계로 작동한다. 제1 단계에서, 이 엔진은 1500 rpm 및 14.4 bar 브레이크 평균 유효 압력(BMEP)에서 작동한다. 제2 단계 동안 엔진은 1750 rpm 및 17.0 bar BMEP에서 작동한다. 이 엔진은 각 단계에서 25,000 연소 사이클로 작동하고, LSPI 사건이 계수된다.

[0136] GM Ecotec 엔진은 2000 rpm 및 22.0 bar BMEP, 기름통 온도 100°C에서 작동된다. 이 시험은 각 단계 사이에 아이들(idle) 기간을 둔, 15,000 연소 사이클의 9 단계로 이루어진다. 따라서, 연소 사건은 135,000 연소 사이클 동안 계수된다.

[0137] LSPI 사건은 실린더 내의 연료 충전물의 질량 분율 연소(MFB) 및 피크 실린더 압력(PP)을 모니터링하여 측정한다. 두 기준이 충족될 때, LSPI 사건이 발생한 것으로 측정한다. 피크 실린더 압력의 역치는 일반적으로 9,000 내지 10,000 kPa이다. MFB의 역치는 일반적으로 연료 충전물의 적어도 2%가 늦게 연소되는 정도, 즉 5.5도 애프터 탑 데드 센터(After Top Dead Center(ATDC)) 정도이다. LSPI 사건은 100,000 연소 사이클 당 사건, 사건/사이클, 및/또는 연소 사이클/사건으로 기록할 수 있다.

표 3

[0138] GM Ecotec LSPI 시험

	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11	EX12	EX13
PP 사건	26	17	11	6	33	4	44
MFB 사건	29	18	12	7	36	3	46
총 사건	26	17	11	6	32	3	43
총 사이클	135000	135000	135000	135000	135000	135000	135000
평균 PP	18440	20670	20520	13300	18980	17370	18860
100,000 사이클당 사건	19.2	12.6	8.1	4.4	23.7	2.2	31.8
사건 당 사이클	5192	7941	12273	22500	4219	45000	3140

[0139] 상기 데이터는 총 청정제 회분이 1 중량% 이하로 감소 시, LSPI 사건의 감소를 초래한다는 것을 보여준다. 또한, 칼슘 청정제가 마그네슘 및/또는 나트륨 청정제로 부분 교체된 경우에도 LSPI 사건의 감소가 관찰되었다. 또한, 설편네이트 청정제가 페네이트계 청정제로 부분 교체된 경우에도 관찰가능한 LSPI 사건의 감소가 산출되었다.

[0140] 전술한 물질들 중 일부는 최종 포물레이션에서 상호작용할 수 있어서, 최종 포물레이션의 구성성분들은 초기 첨가된 성분들과 상이할 수 있다는 것은 알려져 있다. 이와 같이 형성된 산물들, 예컨대 본 발명의 윤활제 조성물

을 이의 의도한 용도에 이용 시 형성된 산물들은 쉽게 설명하기가 어려울 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 변형들과 반응 산물들은 모두 본 발명의 범위에 포함되며; 본 발명은 상기 기술된 구성성분들을 혼합하여 제조한 윤활제 조성물을 포괄한다.

[0141] 상기 언급된 각 문헌들은 참고 인용되며, 이 출원이 우선권을 주장하는 우선권 서류 및 관련 출원들(존재한다면)도 마찬가지이다. 실시예, 또는 다른 분명한 표시가 있는 경우를 제외하고는 물질, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자 수 등을 구체화하는 본 명세서의 모든 수치적 양은 "약"이란 단어가 꾸미고 있는 것으로 이해되어야 한다. 다른 표시가 없는 한, 본원에 언급된 각 화학물질 또는 조성물은 보통 시판 등급에 존재하는 것으로 알고 있는 이성질체, 부산물, 유도체 및 기타 이러한 물질들을 함유할 수 있는, 시판 등급의 물질인 것으로 해석되어야 한다. 하지만, 각 화학 성분의 양은 다른 표시가 없는 한 시판 물질에 통상 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석 오일을 배제하고 제시한 양이다. 본원에 제시된 상한 및 하한 양, 범위 및 비의 범위는 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 마찬가지로, 본 발명의 각 구성요소의 범위 및 양은 임의의 다른 구성요소들의 범위들 또는 양들과 함께 사용될 수 있다.

[0142] 본원에 사용된, "하이드로카르빌 치환체" 또는 "하이드로카르빌 기"란 용어는 당업자에게 공지된 통상의 의미로 사용된 것이다. 구체적으로, 탄소 원자가 이 분자의 나머지에 직접 부착되어 있고 주로 탄화수소 특성을 나타내는 기를 의미한다. 하이드로카르빌 기의 예로는 (i) 탄화수소 치환체, 즉 지방족(예, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예, 사이클로알킬, 사이클로알케닐) 치환체, 및 방향족-, 지방족- 및 지환족-치환된 방향족 치환체, 뿐만 아니라 분자의 다른 부위를 통해 고리가 완성되는 시클릭 치환체(예컨대, 2개의 치환체들이 함께 고리를 형성함); (ii) 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 주로 치환체의 탄화수소 성질을 변경시키지 않는 탄화수소를 제외한 기(예, 할로(특히, 클로로 및 플루오로), 하이드록시, 알콕시, 머캡토, 알킬머캡토, 니트로, 니트로소 및 설폭시)를 함유하는 치환체; (iii) 헤테로 치환체, 즉 본 발명의 정황에서 주로 탄화수소 특성을 나타내지만, 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬에 탄소 외에 다른 원자를 함유하는 치환체.

[0143] 헤테로원자는 황, 산소, 질소를 포함하고, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환체를 포괄한다. 일반적으로, 하이드로카르빌 기의 탄소 원자 10개마다 비-탄화수소 치환체가 2개 이하, 바람직하게는 1개 이하로 존재할 것이고; 일반적으로, 비-탄화수소 치환체는 하이드로카르빌 기에 존재하지 않을 것이다.

[0144] 이상, 본 발명은 바람직한 양태에 대해 설명되었지만, 이의 다양한 양태들이 본 명세서를 읽은 당업자에게 자명해질 것이라는 것은 이해해야 된다. 따라서, 본원에 개시된 발명은 후속 청구범위에 속하는 그러한 변형을 커버하려는 것임을 이해해야 한다.