

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2013-0028033

(43) 공개일자

2013년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 141/08 (2006.01)

C10M 133/12 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 30/10 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2012-7005669

(22) 출원일자(국제)

2010년08월05일

심사청구일자

없음

(85) 번역문제출일자

2012년03월02일

(86) 국제출원번호

PCT/US2010/044601

(87) 국제공개번호

WO 2011/017555

국제공개일자

2011년02월10일

(30) 우선권주장

61/231,468

2009년08월05일

미국(US)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 데-67056 루트빅샤펜

(72) 발명자

차산, 데이빗, 엘리저

미국 07666 뉴저지주 티넥 원저 로드 1100

파사노, 파울

미국 10512 뉴욕주 카멜 웨버 힐 로드 202

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 42 항

(54) 발명의 명칭 **윤활 조성물**

(57) 요약

윤활 조성물은 디젤 엔진에 사용하기에 적합하고 바이오디젤 연료의 산화 부산물에 의한 분해에 대하여 내성이다. 상기 조성물은 (A) 베이스 오일, (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제 및 (C) 1종 이상의 항산화제를 포함한다. 항산화제 (C)는 황 함유 페놀 항산화제, 페닐-알파-나프틸아민 항산화제 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 윤활 조성물은 소정의 방법을 사용하여 형성된다. 상기 방법에서, (A) 베이스 오일은 ASTM D 6186에 따라 측정된 초기 산화가를 갖는다. 또한 상기 방법에서, 윤활 조성물은, 바이오디젤 연료를 약 6 중량% 이하로 함유하는 윤활 조성물을 측정할 경우에, ASTM D 6186에 따라 측정된 최종 산화가가 (A) 베이스 오일의 초기 산화가와 같거나 그보다 크다.

(72) 발명자

에지시아코, 마가렛, 프란세스

미국 10603 뉴욕주 노쓰 화이트 플레인즈 로렌스
드라이브 58

바즈파이, 비니트

미국 06807 코네티컷주 코스 코브 푸트남 애비뉴
넘버4췌 453 이

특허청구의 범위

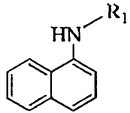
청구항 1

A. 베이스 오일;

B. 1종 이상의 디페닐아민 항산화제; 및

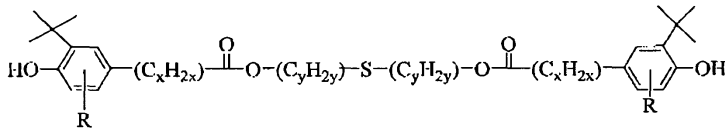
C. 황 함유 페놀 항산화제 및 페닐-알파-나프틸아민 항산화제 둘 다를 포함하며,

여기서, 상기 페닐-알파-나프틸아민 항산화제는 하기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의되고:



(상기 식에서, R₁은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 각각 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1, 2 또는 3개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼에 의해 치환된 아릴 라디칼임),

상기 황 함유 페놀 항산화제는 하기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의되는 것인:



(상기 식에서, x는 0 내지 6의 수이고, y는 2 내지 20의 수이고, R은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼임),

디젤 엔진에 사용하기에 적합하고 바이오디젤 연료의 산화 부산물에 의한 분해에 대하여 내성인 윤활 조성물.

청구항 2

(삭제)

청구항 3

(삭제)

청구항 4

(삭제)

청구항 5

(삭제)

청구항 6

(삭제)

청구항 7

(삭제)

청구항 8

(삭제)

청구항 9

(삭제)

청구항 10

(삭제)

청구항 11

(삭제)

청구항 12

(삭제)

청구항 13

A. 베이스 오일;

B. 옥틸화/부틸화 디페닐아민 항산화제를 포함하는 1종 이상의 디페닐아민 항산화제; 및

C. 옥틸화 페닐-알파-나프틸아민을 포함하는 1종 이상의 항산화제

를 포함하는, 디젤 엔진에 사용하기에 적합하고 바이오디젤 연료의 산화 부산물에 의한 분해에 대하여 내성인 윤활 조성물.

청구항 14

제1항 또는 제13항에 있어서, 상기 (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제 및 상기 (C) 1종 이상의 항산화제가 각각 서로에 대해 약 9:1 내지 약 1:9의 중량비로 존재하는 것인 윤활 조성물.

청구항 15

제1항, 제13항 및 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제 및 상기 (C) 1종 이상의 항산화제가 상기 베이스 오일 100 중량부 당 약 0.3 내지 7 중량부의 합한 양으로 존재하는 것인 윤활 조성물.

청구항 16

제1항, 제13항 및 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제 및 상기 (C) 1종 이상의 항산화제가 상기 베이스 오일 100 중량부 당 약 0.5 내지 3 중량부의 합한 양으로 존재하는 것인 윤활 조성물.

청구항 17

제1항, 제13항 및 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 바이오디젤 연료를 추가로 포함하는 윤활 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 바이오디젤 연료가 윤활 조성물 중에 1 내지 50 중량%의 양으로 존재하는 것인 윤활 조성물.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 바이오디젤 연료가 식물성 또는 유성 종자 오일의 1종 이상의 지방산 메틸 에스테르를 포함하는 것인 윤활 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 지방산 메틸 에스테르가 대두 오일 지방산 메틸 에스테르, 평지씨 오일 지방산 메틸 에스테르, 팜 오일 지방산 메틸 에스테르 또는 코코넛 오일 지방산 메틸 에스테르로서 추가로 정의되는 것인 윤

활 조성물.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바이오디젤 연료가 제1, 제2 또는 제3 세대 바이오디젤 연료로서 추가로 정의되는 것인 윤활 조성물.

청구항 22

제1항 및 제13항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 베이스 오일이 API 제II 그룹 또는 제III 그룹 베이스 오일로서 추가로 정의되는 것인 윤활 조성물.

청구항 23

제1항, 제13항, 제14항 및 제17항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 베이스 오일이 API 제II 그룹 베이스 오일로서 추가로 정의되고, (B) 및 (C)가 상기 베이스 오일 100 중량부 당 약 0.5 내지 3 중량부의 합한 양으로 존재하는 것인 윤활 조성물.

청구항 24

제1항, 제13항 내지 제16항 및 제18항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 바이오디젤 연료를 윤활 조성물 100 중량부 당 0.5 내지 6 중량부의 양으로 추가로 포함하는 윤활 조성물.

청구항 25

제1항 및 제13항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (A) 베이스 오일이 ASTM D 6186에 따라 측정된 초기 산화가를 갖는 것이고,

바이오디젤 연료를 약 6 중량% 이하로 함유하는 조성물을 측정할 경우에, 상기 (A) 베이스 오일의 초기 산화가와 같거나 그보다 큰, ASTM D 6186에 따라 측정된 최종 산화가를 갖는 윤활 조성물.

청구항 26

제25항에 있어서, 윤활 조성물 100 중량부 당 상기 (B) 및 (C) 항산화제 0.3 내지 7 중량부를 포함하는 윤활 조성물.

청구항 27

제25항에 있어서, 윤활 조성물 100 중량부 당 상기 (B) 및 (C) 항산화제 0.9 내지 3.5 중량부를 포함하는 윤활 조성물.

청구항 28

제25항에 있어서, 윤활 조성물 100 중량부 당 상기 (B) 및 (C) 항산화제 약 2.1 중량부 미만을 포함하는 윤활 조성물.

청구항 29

i. (A) 베이스 오일을 제공하는 단계;

ii. (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제를 제공하는 단계;

iii. (C) 황 함유 페놀 항산화제, 페닐-알파-나프틸아민 항산화제 및 그의 조합으로부터 선택된 1종 이상의 항산화제를 제공하는 단계; 및

iv. (A), (B) 및 (C)를 배합하여 윤활 조성물을 형성하는 단계

를 포함하며,

여기서, 윤활 조성물은 (A) 베이스 오일을 포함하는 것이고,

(A) 베이스 오일은 ASTM D 6186에 따라 측정된 초기 산화가를 갖는 것이고,

윤활 조성물은 바이오디젤 연료를 약 6 중량% 이하로 함유하는 조성물을 측정할 경우에, (A) 베이스 오일의 초기 산화가와 같거나 그보다 큰, ASTM D 6186에 따라 측정된 최종 산화가를 갖는 것인,

바이오디젤 연료의 산화 부산물에 의한 분해에 대한 내성을 개선시킴으로써 디젤 엔진에 사용하기에 적합한 윤활 조성물의 성능을 개선시키는 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 윤활 조성물이 윤활 조성물 100 중량부 당 (B) 및 (C) 항산화제 0.3 내지 7 중량부를 포함하는 것인 방법.

청구항 31

제29항에 있어서, 윤활 조성물이 윤활 조성물 100 중량부 당 (B) 및 (C) 항산화제 0.9 내지 3.5 중량부를 포함하는 것인 방법.

청구항 32

제29항에 있어서, 윤활 조성물이 윤활 조성물 100 중량부 당 (B) 및 (C) 항산화제 약 2.1 중량부 미만을 포함하는 것인 방법.

청구항 33

제29항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활 조성물이 디젤 엔진의 윤활제 성스(ump)에서 바이오디젤 연료로 회석된 것인 방법.

청구항 34

제29항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, (C) 1종 이상의 항산화제가 황 함유 페놀 항산화제 및 페닐-알파-나프틸아민 항산화제 둘 다를 포함하는 것인 방법.

청구항 35

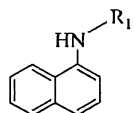
제29항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, (C) 1종 이상의 항산화제가 황 함유 페놀 항산화제를 포함하는 것인 방법.

청구항 36

제29항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, (C) 1종 이상의 항산화제가 페닐-알파-나프틸아민 항산화제를 포함하는 것인 방법.

청구항 37

제29항 내지 제34항 및 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 페닐-알파-나프틸아민 항산화제가 하기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의되는 것인 방법.

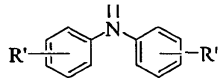


(상기 식에서, R₁은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 각각 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1, 2 또는 3개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼에 의해 치환된 아릴 라디칼임)

청구항 38

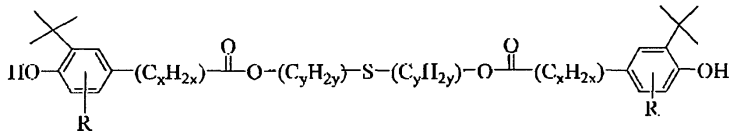
제29항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서,

(B) 1종 이상의 디페닐아민 향산화제가 하기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의되고:



(상기 식에서, 각각의 R'는 독립적으로 수소 원자, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼 또는 7 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬 라디칼임);

(C) 1종 이상의 향산화제가 황 함유 페놀 향산화제를 포함하고 황 함유 페놀 향산화제는 하기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의되는 것인 방법.



(상기 식에서, x는 0 내지 6의 수이고, y는 2 내지 20의 수이고, R은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼임)

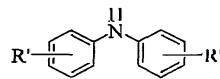
청구항 39

제29항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 1종 이상의 디페닐아민 향산화제가 1종 이상의 옥틸화/부틸화 디페닐아민 향산화제를 포함하고 또한 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 포함하는 것으로서 추가로 정의되는 것인 방법.

청구항 40

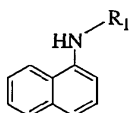
제29항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

(B) 1종 이상의 디페닐아민 향산화제가 하기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의되고:



(상기 식에서, 각각의 R'는 독립적으로 수소 원자, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼 또는 7 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬 라디칼임);

(C) 1종 이상의 향산화제가 페닐-알파-나프틸아민 향산화제를 포함하고 페닐-알파-나프틸아민 향산화제는 하기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의되는 것인 방법.



(상기 식에서, R₁은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 각각 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1, 2 또는 3개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼에 의해 치환된 아릴 라디칼임)

청구항 41

제29항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 1종 이상의 디페닐아민 향산화제가 1종 이상의 옥틸화/부틸화 디페닐아민 향산화제를 포함하는 것으로서 추가로 정의되고, (C) 1종 이상의 향산화제가 페닐-알파-나프틸아민 향산화제를 포함하고 페닐-알파-나프틸아민 향산화제는 옥틸화 페닐-알파-나프틸아민으로서 추가로 정의되는 것인 방법.

청구항 42

제29항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 베이스 오일이 API 제II 그룹 베이스 오일로서 추가로 정의되고, (B) 1종 이상의 디페닐아민 향산화제가 옥틸화/부틸화 디페닐아민으로서 추가로 정의되고, (C) 1종 이상의 향산

화제가 옥틸화 페닐-알파-나프틸아민을 포함하고, (B) 및 (C)가 베이스 오일 100 중량부 당 약 0.5 내지 3 중량부의 합한 양으로 존재하는 것인 방법.

명세서

기술분야

[0001] <관련출원>

[0002] 본 출원은 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 대하여 우선권을 주장하며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 베이스 오일 및 2종의 항산화제를 포함하는 윤활 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 윤활 조성물은 베이스 오일, 1종 이상의 디페닐아민 항산화제, 및 1종 이상의 황 함유 페놀 항산화제 및/또는 페닐-알파-나프틸아민 항산화제를 포함한다.

배경기술

[0004] 윤활 조성물은 일반적으로 당업계에 널리 알려져 있으며 대체적으로 유성 또는 수성 조성물, 즉 큰 중량 백분율의 비극성 화합물 또는 큰 중량 백분율의 물을 포함하는 조성물로 분류된다. 윤활 조성물은 또한 통상적으로 엔진 오일, 동력전달계 오일, 기어 오일, 자동변속기 및 수동변속기 유체 및 오일, 유압 오일, 산업용 기어 오일, 터빈 오일, 녹 및 산화 (R&O) 억제 오일, 압축기 오일 또는 제지기 오일 등으로 분류된다. 이들 조성물은 각각 특정 명세 및 설계 지침을 갖는다. 그럼에도 불구하고, 대부분이 부식 및 마모를 최소화하고, 열 및 물리적 파괴에 대하여 내성이며, 산화 화합물 및 금속 파편과 같은 통상의 오염물의 효과를 최소화할 수 있도록 설계된다.

[0005] 통상적으로 안정화제를 윤활 조성물에 첨가하여 성능 특성을 개선시킨다. 수많은 경우에, 항산화제가 조성물 및 그에 존재하는 다양한 화합물의 산화 분해를 감소시키기 위해 사용된다. 예를 들어, 디젤 엔진에서, 엔진의 연소실에서의 고온 및 질소함유 산화물의 존재는 조성물의 산화를 촉진시키는 경향이 있다. 실제로, 질소함유 산화물은 산화 촉매로서 작용한다.

[0006] 당업계에서 잘 알고 있는 바와 같이, 바이오디젤 연료는 빠르게 중요한 재생 에너지원이 되고 있다. 바이오디젤 연료는 그 자체가 (희석 없이) 연료로서 사용될 수 있거나 또는 전통적인 석유 디젤 연료와 함께 사용될 수 있다. 바이오디젤 연료의 물리적 성질 및 화학 안정성은 지방산 조성 및 함량에 좌우된다. 식물성 오일로부터 유도된 바이오디젤 연료는 포화 알킬 기보다 더 산화되기 쉬운 불포화 알킬 기를 포함하는 경향이 있다. 그 결과, 바이오디젤 연료는 디젤 엔진에서 산화 부산물의 생성 및 축적과 관련되는 경향이 있다.

[0007] 디젤 연료가 사용되는 경우에, 소정량의 소모되지 않고/거나 (즉, 미연소) 산화 분해된 연료는 통상적으로 피스톤 링 및 씰(seal)을 통과하여 윤활제 성프(sump)에 진입한다. 이러한 현상은 당업계에서 "블로우바이(blow-by)"라고 알려져 있다. 전통적인 디젤 연료와 바이오디젤 연료는 둘 다 이러한 현상에 노출되며, 그 결과 윤활제 성프에 모이는 경향이 있다. 전통적인 디젤 연료는 성프에 모이는 경향이 있음에도 불구하고, 증발로 인해 통상 축적되지 않는다. 반면에, 바이오디젤 연료는 전통적인 디젤 연료보다 높은 증류 및 비등 온도를 가지므로, 감소된 증발로 인해 성프에 축적되는 경향이 있다. 일부 경우에, 바이오디젤 연료는, 전통적인 디젤 연료가 증발되면 성프에서 농축된다. 이러한 이유로 인해, 바이오디젤 연료의 산화 때문에 생성된 산화 부산물 또한 성프에서 축적 및/또는 농축되는 경향이 있다. 이러한 산화 부산물은 성프를 통해 유동하는 윤활 조성물의 성능에 직접적으로 영향을 준다. 수많은 윤활 조성물이 항산화제를 포함하지만, 이들 항산화제는 전통적으로 바이오디젤 연료의 산화 부산물을 중화시키는 데에 불충분하고 비효과적이다. 결과적으로, 윤활 조성물 및 디젤 엔진의 성능 및 내구성은 더 나빠진다. 따라서, 바이오디젤 연료의 산화 부산물에 의한 분해에 대하여 내성을 갖는 개선된 윤활 조성물을 개발할 기회가 여전히 있다.

[0008] <도면의 간단한 설명>

[0009] 본 발명의 다른 장점들은 첨부된 도면과 함께 고려할 때 하기 상세한 설명을 참조로 하여 더욱 잘 이해될 것이기 때문에, 쉽게 알게 될 것이다.

[0010] 도 1은 ASTM D 6186에 따른 대형 엔진 오일 (HDEO)의 고압 시차 주사 열량법 (DSC) 시험의 결과를 도해하는 선 그래프이다. HDEO는 바이오디젤 연료로서의 2 중량%의 노화 대두 메틸 에스테르 및 다양한 중량%의 실시예의

항산화제 혼합물 A-E를 포함한다. 산화 유도 분수(minutes)가 HDEO에 첨가된 혼합물의 중량%에 대하여 플롯팅된다. 도 1에 나타난 결과는 ASTM D 6186에 따라서, HDEO 그 자체의 초기 산화가와 같거나 그보다 큰, HDEO/바이오디젤 배합물의 최종 산화가를 달성하는 것에 대한 다양한 혼합물의 상이한 효과를 보여준다.

- [0011] 도 2는 HDEO가 바이오디젤 연료로서 2 중량%의 노화 평지씨 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 1과 유사하다.
- [0012] 도 3은 또한 HDEO가 바이오디젤 연료로서 2 중량%의 노화 팜(palm) 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 1과 유사하다.
- [0013] 도 4는 또한 HDEO가 바이오디젤 연료로서 2 중량%의 노화 코코넛 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 1과 유사하다.
- [0014] 도 5는 HDEO가 바이오디젤 연료로서 6 중량%의 노화 대두 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 1과 유사하다.
- [0015] 도 6은 HDEO가 바이오디젤 연료로서 6 중량%의 노화 평지씨 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 2와 유사하다.
- [0016] 도 7은 또한 HDEO가 바이오디젤 연료로서 6 중량%의 노화 팜 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 3과 유사하다.
- [0017] 도 8은 또한 HDEO가 바이오디젤 연료로서 6 중량%의 노화 코코넛 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 4와 유사하다.
- [0018] 도 9는 SAE 040793에 개시된 절차에 따른 대형 엔진 오일 (HDEO)의 점도 시험의 결과를 도해하는 선 그래프이다. HDEO는 바이오디젤 연료로서의 2 중량%의 노화 대두 메틸 에스테르 및 다양한 중량%의 실시예의 항산화제 혼합물 A-E를 포함한다. HDEO/바이오디젤 배합물의 점도가 375% 증가에 도달하는 데에 필요한 시간이 HDEO에 첨가된 혼합물의 중량%에 대하여 플롯팅된다. 도 9에 나타난 결과는 SAE 040793에 따라서, 점도 증가 시간의 연장에 대한 다양한 혼합물의 상이한 효과를 보여준다.
- [0019] 도 10은 HDEO가 바이오디젤 연료로서 2 중량%의 노화 평지씨 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 9와 유사하다.
- [0020] 도 11은 또한 HDEO가 바이오디젤 연료로서 2 중량%의 노화 팜 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 9와 유사하다.
- [0021] 도 12는 또한 HDEO가 바이오디젤 연료로서 2 중량%의 노화 코코넛 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 9와 유사하다.
- [0022] 도 13은 HDEO가 바이오디젤 연료로서 6 중량%의 노화 대두 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 9와 유사하다.
- [0023] 도 14는 HDEO가 바이오디젤 연료로서 6 중량%의 노화 평지씨 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 10과 유사하다.
- [0024] 도 15는 또한 HDEO가 바이오디젤 연료로서 6 중량%의 노화 팜 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 11과 유사하다.
- [0025] 도 16은 또한 HDEO가 바이오디젤 연료로서 6 중량%의 노화 코코넛 메틸 에스테르로 오염된 것을 제외하고는 도 12와 유사하다.

발명의 내용

- [0026] 발명의 요약 및 이점
- [0027] 본 발명은 디젤 엔진에 사용하기에 적합하고, 바이오디젤 연료의 산화 부산물에 의한 분해에 대하여 내성인 윤활 조성물을 제공한다. 윤활 조성물은 (A) 베이스 오일, (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제, 및 (C) 황 함유 페놀 항산화제, 페닐-알파-나프틸아민 항산화제 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 항산화제를 포함한다. 본 발명은 또한 바이오디젤 연료의 산화 부산물에 의한 분해에 대한 내성을 개선시킴으로써 윤활 조성물의 성능을 개선시키는 방법을 제공한다. 상기 방법은 (A) 베이스 오일을 제공하는 단계, (B) 1종

이상의 디페닐 아민 항산화제를 제공하는 단계, 및 (C) 1종 이상의 항산화제를 제공하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 또한 (A), (B) 및 (C)를 배합하여 윤활 조성물을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 방법에서, (A) 베이스 오일은 ASTM D 6186에 따라 측정된 초기 산화가를 갖는다. 또한 상기 방법에서, 윤활 조성물은, 바이오디젤 연료를 약 6 중량% 이하로 함유하는 조성물을 측정할 경우에, (A) 베이스 오일의 초기 산화가와 같거나 그보다 큰, ASTM D 6186에 따라 측정된 최종 산화가를 갖는다. 항산화제 (B) 및 (C)는 (A) 베이스 오일 및 전체 윤활 조성물을 보충하고 윤활 조성물이 바이오디젤 연료의 산화 부산물에 의한 분해에 대하여 내성하도록 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명은 디젤 엔진에 사용하기에 적합하고, 바이오디젤 연료의 산화 부산물에 의한 분해에 대하여 내성인 윤활 조성물을 제공한다. 다양한 실시양태에서, 윤활 조성물은 완전 제제화된 윤활제 또는 대안적으로 엔진 오일로서 추가로 기재될 수 있다. 한 실시양태에서, "완전 제제화된 윤활제"라는 용어는 최종 상업용 오일인 모든 최종 조성물을 말한다. 상기 최종 상업용 오일은, 예를 들어, 세제, 분산제, 항산화제, 소포 첨가제, 유동점강화제, 점도 지수 향상제, 내마모 첨가제, 마찰 조정제 및 다른 종래의 첨가제를 포함할 수 있다. 당업계에서, 엔진 오일은 하기 기재된 베이스 오일 및 성능 첨가제 (하기 기재된 (B) 및 (C)는 포함하지 않음)를 포함하는 것을 말할 수 있다. 윤활 조성물은 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있으며, 상기 출원의 개시내용은 또한 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0029] 윤활 조성물 (이하, "조성물"이라 함)은 (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제 및 (C) 황 함유 페놀 항산화제, 페닐-알파-나프틸아민 항산화제 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 항산화제 이외에도 (A) 베이스 오일을 포함한다. (A), (B) 및 (C)는 각각 하기에 보다 상세히 설명된다.
- [0030] 베이스 오일:
- [0031] 베이스 오일은 특별히 제한되지 않으며, 윤활 점도를 갖는 1종 이상의 오일, 예컨대 천연 및 합성 윤활 오일 및 그의 혼합물을 포함하는 것으로서 추가로 정의될 수 있다. 한 실시양태에서, 베이스 오일은 윤활제로서 추가로 정의된다. 또 다른 실시양태에서, 베이스 오일은 윤활 점도를 갖는 오일로서 추가로 정의된다. 또 다른 실시양태에서, 베이스 오일은 자동차 및 트럭 엔진, 2사이클 엔진, 항공기 피스톤 엔진, 및 선박 및 철도 디젤 엔진을 비롯한, 스파크(spark) 점화 및 압축 점화 내연기관을 위한 크랭크케이스 윤활 오일로서 추가로 정의된다. 이와 달리, 베이스 오일은 가스 엔진, 고정식 동력 엔진 및 터빈에 사용되는 오일로서 추가로 정의될 수 있다. 베이스 오일은 대형 또는 소형 엔진 오일로서 추가로 정의될 수 있다. 한 실시양태에서, 베이스 오일은 대형 디젤 엔진 오일로서 추가로 정의된다. 이와 달리, 베이스 오일은, 예를 들어 미국 특허 제6,787,663 및 U.S. 2007/0197407에 개시된 바와 같은 윤활 점도를 갖는 오일 또는 윤활 오일로서 기재될 수 있고, 이들은 각각 명확히 본원에 참조로 포함된다. 또한, 베이스 오일은 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되고, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0032] 베이스 오일은 베이스 스톡(base stock) 오일로서 추가로 정의될 수 있다. 이와 달리, 베이스 오일은 동일한 제조사의 명세에 부합하는 동일한 명세로 (공급원 또는 제조사 위치와 무관함) 단일 제조사에 의해 제조되고, 특별한 제조법, 제품 식별 번호, 또는 이들 둘 다에 의해 식별되는 성분으로서 추가로 정의될 수 있다. 베이스 오일은 증류, 용매 정제, 수소 공정, 올리고머화, 에스테르화 및 재정제를 포함하나, 이들로 제한되지는 않는 다양한 각종 공정을 사용하여 제조 또는 유도될 수 있다. 재정제된 스톡에는 통상적으로 제조, 오염 또는 선행 사용을 통해 도입된 물질이 실질적으로 없다. 한 실시양태에서, 베이스 오일은 당업계에 알려져 있는 바와 같이, 베이스 스톡 슬레이트(slate)로서 추가로 정의된다.
- [0033] 이와 달리, 베이스 오일은 수소화분해, 수소첨가, 수소첨가마감, 정제 및 재정제 오일 또는 그의 혼합물로부터 유도될 수 있거나 또는 1종 이상의 상기 오일들을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 베이스 오일은 윤활 점도를 갖는 오일, 예컨대 천연 또는 합성 오일 및/또는 그의 조합으로서 추가로 정의된다. 천연 오일은 동물성 오일 및 식물성 오일 (예를 들어, 피마자 오일, 라드 오일) 뿐만 아니라, 액화 석유 오일 및 용매 처리 또는 산 처리 미네랄 윤활 오일, 예컨대 파라핀, 나프텐 또는 혼합 파라핀-나프텐 오일을 포함하나, 이들로 제한되지는 않는다.
- [0034] 다양한 다른 실시양태에서, 베이스 오일은 석탄 또는 셰일로부터 유도된 오일로서 추가로 정의될 수 있다. 적합한 오일의 비제한적 예로는 탄화수소 오일, 예컨대 중합 및 혼성중합 올레핀 (예를 들어, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체, 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 폴리(1-데센) 및 그의 혼합물); 알킬벤젠 (예를 들어, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠 및 디(2-에틸헥실)벤젠); 폴리페닐 (예를 들어,

바이페닐, 테르페닐 및 알킬화 폴리페닐), 알킬화 디페닐 에테르 및 알킬화 디페닐 술폰드, 및 그의 유도체, 유사체 및 동족체가 포함된다.

[0035] 또 다른 실시양태에서, 베이스 오일은 1종 이상의 알킬렌 옥시드 중합체 및 혼성중합체 및 그의 유도체를 포함할 수 있는 합성 오일로서 추가로 정의될 수 있으며, 여기서 말단 히드록실 기는 에스테르화, 에테르화 또는 유사한 반응에 의해 개질된다. 통상적으로, 상기 합성 오일은, 추가로 반응하여 오일을 형성할 수 있는 폴리옥시알킬렌 중합체를 형성하도록 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 중합을 통해 제조된다. 예를 들어, 이들 폴리옥시알킬렌 중합체의 알킬 및 아릴 에테르 (예를 들어, 평균 분자량이 1,000인 메틸폴리이소프로필렌 글리콜 에테르; 분자량이 500 내지 1,000인 폴리에틸렌 글리콜의 디페닐 에테르; 및 분자량이 1,000 내지 1,500인 폴리프로필렌 글리콜의 디에틸 에테르) 및/또는 그의 모노- 및 폴리카르복실산 에스테르 (예를 들어, 테트라에틸렌 글리콜의 C13 옥소산 디에스테르, 혼합 C3-C8 지방산 에스테르, 또는 아세트산 에스테르) 또한 사용될 수 있다.

[0036] 또 다른 실시양태에서, 베이스 오일은 디카르복실산 (예를 들어, 프탈산, 숙신산, 알킬 숙신산 및 알케닐 숙신산, 말레산, 아젤라산, 수베르산, 세박산, 푸마르산, 아디프산, 리놀레산 이량체, 말론산, 알킬 말론산 및 알케닐 말론산)의 다양한 알콜 (예를 들어, 부틸 알콜, 헥실 알콜, 도데실 알콜, 2-에틸헥실 알콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노에테르 및 프로필렌 글리콜)과의 에스테르를 포함할 수 있다. 이러한 에스테르의 특정 예로는 디부틸 아디페이트, 디(2-에틸헥실 세바케이트, 디-n-헥실 푸마레이트, 디옥틸 세바케이트, 디이소옥틸 아젤레이트, 디이소데실 아젤레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디데실 프탈레이트, 디에이코실 세바케이트, 리놀레산 이량체의 2-에틸헥실 디에스테르, 1몰의 세박산을 2몰의 테트라에틸렌 글리콜 및 2몰의 2-에틸헥산산과 반응시킴으로써 형성된 착체 에스테르, 및 그의 조합이 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다. 베이스 오일로서 또는 베이스 오일에 포함되는 것으로 유용한 에스테르는 또한 C₅ 내지 C₁₂ 모노카르복실산 및 폴리올 및 폴리올 에테르, 예컨대 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 트리펜타에리트리톨로부터 형성된 것들을 포함한다.

[0037] 베이스 오일은 이와 달리 정제 및/또는 재정제 오일, 또는 그의 조합으로서 기재될 수 있다. 미정제 오일은 통상적으로 천연 또는 합성 공급원으로부터 추가로 정제 처리 없이 수득된다. 예를 들어, 추가 처리 없이 사용되고 에스테르화 공정으로부터 직접 수득되는 에스테르 오일, 증류로부터 직접 수득되는 석유계 오일, 또는 레토르팅(retorting) 공정으로부터 직접 수득되는 세일 오일은 모두 본 발명에서 사용될 수 있다. 정제 오일은 하나 이상의 성질을 개선시키기 위해 통상적으로 정제를 실시한 것을 제외하고는 미정제 오일과 유사하다. 수많은 정제 기술, 예컨대 용매 추출, 산 또는 염기 추출, 여과, 퍼콜레이션(percolation) 및 유사한 정제 기술이 당업자에게 알려져 있다. 재정제 오일은 또한 재생 오일 또는 재처리 오일이라고도 알려져 있으며, 종종 소비된 첨가제 및 오일 파괴 생성물의 제거를 위한 기술에 의해 추가로 공정처리된다.

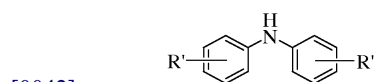
[0038] 이와 달리, 베이스 오일은 미국 석유 협회(American Petroleum Institute; API)의 베이스 오일 변경에 대한 규정(Base Oil Interchangeability Guidelines)에 명시된 바와 같이 기재될 수 있다. 달리 말하면, 베이스 오일은 5개의 베이스 오일 그룹 중 하나 또는 이들 중 하나 초과와 배합물로서 추가로 기재될 수 있다: 제I 그룹 (황 함량 0.03 중량% 초과 및/또는 포화도 90 중량% 미만, 점도 지수 80-120); 제II 그룹 (황 함량 0.03 중량% 이하 및 포화도 90 중량% 이상, 점도 지수 80-120); 제III 그룹 (황 함량 0.03 중량% 이하 및 포화도 90 중량% 이상, 점도 지수 120 이하); 제IV 그룹 (모든 폴리알파올레핀 (PAO)); 및 제V 그룹 (제I 그룹, 제II 그룹, 제III 그룹 또는 제IV 그룹에 포함되지 않는 모든 그 외의 것들). 한 실시양태에서, 베이스 오일은 API 제I 그룹, 제II 그룹, 제III 그룹, 제IV 그룹, 제V 그룹 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 베이스 오일은 API 제II 그룹, 제III 그룹, 제IV 그룹 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 베이스 오일은 API 제II 그룹, 제III 그룹 또는 제IV 그룹 오일로서 추가로 정의되고, API 제I 그룹 또는 제V 그룹 오일을 윤활 오일의 최대 약 49.9 중량%, 통상적으로 최대 약 40 중량%까지, 보다 통상적으로 최대 약 30 중량%까지, 보다 더욱 통상적으로 최대 약 20 중량%까지, 보다 더욱 통상적으로 최대 약 10 중량%까지, 훨씬 더욱 통상적으로 최대 약 5 중량%까지 포함한다. 또한, 수소처리, 수소첨가마감, 수소첨가이성질화 또는 다른 수소첨가 개량 공정에 의해 제조된 제II 그룹 베이스스톡 및 제II 그룹이 상기 기재된 API 제II 그룹에 포함될 수 있음이 고려된다. 또한, 베이스 오일은 피셔 트롭쉬(Fisher Tropsch) 또는 천연가스액화 GTL 오일을 포함할 수 있다. 이들은 예를 들어, U.S. 2008/0076687에 개시되어 있으며, 이는 명확히 본원에 참조로 포함된다.

[0039] 베이스 오일은 통상적으로 조성물 100 중량부 당 70 내지 99.9 중량부, 80 내지 99.9 중량부, 90 내지 99.9 중

량부, 75 내지 95 중량부, 80 내지 90 중량부, 또는 85 내지 95 중량부의 양으로 조성물 중에 존재한다. 이와 달리, 베이스 오일은 조성물 100 중량부 당 70 중량부, 75 중량부, 80 중량부, 85 중량부, 90 중량부, 91 중량부, 92 중량부, 93 중량부, 94 중량부, 95 중량부, 96 중량부, 97 중량부, 98 중량부 또는 99 중량부 초과 양으로 존재할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 완전 제제화된 윤활제 (존재하는 희석제 또는 캐리어 오일 포함함) 중의 윤활 오일의 양은 약 80 내지 약 99.5 중량%, 예를 들어 약 85 내지 약 96 중량%, 예를 들어 약 90 내지 약 95 중량%이다. 물론, 베이스 오일의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다를 수 있다.

[0040] (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제:

[0041] (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제의 경우에, 이들 항산화제는 특별히 제한되지 않는다. 한 실시양태에서, 디페닐아민 항산화제는 하기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의된다.

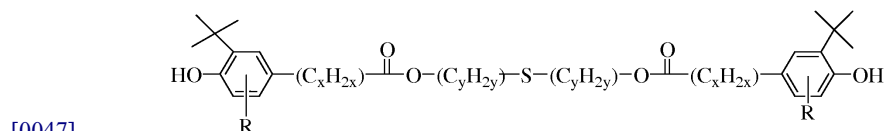


[0043] 상기 식에서, 각각의 R'는 독립적으로 수소 원자, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼, 또는 7 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬 라디칼이다. 다양한 실시양태에서, 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼은 2 내지 17개, 3 내지 16개, 4 내지 15개, 5 내지 14개, 6 내지 13개, 7 내지 12개, 8 내지 11개, 또는 9 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 알킬 기는 분지형 또는 비분지형일 수 있고, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실 기로서 추가로 정의될 수 있다. 이와 달리, R'는 짝수의 탄소 원자 또는 홀수의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 또는 이들 둘 다의 블렌드를 포함할 수 있다. 예를 들어, R'는 x 및 y가 홀수 또는 짝수인 C_x/C_y 알킬 기의 혼합물을 포함할 수 있다. 이와 달리, 하나는 홀수일 수 있고, 나머지 하나는 짝수일 수 있다. 다양한 실시양태에서, x 및 y는 서로 2만큼 상이한 수, 예를 들어 6과 8, 8과 10, 10과 12, 12와 14, 14와 16, 16과 18, 7과 9, 9와 11, 11과 13, 13과 15, 또는 15와 17이다. R'는 또한 3개 이상의 알킬 기의 혼합물을 포함할 수 있으며, 이들은 각각 짝수 또는 홀수의 탄소 원자를 포함할 수 있다.

[0044] 아르알킬 라디칼은 벤질, 알파-메틸 벤질 또는 쿠밀 기로서 추가로 정의될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 아르알킬 라디칼은 8 내지 13개, 9 내지 12개, 또는 10 내지 11개의 탄소 원자를 갖는다. 다른 실시양태에서, 디페닐아민 항산화제는 알킬화 디페닐아민, 예를 들어 노닐화 디페닐아민이다. 이와 달리, 디페닐아민 항산화제는 예를 들어, 미국 특허 4,824,601에 개시된 바와 같이, 디페닐아민을 몰 과량의 디이소부틸렌으로 알킬화시킴으로써 제조된 옥틸화/부틸화 디페닐아민일 수 있으며, 상기 특허는 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 한 실시양태에서, (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제는 1종 이상의 옥틸화/부틸화 디페닐아민 항산화제를 포함하고, 또한 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 포함하는 것으로서 추가로 정의된다. 또한, (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0045] (C) 황 함유 페놀 항산화제/페닐-알파-나프틸아민 항산화제:

[0046] 황 함유 페놀 항산화제 또한 특별히 제한되지 않는다. 한 실시양태에서, 황 함유 페놀 항산화제는 하기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의된다.

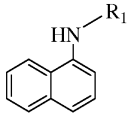


[0048] 상기 식에서, x는 0 내지 6의 수이고, y는 2 내지 20의 수이고, R은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼이다. 적합한 알킬 라디칼의 다양한 비제한적 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-

부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 2-에틸부틸 기가 포함된다. 다양한 실시양태에서, x는 1 내지 5, 2 내지 4, 또는 3 내지 4의 수이다. 다른 실시양태에서, y는 3 내지 19, 4 내지 18, 5 내지 17, 6 내지 16, 7 내지 15, 8 내지 14, 9 내지 13, 10 내지 12, 또는 11 내지 12의 수이다.

[0049] 한 실시양태에서, 황 함유 페놀 항산화제는 미국 특허 3,441,575 및 미국 특허 4,228,297에 개시된, 황 원자를 함유하는 디(저급)알킬히드록시페닐 알칸산의 에스테르로서 추가로 정의되고, 상기 특허는 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 특정 예는 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]이다.

[0050] 페닐-알파-나프틸아민 항산화제 또한 특별히 제한되지 않는다. 한 실시양태에서, 페닐-알파-나프틸아민 항산화제는 하기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의된다.



[0051]

[0052] 상기 식에서, R₁은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 각각 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1, 2 또는 3개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼에 의해 치환된 아릴 라디칼이다. 다양한 실시양태에서, 아릴 라디칼은 7 내지 11개, 8 내지 10개, 또는 9 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 적합한 비제한적 예로는 페닐, 나프틸 또는 바이페닐 기가 포함된다. 이와 달리, 아릴 라디칼은 7 내지 19개, 8 내지 18개, 9 내지 17개, 10 내지 16개, 11 내지 15개, 12 내지 14개, 또는 12 내지 13개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 1, 2 또는 3개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼은 R'에 대하여 상기 기재된 바와 같을 수 있다. 알킬화 페닐-알파-나프틸아민 항산화제는 참조로 포함되는, 미국 특허 5,160,647에서 출발 물질로서 개시되어 있다. 특정 예는 옥틸화 페닐-알파-나프틸아민이다. 또한, 페닐-알파-나프틸아민 항산화제 및/또는 황 함유 페놀 항산화제는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0053] 한 실시양태에서, (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제는 각각의 R'가 독립적으로 수소 원자, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼, 또는 7 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬 라디칼인, 상기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의된다. 상기 동일한 실시양태에서, (C) 1종 이상의 항산화제는 황 함유 페놀 항산화제를 포함하고, 황 함유 페놀 항산화제는 x가 0 내지 6의 수이고, y가 2 내지 20의 수이고, R이 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼인, 상기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의된다.

[0054] 대안의 실시양태에서, (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제는 각각의 R'가 독립적으로 수소 원자, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼, 또는 7 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아르알킬 라디칼인, 상기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의된다. 상기 실시양태에서, (C) 1종 이상의 항산화제는 페닐-알파-나프틸아민 항산화제를 포함하고, 페닐-알파-나프틸아민 항산화제는 R₁이 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 각각 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1, 2 또는 3개의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼에 의해 치환된 아릴 라디칼인, 상기 화학식을 갖는 것으로서 추가로 정의된다.

[0055] 또 다른 실시양태에서, (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제는 1종 이상의 옥틸화/부틸화 디페닐아민 항산화제를 포함하는 것으로서 추가로 정의된다. 상기 동일한 실시양태에서, (C) 1종 이상의 항산화제는 페닐-알파-나프틸아민 항산화제를 포함하고, 페닐-알파-나프틸아민 항산화제는 옥틸화 페닐-알파-나프틸아민으로서 추가로 정의된다.

[0056] 다양한 실시양태에서, (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제 및 (C) 1종 이상의 항산화제는 각각 약 9:1 내지 약 1:9의 중량비로 존재한다. 이와 달리, (B) 및 (C)는 약 (8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1 또는 1:1) 내지 약 (1:8, 1:7, 1:6, 1:5, 1:4, 1:3, 1:2 또는 1:1)의 중량비로 존재할 수 있다. 다른 실시양태에서, 중량비는 약 8:2 내지 약 2:8, 약 7:3 내지 약 3:7, 약 6:4 내지 약 4:6 또는 약 1:1이다. 상기 기재된 비율은 제한하는 것이 아니며, 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 ±5%, ±10%, ±15%, ±20%, ±25%, ±30% 등만큼 다를 수 있다.

[0057] 또 다른 실시양태에서, (B)와 (C)의 배합물은 조성물 100 중량부 당 약 0.3 내지 약 7 중량부, 약 0.9 내지 약 3.5 중량부, 약 0.5 내지 2 중량부, 약 0.5 내지 3 중량부, 또는 약 2.1 중량부 미만의 양으로 존재한다. 다른 실시양태에서, (B)와 (C)의 배합물은 바이오디젤 연료와 조성물의 배합물이 아닌, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5 또는 약 7 중량%의 양으로

존재한다. 상기 기재된 양은 제한하는 것이 아니며, 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다를 수 있다.

[0058] 한 실시양태에서, (C) 1종 이상의 항산화제는 황 함유 페놀 항산화제와 페닐-알파-나프틸아민 항산화제를 둘 다 포함한다. 또 다른 실시양태에서, (C) 1종 이상의 항산화제는 황 함유 페놀 항산화제를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, (C) 1종 이상의 항산화제는 본질적으로 황 함유 페놀 항산화제로 이루어진다. 또 다른 실시양태에서, (C) 1종 이상의 항산화제에는 페닐-알파-나프틸아민 항산화제가 존재하지 않는다. 이와 달리, (C) 1종 이상의 항산화제는 페닐-알파-나프틸아민 항산화제를 포함할 수 있다. (C) 1종 이상의 항산화제는 본질적으로 페닐-알파-나프틸아민 항산화제로 이루어진다. (C) 1종 이상의 항산화제에는 또한 황 함유 페놀 항산화제가 존재하지 않을 수 있다.

[0059] 첨가제:

[0060] 조성물은 다양한 화학적 및/또는 물리적 성질을 개선시키기 위해 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 1종 이상의 첨가제의 비제한적 예로는 내마모 첨가제, 금속 부동태화제, 녹 억제제, 점도 지수 향상제, 유동점 강하제, 분산제, 세제 및 감마 첨가제가 포함된다. 이러한 조성물은 통상 엔진 오일이라고 한다.

[0061] 내마모 첨가제:

[0062] 상기 처음 포함된 내마모 첨가제는 특별히 제한되지 않으며 당업계에 알려진 임의의 것일 수 있다. 한 실시양태에서, 내마모 첨가제는 ZDDP, 아연 디알킬-디티오 포스페이트 및 그의 조합의 군으로부터 선택된다. 이와 달리, 내마모 첨가제는 황- 및/또는 인- 및/또는 할로젠-함유 화합물, 예를 들어 황화 올레핀 및 식물성 오일, 아연 디알킬디티오포스페이트, 알킬화 트리페닐 포스페이트, 트리톨릴 포스페이트, 트리카레실 포스페이트, 염소화 파라핀, 알킬 및 아릴 디- 및 트리술피드, 모노- 및 디알킬 포스페이트의 아민 염, 메틸포스포산의 아민 염, 디에탄올아미노메틸톨릴트리아졸, 비스(2-에틸헥실)아미노메틸톨릴트리아졸, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸의 유도체, 에틸 3-[(디이소프로폭시포스포노티오일)티오]프로피오네이트, 트리페닐 티오포스페이트 (트리페닐 포스포로티오에이트), 트리스(알킬페닐) 포스포로티오에이트 및 그의 혼합물 (예를 들어, 트리스(이소노닐페닐) 포스포로티오에이트), 디페닐 모노노닐페닐 포스포로티오에이트, 이소부틸페닐 디페닐 포스포로티오에이트, 3-히드록시-1,3-티아포스페탄 3-옥시드의 도데실아민 염, 트리티오인산 5,5,5-트리스[이소옥틸 2-아세테이트], 2-메르캅토벤조티아졸의 유도체, 예컨대 1-[N,N-비스 (2-에틸헥실)아미노메틸]-2-메르캅토-1H-1,3-벤조티아졸, 에톡시카르보닐-5-옥틸디티오 카르바메이트 및/또는 그의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 내마모 첨가제는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0063] 내마모 첨가제는 통상적으로 조성물 100 중량부 당 0.1 내지 20 중량부, 0.5 내지 15 중량부, 1 내지 10 중량부, 5 내지 10 중량부, 5 내지 15 중량부, 5 내지 20 중량부, 0.1 내지 1 중량부, 0.1 내지 0.5 중량부, 또는 0.1 내지 1.5 중량부의 양으로 조성물 중에 존재한다. 이와 달리, 내마모 첨가제는 조성물 100 중량부 당 20 중량부 미만, 15 중량부 미만, 10 중량부 미만, 5 중량부 미만, 1 중량부 미만, 0.5 중량부 미만, 또는 0.1 중량부 미만의 양으로 존재할 수 있다. 물론, 내마모 첨가제의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다를 수 있다.

[0064] 항산화제:

[0065] 상기 기재된 항산화제 이외에, 조성물은 다른 항산화제도 포함할 수 있다. 적합한 비제한적 항산화제는 알킬화 모노페놀, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디시클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α -메틸시클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리스클로헥실페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시메틸페놀, 2,6-디-노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸운데크-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸헵타데크-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데크-1'-일)페놀 및 그의 조합을 포함한다.

[0066] 적합한 항산화제의 다른 비제한적 예로는 알킬티오메틸페놀, 예를 들어 2,4-디옥틸티오메틸-6-tert-부틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디도데실티오메틸-4-노닐페놀 및 그의 조합이 포함된다. 히드로퀴논 및 알킬화 히드로퀴논, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논, 2,5-디-tert-아밀히드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-tert-부틸히드로퀴논,

2,5-디-tert-부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시아니솔, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐 스테아레이트, 비스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐) 아디페이트 및 그의 조합 또한 사용될 수 있다.

[0067] 추가로, 히드록실화 티오디페닐 에테르, 예를 들어 2,2'-티오비스(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스-(3,6-디-sec-아밀페놀), 4,4'-비스-(2,6-디메틸-4-히드록시페닐) 디설피드 및 그의 조합 또한 사용될 수 있다.

[0068] 또한, 알킬리덴비스페놀, 예를 들어 2,2'-메틸렌비스(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-tert-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α -메틸시클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스 (4,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-tert-부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α , α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-tert-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-tert-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-3-n-도데실메르캅토 부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-tert-부틸-4'-히드록시페닐)부타레이트], 비스(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)디시클로펜타디엔, 비스[2-(3'-tert-부틸-2'-히드록시-5'-메틸벤질)-6-tert-부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스-(3,5-디메틸-2-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실메르캅토부탄, 1,1,5,5-테트라-(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸페닐)펜탄 및 그의 조합이 항산화제로서 사용될 수 있음이 고려된다.

[0069] O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를 들어 3,5,3',5'-테트라-tert-부틸-4,4'-디히드록시디벤질 에테르, 옥타데실-4-히드록시-3,5-디메틸벤질메르캅토아세테이트, 트리스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)아민, 비스(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)디올 테레프탈레이트, 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)설피드, 이소옥틸-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시 벤질메르캅토아세테이트 및 그의 조합 또한 사용될 수 있다.

[0070] 히드록시벤질화 말로네이트, 예를 들어 디옥타데실-2,2-비스-(3,5-디-tert-부틸-2-히드록시벤질)-말로네이트, 디-옥타데실-2-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸벤질)-말로네이트, 디-도데실메르캅토에틸-2,2-비스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트, 비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2,2-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트 및 그의 조합 또한 항산화제로서 사용하기에 적합하다.

[0071]

트리아진	화합물,	예를 들어
2,4-비스(옥틸메르캅토)-6-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸메르캅토-4,6-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸메르캅토-4,6-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이드, 1,3,5-트리스(4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐프로피오닐)-헥사히드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디시클로헥실-4-히드록시벤질)이소시아누레이드 및 그의 조합 또한 사용될 수 있다.		

[0072] 항산화제의 추가의 적합하지만, 비제한적인 예로는 방향족 히드록시벤질 화합물, 예를 들어 1,3,5-트리스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)페놀 및 그의 조합이 포함된다. 벤질포스포네이트, 예를 들어 디메틸-2,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디에틸-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-tert-부틸-4-히드록시-3-메틸벤질포스포네이트, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질포스포산의 모노에틸 에스테르의 칼슘염 및 그의 조합 또한 사용될 수 있다. 또한, 아실아미노페놀, 예를 들어 4-히드록시로르아닐리드, 4-히드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)카르바메이트.

[0073] [3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 1가 또는 다가 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이드, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사바이시클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르, 및 그의 조합 또한 사용될 수 있다. 또한, β -(5-tert-부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)프로피온산의 1가 또는 다가 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올,

옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사바이시클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르, 및 그의 조합도 사용될 수 있음이 고려된다. 13-(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)프로피온산의 1가 또는 다가 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사바이시클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르, 및 그의 조합 또한 사용될 수 있다. 또한, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐 아세트산의 1가 또는 다가 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트, N,N'-비스(히드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-히드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사바이시클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르, 및 그의 조합도 사용될 수 있다.

[0074] 적합한 향산화제의 추가의 비제한적 예로는 질소를 포함하는 것들, 예컨대 β -(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 아마이드, 예를 들어 N,N'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐)헥사메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐)트리메틸렌디아민, N,N'-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐)히드라진이 포함된다. 향산화제의 다른 적합한 비제한적 예로는 아민 향산화제, 예컨대 N,N'-디이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디시클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸-부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-시클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔술폰아미노)디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로폭시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예를 들어 p,p'-디-tert-옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부틸아미노페놀, 4-노나노일아미노페놀, 4-도데카노일아미노페놀, 4-옥타데카노일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-tert-부틸-4-디메틸아미노 메틸페놀, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,2-비스[(2-메틸-페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아니드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, tert-옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 tert-부틸/tert-옥틸디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 tert-부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디히드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, N-알릴페노티아진, N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-디아미노부트-2-엔, N,N-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리드-4-일)-헥사메틸렌디아민, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리드-4-일)세바케이트, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올 및 그의 조합이 포함된다.

[0075] 적합한 향산화제의 또 다른 추가의 비제한적 예로는 지방족 또는 방향족 포스파이트, 티오디프로피온산 또는 티오디아세트산의 에스테르, 또는 디티오카르바산 또는 디티오인산의 염, 2,2,12,12-테트라메틸-5,9-디히드록시-3,7,1-트리티아트리데칸 및 2,2,15,15-테트라메틸-5,12-디히드록시-3,7,10,14-테트라티아헥사데칸 및 그의 조합이 포함된다. 추가로, 황화 지방 에스테르, 황화 지방 및 황화 올레핀 및 그의 조합도 사용될 수 있다. 또한, 향산화제는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0076] 1종 이상의 향산화제의 조성물 중의 양은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 조성물 100 중량부 당 0.1 내지 2 중량부, 0.5 내지 2 중량부, 1 내지 2 중량부, 또는 1.5 내지 2 중량부의 양으로 존재한다. 이와 달리, 1종 이상의 향산화제는 조성물 100 중량부 당 2 중량부 미만, 1.5 중량부 미만, 1 중량부 미만 또는 0.5 중량부 미만의 양으로 존재할 수 있다. 물론, 1종 이상의 향산화제의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0077] 금속 탈활성화제:

[0078] 다양한 실시양태에서, 1종 이상의 금속 탈활성화제가 조성물 중에 포함될 수 있다. 1종 이상의 금속 탈활성화제의 적합한 비제한적 예로는 벤조트리아졸 및 그의 유도체, 예를 들어 4- 또는 5-알킬벤조트리아졸 (예를

들어, 톨루트리아졸) 및 그의 유도체, 4,5,6,7-테트라히드로벤조트리아졸 및 5,5'-메틸렌비스벤조트리아졸; 벤조트리아졸 또는 톨루트리아졸의 만니히(Mannich) 염기, 예를 들어 1-[비스(2-에틸헥실)아미노메틸]톨루트리아졸 및 1-[비스(2-에틸헥실)아미노메틸]벤조트리아졸; 및 알콕시알킬벤조트리아졸, 예컨대 1-(노닐옥시메틸)벤조트리아졸, 1-(1-부톡시에틸)벤조트리아졸 및 1-(1-시클로헥실옥시부틸)톨루트리아졸, 및 그의 조합이 포함된다.

[0079] 1종 이상의 금속 탈활성화제의 추가의 비제한적 예로는 1,2,4-트리아졸 및 그의 유도체, 예를 들어 3-알킬 (또는 아릴)-1,2,4-트리아졸, 및 1,2,4-트리아졸의 만니히 염기, 예컨대 1-[비스(2-에틸헥실)아미노메틸]-1,2,4-트리아졸; 알콕시알킬-1,2,4-트리아졸, 예컨대 1-(1-부톡시에틸)-1,2,4-트리아졸; 및 아실화 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 이미다졸 유도체, 예를 들어 4,4'-메틸렌비스(2-운데실-5-메틸이미다졸) 및 비스[(N-메틸)이미다졸-2-일]카르빈올 옥틸 에테르, 및 그의 조합이 포함된다.

[0080] 1종 이상의 금속 탈활성화제의 추가의 비제한적 예로는 황 함유 헤테로시클릭 화합물, 예를 들어 2-메르캅토벤조티아졸, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸 및 그의 유도체; 및 3,5-비스[디(2-에틸헥실)아미노메틸]-1,3,4-티아디아졸린-2-온, 및 그의 조합이 포함된다. 1종 이상의 금속 탈활성화제의 또 다른 추가의 비제한적 예로는 아미노 화합물, 예를 들어 살리실리덴프로필렌디아민, 살리실아미노구아니딘 및 그의 염, 및 그의 조합이 포함된다. 또한, 금속 탈활성화제는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0081] 1종 이상의 금속 탈활성화제의 조성물 중의 양은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 조성물 100 중량부 당 0.01 내지 0.1 중량부, 0.05 내지 0.01 중량부, 또는 0.07 내지 0.1 중량부의 양으로 존재한다. 이와 달리, 1종 이상의 금속 탈활성화제는 조성물 100 중량부 당 0.1 중량부 미만, 0.7 중량부 미만 또는 0.5 중량부 미만의 양으로 존재할 수 있다. 1종 이상의 금속 탈활성화제의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0082] 녹 억제제 및 마찰 조정제:

[0083] 다양한 실시양태에서, 1종 이상의 녹 억제제 및/또는 마찰 조정제가 조성물 중에 포함될 수 있다. 1종 이상의 녹 억제제 및/또는 마찰 조정제의 적합한 비제한적 예로는 유기산, 그의 에스테르, 금속 염, 아민 염 및 무수물, 예를 들어 알킬- 및 알케닐숙신산 및 그의 알콜, 디올 또는 히드록시카르복실산과의 부분 에스테르, 알킬- 및 알케닐숙신산, 4-노닐페녹시아세트산, 알콕시- 및 알콕시에톡시카르복실산, 예컨대 도데실옥시아세트산, 도데실옥시(에톡시)아세트산의 부분 아미드 및 그의 아민 염, 및 N-올레오일사르코신, 소르비탄 모노올레이트, 납 나프테네이트, 알케닐숙신산 무수물, 예를 들어 도데세닐숙신산 무수물, 2-카르복시메틸-1-도데실-3-메틸글리세롤 및 그의 아민 염, 및 그의 조합이 포함된다. 1종 이상의 녹 억제제 및/또는 마찰 조정제의 추가의 적합한 비제한적 예로는 질소 함유 화합물, 예를 들어 1급, 2급 또는 3급 지방족 또는 지환족 아민, 및 유기산 및 무기산의 아민 염, 예를 들어 유용성 알킬알모늄 카르복실레이트, 및 1-[N,N-비스(2-히드록시에틸)아미노]-3-(4-노닐페녹시)프로판-2-올, 및 그의 조합이 포함된다. 1종 이상의 녹 억제제 및/또는 마찰 조정제의 추가의 적합한 비제한적 예로는 헤테로시클릭 화합물, 예를 들어 치환 이미다졸린 및 옥사졸린, 및 2-헵타데세닐-1-(2-히드록시에틸)이미다졸린, 인 함유 화합물, 예를 들어 인산 부분 에스테르 또는 포스폰산 부분 에스테르의 아민 염, 및 아연 디알킬디티오포스페이트, 몰리브덴 함유 화합물, 예컨대 몰리브덴 디티오키르바메이트, 및 다른 황 및 인 함유 유도체, 황 함유 화합물, 예를 들어 바륨 디노닐나프탈렌술포네이트, 칼슘 석유술포네이트, 알킬티오 치환 지방족 카르복실산, 지방족 2-술포카르복실산의 에스테르 및 그의 염, 글리세롤 유도체, 예를 들어 글리세롤 모노올레이트, 1-(알킬페녹시)-3-(2-히드록시에틸)글리세롤, 1-(알킬페녹시)-3-(2,3-디히드록시프로필) 글리세롤 및 2-카르복시알킬-1,3-디알킬글리세롤, 및 그의 조합이 포함된다. 또한, 녹 억제제 및 마찰 조정제는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 참조로 본원에 포함된다.

[0084] 1종 이상의 녹 억제제 및 마찰 조정제의 조성물 중의 양은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 조성물 100 중량부 당 0.05 내지 0.5 중량부, 0.01 내지 0.2 중량부, 0.05 내지 0.2 중량부, 0.1 내지 0.2 중량부, 0.15 내지 0.2 중량부, 또는 0.02 내지 0.2 중량부의 양으로 존재한다. 이와 달리, 1종 이상의 녹 억제제 및 마찰 조정제는 조성물 100 중량부 당 0.5 중량부 미만, 0.4 중량부 미만, 0.3 중량부 미만, 0.2 중량부 미만, 0.1 중량부 미만, 0.5 중량부 미만 또는 0.1 중량부 미만의 양으로 존재할 수 있다. 1종 이상의 녹 억제제 및 마찰 조정제의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/

거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0085] 점도 지수 향상제:

[0086] 다양한 실시양태에서, 1종 이상의 점도 지수 향상제가 조성물 중에 포함될 수 있다. 1종 이상의 점도 지수 향상제의 적합한 비제한적 예로는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 비닐피롤리돈/메타크릴레이트 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리부텐, 올레핀 공중합체, 스티렌/아크릴레이트 공중합체 및 폴리에테르, 및 그의 조합이 포함된다. 또한, 점도 지수 향상제는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0087] 1종 이상의 점도 지수 향상제의 조성물 중의 양은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 조성물 100 중량부 당 1 내지 1 중량부, 2 내지 8 중량부, 3 내지 7 중량부, 4 내지 6 중량부, 또는 4 내지 5 중량부의 양으로 존재한다. 이와 달리, 1종 이상의 점도 지수 향상제는 조성물 100 중량부 당 10 중량부, 9 중량부, 8 중량부, 7 중량부, 6 중량부, 5 중량부, 4 중량부, 3 중량부, 2 중량부 또는 1 중량부 미만의 양으로 존재할 수 있다. 1종 이상의 점도 지수 향상제의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0088] 유동점 강하제:

[0089] 다양한 실시양태에서, 1종 이상의 유동점 강하제가 조성물 중에 포함될 수 있다. 유동점 강하제의 적합한 비제한적 예로는 폴리메타크릴레이트 및 알킬화 나프탈렌 유도체, 및 그의 조합이 포함된다. 또한, 유동점 강하제는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0090] 1종 이상의 유동점 강하제의 조성물 중의 양은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 조성물 100 중량부 당 0.1 내지 1 중량부, 0.5 내지 1 중량부, 또는 0.7 내지 1 중량부의 양으로 존재한다. 이와 달리, 1종 이상의 유동점 강하제는 조성물 100 중량부 당 1 중량부 미만, 0.7 중량부 미만 또는 0.5 중량부 미만의 양으로 존재할 수 있다. 1종 이상의 유동점 강하제의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0091] 분산제:

[0092] 다양한 실시양태에서, 1종 이상의 분산제가 조성물 중에 포함될 수 있다. 1종 이상의 분산제의 적합한 비제한적 예로는 폴리부테닐숙신산 아미드 또는 -이미드, 폴리부테닐포스포산 유도체 및 염기성 마그네슘, 칼슘 및 바륨 술포네이트 및 페놀레이트, 숙시네이트 에스테르 및 알킬페놀 아민 (만니히 염기), 및 그의 조합이 포함된다. 또한, 분산제는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0093] 1종 이상의 분산제의 조성물 중의 양은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 조성물 100 중량부 당 0.1 내지 5 중량부, 0.5 내지 4.5 중량부, 1 내지 4 중량부, 1.5 내지 3.5 중량부, 2 내지 3 중량부, 또는 2.5 내지 3 중량부의 양으로 존재한다. 이와 달리, 1종 이상의 분산제는 조성물 100 중량부 당 5 중량부, 4.5 중량부, 3.5 중량부, 3 중량부, 2.5 중량부, 2 중량부, 1.5 중량부 또는 1 중량부 미만의 양으로 존재할 수 있다. 1종 이상의 분산제의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0094] 세제:

[0095] 다양한 실시양태에서, 1종 이상의 세제가 조성물 중에 포함될 수 있다. 1종 이상의 세제의 적합한 비제한적 예로는 과염기성 또는 중성 금속 술포네이트, 페네이트 및 살리실레이트, 및 그의 조합이 포함된다. 또한, 세제는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0096] 1종 이상의 세제의 조성물 중의 양은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 조성물 100 중량부당 0.1 내지 5 중량부, 0.5 내지 4.5 중량부, 1 내지 4 중량부, 1.5 내지 3.5 중량부, 2 내지 3 중량부, 또는 2.5 내지 3 중량

부의 양으로 존재한다. 이와 달리, 1종 이상의 세제는 조성물 100 중량부 당 5 중량부, 4.5 중량부, 3.5 중량부, 3 중량부, 2.5 중량부, 2 중량부, 1.5 중량부 또는 1 중량부 미만의 양으로 존재할 수 있다. 1종 이상의 세제의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0097] 다양한 실시양태에서, 조성물에는 실질적으로 물이 없으며, 예를 들어 물 5 중량%, 4 중량%, 3 중량%, 2 중량% 또는 1 중량% 미만인 포함된다. 이와 달리, 조성물은 물 0.5 중량% 또는 0.1 중량% 미만을 포함할 수 있거나 또는 물이 존재하지 않을 수 있다. 물론, 물의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0098] 본 발명은 또한 본 발명의 1종 이상의 금속 탈활성화제, 1종 이상의 항산화제, 1종 이상의 내마모 첨가제 및 1종 이상의 알킬에테르카르복실산 부식 억제제를 포함하는 첨가제 농축물 패키지를 제공한다. 다양한 실시양태에서, 첨가제 농축물 패키지는 상기 기재된 1종 이상의 부가의 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제 패키지는 조성물 100 중량부 당 0.1 내지 1 중량부, 0.2 내지 0.9 중량부, 0.3 내지 0.8 중량부, 0.4 내지 0.7 중량부, 또는 0.5 내지 0.6 중량부의 양으로 조성물 중에 포함될 수 있다. 첨가제 농축물 패키지의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0099] 상기 기재된 화합물 중 일부는 윤활 조성물 중에서 상호작용할 수 있으므로, 최종 형태의 윤활 조성물의 성분들은 최초 첨가되었거나 함께 배합된 성분들과 상이할 수 있다. 본 발명의 조성물을 목적하는 용도로 사용할 때 형성되는 생성물을 비롯한, 그렇게 형성된 일부 생성물은 용이하게 설명되지 않거나 또는 묘사되지 않는다. 그럼에도 불구하고, 모든 이러한 개질물, 반응 생성물, 및 본 발명의 조성물을 목적하는 용도로 사용할 때 형성되는 생성물은 명확히 고려되며 본원에 포함된다. 본 발명의 다양한 실시양태는 상기 기재된 바와 같이, 개질물, 반응 생성물 및 조성물의 사용으로부터 형성되는 생성물 중 하나 이상을 포함한다.

[0100] 바이오디젤 연료:

[0101] 조성물은 바이오디젤 연료를 포함할 수 있다. 이와 달리, 조성물은 바이오디젤 연료로 희석될 수 있다. "바이오디젤 연료로 희석된"이라는 용어는 통상적으로 1 중량% 이상의 바이오디젤 연료를 포함하거나, 또는 이로 오염된 윤활 조성물을 설명한다. 조성물은 통상적으로 디젤 엔진의 운전 동안에 "블로우 바이"의 결과로서 바이오디젤 연료로 오염된다. 엔진 오일의 연료 희석은 통상적으로 용이하게 방지할 수 없다. 한 실시양태에서, "~로 희석된"이라는 용어는 조성물이 디젤 엔진의 운전 동안에 바이오디젤 연료로 희석되는 것을 말한다.

[0102] 조성물은, 성분들 (즉, 항산화제 (B) 및 (C))이 엔진 오일의 바이오디젤 연료에 의한 희석으로부터 통상 초래되는 불리한 효과를 최소화한다는 점에서 바이오디젤에 의한 희석에 대해 보호된다. 통상적으로, "희석"이라는 용어는 조성물의 바이오디젤 연료에 의한 오염을 말한다. 희석 또는 오염은 통상적으로 조성물 중의 바이오디젤 연료가 약 1 중량%일 때 일어난다. 다양한 실시양태에서, 조성물은 바이오디젤 연료 약 1 내지 50 중량%, 약 5 내지 50 중량%, 약 10 내지 40 중량%, 약 10 내지 30 중량%, 약 20 내지 30 중량%, 약 5 내지 30 중량%, 약 5 내지 10 중량%, 약 5 내지 15 중량%, 약 5 내지 20 중량%, 약 5 내지 25 중량%, 약 5 내지 35 중량%, 약 5 내지 40 중량%, 또는 약 5 내지 50 중량%에 의해 희석 또는 오염된다. 바이오디젤 연료의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0103] 바이오디젤 연료는 통상적으로, 예를 들어 트리글리세리드를 저급 알콜, 예를 들어 메탄올 또는 에탄올과 에스테르교환함으로써 제조되는 저급 알킬 지방산 에스테르를 포함한다. 통상의 바이오디젤 연료는 평지씨 오일 또는 대두 오일의 지방산 메틸 에스테르이다. 바이오디젤 연료의 공급원은 식물성 및 동물성 공급원을 포함한다. 재활용 식용유는 바이오디젤 연료의 공급원일 수 있다. 다양한 유형의 바이오디젤 연료 및 그의 제법이, 예를 들어 미국 특허 5,578,090, 5,713,965, 5,891,203, 6,015,440, 6,174,501 및 6,398,707에 교시되어 있으며, 상기 특허들은 각각 본원에 참조로 포함된다. 또한, 바이오디젤 연료는 2009년 8월 5일에 출원된 미국 가출원 61/231,468에 개시된 바와 같을 수 있음이 고려되며, 상기 출원의 개시내용은 명확히 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0104] 통상적으로, 바이오디젤 연료는 식물 또는 유성 종자로부터 유도된, 12 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 포화 및

불포화 직쇄 지방산의 혼합물의 저급 알킬 에스테르를 포함한다. 다양한 실시양태에서, "저급 알킬 에스테르"라는 용어는 C_1 - C_5 에스테르, 특히 메틸 및 에틸 에스테르를 설명한다. 포화, 단일불포화 및 다중불포화 C_{13} - C_{22} 지방산의 메틸 에스테르의 혼합물은 통상적으로 "바이오디젤" 또는 "지방산 메틸 에스테르 (FAME)"라고 한다.

[0105] 식물성 공급원, 예컨대 대두 오일, 평지씨 오일, 옥수수 오일, 팜 오일, 코코넛 오일 또는 해바라기 오일로부터 유도된 바이오디젤은 통상적으로 당업계에서 제1 세대 바이오디젤 연료라고 한다. 제2 세대 바이오디젤 연료는 통상적으로 식품 이외의 공급원, 예컨대 야트로파(jatropha), 조류, 효모, 폐식용오일, 동물성 지방 (우지) 또는 피마자 오일로부터 유도된다. 제3 세대 바이오디젤 연료는 통상적으로 목재/리그노셀룰로스 또는 바이오매스와 같은 추가의 공급원으로부터 유도된다. 본 발명의 바이오디젤 연료는 상기 유형 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 바이오디젤 연료는 식물성 또는 유성 종자 오일의 1종 이상의 지방산 메틸 에스테르를 포함한다.

[0106] 한 실시양태에서, 바이오디젤 연료는 100 중량%의 저급 알킬 지방산 에스테르 또는 종래의 석유 디젤 연료와 배합된 저급 알킬 지방산 에스테르의 배합물을 포함한다. 다양한 대안의 실시양태에서, 바이오디젤 연료는 지방산 에스테르 약 2 내지 약 98 중량% 및 석유 디젤 연료 약 98 내지 약 2 중량%를 포함한다. 한 예를 들면, 바이오디젤 연료는 지방산 에스테르 약 10 내지 약 90 중량% 및 디젤 약 90 내지 약 10 중량%를 포함한다. 또 다른 예를 들면, 바이오디젤 연료는 지방산 에스테르 약 25 내지 약 75 중량% 및 디젤 연료 약 75 내지 약 25 중량%를 포함한다. 본 발명은 상기 기재된 양으로 제한되지 않는다. 저급 알킬 지방산 에스테르 및/또는 디젤 연료의 중량%는 상기 기재된 값 및 범위 내의 정수이든 분수이든 임의의 값 또는 임의의 범위의 값일 수 있고/거나 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다.

[0107] 한 실시양태에서, 베이스 오일은 API 제II 그룹 베이스 오일로서 추가로 정의되고, 상기 (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제는 옥틸화/부틸화 디페닐아민으로서 추가로 정의되고, 상기 (C) 1종 이상의 항산화제는 옥틸화 페닐-알파-나프틸아민을 포함하고, (B)와 (C)는 상기 베이스 오일 100 중량부 당 약 0.5 내지 3 중량부의 합한 양으로 존재한다.

[0108] 윤활 조성물의 형성 방법:

[0109] 본 발명은 또한 조성물의 성능 개선 방법을 제공한다. 상기 방법은 (A) 베이스 오일을 제공하는 단계, (B) 1종 이상의 디페닐아민 항산화제를 제공하는 단계, (C) 1종 이상의 항산화제를 제공하는 단계, 및 (A), (B) 및 (C)를 배합하여 윤활 조성물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0110] ASTM D 6186에 따른 평가:

[0111] 본 방법에서, 베이스 오일은 ASTM D 6186에 따라 측정된 초기 산화가를 갖는다. 통상적으로, 상기 값은 (B) 및 (C)의 부재 하에 측정된다. 보다 구체적으로, 베이스 오일은 ASTM D 6186에 따라 평가하여, 최초 설계되었고 시판되는 베이스 오일의 미오염 상태 (통상적으로 항산화제 (B) 및 (C) 또는 시판되는 베이스 오일 중에 이미 존재하지 않는 임의의 다른 외래 첨가제는 포함되지 않음)를 나타내는 초기 산화가를 측정한다. 다른 실시양태에서, 베이스 오일은 ASTM D 6186과 함께, 또는 그 대신에 SAE 940793에 따라 평가할 수 있다. SAE 940793의 시험 절차는 동일한 표제의 SAE 기술보고서에 개시되어 있다. 초기 산화가를 측정한 후에, 필요에 따라 상기 기재된 방법 중 하나 또는 둘 다를 사용하여, 중간 산화가를 측정할 수 있다. 중간 산화가는, 조성물이 바이오디젤 연료로 희석되거나, 또는 바이오디젤 연료를 포함한다면 측정할 수 있다. 중간 산화가는 통상적으로 분석 목적으로만 측정한다. 조성물에 첨가되는 바이오디젤 연료의 양은 특별히 제한되지 않는다. 바이오디젤 연료가 산화되어 산화 부산물을 형성하는 경향 때문에, 중간 산화가는 초기 산화가보다 낮고 그러한 베이스 오일이 사용될 수 있는 디젤 엔진에 유해한 분해 상태를 나타낸다. 물론, 중간 산화가는 통상적으로 운전 중인 디젤 엔진에서 측정하지 않고, 그러한 중간 산화가를 초래할 상태는 바람직하게는 운전 중인 엔진에서 모두 피하는데, 그 이유는 베이스 오일이 운전 중인 엔진에서 그 정도로 분해된다면, 오일의 이상 및 엔진 손상이 초래될 수 있기 때문이다. 이러한 상황을 피하기 위해, 오일의 조기 교체가 필요할 것이다.

[0112] 또한 본 방법에서, 바이오디젤 연료를 약 6 중량% 이하로 함유하는 조성물을 측정할 경우에, 조성물은 (A) 베이스 오일의 초기 산화가와 같거나 그보다 큰 ASTM D 6186에 따라 측정된 최종 산화가를 갖는다. 조성물이 바이오디젤 연료를 약 6 중량% 이하로 포함하는 것으로 제한되지는 않지만, 통상적으로 상기 양을 함유하는 경우에 평가함을 알아야 한다. 달리 말하면, 또한 상기 기재된 바와 같이, 조성물 중의 바이오디젤 연료의 양은 다양할 수 있고, 6 중량%를 초과할 수 있다. 통상적으로, 상기 양은 조성물 100 중량부 당 0.5 내지 6 중량부, 1

내지 5.5 중량부, 1.5 내지 5 중량부, 2 내지 4.5 중량부, 2.5 내지 4 중량부, 또는 3 내지 3.5 중량부이다. 대안의 실시양태에서, 또한 상기 기재된 바와 같이, 바이오디젤은 조성물 100 중량부 당 바이오디젤 연료 약 1 내지 50 중량부, 약 5 내지 50 중량부, 약 10 내지 40 중량부, 약 10 내지 30 중량부, 약 20 내지 30 중량부, 약 5 내지 30 중량부, 약 5 내지 10 중량부, 약 5 내지 15 중량부, 약 5 내지 20 중량부, 약 5 내지 25 중량부, 약 5 내지 35 중량부, 약 5 내지 40 중량부, 또는 약 5 내지 50 중량부의 양으로 존재할 수 있다. 물론, 상기 기재된 값 및 범위 내의 임의의 값 또는 임의의 범위의 값이 정수이든 분수이든 사용될 수 있다. 이와 달리, 바이오디젤 연료는 상기 값 및/또는 범위의 값과 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$, $\pm 20\%$, $\pm 25\%$, $\pm 30\%$ 등만큼 다른 양으로 존재할 수 있다. 조성물 중의 바이오디젤 연료의 양을 변화시키면 중간 산화가가 달라진다. 통상적으로, 바이오디젤 연료의 양 증가는 중간 산화가를 감소시킨다. 한 실시양태에서, 조성물은 디젤 엔진의 윤활제 샘플에서 바이오디젤 연료로 희석된다.

[0113] 초기 산화가를 측정된 후에, 상기 앞서 포함된 바와 같이, 최종 산화가를 또한 상기 기재된 방법 중 하나 또는 둘 다를 사용하여 이어서 측정할 수 있다. 최종 산화가는 조성물 중의, 상기 기재된 바와 동일한 양의 바이오디젤 연료를 사용하여 측정할 수 있다. 달리 말하면, 중간 산화가를 측정하지 않더라도, 동일한 양의 바이오디젤 연료를 사용하여 최종 산화가를 측정할 수 있다. 한 실시양태에서, 최종 산화가는, (A), (B) 및 (C) 이외에 약 6 중량% 이하의 바이오디젤 연료가 조성물 중에 존재할 경우에 측정한다. 본 발명의 항산화제 (B) 및 (C)가 사용되면, 조성물의 최종 산화가는 (A) 베이스 오일의 초기 산화가와 같거나 그보다 큰 경향이 있다. 이는 본 발명의 항산화제 (B) 및 (C)가 적어도, 베이스 오일의 미오염 품질을 분해/바이오디젤 연료 및 그로부터 형성된 산화 부산물에 의한 희석/이들의 첨가 이후에도 적어도 그의 최초 상태로 복구함을 시사한다. 최종 산화가가 초기 산화기보다 높으면, 그러한 데이터는 본 발명의 항산화제 (B) 및 (C)가 (분해/바이오디젤 연료 및 그로부터 형성된 산화 부산물에 의한 희석/이들의 첨가 이후에도) 베이스 오일의 품질을 그의 최초 품질보다 훨씬 우수하고 보다 바람직한 수준으로 개선시킴을 시사한다. 다양한 실시양태에서, 최종 산화가는 초기 산화기의 약 5%, 4%, 3%, 2% 또는 1% 내에 (즉, \pm) 있을 수 있음이 고려된다.

[0114] 한 실시양태에서, (A) 베이스 오일은 (B) 및 (C)의 부재 하에 ASTM D 6186에 따라 측정된 초기 산화가를 가지며, 여기서 윤활 조성물은 (A), (B) 및 (C), 및 약 6 중량% 이하의 바이오디젤 연료를 포함하는 경우에 ASTM D 6186에 따라 측정된 최종 산화가를 갖고, 윤활 조성물의 최종 산화가는 (A) 베이스 오일의 초기 산화기와 같거나 그보다 크다. 관련 실시양태에서, 조성물은 윤활 조성물 100 중량부 당 (B) 및 (C) 항산화제 0.3 내지 7 중량부를 포함한다. 대안의 관련 실시양태에서, 조성물은 윤활 조성물 100 중량부 당 (B) 및 (C) 항산화제 0.9 내지 3.5 중량부를 포함한다. 또 다른 관련 실시양태에서, 조성물은 윤활 조성물 100 중량부 당 (B) 및 (C) 항산화제 약 2.1 중량부 미만을 포함한다.

[0115] <실시예>

[0116] 항산화제의 2가지 혼합물 (혼합물 A 및 B)을 본 발명에 따라 형성하였다. 3가지 비교용 혼합물 (비교용 혼합물 C, D 및 E)도 형성하였지만, 이는 본 발명을 나타내지는 않았다.

[0117] 보다 구체적으로, 혼합물 A는 중량비 80/20의 옥틸화/부틸화 디페닐아민과 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]의 혼합물이다.

[0118] 혼합물 B는 중량비 80/20의 옥틸화/부틸화 디페닐아민과 옥틸화 페닐-알파-나프틸아민의 혼합물이다.

[0119] 비교용 혼합물 C는 미국 특허 5,503,759의 실시예 1에 따라 제조된, 디페닐아민과 페노티아진의 혼합물의 디이소부틸렌 반응 생성물이다.

[0120] 비교용 혼합물 D는 중량비 1/1의 옥틸화/부틸화 디페닐아민과 3-(3,5-디-테트라부틸-4-히드록시페닐)프로피온산 이소옥틸 에스테르의 혼합물이다.

[0121] 비교용 혼합물 E는 중량비 1/1의 옥틸화/부틸화 디페닐아민과 4,4-메틸렌-비스(2,6-디-tert-부틸페놀)의 혼합물이다.

[0122] 일반적인 절차:

[0123] 15W-40 오일 (즉, 대형 디젤 엔진 오일; HDEO)을 독립적으로 ASTM D 6186 및 SAE 940793에 따라 평가하여, 최초 설계되었고 시판되는 오일의 미오염 상태를 나타내는 초기 산화가를 측정하였다. 이 경우에, 15W-40 오일은 상기 포함된 총칭 "베이스 오일"의 한 실시양태로서 대체하여 기재될 수 있음을 알아야 한다. 그 후에, 샘플 15W-40 오일을 2 또는 6 중량%의 다양한 유형의 노화 바이오디젤 연료 (즉, 대두 메틸 에스테르, 평지씨 메틸

에스테르, 팜 메틸 에스테르 또는 코코넛 메틸 에스테르)로 오염시켰다. 오염시킨 후에, 샘플을 다시 독립적으로 ASTM D 6186 및 SAE 940793에 따라 평가하여, 중간 산화가를 측정하였다. 노화 바이오디젤 연료가 산화되어 산화 부산물을 형성하는 경향 때문에, 중간 산화가는 초기 산화가보다 낮고 상기 15W-40 오일이 사용될 수 있는 디젤 엔진에 유해한 분해 상태를 나타내었다.

[0124] 그 후에, 다양한 양의 혼합물 A 및 B, 및 비교용 혼합물 C-E를 15W-40 오일/바이오디젤 연료의 샘플과 배합하여, (본 발명의) 조성물 A 및 B, 및 비교용 조성물 C-E를 형성하였으며, 이들은 각각 다양한 양의 각각의 혼합물을 포함하였다. 형성한 후에, 상기 조성물을 이어서 독립적으로 ASTM D 6186 및 SAE 940793에 따라 평가하여, 최종 산화가를 측정하였다. 달리 말하면, 다양한 양의 혼합물 A 및 B, 및 비교용 혼합물 C-E를 15W-40 오일/바이오디젤 연료의 샘플에 첨가하여, 중간 산화가를 적어도 미오염 상태까지 증가시켰다. 달리 말하면, ASTM D 6186 및 SAE 940793을 사용하여, 조성물의 최종 산화가가 오일 그 자체의 초기 산화가와 같거나 또는 그보다 훨씬 높도록 하기 위해 사용되는 필요한 혼합물의 양을 측정하였다. 또 다른 방식으로 말하면, 이들 시험을 사용하여, 15W-40 오일을 그의 미오염 상태 또는 미오염/최초 상태보다 훨씬 우수한 상태로 복구시키는 데에 어느 정도의 혼합물이 필요한지를 측정하였다. 미오염/최초 상태보다 훨씬 우수한 상태는 초기 산화가보다 높은 최종 산화가에 의해 나타내어진다.

[0125] ASTM D 6186은 압력 시차 주사 열량법 (PDSC)에 의한 윤활 오일의 산화 유도 시간의 표준 시험 방법이다. 상기 방법에서, 소량의 오일을 샘플 팬으로 칭량하여 시험 셀(cell)에 넣었다. 셀을 특정 온도로 가열한 후에 산소로 가압하였다. 셀을 발열 반응이 일어날 때까지 제어된 온도 및 압력에서 유지하였다. 추정 개시 시간을 측정하여 특정 시험 온도에서의 15W-40 오일의 산화 유도 시간으로서 기록하였다. 보다 구체적으로, ASTM D 6186은 150 psi에서 수행하고 필름 산화를 평가하는 데 사용되었다. 산화 유도 시간은 고압 시차 주사 열량법을 통해 200℃에서의 등온 상태에서 측정하였다.

[0126] SAE 940793은 또한 점도 증가 시험 (VIT)으로서 기재되며 SAE 기술보고서 #940793에 개시되어 있다. 상기 방법에서, 철(III) 아세틸아세토네이트 분해 촉매를 유리 산화 튜브 내의 15W-40 오일 30 그램에 첨가하였다. 튜브를 오일조에서 160℃로 가열하고 산소를 15W-40 오일을 통해 버블링하였다. 샘플을 주기적으로 회수하여 15W-40 오일의 동점도 증가를 측정하였다. 이들 측정치를 플롯팅하고 375% 점도 증가까지의 시간을 그래프 보간법에 의해 측정하였다. 보다 구체적으로, SAE 940793은 점도 증가를 측정하기 위해 수행되며 가용성 철 촉매를 사용하는 160℃에서의 벌크 산화 시험이다.

[0127] 상기 기재된 바이오디젤은 대두 오일, 평지씨 오일, 팜 오일 또는 코코넛 오일의 메틸 에스테르이고 15 mL/분의 기류 하에 110℃에서 20시간 동안 노화되었다. 상기 노화는 디젤 엔진에서의 연소 동안의 산화 분해를 모의하기 위해 수행되었다.

[0128] 하기 표 1은, 다양한 바이오디젤 연료가 2 또는 6 중량%로 15W-40 오일에 첨가된 경우에 15W-40 오일의 최초 ASTM D 6186 값을 복구하는 데에 필요한 혼합물의 중량%를 제시한다.

표 1

	15W-40 오일에 첨가된 바이오디젤 연료의 중량%							
	노화 대두 메틸 에스테르		노화 평지씨 메틸 에스테르		노화 팜 메틸 에스테르		노화 코코넛 메틸 에스테르	
	2 중량%	6 중량%	2 중량%	6 중량%	2 중량%	6 중량%	2 중량%	6 중량%
혼합물 A	1.35	1.85	1.3	1.6	1.2	2.0	1.0	2.1
혼합물 B	0.90	1.50	<1	1.3	<1	2.0	<1	<1
비교용 혼합물 C	1.25	1.60	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
비교용 혼합물 D	3.00	3.6	2.9	>3	~2	>3	3.0	>3
비교용 혼합물 E	2.65	3.5	2.8	>3	>3	>3	2.7	2.9

* 혼합물 A 및 B는 80/20의 중량비로 사용되고 1:1의 비율로는 사용되지 않았는데, 그 이유는 이들 혼합물은 1:1의 비율에서 액체가 아니므로 평가할 수 없기 때문이다.

[0129]

[0130] 하기 표 2는, 다양한 바이오디젤 연료가 2 또는 6 중량%로 15W-40 오일에 첨가된 경우에 15W-40 오일의 최초 점도 (VIT; SAE 0407930)를 복구하는 데에 필요한 혼합물의 중량%를 제시한다.

표 2

혼합물	15W-40 오일에 첨가된 바이오디젤 연료의 중량%							
	노화 대두 메틸 에스테르		노화 팥지씨 메틸 에스테르		노화 팜 메틸 에스테르		노화 코코넛 메틸 에스테르	
	2 중량%	6 중량%	2 중량%	6 중량%	2 중량%	6 중량%	2 중량%	6 중량%
혼합물 A	3.0	>3	<1	3.3	<1	<1	<1	<1
혼합물 B	1.85	>3	<1	3.4	<1	1.4	1.4	<1
비교용 혼합물 C	>3	>3	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
비교용 혼합물 D	>3	>3	<1	>3	<1	<1	<1	<1
비교용 혼합물 E	>3	>3	<1	>3	<1	<1	<1	<1

[0131]

[0132]

제시된 데이터는 도 1 내지 16의 선 그래프에 제시된, 보다 큰 데이터 세트의 요약을 나타낸다. 도 1 내지 16 중 일부에서, 혼합물 C는 평가하지 않았다. HDEO의 메틸 에스테르 오염 중 일부는 산화의 영향에 대해 비교적 약하였다. 약한 영향과 관련된 메틸 에스테르는 그의 조성의 불포화 감소 때문에 산화에 있어서 보다 안정적인 경향이 있다. 따라서, 이들 메틸 에스테르는 오염과 관련하여 실질적인 문제점을 덜 나타낸다. 이들 메틸 에스테르를 포함하는 15W-40 오일은 혼합물 1 중량% 미만을 사용하면 그의 최초 상태로 복구되었다. 이러한 결과는 상기 표에서 "<1"로 표시된다.

[0133]

상기 제시된 데이터는 일반적으로 15W-40 오일 및 본 발명의 혼합물에 바이오디젤 연료 6 중량%를 첨가한 영향이 약 45분의 산화 유도 시간의 단축을 초래함을 시사한다. 상기 제시된 데이터는 또한 15W-40 오일 및 혼합물에 바이오디젤 연료 2 중량%를 첨가한 영향이 약 24분의 산화 유도 시간의 단축을 초래함을 시사한다. 상기 데이터는 또한 15W-40 오일 및 본 발명의 혼합물에 바이오디젤 연료 6 중량%를 첨가한 영향이 160℃에서 375% 점도 증가를 달성하는 데에 81시간의 단축을 초래함을 시사한다. 추가로, 상기 데이터는 15W-40 오일 및 본 발명의 혼합물에 바이오디젤 연료 2 중량%를 첨가한 영향이 160℃에서 375% 점도 증가를 달성하는 데에 70시간의 단축을 초래함을 시사한다. 따라서, 상기 데이터는 본 발명의 혼합물이 바이오디젤로 오염된 엔진 오일을 산화에 대해 보호하는데 있어서 우수함을 입증한다.

[0134]

첨부된 특허청구범위는, 첨부된 특허청구범위의 범주 내에 있는 특정한 실시양태들 사이에서 다양할 수 있는, 상세한 설명에 기재된 특정 화합물, 조성물 또는 방법 및 표현으로 제한되지 않음을 알아야 한다. 다양한 실시양태의 측면 또는 특별한 특징을 설명하기 위해 본원에서 필요로 하는 임의의 마쿠쉬(Markush) 군과 관련하여, 상이한, 특별한, 및/또는 예상치 못한 결과가 각각의 마쿠쉬 군의 각각의 구성원으로부터 모든 다른 마쿠쉬 구성원과 무관하게 얻어질 수 있음을 알아야 한다. 마쿠쉬 군의 각각의 구성원은 첨부된 특허청구범위의 범주 내의 특정 실시양태를 위해 적절한 증거를 제공하고 개별적으로 및/또는 함께 필요로 할 수 있다.

[0135]

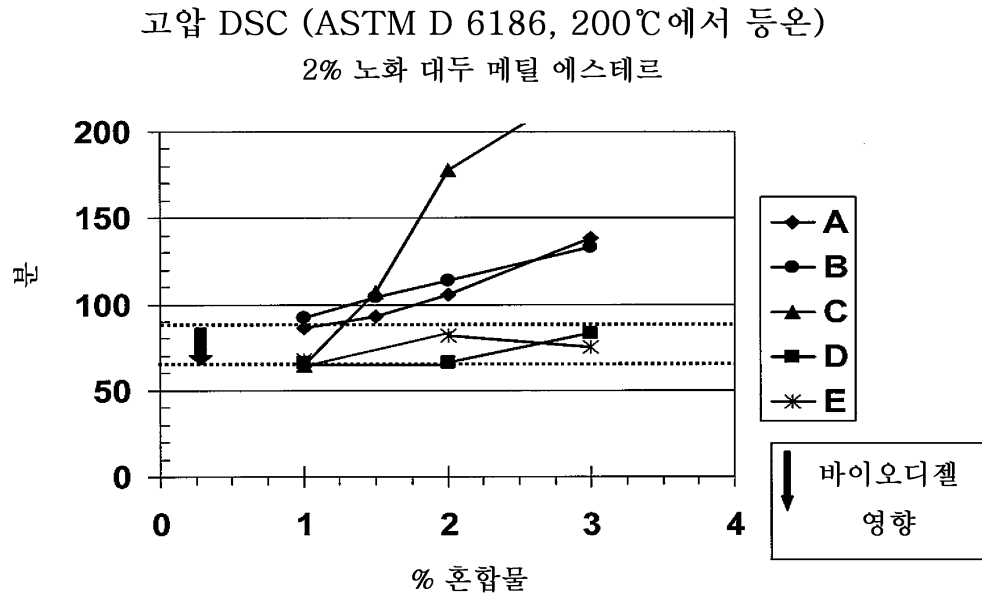
또한, 본 발명의 다양한 실시양태를 설명할 때 독립적으로 및 집합적으로 필요로 하는 임의의 범위 및 부분범위는 첨부된 특허청구범위의 범주 내에 있으며, 그 범위 안의 정수값 및/또는 분수값을, 그러한 값이 본원에서 명확히 기재되지 않더라도 포함하는 모든 범위를 설명하고 고려하는 것으로 이해됨을 알아야 한다. 당업자라면 열거된 범위 및 부분범위가 본 발명의 다양한 실시양태를 충분히 설명하고 가능하게 하며, 그러한 범위 및 부분범위는 적절하게 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 등으로 추가로 기술될 수 있음을 잘 알 것이다. 한 예를 들면, "0.1 내지 0.9"의 범위는 하위 1/3, 즉 0.1 내지 0.3, 중간 1/3, 즉 0.4 내지 0.6, 및 상위 1/3, 즉 0.7 내지 0.9로 추가로 기술될 수 있으며, 이들은 개별적으로 및 집합적으로 첨부된 특허청구범위의 범주 내에 있고, 첨부된 특허청구범위의 범주 내의 특정 실시양태를 위해 적절한 증거를 제공하고 개별적으로 및/또는 집합적으로 필요로 할 수 있다. 또한, 범위를 한정하거나 수식하는 표현, 예컨대 "이상", "초과", "미만", "이하" 등과 관련하여, 상기 표현은 부분범위 및/또는 상한 또는 하한을 포함함을 알아야 한다. 또 다른 예를 들면, "10 이상"의 범위는 본래 10 이상 내지 35의 부분범위, 10 이상 내지 25의 부분범위, 25 내지 35의 부분범위 등을 포함하고, 각각의 부분범위는 첨부된 특허청구범위의 범주 내의 특정 실시양태를 위해 적절한 증거를 제공하고 개별적으로 및/또는 집합적으로 필요로 할 수 있다. 최종적으로, 기재된 범위 내의 개개의 값은 첨부된 특허청구범위의 범주 내의 특정 실시양태를 위해 적절한 증거를 제공하고 필요로 할 수 있다. 예를 들어, "1 내지 9"의 범위는 다양한 개개의 정수, 예컨대 3 뿐만 아니라, 소수점 (또는 분수)을 포함하는 개개의 값, 예컨대 4.1을 포함하며, 이들은 첨부된 특허청구범위의 범주 내의 특정 실시양태를 위해 적절한 증거를 제공하고 필요로 할 수 있다.

[0136]

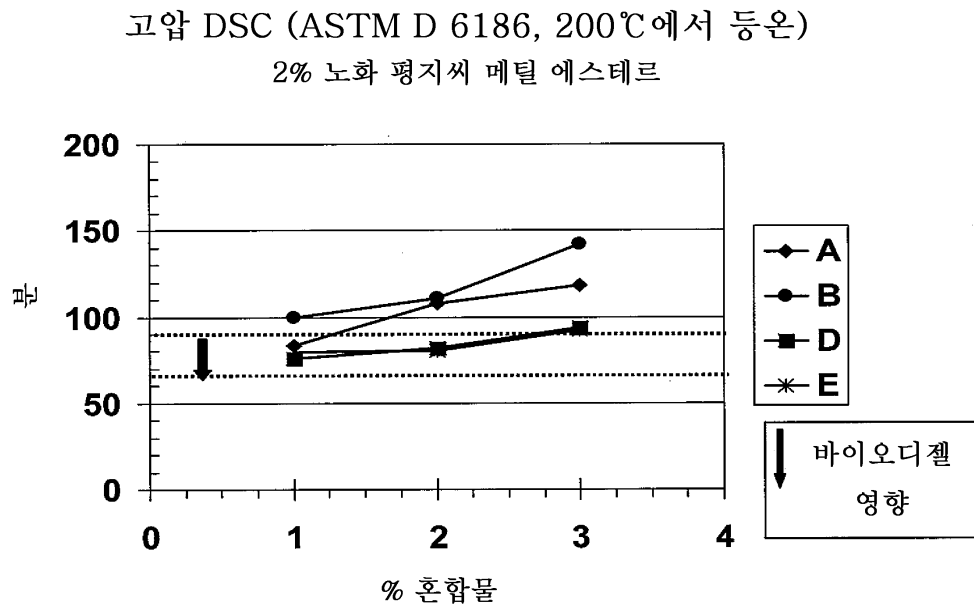
본 발명은 예시 방식으로 설명되었고, 사용된 용어는 제한하기 보다는 설명하는 용어의 특성을 가짐을 알아야 한다. 본 발명의 수많은 변형 및 변화가 상기 교시를 고려하여 가능하며, 본 발명은 구체적으로 기재된 것 이외의 다른 방식으로 실시될 수 있다.

도면

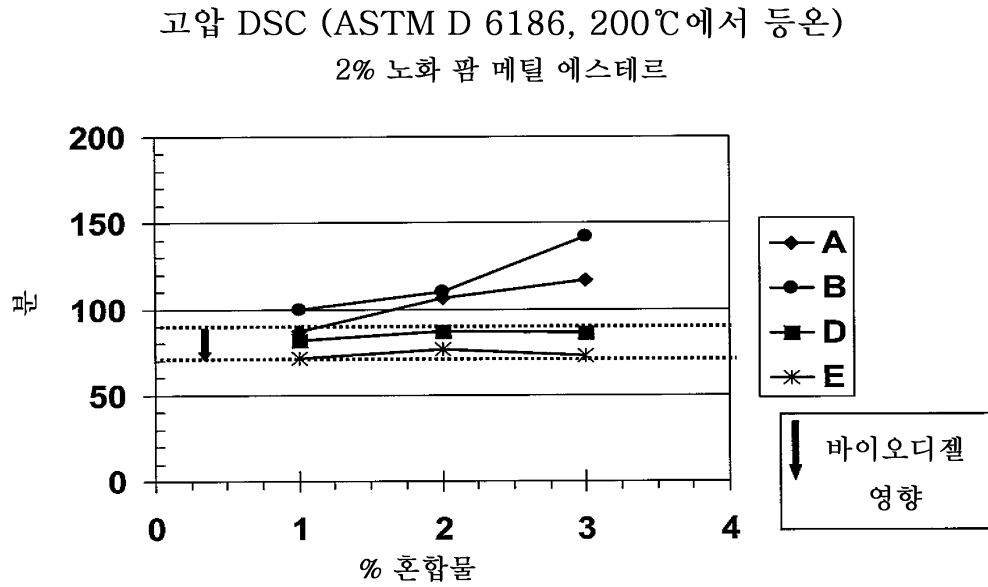
도면1



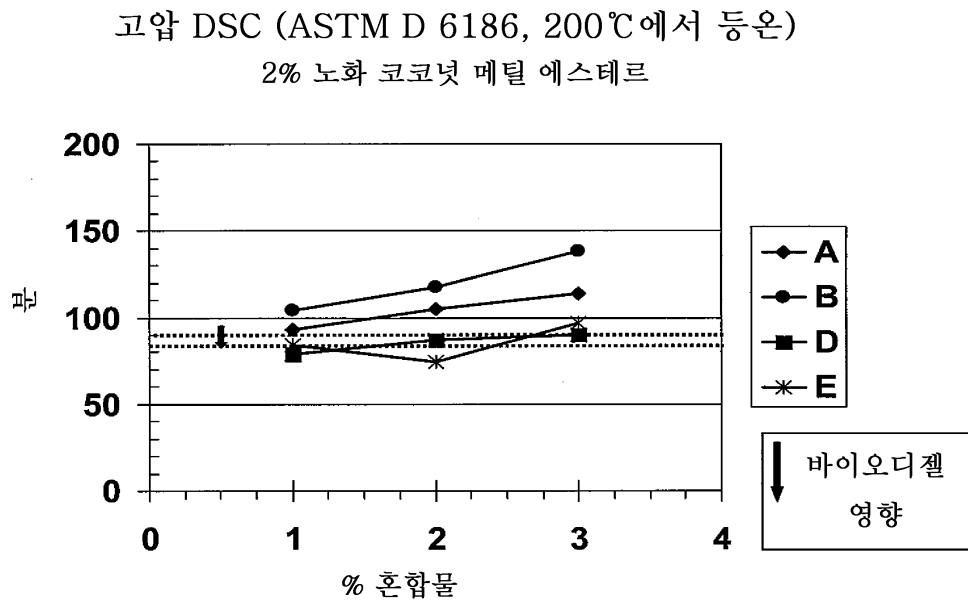
도면2



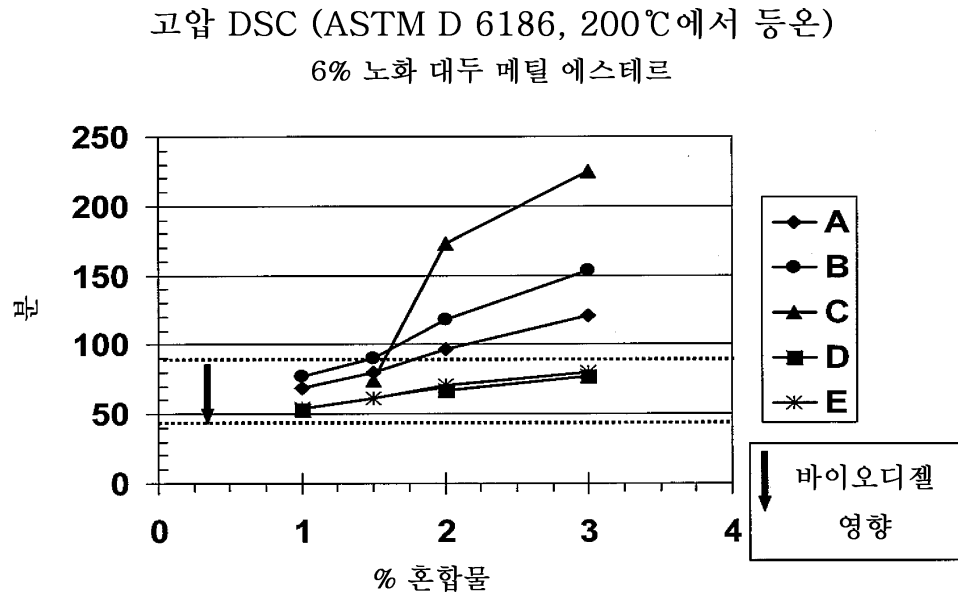
도면3



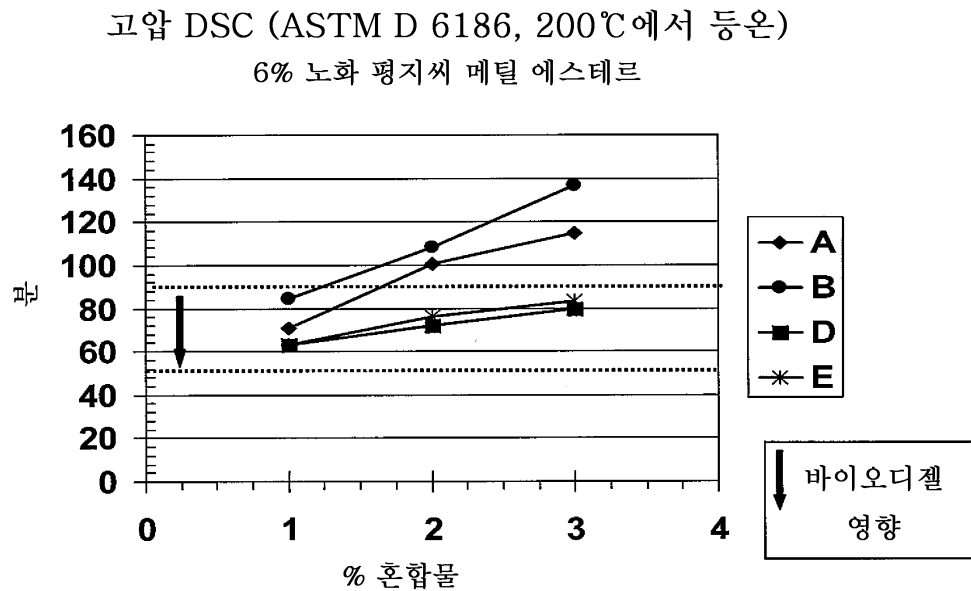
도면4



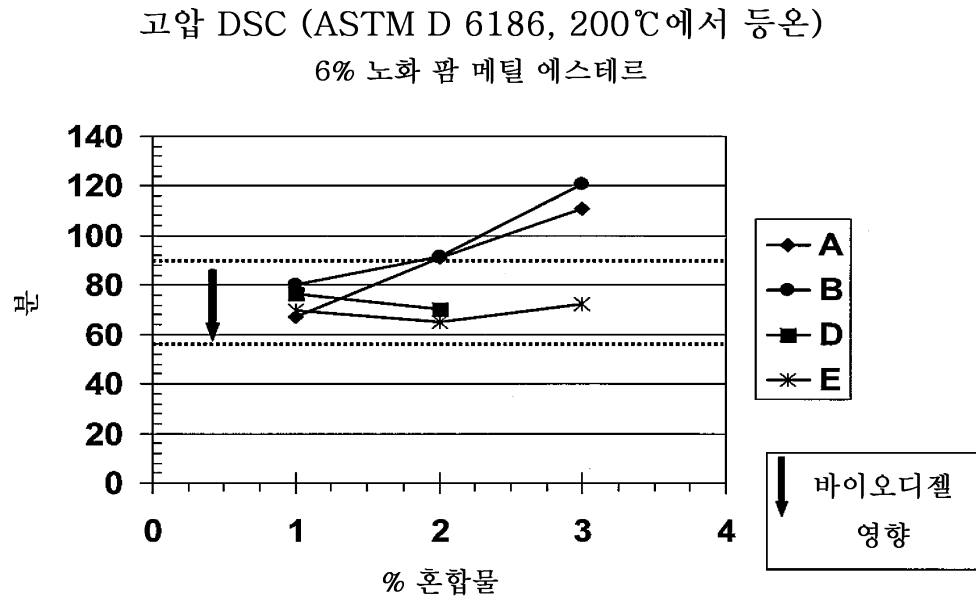
도면5



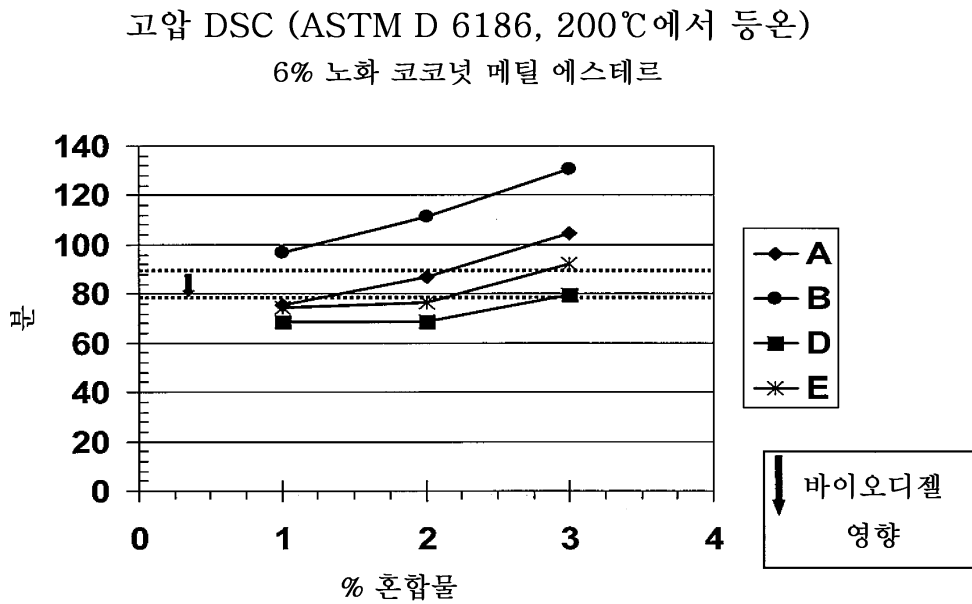
도면6



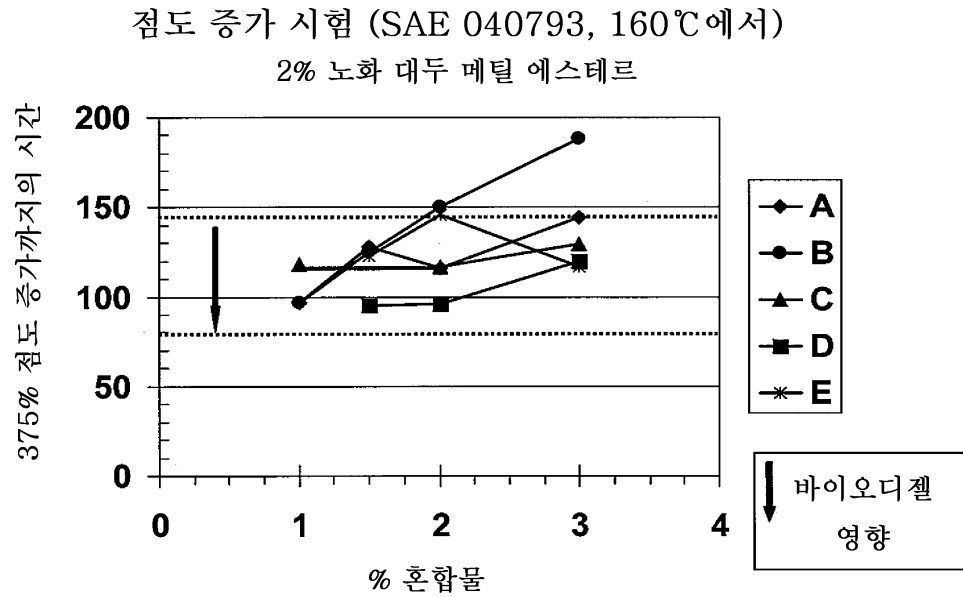
도면7



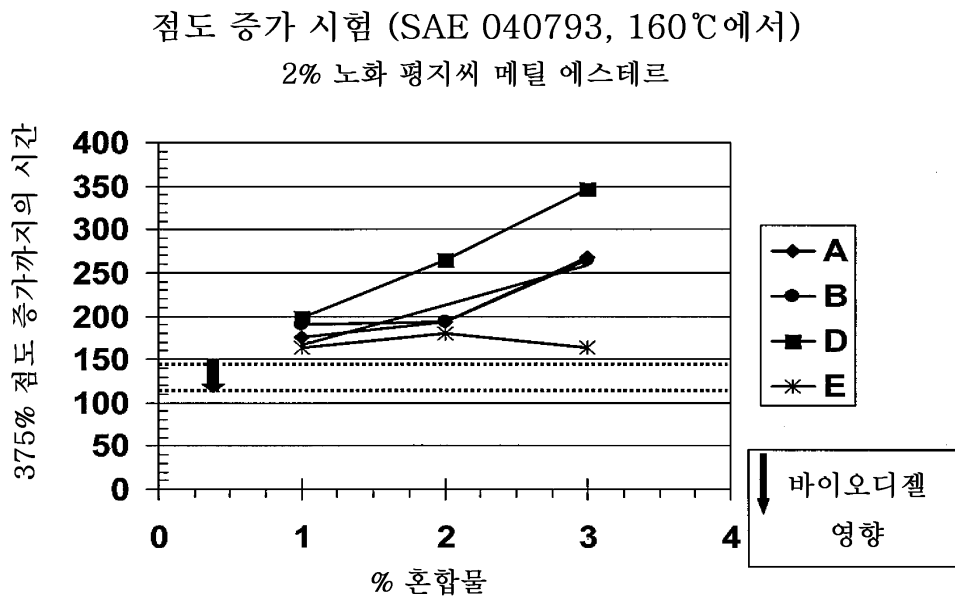
도면8



도면9

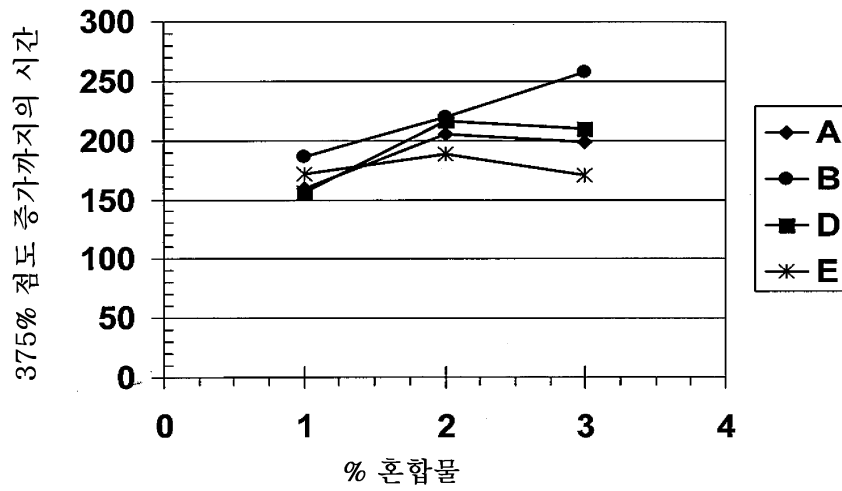


도면10



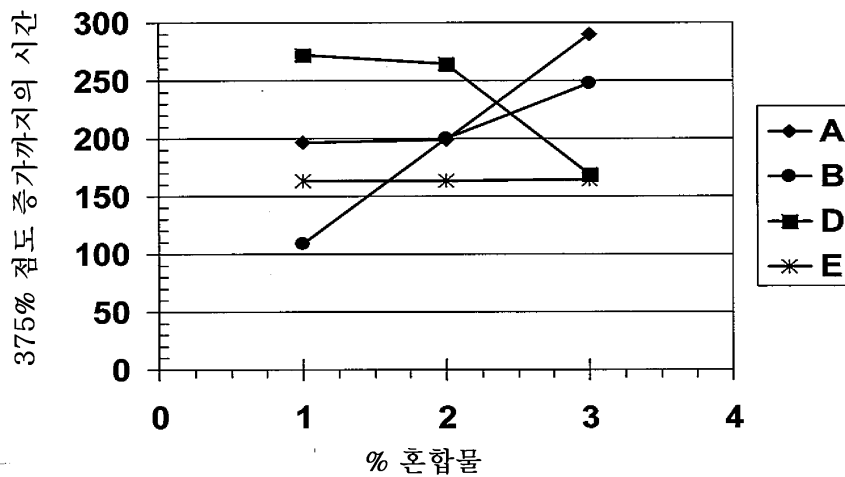
도면11

점도 증가 시험 (SAE 040793, 160℃에서)
2% 노화 팜 메틸 에스테르

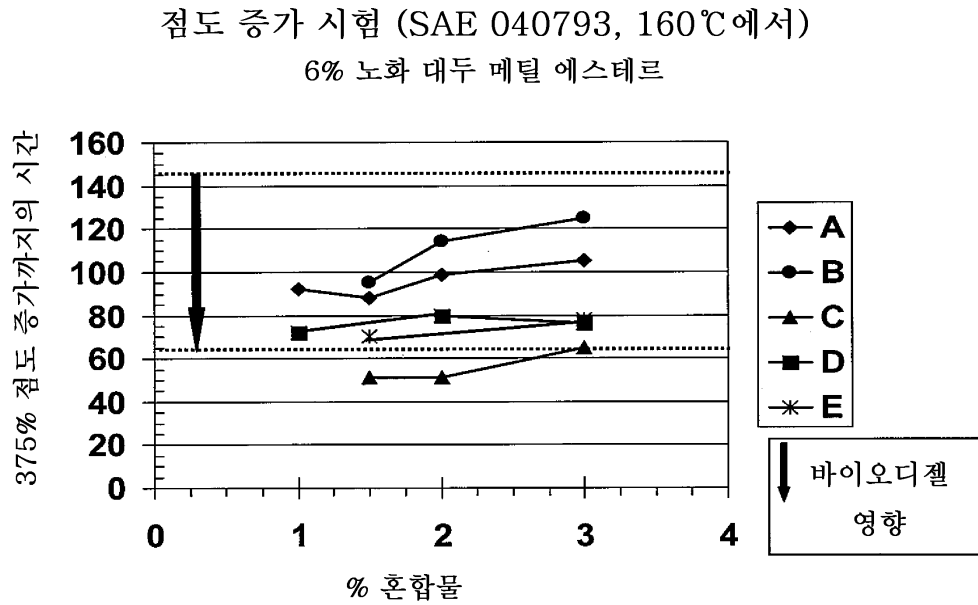


도면12

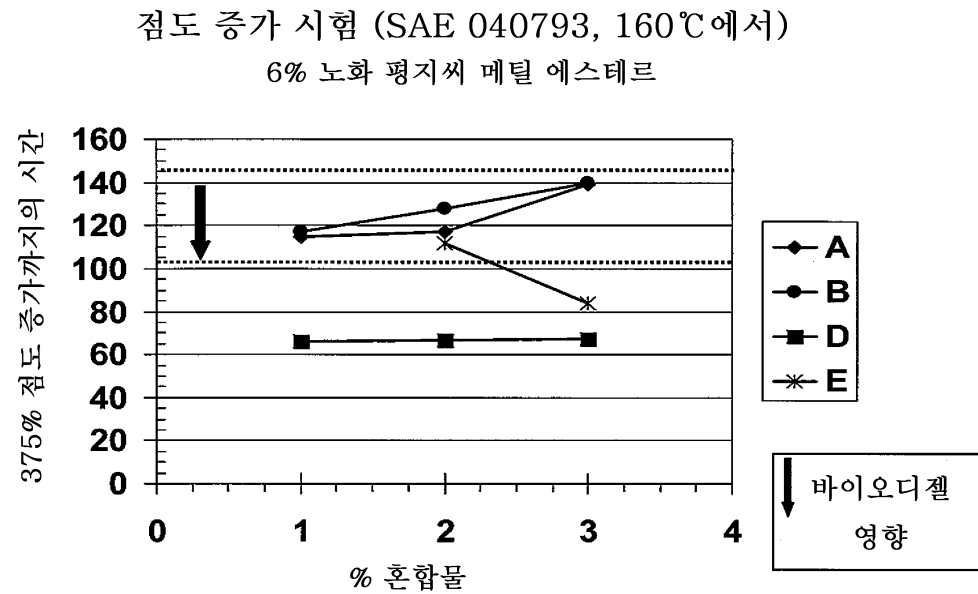
점도 증가 시험 (SAE 040793, 160℃에서)
2% 노화 코코넛 메틸 에스테르



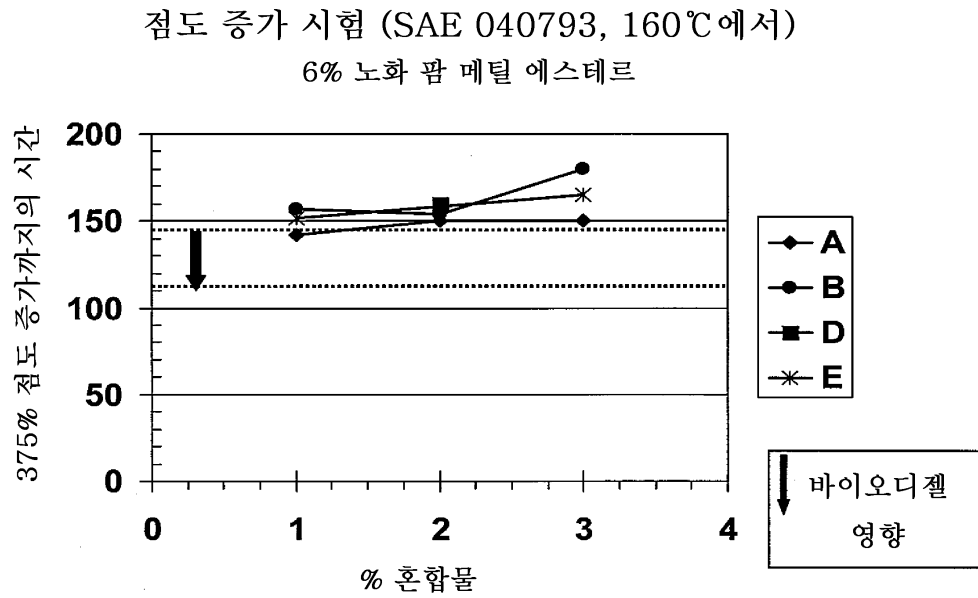
도면13



도면14



도면15



도면16

