(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0047299
(43) 공개일자 2022년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 107/10 (2006.01) *C10M 171/02* (2006.01)
C10M 171/04 (2006.01) *C10M 177/00* (2006.01)
C10N 40/25 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10M 107/10 (2013.01)
C10M 171/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7007627
(22) 출원일자(국제) 2020년08월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년03월07일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2020/057665
(87) 국제공개번호 WO 2021/028877
국제공개일자 2021년02월18일
(30) 우선권주장
62/886,407 2019년08월14일 미국(US)

(71) 출원인
셰브런 유.에스.에이.인크.
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(72) 발명자
밴 담, 윌렘
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
파텔, 미히르 케이.
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
리, 데이비드 에스.
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(74) 대리인
특허법인충정

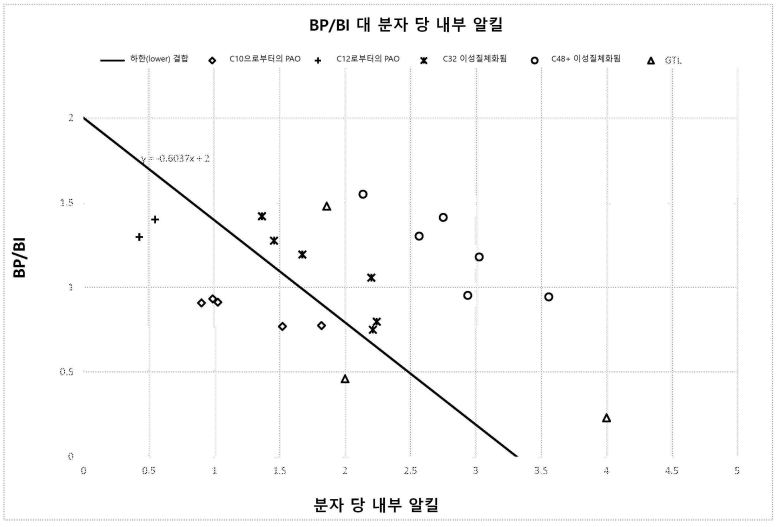
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **재생가능 윤활유 조성물을 이용한 엔진 성능 개선 방법**

(57) 요 약

성능 요건 및 보다 엄격한 환경 및 연비 규정을 해결하는 윤활유 첨가제와 조합하여 제어된 구조 특성을 갖는 탄화수소 혼합물에 의해 구현되는 재생가능 베이스 오일을 포함하는 윤활유 조성물이 본 명세서에 제공된다. 윤활유 조성물은 콜드 크랭크 시뮬레이션된 점도(CCS) 대 Noack 휘발성 관계에서 성능을 제공하여, 개선된 연비, 개선된 연비 유지, 및 개선된 LSPI 방지를 통해 저점도 엔진 오일의 포뮬레이션을 허용하여 윤활이 필요한 다른 디바이스 또는 장치에 개선된 특성을 추가로 부여한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C10M 171/04 (2013.01)
C10M 177/00 (2013.01)
C10M 2205/0285 (2013.01)
C10N 2040/25 (2020.05)

명 세 서

청구범위

청구항 1

윤활유 내연 엔진을 윤활하는 단계를 포함하는 연비 개선 방법으로서,

상기 윤활유는

a. i. FIMS에 따른 짝수 탄소수를 갖는 분자의 백분율이 ≥ 80%이고;

ii. BP/BI는 ≥ -0.6037(분자당 내부 알킬 분기) + 2.0이고;

iii. 평균적으로 분자당 5+ 메틸은 0.3 내지 1.5로 존재하는,

탄화수소 혼합물을 포함하는 재생가능 베이스 오일을 적어도 25 중량% 갖는 베이스 오일의 혼합물 (a);

b. 다음의 첨가제,

i. 분산제

ii. 세제

iii. 억제제

iv. 마찰 조절제

v. 유동점 강하제

vi. 점도 조절제

중 적어도 하나를

포함하는 것인, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 윤활유 조성물이 약 5 중량% 내지 약 30 중량%의 총 첨가제 농도 및 약 70 내지 약 95 중량%의 상기 베이스 오일 혼합물을 포함하는 것인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 조성물이 ASTM D5481에 기초하여 2.3 cP 미만의 윤활 고온 고전단 점도를 갖는 것인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 조성물이 ASTM D445에 기초하여 100 ℃에서 7.1 cSt 이하의 윤활 운동학적 점도를 갖는 것인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 조성물이 ASTM D5293에 기초하여 -35 ℃에서 6200 mPa.s 이하의 윤활 저온 콜드 크랭크 점도를 갖는 것인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 윤활 조성물이 SAE J300에 기초하여 0W-12 이하의 윤활 SAE 점도 등급을 갖는 것인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 연비가 적어도 0.3%, 바람직하게는 0.5% 이상 개선되는, 방법.

청구항 8

윤활유로 내연 엔진을 윤활하는 단계를 포함하는 연비 유지를 개선하는 방법으로서,

상기 윤활유는

a. i. FIMS에 따른 짝수 탄소수를 갖는 분자의 백분율이 ≥ 80%이고;

ii. BP/BI는 ≥ -0.6037(분자당 내부 알킬 분기) + 2.0이고;

iii. 평균적으로 분자당 5+ 메틸은 0.3 내지 1.5로 존재하는,

탄화수소 혼합물을 포함하는 재생가능 베이스 오일을 적어도 25 중량% 갖는 베이스 오일의 혼합물;

b. 다음의 첨가제,

i. 분산제

ii. 세제

iii. 억제제

iv. 마찰 조절제

v. 유동점 강하제

vi. 점도 조절제

중 적어도 하나를 포함하는 것이고,

상기 윤활유 조성물은 약 5 중량% 내지 약 30 중량%의 총 첨가제 농도 및 약 70 내지 약 95 중량%의 상기 베이스 오일 혼합물을 포함하는 것인, 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 조성물이 ASTM D5481에 기초하여 2.3 cP 미만의 윤활 고온 고전단 점도를 갖는 것인, 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 조성물이 ASTM D445에 기초하여 100 ℃에서 7.1 cSt 이하의 윤활 운동학적 점도를 갖는 것인, 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 조성물이 ASTM D5293에 기초하여 -35 ℃에서 6200 mPas 이하의 윤활 저온 콜드 크랭크 점도를 갖는 것인, 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 조성물이 SAE J300에 기초하여 0W-12 이하의 윤활유 SAE 점도 등급을 갖는 것인, 방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

일반적인 배출 간격 연비 손실이 0.5% 미만, 바람직하게는 0% 미만인, 방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

연장된 배출 간격 연비 손실이 0.4% 미만, 바람직하게는 0% 미만인, 방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

평균 연비 손실이 윤활유의 수명 전체에 걸쳐 0.5% 미만, 바람직하게는 0% 미만인, 방법.

청구항 16

제7항에 있어서,

상승된 온도 조건에 대한 상기 윤활유의 연장된 노출 기간에 걸쳐 작동되는 내연 엔진에서 저속 예비 점화 방지의 유지 및 연비 유지의 개선이 있는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 탄화수소 혼합물을 포함하는 재생가능 베이스 오일 및 윤활유 첨가제를 함유하는 윤활유 조성물을 사용하여 엔진 성능을 개선하는 방법을 개발하였으며, 이 조성물은 독특한 조성 특성을 갖고, 다양한 유형의 내연 엔진을 윤활하는 데 사용하는 경우 윤활유의 수명에 걸쳐 우수한 연비 개선 능력, 연비 유지 특성을 나타낸다.

배 경 기 술

[0002] 엔진 오일 포뮬레이션의 산업 트렌드는 현재의 또는 더 나은 수준의 성능을 유지할 것으로 기대하면서 연비 이점을 향상시키기 위해 저점도 레짐(OW-X)으로 이동하고 있다. 그러나, 산업이 낮은 오일 소비를 유지하면서 더 낮은 점도로 이동함에 따라, 연비 내구성을 유지하는 것이 곤란하거나 심지어 사용가능한 기술로는 달성할 수 없게 된다. 오일의 점도가 감소함에 따라, 휘발성이 증가하여 엔진 오일의 증발이 증가하고 오일 점도가 증가하게 된다. 또한, 연비는 오일의 고온 고전단(HTHS; high temperature high shear) 점도를 낮춤으로써 향상될 수 있다. HTHS는 또한 저온(cold temperature) 및 고온 점도를 조절하는 점도 조절제의 영향을 크게 받으므로, 높은 점도 지수(VI) 오일이 바람직할 수 있다. 일부 초저점도 오일이 출시되어 있지만, 이들은 가장 엄격한 휘발성 요구사항을 충족할 수 없다.

[0003] 베이스 스톡(Base stocks)은 일반적으로 내연 엔진, 터빈, 압축기, 유압 시스템 등을 위한 윤활유를 포함하는, 다양한 윤활유를 생산하는 데 사용된다. 또한 이들은 공정유, 백색유, 열전달 유체로도 사용된다. 완성된(finished) 윤활유는 일반적으로 베이스 오일과 첨가제의 2가지 성분으로 구성된다. 베이스 스톡 중 하나 또는 이의 혼합물일 수 있는 베이스 오일은, 이러한 완성된 윤활유의 주요 성분이며 점도 및 점도 지수, 휘발성, 안정성, 및 저온 성능과 같은 성능에 크게 기여한다. 일반적으로, 몇 가지 베이스 스톡이 개별 베이스 스톡과 개별 첨가제의 혼합물을 변화시켜 매우 다양한 완성된 윤활유를 제조하는 데 사용된다.

[0004] 지방산 에스테르를 함유하는 윤활유 조성물로 엔진 연료 효율을 개선하는 방법이 미국 특허 제9,885,004호에 기재되어 있다.

[0005] API(American Petroleum Institute)는 포화 탄화수소 함량, 황 수준, 및 점도 지수에 따라 베이스 스톡을 5개 그룹으로 분류한다(아래 표 1). 그룹 I, II, 및 III 베이스 스톡은 그룹 I에 대한 용매 정제, 그룹 II 및 그룹 III에 대한 수소화 처리와 같은 대규모 처리를 통해 대부분 원유(crude oil)에서 파생된다. 특정 그룹 III 베이스 스톡은 가스-액체 공정(GTL; Gas-to-Liquids)을 통해 합성 탄화수소 액체에서 생산될 수도 있으며, 천연 가

스, 석탄 또는 기타 화석 공급원에서 획득된다. 그룹 IV 베이스 스톡인, 폴리알파올레핀(PAO)은 1-데센과 같은 알파 올레핀의 올리고머화에 의해 생산된다. 그룹 V 베이스 스톡에는 나프텐계 베이스 스톡, 폴리알킬렌 글리콜(PAG), 및 에스테르와 같은 그룹 I 내지 IV에 속하지 않는 모든 것이 포함된다. 대규모 베이스 스톡 제조를 위한 대부분의 공급원료(feedstocks)는 재생불가능하다.

표 1

[0006] API 베이스 오일 분류(API 1509 부록 E)

API 그룹	점도 지수 (ASTM D2270)	ASTM D2007에 따른 포화도	황, %	설명
I	80 - 120	< 90%	> .03%	기존(용매 정제)
II	80 - 120	≥90%	≤ .03%	수소화처리
III	≥120	≥ 90%	≤ .03%	가혹한 수소화처리
IV				폴리알파올레핀(PAO)
V				위에 포함되지 않은 기타 모든 베이스 스톡, 예를 들어, 에스테르

[0007] 자동차 엔진 오일은 베이스 스톡의 가장 큰 시장이다. 자동차 산업은 더 낮은 방출(emission), 긴 배출(drain) 간격, 및 더 나은 연비에 대한 요구사항으로 인해 엔진 오일에 보다 엄격한 성능 사양을 부여해 왔다. 특히, 자동차 OEM(Original Equipment Manufacturer)은 마찰 손실을 낮추고 연비 개선을 달성하기 위해 0W-20에서 0W-8, 심지어 0W-4까지 낮아 진 저점도 엔진 오일의 채택을 추진해 왔다. 엔진 오일의 Noack 휘발성이 낮은 베이스 오일은 US6300291에서 논의된 바와 같이 연비 유지를 증가시키고 배출 간격을 연장할 수 있도록 더 긴 작동 시간 동안 포뮬레이션이 설계된 점도를 유지할 수 있도록 한다. 그룹 I 및 그룹 II의 엔진 오일 점도 등급이 0W-20 미만인 엔진 오일의 사용은, 이들과 블렌딩된 포뮬레이션이 0W-20 미만인 엔진 오일에 대한 성능 사양을 충족할 수 없어 그룹 III 및 그룹 IV 베이스 스톡에 대한 수요 증가를 야기하기 때문에, 매우 제한적이다.

[0008] 그룹 III 베이스 스톡은 대부분 수소화크래킹 및 촉매적 탈랍(예를 들어, 수소화이성질체화)을 통해 진공 가스 오일(VGO)로부터 제조된다. 그룹 III 베이스 스톡은 용매 정제에서 비롯된 슬랙 왁스의 촉매적 탈랍 또는 천연 가스 또는 석탄 기반 원료로부터 GTL(기체에서 액체로의 기유)로 알려진 피셔(Fischer)-트롭시(Tropsch) 합성에서 비롯된 왁스의 촉매 탈랍으로 제조할 수도 있다.

[0009] VGO로부터의 그룹 III 베이스 스톡의 제조 공정은 미국 특허 제5,993,644호 및 제6,974,535호에서 논의되어 있다. 이들의 비점 분포는 일반적으로 동일한 점도의 PAO와 비교할 때 더 높아서, PAO에 비해 더 높은 휘발성을 갖도록 유발한다. 추가로, 그룹 III 베이스 스톡은 일반적으로 동등한 점도에서 그룹 IV 베이스 스톡보다 더 높은 콜드 크랭크 점도(즉, ASTM D5293, CCS에 따른 동적 점도)를 갖는다.

[0010] GTL 베이스 스톡 처리는 미국 특허 제6,420,618호 및 제7,282,134호를 비롯하여 미국 특허출원 공개공보 제2008/0156697호에 기술되어 있다. 예를 들어, 후자의 간행물은 Fischer-Tropsch 합성 생성물로부터 베이스 스톡을 제조하는 방법을 기술하고 있으며, 적절한 비등 범위를 갖는 이의 분획은 수소화이성질체화에 적용되어 GTL 베이스 스톡을 생성한다.

[0011] GTL 베이스 스톡의 이러한 구조 및 특성은, 예를 들어, 미국 특허 제6,090,989호 및 제7,083,713호를 비롯하여, 미국 특허출원 공개공보 제2005/0077208호에 기술되어 있다. 미국 특허출원 공개공보 제2005/0077208호에는 최적화된 분지를 갖는 윤활 베이스 스톡이 기술되어 있으며, 이것은 베이스 스톡의 저온 유동 특성을 개선하기 위해 분자 중심을 향해 알킬 분지가 집중되어 있다. 그럼에도 불구하고, GTL 베이스 스톡의 유동점(pour point)은 일반적으로 PAO 또는 기타 합성 탄화수소 베이스 스톡보다 나쁘다.

[0012] GTL 베이스 스톡에 대한 또 다른 우려는 신규 GTL 제조 시설에 대한 막대한 자본 요구의 결과로 상업적 공급이 심각하게 제한된다는 것이다. GTL 베이스 스톡을 수익성 있게 생산하려면 저렴한 천연 가스에 대한 접근도 필요하다. 또한, GTL 베이스 스톡은 일반적으로 비점 분포가 넓은 이성질화된 오일로부터 증류되기 때문에, 이 공정은 전형적인 PAO 공정과 비교할 때 원하는 점도를 갖는 베이스 스톡에 대한 상대적으로 낮은 수율을 초래한다. 이러한 금전적 및 수율 제약으로 인해 현재 그룹 III+ GTL 베이스 스톡의 단일 제조 플랜트만 있으며, GTL을 사용하는 포뮬레이션은 공급망 및 가격 변동 위험에 노출되어 있다.

[0013] 폴리알파올레핀(PAO), 또는 그룹 IV 베이스 오일은 AlCl3, BF3 또는 BF3 착체와 같은 프리델 크래프트 촉매의

존재 하에 알파올레핀을 중합하여 생산된다. 예를 들어, 1-옥텐, 1-데센, 및 1-도데센은 저분자량 및 100℃에서 약 2cSt의 저점도에서, 고분자량, 100℃에서 점도가 100cSt를 초과하는 점성 재료까지 다양한 점도를 갖는 PAO를 제조하는 데 사용되었다. 중합 반응은 일반적으로 수소의 부재 하에 수행되며; 윤활유 제품군은 그 후 잔여 불포화를 줄이기 위해 가공되거나 수소화된다. PAO 기반 윤활유의 제조 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제3,382,291호; 제4,172,855호; 제3,742,082호; 제3,780,128호; 제3,149178호; 제4,956,122호; 제5,082,986호; 제7,456,329호; 제7,544,850호; 및 미국 특허출원 공개공보 제 2014/0323665호에 개시되어 있다. 현대 윤활유 및 자동차 엔진 오일의 점점 더 엄격해지는 성능 요구사항을 충족할 수 있는 다양한 PAO를 제조하려는 이전의 노력은 특히 1-데센에서 유래한 저점도 폴리알파올레핀 베이스 스톡을 단독으로 또는 다른 미네랄 오일(mineral oil)과의 일부 블렌드로 사용하는 것을 선호해 왔다. 그러나, 1-데센에서 유래된 폴리알파올레핀은 제한된 공급으로 인해 엄청나게 비쌀 수 있다. 1-데센의 이용가능성 제약을 극복하려는 시도는 C12 혼합 알파-올레핀 공급물을 통해 C8로부터 PAO의 생산으로 이어져, 특성을 부여하는 데 필요한 1-데센의 양을 낮추었다. 그러나, 성능 문제로 인해 1-데센을 주요 올레핀 공급원료로 제공하기 위한 요구사항을 여전히 완전히 제거하지 못하고 있다.

[0014] 유사하게, C14 - C20 범위의 선형 알파올레핀을 사용하려는 이전의 노력으로 인해 허용할 수 없을 정도로 높은 유동점을 지니는 폴리알파올레핀이 만들어졌으며, 이것은 0W 엔진 오일을 포함한 다양한 윤활유에 사용하기에 부적합하다.

[0015] 따라서, 예를 들어, 점도, Noack 휘발성, 및 저온 콜드 크랭크 점도 중 하나 이상을 포함하는 이러한 특성을 갖는, 예를 들어, 자동차 및 기타 응용 분야에서 사용하기 위해, 상업적으로 허용되는 범위 내의 특성을 갖는 윤활유 조성물에 대한 요구가 존재한다. 또한, 개선된 특성을 갖는 윤활유 조성물 및 이의 제조 방법에 대한 요구가 존재하며, 여기서 베이스 스톡 조성물은 그 안에 혼입되는 1-데센의 양이 감소되고, 심지어 바람직하게는 이의 제조에서 1-데센의 사용을 제거할 수 있다.

[0016] 자동차 산업에 대한 기술적 요구 외에도, 환경 인식 및 규정으로 인해 제조업체는 베이스 스톡 및 윤활유의 생산에 재생가능 공급원료 및 원재료를 사용하는 데 경주하고 있다. 재생가능 및 생물학적 기원의 에스테르 및 일부 그룹 III 탄화수소 베이스 스톡(US9862906B2)이 냉동 압축기 윤활유, 유압 오일 및 금속 작업 유체와 같은 응용 분야, 그리고 더 최근에는 자동차 및 산업용 윤활유(US20170240832A1)에 사용되고 있는 것으로 알려져 있다. 탄화수소의 일반적인 생물학적 공급원은, 카놀라유, 피마자유, 해바라기씨유, 유채씨유, 땅콩유, 대두유, 톨유, 또는 팜유와 같은 식물 공급원에서 유래할 수 있는 천연 오일이다. 탄화수소의 다른 상업적 공급원에는 조류(Algae) 또는 효모와 같은 조작된 미생물이 포함된다.

[0017] 고성능 윤활유 베이스 스톡에 대한 수요 증가로 인해 개선된 탄화수소 혼합물에 대한 계속적인 요구가 있다. 산업에서는 이러한 탄화수소 혼합물이 우수한 Noack 휘발성과 더 엄격한 엔진 오일 요건을 충족할 수 있는 저온 점도 특성을 가질 것, 바람직하게는 재생가능 공급원으로부터 유래될 것을 요구한다.

[0018] 자동차 산업은 현재 및 미래의 CO2 규정을 충족하기 위해 터보차저 및 가솔린 직접 분사와 결합된 다운사이징 가솔린 엔진을 지향하는 추세이다. 연비를 최대화하기 위해, 이러한 엔진은 일반적으로 저속 및 높은 엔진 부하에서 작동하도록 보정된다. 이러한 다운사이징된 터보차저 엔진 중 다수는, 엔진이 저속-고부하 조건에서 작동할 때 제어되지 않는 연소 이벤트를 겪으며, 이는 일반적으로 저속 예비-점화(LSPI)로 알려져 있다. LSPI는 본질적으로 무작위이며 실린더 내부의 압력을 갑자기 상승시켜 치명적인 엔진 고장을 초래할 수 있다.

[0019] 많은 연구에서 칼슘 처리율(calcium treat rate)의 영향을 평가했으며 칼슘 함량이 증가하면 LSPI 발생이 증가한다고 결론내렸다.[12-14] 일부 연구자들은 LSPI의 발생을 줄이기 위해 대체 윤활유 포뮬레이션 전략을 제안했다. [12-14] 일반적으로, 이들 윤활유는 LSPI 촉진제(칼슘 함유 세제)의 양을 줄이고 LSPI 억제제(ZDDP, MoDTC, Mg 함유 세제 등)의 양을 증가시켜 포뮬레이션되었다. 그러나, 일정 한도를 초과하여 칼슘 함량을 줄이면 피스톤 침전물이 증가하고 바니시가 증가하며 산 농도가 증가하고 오일 배출 간격이 감소할 수 있다. 따라서, 많은 연구에서 칼슘 함유 세제의 양을 0.1 중량%로 제한했다.

[0020] 따라서, LSPI를 감소시키면서 연비 유지를 개선할 수 있는 윤활유 조성물이 요망된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 본 발명은 자동차 엔진 오일에 대한 더 엄격한 환경 및 연비 규정에 의해 구동되는 성능 요구사항을 해결하는 잘 제어된 구조적 특성을 갖는 포화 탄화수소 혼합물 및 윤활유 첨가제를 함유하는, 윤활유 조성물을 내연 엔진

에 공급함으로써 엔진 성능을 개선하는 방법에 관한 것이다. 베이스 오일 부분의 탄화수소 분자의 분지 특성은 제어되어 놀라운 -35℃에서 CCS 점도(ASTM D5329)와 Noack 휘발성(ASTM D5800) 관계를 갖는 조성물을 일관되게 제공한다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명의 한 실시형태는 윤활유 조성물을 내연 엔진에 공급하고, 상승된 작동 온도에서의 엔진 작동이 동일한 점도의 통상적인 윤활유에 비해 적어도 0.3% 더 우수한 연비 개선(FEI)을 초래하는 방법이다. 바람직한 실시형태에서, FEI는 동일한 점도의 통상적인 윤활유에 비해 적어도 0.5% 더 우수하다.

[0023] 본 발명의 추가의 실시형태는 윤활유 조성물을 내연 엔진에 공급하고, 장기간에 걸친 엔진 작동이 동일한 점도의 통상적인 윤활유에 비해 적어도 0.5% 더 우수한 연비 유지(FER) 이점을 초래하는 방법이다. 바람직한 실시형태에서, FER은 동일한 점도의 통상적인 윤활유보다 적어도 1.0% 더 우수하다.

[0024] 추가 실시형태는 윤활유 조성물을 내연 엔진에 공급하고, 연장된 기간에 걸쳐 상승된 작동 온도에서의 엔진 작동이 첨가제 금속 농도 증가를 제한함으로써 LSPI 방지 유지 이점을 초래하는 방법이다. 바람직한 실시형태에서 칼슘 농도 증가는 15% 이하로 제한된다.

[0025] 본 발명의 중요한 양태는 FIMS에 따른 짝수 탄소수를 갖는 분자를 80% 초과하여 지니는 포화 탄화수소 혼합물과 함께 재생가능 베이스 오일을 함유하는 윤활유 조성물에 관한 것으로, 상기 혼합물은 BP/BI ≥ -0.6037(분자당 내부 알킬 분지) + 2.0의 분지 특성을 나타내며, 탄화수소 혼합물을 전체적으로 탄소 NMR로 분석할 경우, 분자당 5+ 메틸 분지가 평균 0.3 내지 1.5이다.

[0026] 본 명세서에 개시된 탄화수소 혼합물을 합성하는 한 가지 방법은 C14-C20 알파 또는 내부-올레핀의 올리고머화를 거치고, 이어서 올리고머의 수소화이성질체화를 거치는 것이다. C14-C20 올레핀을 사용하면 공급원료로서 고가의 1-데센 및 기타 원유 또는 합성 가스 기반 올레핀에 대한 수요를 완화시키고, C14-C20 알코올에서 유래한 것과 같은 올레핀 공급원료의 대체 공급원을 이용가능하게 만든다. 탄화수소 조성물은 하나 이상의 올레핀 공단량체로부터 유래되며, 상기 올레핀 공단량체는 이량체, 삼량체 및 고급 올리고머로 올리고머화된다. 그런 다음 올리고머는 수소화이성질체화에 적용된다. 생성된 탄화수소 혼합물은 우수한 유동점, 휘발성 및 점도 특성 및 추가 용해도 특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 1-데센 및 1-도데센, GTL 베이스 오일, 및 수소화이성질체화된 헥사데센 올리고머로 제조된 저점도 PAO를 포함한, 다양한 탄화수소에 대한 BP/BI와 분자당 내부 알킬 분지 간의 관계를 보여준다. 플롯 내의 직선은 BP/BI = -0.6037(분자당 내부 알킬 분지) + 2.0의 방정식을 나타낸다.

도 2는 1-데센 및 1-도데센, GTL 베이스 오일, 및 수소화이성질체화된 헥사데센 올리고머로 제조된 저점도 PAO를 포함한, 다양한 탄화수소에 대한 BP/BI와 분자당 5+ 메틸 분지 사이의 관계를 보여준다. 이 도면은 본 특허에 개시된 탄화수소 혼합물의 분자당 5+ 메틸 분지가 0.3 내지 1.5의 고유한 범위에 속함을 입증한다.

도 3은 1-데센 및 1-도데센, GTL 베이스 오일, 그룹 III 베이스 오일, 및 수소화이성질화된 헥사데센 올리고머로부터 제조된 저점도 PAO를 포함한, 다양한 탄화수소에 대한 NOACK 휘발성과 -35℃에서 CCS 사이의 관계를 보여준다. 실선과 점선은, 각각, NOACK = 2,750(-35℃에서 CCS)(-0.8) +2 및 NOACK = 2,750(-35℃에서 CCS)(-0.8) -2인, 현재 고유 탄화수소 혼합물에 의해 나타나는 Noack 대 -35℃에서 CCS의 상한 및 하한을 나타낸다.

도 4는 도 3의 800 내지 2,800 cP 범위의 -35℃에서 CCS를 확대한 도면이다.

도 5는 3가지 상이한 윤활유 조성물을 사용하여 수정된 시퀀스 VIF 테스트에서 측정된 연비 이점에 대한 그래프이다.

도 6은 연장된 지속기간 테스트에서 측정된 3가지 상이한 오일의 칼슘 함량에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 명세서의 상세한 설명 및 청구범위 내의 모든 수치는 표시된 값 "약" 또는 "대략"에 의해 수정되며, 당업자가 예상할 수 있는 실험적 오류 및 변동을 고려한다.

[0029] 본 명세서에는 엔진 성능을 개선하기 위한 방법; 구체적으로, 개선된 연비, 개선된 연비 유지, 및 개선된 LSPI

방지 유지를 부여하는 윤활유 조성물을 제공하는 방법이 개시되어 있고, 상기 윤활유 조성물은 고품질 합성 베이스 스톡으로 사용하기에 적합하도록 만드는 NMR에 의해 특징지어지는 독특한 분지 구조를 갖는 포화 탄화수소 혼합물을 함유하는 재생가능 베이스 스톡 및 윤활유 첨가제를 함유한다. 탄화수소 혼합물은 고품질 베이스 스톡의 중요한 성능 속성인 극도로 낮은 휘발성, 우수한 저온 특성 등을 포함하는 뛰어난 특성을 가지고 있다. 구체적으로 말하면, 혼합물은 FIMS에 따른 짝수 탄소수를 갖는 분자를 80% 초과하여 포함한다. NMR에 의한 탄화수소 혼합물의 분지 특성은 BP/BI를 ≥ -0.6037(분자당 내부 알킬 분지) + 2.0 범위로 포함한다. 더욱이, 평균적으로 내부 메틸 분지 중 적어도 0.3 내지 1.5는 말단 탄소로부터 4개를 초과하여 떨어진 탄소 위치에 있다. 이 독특한 분지 구조를 가진 포화 탄화수소는 저점도 자동차 엔진 오일을 혼합하는 데 유용한 놀라운 CCS(콜드 크랭크 시뮬레이션 점도) 대 Noack 휘발성 관계를 나타낸다.

[0030] 한 실시형태에서, 본 명세서에 기재된 탄화수소 혼합물은 올레핀의 올리고머화 및 후속적인 수소화이성질체화의 생성물이다. C14 내지 C20 올레핀은 올리고머화되어 미반응 단량체, 이량체(C28-C40), 삼량체 및 고급 올리고머(≥C42)로 구성된 올리고머 분포를 형성한다. 미반응 단량체는 후속 올리고머화에서 재사용할 수 있도록 증류된다. 그런 다음 나머지 올리고머는 수소화이성질체화되어 놀라운 콜드 크랭크 시뮬레이션된 점도(CCS) 대 Noack 휘발성 관계를 일관되게 부여하는 본 명세서에 기재된 최종 분지 구조를 달성한다.

[0031] **정의**

[0032] 본 명세서에 사용된 재생가능(renewable)은 지방 알코올, 올레핀, 또는 올리고머를 포함하는 임의의 생물학적으로 유래된 조성물을 의미한다. 이러한 조성물은, 비제한적 예로서, WO 2012/141784에 논의된 바와 같이 특정 오일을 제조하도록 설계된 생물학적 유기체로부터 제조될 수 있지만, 비제한적 예로서 미네랄 오일과 같은 석유 증류 또는 가공 오일은 포함하지 않는다. 재생가능 공급원에서 유래된 재료를 평가하는 적절한 방법은 "방사성 탄소 분석을 이용하여 고체, 액체 및 기체 샘플의 바이오기반 함량을 결정하기 위한 표준 테스트 방법"(ASTM D6866-12 또는 ASTM D6866-11)을 사용하는 것이다. 샘플 중의 14C의 카운트는 직접 또는 2차 표준을 통해 SRM 4990C와 비교될 수 있다. 적절한 표준 대비 0% 14C 측정은 전적으로 화석(예를 들어, 석유 기반)에서 유래한 탄소를 나타낸다. 100% 14C의 측정은 탄소가 전적으로 현대 공급원에서 유래함을 나타낸다(예를 들어, 본 명세서에 참조로 통합되는, WO 2012/141784 참조).

[0033] 점도는 베이스 스톡의 유동성을 측정하는 물리적 특성이다. 점도는 온도와 강한 함수(function) 관계가 있다. 일반적으로 사용되는 2가지 점도 측정은 동적(dynamic) 점도와 운동학적(kinematic) 점도이다. 동적 점도는 유체의 흐름에 대한 내부 저항을 측정한다. 엔진 오일에 대한 -35 ℃에서의 콜드 크랭크 시뮬레이터(CCS; Cold cranking simulator) 점도는 동적 점도 측정의 예이다. 동적 점도의 SI 단위는 Pa·s이다. 사용되는 전통적인 단위는 센티포이즈(cP)로, 이는 0.001 Pa·s(또는 1m Pa·s)와 동일하다. 업계는 서서히 SI 단위로 이동하고 있다. 운동학적 점도는 동적 점도 대 밀도의 비율이다. 운동학적 점도의 SI 단위는 ㎟/s이다. 업계에서 일반적으로 사용되는 다른 단위는 40 ℃(KV40) 및 100 ℃(KV100)에서 센티스토크(centistokes)(cSt) 및 100 °F 및 210 °F에서 SUS(Saybolt Universal Second)이다. 편리하게도 1㎟/s는 1 cSt와 같다. ASTM D5293 및 D445는 CCS 및 운동학적 점도 측정을 위한 각각의 방법이다. 본 명세서에 사용된 "점도 등급"은 SAE XW-YY 윤활유(여기서 X는 0 또는 5일 수 있고, YY는 4, 8, 12, 16, 또는 20일 수 있음)의 정의를 충족하도록 제형화된 재생가능 베이스 오일을 함유하는 윤활유 조성물을 지칭한다. 다양한 점도 등급의 특성은 SAE J300 산업 표준에 추가로 정의되어 있다.

[0034] 점도 지수(VI)는 온도 함수로서 베이스 스톡의 운동학적 점도 변화를 측정하는 데 사용되는 경험적 수치이다. VI가 높을 수록, 온도에 따른 점도의 상대적 변화가 적다. 높은 VI 베이스 스톡은 대부분의 윤활유 응용 분야, 특히 큰 작동 온도 변화를 겪는 다등급(multigrade) 자동차 엔진 오일 및 기타 자동차 윤활유에 적합하다. ASTM D2270은 VI를 결정하는 데 일반적으로 사용되는 방법이다.

[0035] 유동점(Pour point)은 테스트 견본(test specimen)의 움직임이 관찰되는 최저 온도이다. 대부분의 윤활유는 액상에서 작동하도록 설계되었기 때문에 베이스 스톡의 가장 중요한 특성 중 하나이다. 낮은 유동점이 일반적으로, 특히 차가운 기후 윤활시에 바람직하다. ASTM D97은 유동점을 측정하는 표준 수작업 방법이다. ASTM D5950 및 ASTM D6749와 같은 자동화 방법으로 점차 대체되고 있다. 1℃ 테스트 간격을 갖는 ASTM D5950은 본 특허의 실시예에 대한 유동점 측정에 사용된다.

[0036] 휘발성은 상승된 온도에서 증발로 인한 오일 손실에 대한 측정이다. 방출 및 작동 수명 문제로 인해, 특히 가벼운 등급 베이스 스톡의 경우, 이것은 매우 중요한 사양이 되었다. 휘발성은, 특히 비점 곡선의 전단부(front end)에서 오일의 분자 구성에 따라 달라진다. Noack(ASTM D5800)은 자동차 윤활유의 휘발성 측정에 일반적으로

허용되는 방법이다. Noack 테스트 방법 자체는 작동중인 내연 엔진과 같은, 고온 서비스에서 증발 손실을 시뮬레이션한다.

[0037] 연비 개선: 기준 오일에 대한 동일한 테스트 조건에서 동일한 엔진을 작동할 때 관찰된 것과 비교하여 후보 오일로 작동한 엔진의 연료 소비 감소.

[0038] 연비 유지: 윤활유가 내연 엔진의 노화 조건에 노출된 기간에 걸쳐 연료 소비 수준을 유지하는 윤활유의 능력. 연비 유지는 윤활유가 내연 엔진의 노화 조건에 노출되는 기간에 걸쳐 윤활유가 연비 개선을 유지하는 능력으로 표현될 수도 있다. 연비 유지는 윤활유가 내연 엔진의 노화 조건에 노출되는 기간에 걸쳐 연비 손실의 결여로 표현될 수도 있다.

[0039] 비점 분포는 5% 및 95% 물질이 증발하는 실제 비점(TBP; True Boiling Points)으로 정의되는 비점 범위이다. 이것은 본 명세서에서 ASTM D2887에 의해 측정된다.

[0040] NMR 분지 분석 탄화수소 특성화를 위해 NMR 분광계로 측정한 분지 파라미터는 다음을 포함한다:

[0041] 분지 지수(BI): 이소파라핀 탄화수소에서 1H NMR 화학적 범위 0.5 내지 2.1ppm에서 나타나는 모든 수소 중 0.5 내지 1.05ppm의 화학적 이동 범위에서 나타나는 메틸 수소의 백분율.

[0042] 분지 근접성(BP): 13C NMR 화학적 이동 29.8ppm에서 나타나는 말단 기 또는 분지에서 제거된 4개 또는 그 이상의 탄소 원자인 반복발생(recurring) 메틸렌 탄소의 백분율.

[0043] 내부 알킬 탄소: 3-메틸, 4-메틸, 5+ 메틸, 인접 메틸, 내부 에틸, n-프로필 및 13.8 ppm에서 나타나는 말단 메틸 탄소를 제외한, 13C NMR 화학적 이동 0.5 ppm과 22.0 ppm 사이에서 나타나는 미지의 메틸을 포함하는, 말단 메틸 탄소에서 제거된 3개 또는 그 이상의 탄소인 메틸, 에틸, 또는 프로필 탄소의 수임.

[0044] 5+ 메틸 탄소: 평균 이소파라핀 분자에서 13C NMR 화학적 이동 19.6ppm에서 나타나는 말단 탄소에서 떨어진 4개 초과의 탄소인 메틴 탄소에 부착된 메틸 탄소의 수임.

[0045] NMR 스펙트럼을 5mm BBI 프로브를 사용하는 Bruker AVANCE 500 분광계를 이용하여 수집하였다. 각 샘플을 CDCl3와 1:1(wt:wt)로 혼합하였다. 1H NMR은 500.11 MHz에서 기록하였으며, 각 스펙트럼에 대해 64번의 스캔을 함께 추가하여 4초 간격으로 적용된 9.0μs(30o) 펄스를 사용하였다. 13C NMR은 7.0μs 펄스를 사용하고 역 게이트된 디커플링을 갖는 125.75 MHz에서 기록하였으며, 각 스펙트럼에 대해 4096 스캔을 함께 추가하여 6초 간격으로 적용하였다. 이완제(relaxation agent)로 소량의 0.1M Cr(acac)3를 첨가하고 내부 표준 물질로 TMS를 사용하였다.

[0046] 본 발명의 윤활유 베이스 스톡 샘플의 분지 특성은 다음의 6단계 과정에 따라 결정된다. 절차는 US 20050077208A1에 상세하게 제공되어 있으며, 그 전문이 본 명세서에 참조로 통합된다. 다음 절차는 현재 샘플 세트를 특성화하기 위해 약간 수정된다:

[0047] 1) DEPT 펄스 시퀀스(Doddrell, D. T.; D. T. Pegg; M. R. Bendall, Journal of Magnetic Resonance 1982, 48, 323ff.)를 이용하여 CH 분지 중심(branch centers) 및 CH3 분기 종료 지점(branch termination points)을 식별한다.

[0048] 2) APT 펄스 시퀀스(Patt, S. L.; J. N. Shoolery, Journal of Magnetic Resonance 1982, 46, 535ff.)를 이용하여 복수의 분지(4차 탄소)가 시작되는 탄소가 없는지 확인한다.

[0049] 3) 표와 계산된 값을 사용하여 특정 분지 위치 및 길이에 다양한 분지 탄소 공명을 할당한다(Lindeman, L. P., Journal of Qualitative Analytical Chemistry 43, 1971 1245ff; Netzel, D. A., et. al., Fuel, 60, 1981, 307ff.)

[0050] 분지 NMR 화학적 이동(ppm)

표 2

[0051] 탄소 NMR에 의한 알킬 분지의 ppm 이동을 나타낸다

분지	NMR 화학적 이동(ppm)
2-메틸	22.5
3-메틸	19.1 또는 11.4
4-메틸	14.0

5+ 메틸	19.6
내부 에틸	10.8
n-프로필	14.4
인접 메틸	16.7

[0052] 4) 말단 메틸 탄소의 통합 강도를 단일 탄소의 강도(혼합물의 분자당 총 적분/탄소 수)와 비교하여 다른 탄소 위치에서 분지 발생의 상대 빈도를 정량화한다. 예를 들어, 분자 당 5+ 메틸 분지의 수는 단일 탄소의 강도 대비 19.6 ppm의 화학적 이동시 신호 강도로부터 계산된다.

[0053] 말단과 분지 메틸 둘다가 동일한 공명 위치에서 발생하는, 2-메틸 분지의 독특한 경우, 분지 발생 빈도 계산을 수행하기 전에 강도를 2로 나누었다.

[0054] 4-메틸 분지 분율을 계산하고 표로 만들면, 이중 카운팅을 피하기 위해 5+ 메틸에 대한 기여도를 빼야한다.

[0055] 미지의 메틸 분지는 5.0 ppm에서 22.5 ppm 사이에 나타나는 신호의 기여로부터 계산되지만, 표 2에 기록된 임의의 분지는 포함하지 않는다.

[0056] 5) 전문이 본 명세서에 참조로 통합되는, 미국 특허 제6,090,989호에 기술된 계산을 이용하여 분지 지수(BI) 및 분지 근접성(BP)을 계산한다.

[0057] 6) 2-메틸 분지를 제외하고, 3 단계와 4 단계에서 찾은 분지를 더하여 분자 당 총 내부 알킬 분지를 계산한다. 이러한 분지는 3-메틸, 4-메틸, 5+ 메틸, 내부 에틸, n-프로필, 인접 메틸, 및 미지의 메틸을 포함할 수 있다.

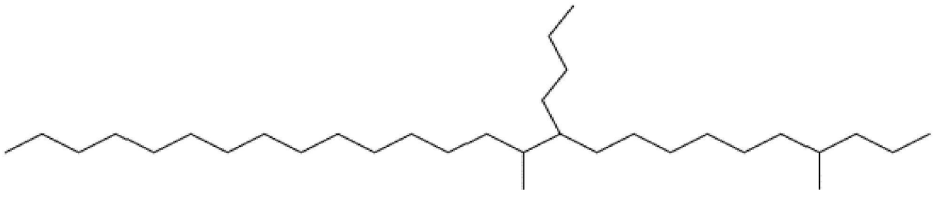
[0058] FIMS 분석: 본 발명의 탄화수소 분포는 FIMS(field ionization mass spectroscopy)에 의해 결정된다. FIMS 스펙트럼은 Waters GCT-TOF 질량 분광계에서 획득하였다. 샘플은, 분당 50℃의 속도로 약 40℃에서 500℃로 가열되는, 고체 프로브를 통해 도입되었다. 질량 분광계는 10년당 5초의 속도로 40 m/z에서 1000 m/z 까지 스캔되었다. 획득한 질량 스펙트럼을 합하여 최대 6개의 고리를 포함하는 파라핀 및 사이클로파라핀의 탄소수 분포를 제공하는 하나의 평균 스펙트럼을 생성했다.

[0059] **탄화수소 구조 및 특성**

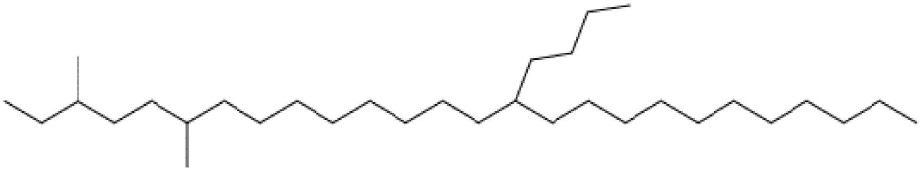
[0060] 본 명세서에 개시된 탄화수소 혼합물의 구조는 FIMS 및 NMR에 의해 특징지워진다. FIMS 분석은 탄화수소 혼합물의 분자 중 80% 이상이 짝수 탄소수를 갖는다는 것을 입증한다.

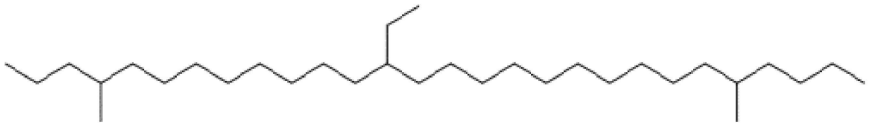
[0061] 본 명세서에 개시된 탄화수소 혼합물의 독특한 분지 구조는 BP, BI, 내부 알킬 분지 및 5+ 메틸과 같은 NMR 파라미터를 특징으로 한다. 탄화수소 혼합물의 BP/BI는 ≥ -0.6037(분자 당 내부 알킬 분지) + 2.0 범위이다. 탄화수소 혼합물의 5+ 메틸은 분자 당 평균 0.3 내지 1.5이다.

[0062] 탄화수소 혼합물은 탄소수 분포, C28 내지 C40 탄소, 및 C42 초과 또는 동일여부에 따라 2가지 탄소 범위로 분류할 수 있다. 일반적으로, 각 탄화수소 혼합물에 존재하는 분자의 약 95% 이상은 특정 범위 내의 탄소 수를 가지고 있다. C28 내지 C40 범위의 대표적인 분자 구조는 NMR 및 FIMS 분석을 기반으로 제안될 수 있다. 임의의 하나의 특정 이론에 얽매이지 않고, 올레핀의 올리고머화 및 수소화이성질체화에 의해 만들어진 구조는 해당 구조 전체에 분포된 메틸, 에틸, 부틸 분지를 가지며 분지 지수 및 분지 근접성이 놀랍도록 우수한 제품의 저온 특성에 기여한다고 믿어진다. 본 탄화수소 혼합물의 예시적인 구조는 다음과 같다:



[0063]

[0064] 



[0065]

[0066] 탄화수소 혼합물의 독특한 분지 구조와 좁은 탄소 분포는, 특히 저점도 엔진 오일 응용 분야에서, 고품질 합성 베이스 오일로 사용하기에 적합하게 만든다. 탄화수소 혼합물은 다음을 나타낸다:

[0067] · 3.0 내지 10.0 cSt 범위의 KV100;

[0068] · -20 내지 -55 ℃ 범위의 유동점; 및

[0069] · Noack이 $2750(-35℃에서\ CCS)^{(-0.8)}$ ± 2 사이가 되도록 하는 Noack 및 -35℃에서 CCS의 관계.

[0070] 탄화수소 혼합물에 대한 Noack 및 CCS 관계는 도 3과 도 4에 나타나 있다. 각 도면에서, 상단선은 Noack = 2750(-35℃에서 CCS)(-0.8) + 2 를 나타내고 하단 그래프 선은 Noack = 2750(-35℃에서 CCS)(-0.8) - 2를 나타낸다. 더 바람직하게는 탄화수소 혼합물은, Noack이 Noack = 2750(-35℃에서 CCS)(-0.8) + 0.5 및 Noack = 2750(-35℃에서 CCS)(-0.8) -2 사이가 되도록 하는 Noack 및 -35℃에서 CCS 관계를 갖는다. 도 3과 도 4에서 원점에 가까운 탄화수소 혼합물은 -35℃에서 낮은 휘발성 및 감소된 점도로 인해 저점도 엔진 오일에 더 유리한 것으로 나타났다.

[0071] C28 내지 C40 범위의 탄소수를 갖는 본 발명에 따른 탄화수소 혼합물, 및 탄소수가 C28 내지 C36 범위에 있는 또 다른 실시형태에서, 또는 분자가 C32의 탄소수를 지니는 또 다른 실시형태에서 탄화수소 혼합물은 일반적으로 위에서 설명한 BP/BI, 분자당 내부 알킬 분지, 분자당 5+ 메틸 분지, 및 Noack/CCS 관계의 특성 외에도 다음과 같은 특성을 나타낼 것이다:

[0072] · 3.0 내지 6.0 cSt 범위의 KV100;

[0073] · 11 ln(BP/BI) + 135 내지 11 ln(BP/BI) + 145 범위의 VI; 및

[0074] · 33 ln(BP/BI) - 45 내지 33 ln(BP/BI) - 35 범위의 유동점.

[0075] 한 실시형태에서, C28-C40 탄화수소 혼합물에 대한 KV100은 3.2 내지 5.5 cSt이고; 또 다른 실시형태에서 KV100은 4.0 내지 5.2 cSt의 범위이고; 또 다른 실시형태에서 4.1 내지 4.5 cSt이다.

[0076] C28-C40 탄화수소 혼합물에 대한 VI는 한 실시형태에서 125 내지 155이고, 또 다른 실시형태에서 135 내지 145의 범위이다.

[0077] 탄화수소 혼합물의 유동점은 한 실시형태에서 25 내지 -55℃이고, 또 다른 실시형태에서 35 내지 -45℃ 범위이다.

[0078] 한 실시형태에서 C28-C40 탄화수소 혼합물의 비점 범위는 ASTM D2887에 의해 측정할 때 125℃(95%에서 TBP - 5%에서 TBP) 이하이고; 또 다른 실시형태에서 100℃ 이하; 한 실시형태에서 75℃ 이하; 또 다른 실시형태에서 50℃ 이하; 한 실시형태에서 30℃ 이하이다. 바람직한 실시형태에서, 비점 범위가 50℃ 이하, 더욱 더 바람직하게는 30℃ 이하인 것들은 주어진 KV100에 대해 놀랍게도 낮은 Noack 휘발성(ASTM D5800)을 제공한다.

[0079] 한 실시형태에서 C28-C40 탄화수소 혼합물은 14-30 범위의 분지 근접성(BP)과 15-25 범위의 분지 지수(BI)를 가지며; 또 다른 실시형태에서 15-28 범위의 BP 및 16-24 범위의 BI를 갖는다.

[0080] C28-C40 탄화수소 혼합물의 Noack 휘발성(ASTM D5800)은 한 실시형태에서 16 중량% 미만이고; 한 실시형태에서

12 중량% 미만; 한 실시형태에서 10 중량% 미만; 한 실시형태에서 8 중량% 미만 및 한 실시형태에서 7 중량% 미만이다. 한 실시형태에서 C28-C40 탄화수소 혼합물은 또한 -35℃에서 CCS 점도가 2700 cP 미만; 또 다른 실시형태에서 2000 cP 미만; 한 실시형태에서 1700 cP 미만; 및 한 실시형태에서 1500 cP 미만이다.

[0081] 탄소수 범위가 C42 및 그 초과인 탄화수소 혼합물은 일반적으로 위에서 설명한 BP/BI, 분자당 내부 알킬 분지, 분자당 5+ 메틸 분지, -35℃에서의 Noack 및 CCS 관계에 관한 특성 외에도 다음과 같은 특성을 나타낸다:

[0082] · 6.0 - 10.0 cSt 범위의 KV100;

[0083] · 11 ln(BP/BI) + 145 내지 11 ln(BP/BI) + 160 범위의 VI; 및

[0084] · 33 ln(BP/BI) - 40 내지 33 ln(BP/BI) - 25 범위의 유동점.

[0085] C42 탄소 또는 그 이상을 포함하는 탄화수소 혼합물은, 한 실시형태에서, 8.0 내지 10.0 cSt 범위, 또 다른 실시형태에서 8.5 내지 9.5 cSt 범위의 KV100을 갖는다.

[0086] ≥ 42개의 탄소를 갖는 탄화수소 혼합물의 VI는 한 실시형태에서 140 내지 170이고; 또 다른 실시형태에서 150 내지 160이다.

[0087] 한 실시형태에서 유동점은 -15 내지 -50℃의 범위이고; 및 또 다른 실시형태에서 -20 내지 -40℃이다.

[0088] 한 실시형태에서, ≥ 42개의 탄소를 포함하는 탄화수소 혼합물은 18 내지 28 범위의 BP와 17 내지 23 범위의 BI를 갖는다. 또 다른 실시형태에서, 탄화수소 혼합물은 18 내지 28 범위의 BP 및 17 내지 23 범위의 BI를 갖는다.

[0089] 일반적으로, 위에 개시된 두 탄화수소 혼합물은 다음 특성을 나타낸다:

[0090] · 분자의 적어도 80%가 FIMS에 따른 짝수 탄소수를 가짐;

[0091] · 3.0 내지 10.0 cSt 범위의 KV100;

[0092] · -20 내지 -55℃ 범위의 유동점;

[0093] · Noack이 $2750(\text{CCS @ } -35℃)^{(-0.8)}$ ± 2 사이에 있도록 Noack과 CCS @ -35℃ 관계;

[0094] · 분자당 ≥ -0.6037(내부 알킬 분지) + 2.0 범위의 BP/BI; 및,

[0095] · 분자당 평균 0.3 내지 1.5의 5+ 메틸 분지.

[0096] **합성**

[0097] 개시된 탄화수소 혼합물을 제조하기 위한 가능한 공정 또는 방법이 본 명세서에 제공된다. 본 명세서에 개시된 신규 탄화수소 혼합물은 올레핀 올리고머화를 통해 합성되어 원하는 탄소 사슬 길이를 달성하고, 이어서 수소화 이성질체화를 통해 유동점 및 CCS 등과 같은 저온 유동성 특성을 개선할 수 있다. 한 실시형태에서, C14 내지 C20 길이의 올레핀은 올리고머 혼합물을 형성하기 위해 산 촉매를 사용하여 올리고머화된다. 올레핀은 원유 또는 가스 기반 올레핀과 같은 자연 발생 분자로부터, 또는 에틸렌 중합으로부터 공급받을 수 있다. 일부 변형예에서, 본 명세서에 기재된 올레핀 공급원료 내의 탄소 원자의 약 100%는 재생가능 탄소 공급원으로부터 유래할 수 있다. 예를 들어, 알파-올레핀 공단량체는 재생가능 탄소 공급원으로부터 생성된 에탄올의 탈수로부터 유래된 에틸렌의 올리고머화에 의해 생성될 수 있다. 일부 변형예에서, 알파-올레핀 공단량체는 재생가능 탄소공급원으로부터 생성되는 에탄올 이외의 1차 알코올의 탈수에 의해 생성될 수 있다. 상기 재생가능 알코올은 감마 알루미나 또는 황산을 사용하여 올레핀으로 탈수될 수 있다. 일부 실시형태에서, 재생가능 공급원으로부터 유래된 개질되거나 부분적으로 수소화된 테르펜 공급원료는 재생가능 공급원으로부터 유래된 하나 이상의 올레핀과 커플링된다.

[0098] 한 실시형태에서, C14 내지 C20의 올레핀 단량체는 알코올 및/또는 에스테르, 예컨대 선형 알코올 및 알킬 아세테이트 에스테르의 혼합물로 촉진된 BF_3 및/또는 BF_3의 존재 하에, 평균 체류 시간을 60 내지 400분으로 하여 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)를 사용하여 올리고머화된다. 또 다른 실시형태에서, C14 내지 C20 올레핀 단량체는 평균 체류 시간을 90 내지 300분으로 하여 연속 교반 탱크 반응기를 사용하여 BF_3 및/또는 촉진된 BF_3의 존재 하에 올리고머화된다. 또 다른 실시형태에서, C14 내지 C20 올레핀 단량체는 평균 체류 시간을 120 내지 240분으로 하여 연속 교반 탱크 반응기를 사용하여 BF_3 및/또는 촉진된 BF_3의 존재 하에 올리고머화된다. 올리고머화 반

응의 온도는 10℃ 내지 90℃ 범위일 수 있다. 그러나, 하나의 바람직한 실시형태에서, 온도는 반응 기간 동안 15 내지 75℃, 가장 바람직하게는 20℃ 내지 40℃ 범위에서 유지된다.

[0099] 올리고머화 공정에 적합한 루이스산 촉매는 준금속(metalloid) 할로겐화물 및 프리델-크래프트 촉매로 일반적으로 사용되는 금속 할로겐화물, 예를 들어, $AlCl_3$, BF_3, BF_3 착체, BCl_3, $AlBr_3$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, 및 $SbCl_5$를 포함한다. 임의의 준금속 할로겐화물 또는 금속 할로겐화물 촉매는 공촉매 양성자 촉진제(예를 들어, 물, 알코올, 산, 또는 에스테르)와 함께 또는 없이 사용될 수 있다. 한 실시양태에서, 올리고머화 촉매는 제올라이트, 프리델-크래프트 촉매, 브뢴스테드산, 루이스산, 산성 수지, 산성 고체 산화물, 산성 실리카 알루미노포스페이트, IVB족 금속 산화물, VB족 금속 산화물, VIB족 금속 산화물, VIII족 금속의 수산화물 또는 유리 금속 형태, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0100] 이량체 부분이 100 mg Br_2/100g(ASTM D2710) 미만의 Br 지수로 이성질체화 없이 포화되는 경우, 올리고머화 생성물의 이량체 부분(C28-C40)이 25 내지 35, 바람직하게는 27 내지 35, 더욱 바람직하게는 27 내지 33, 가장 바람직하게는 28 내지 32 사이의 분지 근접도(BP)를 갖도록 보장하기 위해 CSTR 내의 올리고머화 반응 온도 및 체류 시간의 적절한 제어가 필요하다. 수소화이성질체화 전에 너무 낮은 분지 근접성은 도 1의 실선 아래에 해당하는 이성질체화된 탄화수소 혼합물을 야기할 것이고 주어진 Noack 휘발성에 대해 덜 바람직할 수 있는 더 높은 -35℃에서 CCS 점도값을 초래하여 도 3과 4에 나타낸 범위에 맞도록 할 것이다. 반대로, 분지 근접도가 너무 높으면 허용가능한 유동점에 도달하기 위해 더 큰 이성질체화가 필요하며, 이는 Noack 휘발성 및 -35℃에서 CCS를 동시에 증가시킬 것이다. 한 실시양태에서, 불포화 올리고머 생성물은 미반응 단량체를 제거하기 위해 증류된다. 예를 들어, 미반응 단량체는, 예컨대 증류를 통해, 올리고머 생성물로부터 분리될 수 있고, 이의 올리고머화를 위해 제1 및/또는 제2 공급원료의 혼합물로 다시 재순환될 수 있다.

[0101] 그런 다음 올리고머 생성물은 수소화이성질체화되어 이상적인 분지 특성을 달성하는 데 필요한 추가 내부 알킬 분지를 제공한다. 한 실시양태에서, 이량체(C28 - C40) 및 중질 올리고머(≥C42) 둘 다를 포함하는, 전체 올리고머 생성물은 증류에 의한 분리 전에 수소화이성질체화된다. 그런 다음, 수소화이성질화된 생성물은 증류에 의해 최종 탄화수소 생성물로 분리된다. 또 다른 실시양태에서, 이량체 및 중질 올리고머는 분별되고 별도로 수소화이성질체화된다.

[0102] 본 발명에 유용한 수소화이성질체화 촉매는 일반적으로 형태-선택적 분자체, 수소화에 대해 촉매적으로 활성인 금속 또는 금속 혼합물, 및 내화성(refractory) 산화물 지지체를 포함한다. 수소화 성분의 존재는 제품 개선, 특히 VI 및 안정성으로 이어진다. 전형적인 촉매적으로 활성인 수소화 금속은 크롬, 몰리브덴, 니켈, 바나듐, 코발트, 텅스텐, 아연, 백금, 및 팔라듐을 포함한다. 백금 및 팔라듐이 특히 바람직하며, 백금이 가장 바람직하다. 백금 및/또는 팔라듐이 사용되는 경우, 금속 함량은 일반적으로 총 촉매의 0.1 내지 5중량% 범위, 일반적으로 0.1 내지 2중량% 범위이고, 10중량%를 초과하지 않는다. 수소화이성질체화 촉매는, 예를 들어, 미국 특허 제7,390,763호 및 제9,616,419호, 뿐만 아니라 미국 특허출원 공개공보 제2011/0192766호 및 제2017/0183583호에 논의되어 있다.

[0103] 수소화이성질체화를 위한 조건은 위에서 설명한 바와 같이 특정한 분지 특성을 갖는 이성질체화된 탄화수소 혼합물이 달성되도록 맞춤화되며, 따라서 사용되는 공급물의 특성에 따라 달라질 것이다. 반응 온도는 일반적으로 약 0.5 hr^{-1} 및 약 20 hr^{-1} 사이의 액체 시간당 공간 속도(LHSV; liquid hourly space velocity)에서 일반적으로 약 200 ℃ 내지 400 ℃, 바람직하게는 260 ℃ 내지 370 ℃, 가장 바람직하게는 288 ℃ 내지 345 ℃이다. 압력은 전형적으로 약 15 psig 내지 약 2500 psig, 바람직하게는 약 50 psig 내지 약 2000 psig, 보다 바람직하게는 약 100 psig 내지 약 1500 psig이다. 낮은 압력은 향상된 이성질화 선택성을 제공하며, 이는 더 많은 이성질화와 더 적은 공급물의 크래킹을 초래하여, 증가된 수율을 야기한다.

[0104] 수소는 수소화이성질화 공정 동안 반응 구역에 일반적으로 약 0.1 내지 10 MSCF/bbl(배럴당 천 표준 입방 피트), 바람직하게는 약 0.3 내지 약 5 MSCF/bbl의 수소 대 공급물 비율로 존재한다. 수소는 생성물로부터 분리되어 반응 구역으로 재순환될 수 있다.

[0105] 한 실시양태에서, 수소화의 추가 단계가 수소화이성질체화 전에 추가되어 하류의 수소화이성질체화 촉매를 보호한다. 또 다른 실시양태에서, 탄화수소 혼합물의 포화 및 안정성을 추가로 개선하기 위해 수소화이성질체화 후에 수소화 또는 수소화마무리(hydrofinishing)의 추가 단계가 추가된다.

[0106] 수소화이성질화된 탄화수소 혼합물은 탄소수가 C28-C40 범위인 이량체와, C42 이상인 탄소수를 갖는 삼량체+의 혼합물로 구성된다. 각 탄화수소 혼합물은 분자당 ≥ -0.6037(내부 알킬 분지) ± 2.0 범위의 BP/BI를

나타내며, 평균적으로 분자당 다섯 번째 또는 그 이상의 위치에 0.3 내지 1.5의 메틸 분지를 나타낼 수 있다. 중요하게도, 각 조성의 분자 중 적어도 80%는 또한 FIMS에 의해 결정된 짝수 탄소수를 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 탄화수소 조성물 각각은 또한 Noack이 2750(-35℃에서 CCS)$^{(-0.8)}$ ± 2 사이가 되도록 하는 Noack 및 -35℃에서 CCS 관계를 나타낼 것이다. 이러한 특성은 저점도 엔진 오일 뿐만 아니라 기타 여러 고성능 윤활유 제품의 포뮬레이션을 가능케 한다.

[0107] 한 실시양태에서, C16 올레핀은 올리고머화 반응을 위한 공급물로서 사용된다. 공급물로서 C16 올레핀을 사용할 때, 수소화이성질체화된 이량체 생성물은 일반적으로 <8% Noack 손실과 함께 4.3cSt의 KV100 및 대략 1,700cP의 -35℃에서 CCS를 나타낸다. 극도로 낮은 Noack 휘발성은 다른 3.9 내지 4.4 cSt 합성 베이스 스톡과 비교할 때 높은 시작 비점과 좁은 비점 분포에 기인한다. 이것은 휘발성 요구사항이 엄격한 저점도 엔진 오일에 사용하기에 이상적으로 만든다. 우수한 CCS 및 유동점 특성은 위에서 논의한 분지 특성에 기인한다. 한 실시양태에서, 물질은 ≤ -40℃의 유동점을 갖는다. 이것은 Mini-Rotary Viscosity(ASTM D4684) 및 Scanning Brookfield Viscosity(ASTM D2983) 사양을 포함하여, 0W 포뮬레이션에 대한 중요한 엔진 오일 포뮬레이션 요구사항을 통과하는 데 필요하다.

[0108] **엔진 성능 개선을 위한 완성된 윤활유 포뮬레이션**

[0109] 본 명세서는 기존 베이스 오일 대비 재생가능 베이스 오일을 사용하여 포뮬레이션한 초저점도 엔진 오일의 연비 개선, 및 연비 유지 및 LSPI 방지를 기술한다. 본 명세서에 기술된 바와 같은 재생가능 베이스 오일을 함유하는 완성된 윤활유 조성물은 마찰 감소 및 결과적으로 신선할 때 개선된 연비를 제공할 뿐만 아니라, 통상적인 베이스 오일 포뮬레이션과 비교하여 노화 시 예상외로 감소된 마찰을 유지한다. 이러한 이점은 수정된 시퀀스 VIF 연비 엔진 테스트 스탠드를 사용하여 연비 개선 및 연비 유지 이점을 입증하기 위해 완성된 엔진 오일 포뮬레이션에 활용되었다. 테스트 결과는 완성된 엔진 오일 포뮬레이션에서 재생가능 베이스 오일의 사용이 재생가능-기반 윤활유의 점도계에서는 설명할 수 없는 예상치 못한 상당한 신선한 오일 연비 개선을 제공함을 제시한다. 또한, 기존의 베이스 오일 엔진 오일 포뮬레이션에 비해 노후된 오일 연비가 현저하게 잘 유지되어, 엔진 윤활유의 수명 기간 동안 전례 없는 연비 개선과 유지가 달성된다.

[0110] 시퀀스 VIF 엔진에서 상승된 작동 온도에 노출되는 연장된 지속기간에 걸쳐 감소된 칼슘량의 증가가, 윤활유 조성물의 LSPI 방지 특성을 유지하는 개선된 능력을 초래할 것임이 또한 본 명세서에 기술되어 있다.

[0111] 본 명세서에 기술된 재생가능 베이스 오일을 함유하는 윤활유 조성물은 이동 및/또는 상호작용하는 기계 부품, 구성요소, 또는 표면의 윤활을 필요로 하는 디바이스 또는 장치용 윤활유 또는 그리스와 같은 다양한 윤활유-관련 최종 용도에 사용될 수 있다. 유용한 장치는 엔진과 기계를 포함한다. 보다 구체적인 장비에는, 이로만 제한되는 것은 아니지만, 가솔린 연소 엔진, 디젤 연소 엔진, 천연 가스 연소 엔진, 기어 박스, 풍력 터빈 및 순환식 유압 펌프를 포함한다. 본 명세서에 기술된 바와 같은 베이스 오일을 함유하는 윤활유 조성물은 자동차 크랭크 케이스 윤활유, 자동차 기어 오일, 변속기 오일, 순환 윤활유, 산업용 기어 윤활유, 그리스, 압축기 오일, 펌프 오일, 냉동 윤활유, 유압 윤활유, 금속 작동유를 포함하는 많은 산업용 윤활유의 포뮬레이션에 사용될 수 있다.

[0112] 이러한 이점은 연장된 시간/지속기간 및 상승된 온도에 대해 수정된 시퀀스 VIF 엔진 테스트에서 관찰되었다. 당업자에게 공지된, ASTM D8226에 기술된 시퀀스 VIF 엔진 테스트는 저점도 오일에 대한 반복가능한 실험실 조건에서 자동차 엔진 오일의 연료 절약 능력에 대한 비교 연비 개선(FEI; fuel economy improvement) 평가를 포함한다.

[0113] 테스트 파라미터는 다음과 같다; (1) 테스트 지속기간을 196시간으로 하고, (2) 일관된 엔진 응답을 보장하기 위해 SAE 20W-30 베이스라인(BL) 윤활유에 대한 6가지 속도/부하/온도 테스트 조건에 대해 연료 소비를 측정하고, (3) 후보 윤활유를 도입하여 에이징 조건에서 16시간 동안 노화시킨 후 FEI 1에 대한 6가지 시험 조건에 대해 연료 소비를 측정하고, (4) 후보 윤활유를 엔진에 방치하고 FEI 2에 대한 노화 조건에서 109시간 동안 노화시키고, (5) BL에 대한 6가지 테스트 조건 각각에 대한 연료 소비를 테스트 지속기간에 걸쳐 일관된 엔진 반응을 추가로 보장하기 위해 테스트 종료시까지 반복하고, (5) FEI 1, FEI 2 및 FEI 합계(FEI 1 + FEI 2)를 후보 오일에 대한 연비 측정값과 베이스라인 윤활유(BL)의 연비 측정값을 비교하여 계산한다.

[0114] 연료 소비를 일관된 엔진 응답을 보장하기 위해 SAE 20W-30 기준(BL) 윤활유에 대한 6가지 속도/부하/온도 테스트 조건에서 측정한다. 후보 윤활유를 도입하고 노화 조건에서 16시간 동안 노화시킨 후 6가지 시험 조건에 대한 연료 소모를 측정한다(표 3). BL에 대한 6가지 테스트 조건 각각에 대한 연료 소비를 테스트 지속기간에 걸

쳐 일관된 엔진 응답을 추가로 보장하기 위해 테스트 종료시까지 반복한다.

표 3

[0115] 시퀀스 VIF 엔진 테스트의 작동 대상은 다음과 같음:

테스트 조건	단계 1	단계 2	단계 3	단계 4	단계 5	단계 6
속도, rpm	2000	2000	1500	695	695	695
토크, Nm	105	105	105	20	20	40
윤활 온도, ℃	100	65	100	100	35	100
냉각수 투입 온도, ℃	94	65	94	94	35	94

[0116] 이 시퀀스 VIF 엔진 테스트 조건에 대한 수정이 제시된다.

표 4

[0117] 시퀀스 VIF 조건의 수정

	단계	**시퀀스 VIF**	**수정된 시퀀스 VIF**
1	SOT BL FE	20W-30	20W-30
2	플러싱	CO	CO
3	노화 단계 1	120℃/16h	120℃/16 h
4	CO FE (FEI1)	테스트 조건(표 3)	테스트 조건 (표 3)*
5	노화 단계 2	120℃/109 h	140℃/144 h
6	CO FE (FEI2)	테스트 조건(표 3)	테스트 조건 (표 3)*
7	플러싱	20W-30	-
8	EOT BL FE	20W-30	-
9	노화 단계 3	-	140℃/144 h
10	CO FE (FEI3)	-	테스트 조건 (표 3)*
11	플러싱	-	20W-30
12	EOT BL FE	-	20W-30

[0118] SOT - 테스트의 개시; BL - 베이스라인 오일; CO - 후보 오일; FE - 연비 측정; EOT - 테스트의 종료; * - 비가중된(unweighted) 연료 소비 데이타에 기반한 FEI 1, 2, 3

[0119] 본 발명의 윤활유는 베이스 오일 혼합물에 사용되는 재생가능 베이스 오일을 포함하고 하기 첨가제 중 하나 이상을 추가로 포함한다: 분산제, 억제제, 산화방지제, 세제, 마찰 조절제, 유동점 강하제, 점도 조절제 등.

[0120] 한 실시양태에서, 베이스 오일의 총량 중 재생가능 베이스 오일의 양은 적어도 20 중량%이다. 또 다른 실시양태에서, 베이스 오일의 총량 중 재생가능 베이스 오일의 양은 약 20 중량% 내지 약 100 중량%이다. 당업계에 공지된 바와 같이, 내연 엔진의 연비는 윤활유의 점도 및 마찰 특성에 의해 부분적으로 결정된다. 윤활유의 마찰 특성은 세제 내마모 첨가제 및 마찰 조절제와 같은 표면-활성 첨가제가 엔진 내에서 윤활된 접점의 금속 표면에 단단한 마찰-변경 표면 층을 형성할 수 있다는 의미에서 첨가제 화학에 의해 결정된다. 당업자는 윤활유의 점도가 변하지 않는 한, 베이스 오일이 엔진의 마찰을 변화시키는 데 역할을 할 것으로 기대하지 않는다.

[0121] 본 발명의 실시형태는 재생가능 베이스 오일을 포함하지 않는 비교 윤활유와 같이 동일한 점도 및 동일한 첨가제를 가지며 재생가능 베이스 오일을 포함하는 윤활유로부터 연비 개선을 유도하는 방법을 기술한다.

[0122] 한 실시양태에서, 재생가능 베이스 오일 90%와, 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 포함하는 첨가제 조합물 10%를 포함하는 윤활유 조성물을 사용할 때, 재생가능 베이스 오일을 포함하지 않는 동일한 점도의 기존 윤활유에 비해 연비 개선이 적어도 0.3%, 바람직하게는 0.5% 더 우수하다.

[0123] 당업계에 공지된 바와 같이, 연비 개선 측정은 새 윤활유 또는 적당히 가혹한 운전 조건을 나타내는 조건에서 약간의 노화에 노출된 윤활유에 대해 수행된다. 또한 많은 경우 승온된(elevated) 주변 조건으로 인해, 또는 오일 교환 간격이 연장된 경우와 같이 연장된 지속기간 동안 노화 조건에 윤활유가 노출됨으로 인해 운전 조건이 더 가혹해질 수 있다는 것도 알려져 있다. 그러나, 더 가혹한 노화 조건에 노출된 윤활유의 연비를 결정하기 위한 표준화된 도구는 없다. 본 명세서에 기술된 가혹한 노화 조건에 대해서는 표 4, 5행을 참조.

[0124] 본 발명은 재생가능 베이스 오일을 포함하지 않는 비교 윤활유와 같이 동일한 점도 및 동일한 첨가제를 가지며 재생가능 베이스 오일을 포함하는 윤활유로부터 연비 유지(FER) 이점을 유도하기 위한 방법을 기술한다. 연비 유지(FER)는 일반적으로 더 짧은 오일 교환 간격을 나타내는 노화 기간 후에 평가된다. 별도로, FER은 연장된 오일 교환 간격을 나타내는 노화 기간 후에 평가된다.

[0125] 한 실시양태에서, 재생가능 베이스 오일 90 중량%와, 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 포함하는 첨가제 조합물 10 중량%을 포함하는 윤활유 조성물을 사용할 때, 더 짧은 오일 교환 간격을 나타내는 조건에서의 연비 유지는 재생가능 베이스 오일을 포함하지 않는 동일한 점도의 기존 윤활유에 비해 적어도 1.0% 더 우수하고, 바람직하게는 1.5% 더 우수하다.

[0126] 한 실시양태에서, 재생가능 베이스 오일 45 중량%, 재생불가 베이스 오일 45 중량%, 및 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 포함하는 첨가제 조합물 10 중량%를 포함하는 윤활유 조성물을 사용할 때, 더 짧은 오일 교환 간격을 나타내는 조건에서의 연비 유지는 재생가능 베이스 오일을 포함하지 않는 동일한 점도의 기존 윤활유에 비해 적어도 0.5% 더 우수하고, 바람직하게는 1.0% 더 우수하다.

[0127] 한 실시양태에서, 재생가능 베이스 오일 90 중량%와, 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 포함하는 첨가제 조합물 10 중량%를 포함하는 윤활유 조성물을 사용할 때, 연장된 오일 교환 간격을 나타내는 조건에서의 연비 유지(FER)는 재생가능 베이스 오일을 포함하지 않는 동일한 점도의 기존 윤활유에 비해 적어도 1.0% 더 우수하고, 바람직하게는 1.5% 더 우수하다.

[0128] 한 실시양태에서, 재생가능 베이스 오일 45 중량%, 재생불가 베이스 오일 45 중량%, 및 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 포함하는 첨가제 조합물 10 중량%를 포함하는 윤활유 조성물을 사용할 때, 연장된 오일 교환 간격을 나타내는 조건에서의 연비 유지(FER)는 재생가능 베이스 오일을 포함하지 않는 동일한 점도의 기존 윤활유에 비해 적어도 0.5% 더 우수하고, 바람직하게는 1.0% 더 우수하다.

[0129] 한 실시양태에서, 재생가능 베이스 오일 45 중량%, 재생불가 베이스 오일 45 중량%, 및 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 포함하는 첨가제 조합물 10 중량%를 포함하는 윤활유 조성물을 사용할 때, 윤활유의 수명 동안의 연비 유지는 재생가능 베이스 오일을 포함하지 않는 동일한 점도의 기존 윤활유에 비해 적어도 0.5% 더 우수하고, 바람직하게는 1.0% 더 우수하다.

[0130] 본 명세서에서 "윤활유의 수명(Life of lubricant)"은 윤활유를 엔진에 투입한 후부터 윤활유를 보충하지 않으면 엔진 손상이 발생할 수 있는 수준으로 윤활유의 상태가 저하되는 시점까지의 기간을 포함한다.

[0131] 한 실시양태에서, 재생가능 베이스 오일 90 중량%와, 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 포함하는 첨가제 조합물 10 중량%를 포함하는 윤활유 조성물을 사용할 때, 윤활유의 수명에 걸친 연비 유지는 재생가능 베이스 오일을 포함하지 않는 동일한 점도의 기존 윤활유에 비해 적어도 1.0% 더 우수하고, 바람직하게는 1.5% 더 우수하다.

[0132] 본 발명의 다른 실시형태는 연장된 기간에 걸쳐 내연 엔진의 작동에서 저속 예비 점화(LSPI) 방지 능력을 유지하면서 FER을 개선하는 방법이다. 윤활유 포뮬레이션을 동력계에 부착된 GM High Feature 3.6L LY7 V6 엔진에서 더 높은 온도에 노출시켜 노화시켰다. 윤활유 포뮬레이션을 2단계로 노화시켰다. 노화 단계 1에서, 윤활유 포뮬레이션을 16시간 동안 120℃에 적용하였다. 후속 노화 단계에서, 윤활유 포뮬레이션을 288시간 동안 140℃에 적용하였다. 노화 단계 진행 중, 테스트 중의 윤활유 첨가제의 변화를 모니터링하기 위해 윤활유를 매 25시간마다 샘플링하여 사용된 오일 분석 및 화학적 특성분석을 하였다.

[0133] 표 9 및 도 6에 나타낸 바와 같이, 비교 오일(예 1, 2 및 3)은 모두 엔진에서 노화됨에 따라 칼슘 함량의 유의한 증가를 나타내었다. 비교 오일의 칼슘 함량은 테스트 종료시에 20%에서 76% 범위로 증가하였다. 이에 비해, 본 명세서에 기술된 것과 같은, 본 발명의 윤활유 조성물은 테스트 지속기간 내내 원래 값에 매우 근접한 칼슘 농도를 유지하였다.

[0134] 이전 연구에서는 더 높은 점도의 베이스 스톡이 LSPI를 증가시키고 윤활유의 휘발성이 LSPI 발생에 미미한 영향을 미친다는 결론을 내렸다. 본 연구에서, 모든 윤활유는 유사한 운동학적 점도를 가진 베이스 스톡으로 포뮬레이션된다. 이전 연구의 결론을 기반으로 하면, 4가지 오일 모두 LSPI 발생과 관련하여 동일한 거동을 보일 것이라고 예측할 수 있다. 그러나, 이전 연구에서는 칼슘 농도를 높이면 LSPI 비율이 증가한다고 결론내렸다. 비교 오일 1, 2 및 3은 이러한 윤활유가 더 높은 온도와 연장된 지속기간 노화에 노출됨에 따라 칼슘 함량에서의 유의한 증가를 나타냈다. 이전 연구의 결론과 표 9의 결과를 바탕으로, 본 발명자들은 3가지 비교 오일 모두가 노

화와 함께 LSPI 발생 증가를 나타낼 것으로 예측하고 있다. 대조적으로, 본 명세서에 기술된 윤활유 조성물은 테스트 내내 LSPI 방지 성능을 유지할 것이다.

[0135] 특정 변형예에서, 본 명세서에 기술된 방법에 따라 제조된 베이스 스톡은 하나 이상의 추가 베이스 스톡, 예를 들어, 하나 이상의 상업적으로 입수가능한 PAO, 기체-액체(GTL) 베이스 스톡, 하나 이상의 미네랄 베이스 스톡, 식물성 오일 베이스 스톡, 조류(algae) 유래 베이스 스톡, 본 명세서에 기술된 것과 같은 제2 베이스 스톡, 또는 임의의 다른 유형의 재생가능 베이스 스톡과 블렌딩된다. 임의의 유효량의 추가 베이스 스톡을 첨가하여 원하는 특성을 갖는 블렌딩된 베이스 오일에 도달할 수 있다. 예를 들어, 블렌딩된 베이스 오일은, 제조될 수 있는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 1-99%, 약 1-80%, 약 1-70%, 약 1-60%, 약 1-50%, 약 1-40%, 약 1-30%, 약 1-20%, 또는 약 1-10%인 본 명세서에 기술된 것과 같은 제1 베이스 스톡 대 제2 베이스 스톡(예를 들어, 상업적으로 입수가능한 베이스 스톡 PAO, GTL 베이스 스톡, 하나 이상의 미네랄 베이스 스톡, 식물성 오일 베이스 스톡, 조류 유래 베이스 스톡, 본 명세서에 기술된 것과 같은 제2 베이스 스톡)의 비율을 포함할 수 있다.

[0136] 또한, 본 명세서에 기술된 탄화수소 혼합물을 포함하는 윤활유 조성물이 개시된다. 일부 변형예에서, 윤활유 조성물은 본 명세서에 기술된 임의의 방법에 의해 생성된 탄화수소 혼합물의 적어도 일부를 포함하는 베이스 오일, 및 항산화제, 점도 조절제, 유동점 강하제, 거품 억제제, 세제, 분산제, 염료, 마커, 녹 억제제 또는 기타 부식 억제제, 유화제, 탈유화제(de-emulsifier), 내마모제, 마찰 조절제, 열 안정성 향상제, 다기능 첨가제(예를 들어, 산화방지제 및 분산제 둘 다로 기능하는 첨가제) 또는 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 윤활유 조성물은 본 명세서에 기술된 탄화수소 혼합물 및 임의의 윤활유 첨가제, 윤활유 첨가제의 조합, 또는 이용가능한 첨가제 패키지를 포함할 수 있다.

[0137] 베이스 스톡으로 사용되는 본 명세서에 기재된 임의의 조성물은 완성된 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1% 초과로 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 포뮬레이션 중의 베이스 스톡의 양은 포뮬레이션의 총 중량을 기준으로 약 2, 5, 15 또는 20 중량% 초과이다. 일부 실시양태에서, 조성물 중의 베이스 오일의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1-99%, 약 1-80%, 약 1-70%, 약 1-60%, 약 1-50%, 약 1-40%, 약 1-30%, 약 1-20%, 또는 약 1-10%이다. 특정 실시양태에서, 본 명세서에 제공된 포뮬레이션 중의 베이스 스톡의 양은 약 1%, 5%, 7%, 10%, 13%, 15%, 20%, 30%, 40%, 5이다. 당업계에 공지된 바와 같이, 윤활유 첨가제의 종류와 양은 베이스 오일과 함께 선택되어 완성된 윤활유 조성물이 특정 응용 분야에 대한 특정 산업 표준 또는 사양을 충족하도록 한다. 일반적으로, 조성물 중의 각 첨가제의 농도는, 사용시, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.001 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량% 또는 약 0.1 중량% 내지 약 2.5 중량% 범위일 수 있다. 또한, 조성물 중의 첨가제의 총량은 약 0.001중량% 내지 약 50중량%, 약 0.01중량% 내지 약 40중량%, 약 0.01중량% 내지 약 30중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량% 범위일 수 있다. 제형의 총 중량을 기준으로 0%, 60%, 70%, 80%, 90%, 또는 99%.

[0138] 일부 변형예에서, 본 명세서에 기술된 베이스 오일은 2사이클 엔진 오일, 변속기 오일, 유압 유체, 압축기 오일, 터빈 오일 및 그리스, 자동차 엔진 오일, 기어 오일, 해양 윤활유, 및 공정 오일로 사용하기 위한 윤활유 조성물로 포뮬레이션된다. 공정 오일 응용 분야는, 이로만 제한되는 것은 아니지만, 압연기(rolling mill) 오일, 코닝(coning) 오일, 가소제, 스핀들 오일, 중합체 가공, 이형제, 코팅, 접착제, 실란트, 광택제 및 왁스 블렌드, 드로잉 오일, 및 스탬핑 오일, 고무 컴파운딩, 약제학적 공정 보조제, 개인 위생 제품, 및 잉크를 포함한다.

[0139] 또 다른 변형예에서, 본 명세서에 기술된 베이스 오일은 산화방지제, 내마모제, 극압제(extreme pressure agent), 소포제(defoamant), 세제/분산제, 녹 및 부식 억제제, 증점제, 점착부여제(tackifier), 및 탈유화제로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 산업용 오일 또는 그리스 제제로서 포뮬레이션된다. 또한, 본 발명의 베이스 스톡은, 유동점을 향상시키고, 안정성을 증가시키고 산화율을 감소시키기 위한 첨가제와 함께, 방향족 탄화수소, 폴리알파올레핀, 폴리올 에스테르, 및 천연 식물성 오일로부터 선택된 화합물의 비교적 순수한 블렌드로 구성된 유전성 열전달 유체로서 포뮬레이션될 수 있음이 고려된다.

[0140] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 설명될 것이나, 이들 실시예로 제한하려는 것은 아니다.

[0141] **실시예**

[0142] **실시예 1 - 6 (C28 - C40 탄화수소 혼합물)**

[0143] 실시예 1

[0144] 8% 미만의 분지 및 내부 올레핀을 갖는 1-헥사데센을 부탄올 및 부틸 아세테이트의 조촉매 조성물과 함께 BF_3 하에서 올리고머화시켰다. 반응을 올레핀과 조촉매를 반연속적으로 첨가하는 동안 20 ℃에서 유지하였다. 체류 시간은 90분이었다. 그런 다음 미반응 단량체를 증류하여, 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥물(bottoms)이 남았다. 삼량체+로부터 이량체를 분리하기 위해 후속 증류를 수행하였으며, 이량체 절단체에는 5% 미만의 삼량체가 남아 있었다.

[0145] 그런 다음 이량체를 알루미나와 결합된 MRE 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질체화하였다. 반응을 500 psig 및 307 ℃에서 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 이량체로부터 분리하였다.

[0146] 실시예 2

[0147] 올리고머화 및 후속 증류를 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 그런 다음, 이량체를 알루미나와 결합된 MRE 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질체화하였다. 반응을 500 psig 및 313 ℃에서 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 이량체로부터 분리하였다.

[0148] 실시예 3

[0149] 올리고머화 및 후속 증류를 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 그런 다음, 이량체를 알루미나와 결합된 MRE 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질체화하였다. 반응을 500 psig 및 324 ℃에서 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 이량체로부터 분리하였다.

[0150] 실시예 4

[0151] 올리고머화 및 후속 증류를 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 그런 다음, 이량체를 알루미나와 결합된 MTT 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질체화하였다. 반응을 500 psig 및 316 ℃에서 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 이량체로부터 분리하였다.

[0152] 실시예 5

[0153] 올리고머화 및 후속 증류를 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 그런 다음, 이량체를 알루미나와 결합된 MTT 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질체화하였다. 반응을 500 psig 및 321 ℃에서 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 이량체로부터 분리하였다.

[0154] 실시예 6

[0155] 올리고머화 및 후속 증류를 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 그런 다음, 이량체를 알루미나와 결합된 MTT 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질체화하였다. 반응은 500 psig 및 332 ℃에서 고정층 반응기에서 수행되었다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 이량체로부터 분리하였다.

[0156] **실시예 7 - 12 (C≥42 탄화수소 혼합물)**

[0157] 실시예 7

[0158] 8% 미만의 분지 및 내부 올레핀을 갖는 1-헥사데센을 부탄올 및 부틸 아세테이트의 조촉매 조성물과 함께 BF_3 하에서 올리고머화하였다. 반응을 올레핀과 조촉매를 반연속적으로 첨가하는 동안 20 ℃에서 유지하였다. 체류 시간은 90분이었다. 그런 다음 미반응 단량체를 증류하여, 0.1% 미만의 단량체 증류 바닥물이 남았다. 삼량체 및 고급 올리고머로부터 이량체를 분리하기 위해 후속 증류를 수행하였으며, 생성된 이량체는 5% 미만의 삼량체를 갖는다.

[0159] 삼량체 및 고급 올리고머(삼량체+) 절단체를 이후 알루미나와 결합된 MRE 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질체화하였다. 반응을 500 psig 및 313 ℃에서 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙

킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 삼량체+에서 분리하였다.

[0160] 실시예 8

[0161] 올리고머화 및 후속 증류를 실시예 7과 동일하게 수행하였다. 그런 다음, 삼량체+ 절단체를 알루미나와 결합된 MRE 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질화하였다. 반응을 500 psig 및 318 ℃의 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질화된 C16 삼량체+에서 분리하였다.

[0162] 실시예 9

[0163] 올리고머화 및 후속 증류를 실시예 7과 동일하게 수행하였다. 그런 다음, 삼량체+ 절단체를 알루미나와 결합된 MRE 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질화하였다. 반응을 500 psig 및 324 ℃에서 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 삼량체+에서 분리하였다.

[0164] 실시예 10

[0165] 올리고머화 및 후속 증류를 실시예 7과 동일하게 수행하였다. 그런 다음, 삼량체+ 절단체를 알루미나와 결합된 MTT 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질체화하였다. 반응은 500 psig 및 321 ℃에서 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 삼량체+에서 분리하였다.

[0166] 실시예 11

[0167] 올리고머화 및 후속 증류를 실시예 7과 동일하게 수행하였다. 그런 다음, 삼량체+ 절단체를 알루미나와 결합된 MTT 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질체화하였다. 반응을 500 psig 및 327 ℃에서 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 삼량체+에서 분리하였다.

[0168] 실시예 12

[0169] 올리고머화 및 후속 증류를 실시예 7과 동일하게 수행하였다. 그런 다음, 삼량체+ 절단체를 알루미나와 결합된 MTT 구조 유형 촉매의 귀금속 함침 알루미노실리케이트로 수소화이성질체화하였다. 반응은 500 psig 및 332 ℃에서 고정층 반응기에서 수행하였다. 크랙킹된 분자를 온라인 스트리퍼를 사용하여 수소화이성질체화된 C16 삼량체+에서 분리하였다.

[0170] 실시예 1 내지 12에서 얻은 탄화수소 혼합물에 대한 테스트 결과는 아래 표 3에 요약되어 있다.

표 5

[0171]

실시예	BP/BI	내부 알킬	5+ 메틸	KV40, cSt	KV100, cSt	VI	Noack, 중량%	유동점 (℃)	-35℃에서 CCS, cP
1	1.42	1.36	0.32	18.57	4.306	144	6.9	-30	1809
2	1.19	1.67	0.50	18.67	4.297	142	NM*	-36	1384
3	0.80	2.24	0.95	19.01	4.290	136	7.9	-51	1581
4	1.28	1.46	0.42	18.76	4.324	143	7.0	-32	1480
5	1.06	2.20	0.60	18.85	4.313	141	NM*	-38	1430
6	0.75	2.21	0.88	18.99	4.303	138	8.0	-50	1558
7	1.55	2.14	0.76	49.66	8.764	156	1.6	-19	26272
8	1.30	2.57	1.17	49.99	8.744	154	1.6	-24	11278
9	0.94	3.56	1.37	50.76	8.730	151	1.7	-34	10769
10	1.41	2.75	1.14	48.93	8.642	156	1.9	-22	124967
11	1.18	3.03	1.18	49.09	8.597	154	2.3	-28	18252
12	0.95	2.94	1.29	49.44	8.533	150	2.2	-35	8589

[0172] *NM: 측정하지 않음

[0173] **비교 GTL 및 PAO 베이스 스톡**

[0174] 도 1 내지 4에 사용된 비교가능한 GTL 및 PAO 샘플의 특성분석 결과가 표 4에 요약되어 있다. GTL 비교 실시예는 다음 간행물에 제시되어 있다: GTL #1 WO2007068795, GTL#2 WO2007068795, GTL#3 US2005007720. PAO 비교 실시예는 상업적으로 입수가능한 샘플에 대해 위에서 기술한 기술을 이용하여 측정하였다.

표 6

[0175]

샘플	BP/BI	내부 알킬	5+ 메틸	KV40, cSt	KV100, cSt	I	Noack, 중량%	유동점 (℃)	-35℃에서 CCS, cP
GTL #1	0.46	2	2						
GTL #2	0.23	4	2						
GTL #3	1.57	1.86	1.75	23.62	5.488	82		-9	
C10 PAO #1	0.91	1.03	0.00	16.60	3.831	24	13.6	<-60	1435
C10 PAO #2	0.91	0.90	0.00	16.77	3.828	21	14.1	<-60	1117
C10 PAO #3	0.77	1.52	0.14	16.61	3.809	19	14.8	<-60	1192
C10 PAO #4	0.94	0.77	0.00	16.59	3.803	21	12.6	<-60	1324
C10 PAO #5	0.77	1.82	0.18	46.33	7.746	36	3.7	<-60	
C10 PAO #6	0.93	0.99	0.05	46.50	7.795	36	3.4	<-60	
C12 PAO #1	1.30	0.43	0.00	23.71	4.990	41	6.5	-47	2260
C12 PAO #2	1.40	0.55	0.00	39.05	7.139	47	3.2	-42	

[0176] 전술한 데이터를 그래프로 나타내면, 선행 기술의 탄화수소 혼합물과 비교하여, 본 발명의 탄화수소 혼합물의 중요한 구조적 및 특성 차이가 명확하게 나타나며, 본 발명의 탄화수소 혼합물의 놀랍게도 개선된 특성을 뒷받침한다. 도 1 내지 4는 상기한 몇 가지 특성을 그래프로 나타낸다.

[0177] 도 1은 다양한 탄화수소 혼합물에 대한 BP/BI와 분자당 내부 알킬 분지 간의 관계를 보여준다. 플롯의 직선은 BP/BI -0.6037(분자당 내부 알킬 분지) + 2.0의 방정식을 나타낸다. 본 발명의 모든 탄화수소 혼합물은 상기 선 위에 있다. 일부 선행 기술의 탄화수소 혼합물도 상기 선 위에 있지만, 도 2 내지 4에 나타난 것과 같이, 본 탄화수소 혼합물의 다른 중요한 특성을 충족하지 못한다.

[0178] 도 2는 다양한 탄화수소 혼합물에 대한 BP/BI와 분자당 5+ 메틸 분지 간의 관계를 보여준다. 이 도면은 본 탄화수소 혼합물의 분자당 5+ 메틸 분지가 0.3 내지 1.5의 고유한 범위에 속함을 입증한다. 선행 기술의 모든 혼합물은 이 범위를 벗어난다.

[0179] 도 3 및 4는 다양한 탄화수소 혼합물에 대해 NOACK 휘발성과 -35 ℃에서 CCS 사이의 관계를 보여준다. FIMS에 의한 짝수 탄소수 80% 요구사항을 충족하지 못하는, 일부 상업적으로 입수가능한 그룹 III 베이스 오일이 추가로 포함된다. 실선과 점선은, 각각 NOACK = 2,750(-35 ℃에서 CCS)$^{(-0.8)}$ + 2 및 NOACK = 2,750(-35 ℃에서 CCS)$^{(-0.8)}$ - 2인, 본 발명의 독특한 탄화수소 혼합물에 의해 나타나는 Noack 대 -35 ℃에서 CCS의 상한 및 하한을 나타낸다. 본 발명의 모든 탄화수소 혼합물이 해당 범위 내에 속하는 반면, 본질적으로 선행 기술의 모든 샘플은 도 1 및 도 2에 나타난 것과 같이 원하는 분지를 갖지 않는 더 높은 점도의 PAO를 제외하고는 해당 범위 밖에 있음을 알 수 있다. 도 4는 도 3의 800 내지 2,800 cP 범위의 -35 ℃에서 CCS를 확대한 도면이다. 일반적으로 엔진 오일 제형의 경우 -35 ℃에서 주어진 CCS 점도에 대한 더 낮은 Noack 휘발성이 0W-20에서 0W-8 포뮬레이션과 같은 현대의 엔진 오일 포뮬레이션에 이상적이기 때문에, 바람직한 베이스 스톡은 도 3 및 4의 원점에 가능한 가까울 것이다.

[0180] 상기 데이터와 수치는, NMR에 의해 특징지어지는, 본 탄화수소 혼합물의 독특한 분지 특성과 그 결과 생성되는 독특한 특성을 입증한다. 구조적 특성의 새로운 조합은, 고품질 베이스 스톡의 중요한 성능 속성인, 극도로 낮은 휘발성 및 우수한 저온 특성을 포함하는, 뛰어난 특성으로 이어지는 것으로 밝혀졌다.

[0181] 실시예 13

[0182] 표 7은 3가지 윤활유 조성의 비교를 보여준다; 연비 개선 이점을 위해 수정된 시퀀스 VIF 테스트에서 사용한 경우, 본 명세서에 기술된 것과 같은 본 발명의 윤활유 조성, 통상적인 능력, 고휘발성. 표 7에 나타난 바와 같이, 재생가능 베이스 오일 90중량%, 및 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 함유하는 첨가제 패키지 10중량%를 포함하는 본 발명의 윤활유를 SAE 0W-8 윤활유의 점도 등급 정의를 충족하도록 블렌딩하

였다. 윤활유의 100 ℃에서의 운동학적 점도는 5.47 cSt, -35 ℃에서 CCS 점도는 2400 cP, Noack 휘발성은 7%이었다. 비교 윤활유 1을 API IV족 베이스 오일 90% 및 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 함유하는 동일한 첨가제 패키지 10중량%로 제조하였다. 이 비교 윤활유를 또한 SAE 0W-8 윤활유의 점도 등급 정의를 충족하도록 블렌딩하였다. 비교 윤활유의 100 ℃에서의 운동학적 점도는 4.82 cSt, -35 ℃에서 CCS 점도는 2000 cP, Noack 휘발성은 10.8%이었다. 비교 목적으로 사용된 3번째 오일은 시중에서 입수가능한 윤활유이므로 구매하였다. 이 윤활유는 또한 SAE 0W-8 윤활유의 점도 등급 정의를 충족하였다. 시중에서 입수가능한 3번째 윤활유의 100 ℃에서 운동학적 점도는 5.31cSt, -35 ℃에서 CCS 점도는 1236cP, Noack 휘발성은 30.8%이었다.

표 7

[0183] 윤활유 조성 및 연비 개선

	본 발명의 윤활유	비교예	
		예 1	예 2
그룹 IV 베이스 오일	-	89.91	-
재생가능 베이스 오일	89.91	-	-
첨가제 패키지	9.59	9.59	-
유동점 강하제(Dep.)	0.5	0.5	-
그룹 IV 베이스 오일 (희석 오일)	-	-	-
시판 오일	-	-	100
계	100	100	100
운동학적 점도 @ 100℃	5.5	4.8	5.3
CCS @ -35 ℃	2400	2000	1236
HTHS @ 150 ℃	1.94	1.71	1.96
SAE 점도 등급	0W-8	0W-8	0W-8
NOACK @ 250 ℃	6.5	10.8	30.9
기준 오일 대비 FE 변화 %	3.7	2.52	2.84

[0184] 본 발명의 윤활유 샘플 5900 ml와 비교 윤활유 2종을 삼중 플러싱 절차에 따라 GM 3.6L V-6 엔진에 투입하여 후보 윤활유에 대한 각 테스트 전과 후에 평가된 기준 윤활유의 모든 잔류물을 제거하였다. 연비 향상(FEI)은 SAE 20W-30 점도 등급 오일인 기준 윤활유에서 소비된 연료 대비 소비된 연료 양의 백분율 증가 또는 감소로 표시된다. 표 7은 SAE 0W-8 점도 등급의 비교 윤활유가, 2.5 내지 3.0% FEI(연비 개선) 범위에서, 이들의 낮은 점도에 기반한 연비 이점을 나타냄을 보여준다. 본 발명의 윤활유에서 확인된 3.7% FEI는, 고품질 그룹 IV 베이스 오일을 사용하여 동급 최고(best-in-class)의 결과를 나타내는, 기존의 성능 비교예 1에 비해 FE를 1.2% 개선시킨 것이므로 매우 놀라운 결과이다. 이러한 윤활유의 점도가 거의 동일하고 마찰 특성에 관여하는 첨가제 시스템이 완전히 동일하였다는 점을 고려할 때 이 결과는 특히 놀라운 것이다.

[0185] 실시예 14

표 8

[0186]

	비교		본 발명의 윤활유	
	예 1	예 2	예 1	예 2
시판 오일	100	-	-	-
재생불가 합성 베이스 오일	-	89.91	44.26	-
재생가능 베이스 오일	-	-	46.65	89.91
첨가제 패키지	-	9.59	9.59	9.59
유동점 강하제(Dep.)	-	0.5	0.5	0.5
계	100	100	100	100
KV @ 100℃	5.3	4.8	4.4	5.5
CCS @ -35 ℃	1236	2000	1394	2400
HTHS @ 150 ℃	1.96	1.71	1.65	1.94
SAE 점도 등급	0W-8	0W-8	0W-8	0W-8
NOACK @ 250 ℃	30.9	10.8	14.2	6.5
일반적인 배출 간격(172h) 후 기준 오일 대비 FE 변화 %	1.17	1.88	3.07	3.92

연장된 배출 간격(328h) 후 기준 오일 대비 FE 변화 %	-0.28	2.04	3.37	4
윤활유 수명에 걸친 평균 FE 변화 %	0.445	1.96	3.219	3.958

[0187] 표 8은 연비 유지 이점에 대한 수정된 시퀀스 VIF 테스트에서 사용한 경우 2가지 통상적인 능력 및 본 명세서에 기술된 바와 같은 본 발명의 2가지 윤활유 조성물을 나타내는, 4가지 윤활유 조성물의 비교를 나타낸다. 표 8에 나타낸 바와 같이, 재생가능 베이스 오일 45중량%, 재생불가 베이스 오일 45중량%, 및 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 함유하는 첨가제 패키지 10 중량%를 함유하는 본 발명의 윤활유 조성물 1은 SAE 0W-8 윤활유의 점도 등급 정의를 충족하도록 블렌딩되었다. 윤활유의 100 ℃에서의 운동학적 점도는 4.4 cSt, -35 ℃에서의 CCS 점도는 1394 cP, Noack 휘발성은 14%이었다. 재생가능 베이스 오일 90 중량%, 및 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 함유하는 첨가제 패키지 10 중량%를 함유하는 본 발명의 윤활유 조성물 2는 SAE 0W-8 윤활유 점도 등급 정의를 충족시키도록 블렌딩되었다. 윤활유의 100 ℃에서 운동학적 점도는 5.5 cSt, -35 ℃에서 CCS 점도는 2400 cP, Noack 휘발성은 7%이었다. 비교 목적으로 사용된 비교 오일 1은 시중에서 입수가능한 윤활유이므로 구입하였다. 이 윤활유는 또한 SAE 0W-8 윤활유의 점도 등급 정의를 충족하였다. 시중에서 입수가능한 3번째 윤활유의 100 ℃에서 운동학적 점도는 5.31cSt, -35 ℃에서 CCS 점도는 1236cP, Noack 휘발성은 30.8%이었다. 비교 윤활유 2는 API IV족 베이스 오일 90%, 및 분산제, 세제, 억제제, 마찰 조절제 및 유동점 강하제를 함유하는 동일한 첨가제 패키지 10중량%로 제조되었다. 이 비교 윤활유는 또한 SAE 0W-8 윤활유의 점도 등급 정의를 충족하도록 블렌딩되었다. 비교 윤활유의 100 ℃에서 운동학적 점도는 4.82 cSt, -35 ℃에서 CCS 점도는 2000 cP, Noack 휘발성은 10.8%이었다.

[0188] 본 발명의 윤활유 샘플 5900 ml 및 2개의 비교 윤활유를, 후보 윤활유에 대한 각 테스트 전 및 후에 평가되는 기준 윤활유의 모든 잔류물을 제거하기 위해 삼중 플러싱 절차에 따라 GM 3.6 L V-6 엔진에 투입하였다. 연비 개선(FEI)은 SAE 20W-30 점도 등급 오일인 기준 윤활유에서 소비된 연료 대비 소비된 연료 양의 백분율 증가 또는 감소로 표시된다.

[0189] GM 3.6 L 엔진은, 연장된 노화 기간 동안 윤활유 온도가 120 ℃에서 140 ℃로 상승한 것을 제외하고, ASTM 시퀀스 VIF 엔진 테스트에서 더 자세히 정의된 조건에서 작동되었다. 수정된 테스트 조건에 대한 자세한 설명은 표 4에 요약되어 있다. 각 후보 테스트는 신선한 상태의 윤활유에 대한 연비 측정으로 시작되었으며, 이어서 172시간의 윤활유 노화 후 및 다시 328시간의 윤활유 노화 후 추가 연비 측정이 이어졌다. 172시간의 노화 후, 윤활유는 일반적인 배출 간격 조건과 유사한 성능 저하를 경험할 수 있다. 따라서, 172시간의 테스트 지속기간 후에 수행된 연비 측정은 일반적인 배출 간격 조건에서 연비의 저하를 나타낸다. 328시간의 노화 후에, 윤활유는 연장된 배출 간격 조건과 유사한 저하를 경험할 것이다. 따라서 328시간의 테스트 기간 후에 수행된 연비 측정은 연장된 배출 간격 조건에서 연비의 저하를 나타낸다. 노화 조건은 ASTM 시퀀스 VIF 엔진 테스트에서 더 자세히 정의된다. 연비 평가는 표 3에 자세히 정의된 6단계의 총 연료 소비 측정값에 기반하였다.

[0190] 표 8은 또한 윤활유가 일반 및 연장된 배출 간격 조건과 유사하게 노화된 후 기준 오일 대비 연비 변화(%)를 요약한다. 또한, 표 8은 윤활유의 수명에 걸친 연비의 평균 변화(%)를 요약한다. 연비 값의 평균 변화는 일반 및 연장된 배출 간격에서의 연비 변화(%) 값을 평균화하여 계산되었다.

[0191] 표 8에 나타난 바와 같이, 비교 윤활유는 상승된 온도의 엔진에서 노화된 후, 연비 이점의 손실을 전혀 겪지 않는, 즉, 윤활유의 수명에 걸쳐 우수한 연비 유지력을 갖는, 본 발명의 윤활유에 비해 급격히 증가하는 단점을 나타낸다. 예를 들어, 비교예 1과 2는 일반적인 배출 간격 조건과 유사하게 노화된 경우, 1 내지 2% 범위에서 연비 개선을 나타낸다. 본 발명의 윤활유는 3% 내지 4% 범위의 연비 개선 이점을 유지한다.

[0192] 또한, 비교예 1은 연장된 배출 간격 조건과 유사하게 노화된 경우, 모든 연비 개선 이점을 상실하고 기준 오일보다 더 높은 연료 소비를 나타내었다. 비교예 2는 연장된 배출 간격 조건과 유사하게 노화된 경우 약 2%의 연비 이점을 유지하였다. 본 발명의 윤활유는 연장된 배출 간격 조건에서 노화된 경우 3% 내지 4% 범위의 연비 개선 이점을 유지하였다.

[0193] 일반 및 연장된 배출 간격 조건에서, 본 발명의 윤활유 1 및 2는 비교예보다 약 1% 내지 2% 더 우수한 연비 유지 이점을 나타내며, 이는 고품질 IV족 베이스 오일을 사용한 동급 최고의 결과를 나타낸다. 이러한 결과는 매우 놀랍다. 연비 유지 이점의 개선은 NOACK 휘발성에서의 차이로 설명할 수 없다. 예를 들어, 연장된 배출 간격 조건에서, 고휘발성 비교예 1과 동급 최고 비교예 2는 20%의 NOACK 휘발성 차이와 약 2%의 연비 이점을 보여준다. 이에 기초하여, 당업자는 본 발명의 윤활유 2가, 비교예 2 및 본 발명의 윤활유 2 사이의 4% NOACK 휘발성

차이에 기초하여 0.4% 연비 이점을 가져올 수 있음을 예상할 것이다. 그러나 결과는 비교예 2와 본 발명의 윤활유 2 사이에 > 2%의 연비 이점이 있음을 제시한다. 또한, 본 발명의 윤활유 1은 NOACK 휘발성이 약 4% 더 높음에도 불구하고 동급 최고의 비교예 2 대비 1.3% 연비 개선을 나타내었다.

표 9

[0194]

	예 1	예 2	본 발명의 윤활유 1	본 발명의 윤활유 2
시판 오일	100	-	-	-
재생불가 합성 베이스 오일	-	89.91	44.26	-
재생가능 베이스 오일	-	-	46.65	89.91
첨가제 패키지	-	9.59	9.59	9.59
유동점 Dep.	-	0.5	0.5	0.5
계	100	100	100	100
KV @ 100℃	5.3	4.8	4.4	5.5
CCS @ -35 ℃	1236	2000	1394	2400
HTHS @ 150 ℃	1.96	1.71	1.65	1.94
SAE 점도 등급	0W-8	0W-8	0W-8	0W-8
NOACK @ 250 ℃	30.9	10.8	14.2	6.5
테스트 시작 시 Ca	2006	1585	1597	1573
테스트 종료 시 Ca(340hr)	3534	1902	2024	1595
Ca 증가 %	76.17	20%	26.73	1.3%

[0195] 표 9는 4가지 윤활유 조성물의 비교를 제시하며, 2개는 통상적인 능력을 나타내고 수정된 시퀀스 VIF 테스트에 사용한 경우 본 명세서에 기재된 바와 같은 본 발명의 윤활유 조성물 2개는, 연장된 배출 간격의 지속기간에 걸쳐 엔진 내의 상승된 온도에 노출된 후 감소된 수준의 칼슘 농도 증가를 나타낸다.

[0196] **참고문헌:**

[0197] 1. Amann, M., Alger, T., and Mehta, D., "The Effect of EGR on Low- Speed Pre-Ignition in Boosted SI Engines," *SAE Int. J. Engines* 4(1):235-245, 2011, doi:10.4271/2011-01-0339.

[0198] 2. Amann, M., Alger, T., Westmoreland, B., and Rothmaier, A., "The Effects of Piston Crevices and Injection Strategy on Low-Speed Pre-Ignition in Boosted SI Engines," SAE Int. J. Engines 5(3):1216-1228, 2012, doi:10.4271/2012-01-1148.

[0199] 3. Ritchie, A., Boese, D., and Young, A., "Controlling Low-Speed Pre- Ignition in Modern Automotive Equipment Part 3: Identification of Key Additive Component Types and Other Lubricant Composition Effects on Low-Speed Pre-Ignition," SAE Int. J. Engines 9(2):832-840, 2016, doi:10.4271/2016-01-0717.

[0200] 4. Takeuchi, K., Fujimoto, K., Hirano, S., and Yamashita, M., "Investigation of Engine Oil Effect on Abnormal Combustion in Turbocharged Direct Injection - Spark Ignition Engines," SAE Int. J. Fuels Lubr. 5(3):1017-1024, 2012, doi:10.4271/2012-01-1615.

[0201] 5. Takeuchi, K., Fujimoto, K., Hirano, S., and Yamashita, M., "Investigation of Engine Oil Effect on Abnormal Combustion in Turbocharged Direct Injection - Spark Ignition Engines," SAE Int. J. Fuels Lubr. 5(3):1017-1024, 2012, doi:10.4271/2012-01-1615.

[0202] 6. Boese D. a. R. A., "Controlling low-speed pre-ignition in modern automotive equipment: Defining approaches to and methods for analyzing data in new studies of lubricant-and fuel-related effects," in

[0203] 7. Presentation at 20th International Colloquium Tribology, Germany, January 12-14, 2016.

[0204] 8. Onodera, K., Kato, T., Ogano, S., Fujimoto, K. et al., "Engine Oil Formulation Technology to Prevent Pre-ignition in Turbocharged Direct Injection Spark Ignition Engines," SAE Technical Paper 2015-01-2027, 2015, doi:10.4271/2015-01-2027.

[0205] 9. Boese, D., Ritchie, A., and Young, A., "Controlling Low-Speed Pre- Ignition in Modern Automotive Equipment: Defining Approaches to and Methods for Analyzing Data in New Studies of Lubricant and Fuel-

Related Effects (Part 2)," SAE Technical Paper 2016-01-0716, 2016, doi:10.4271/2016-01-0716.

[0206] 10. Dahnz, C., Han, K., Spicher, U. et al., "Investigations on Pre- Ignition in Highly Supercharged SI Engines," SAE Int. J. Engines 3(1):214-224, 2010, doi:10.4271/2010-01-0355.

[0207] 11. Takeuchi, K., Fujimoto, K., Hirano, S., and Yamashita, M., "Investigation of Engine Oil Effect on Abnormal Combustion in Turbocharged Direct Injection - Spark Ignition Engines," SAE Int. J. Fuels Lubr. 5(3):1017-1024, 2012, doi:10.4271/2012-01-1615.

[0208] 12. Kocsis, M., Briggs, T., and Anderson, G., "The Impact of Lubricant Volatility, Viscosity and Detergent Chemistry on Low Speed Pre-Ignition Behavior," SAE Int. J. Engines 10(3):2017, doi:10.4271/2017-01-0685.

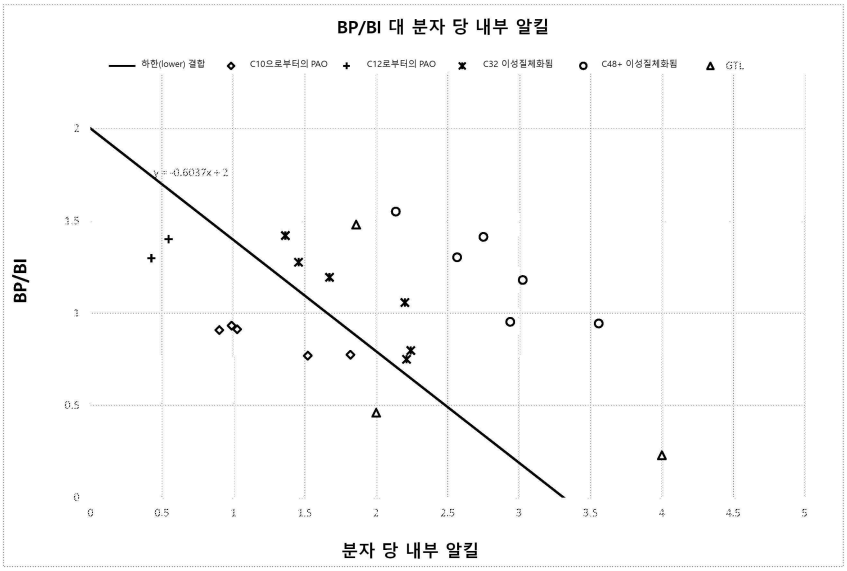
[0209] 13. Michlberger, A., Sutton, M., and Dohner, B., "Low Speed Pre-Ignition (LSPI) Durability - A Study of LSPI in Fresh and Aged Engine Oils," SAE Technical Paper 2018-01-0934, 2018, doi:10.4271/2018-01-0934.

[0210] 14. Hirano, S., Yamashita, M., Fujimoto, K., and Kato, K., "Investigation of Engine Oil Effect on Abnormal Combustion in Turbocharged Direct Injection - Spark Ignition Engines (Part 2)," SAE Technical Paper 2013-01- 2569, 2013, doi:10.4271/2013-01-2569.

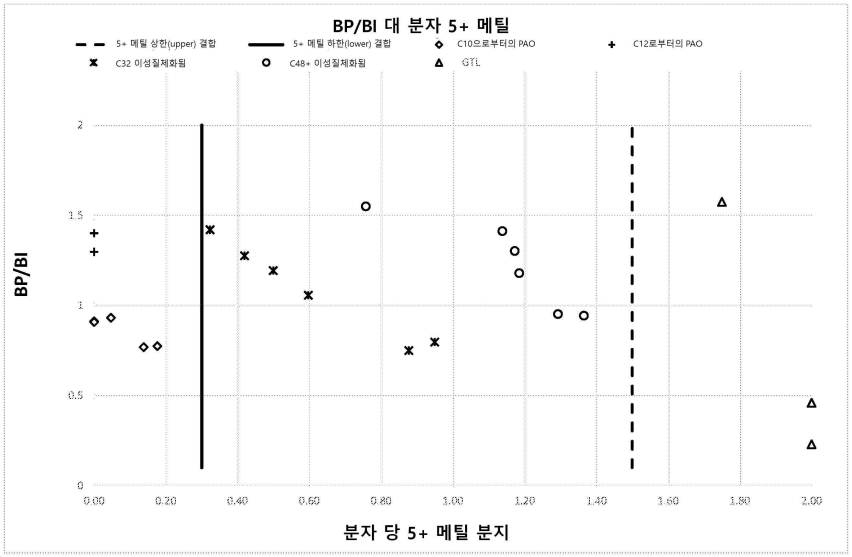
[0211] 15. Andrews, A., Burns, R., Dougherty, R., Deckman, D. et al., "Investigation of Engine Oil Base Stock Effects on Low Speed Pre-Ignition in a Turbocharged Direct Injection SI Engine," SAE Int. J. Fuels Lubr. 9(2):2016, doi:10.4271/2016-01-9071.

도면

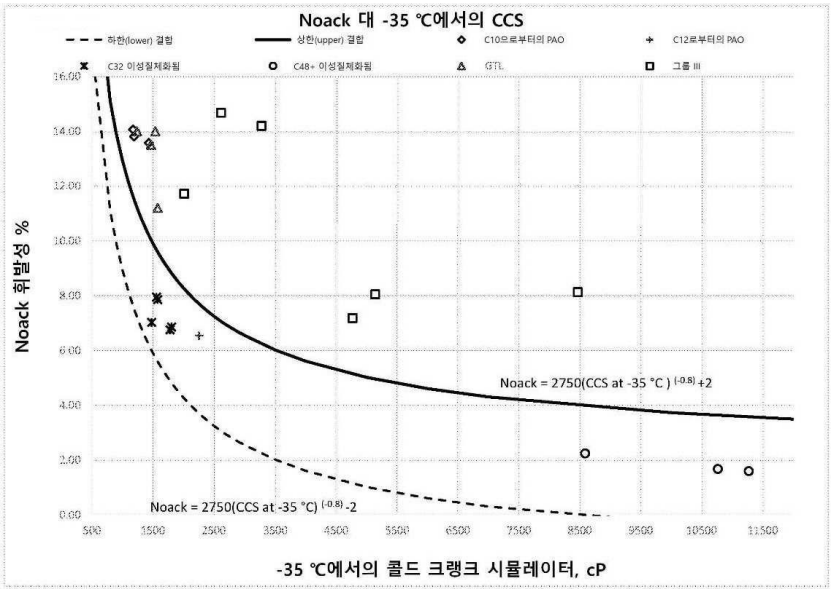
도면1



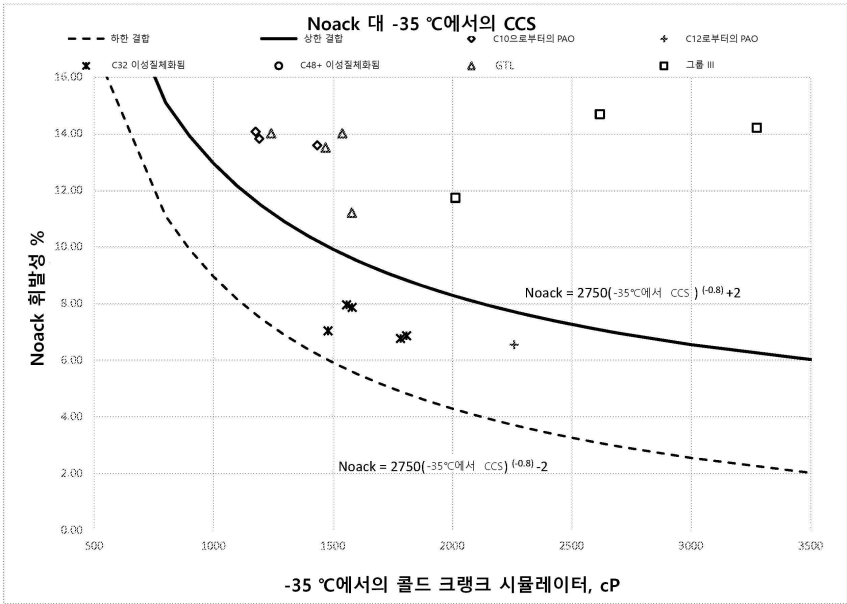
도면2


BP/BI 대 분자 5+ 메틸
5+ 메틸 상한(upper) 결합
5+ 메틸 하한(lower) 결합
C10으로부터의 PAO
C12로부터의 PAO
C32 이성질제화됨
C48+ 이성질제화됨
GTL
BP/BI
분자 당 5+ 메틸 분지

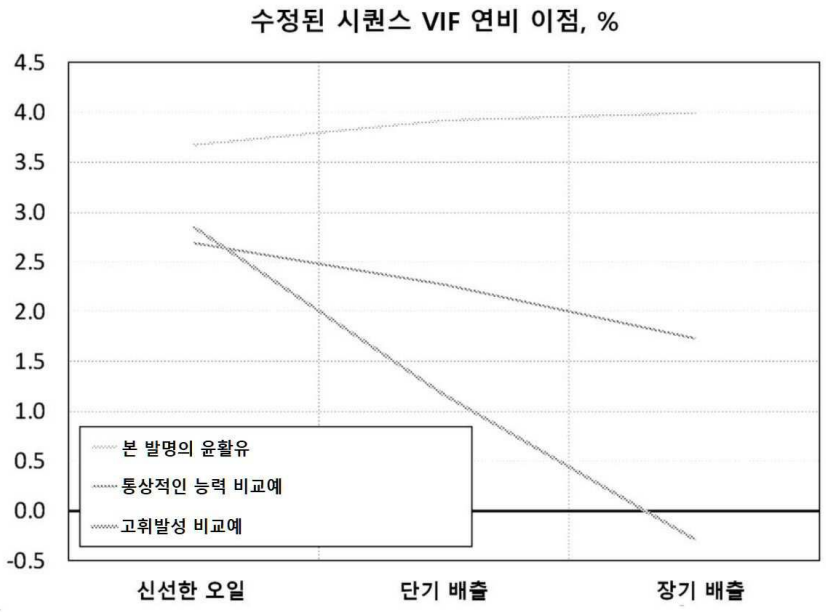
도면3


Noack 대 -35 ℃에서의 CCS
하한(lower) 결합
상한(upper) 결합
C10으로부터의 PAO
C12로부터의 PAO
C32 이성질제화됨
C48+ 이성질제화됨
GTL
그룹 III
Noack 휘발성 %
Noack = 2750(CCS at -35 °C) (-0.8) +2
Noack = 2750(CCS at -35 °C) (-0.8) -2
-35 ℃에서의 콜드 크랭크 시뮬레이터, cP

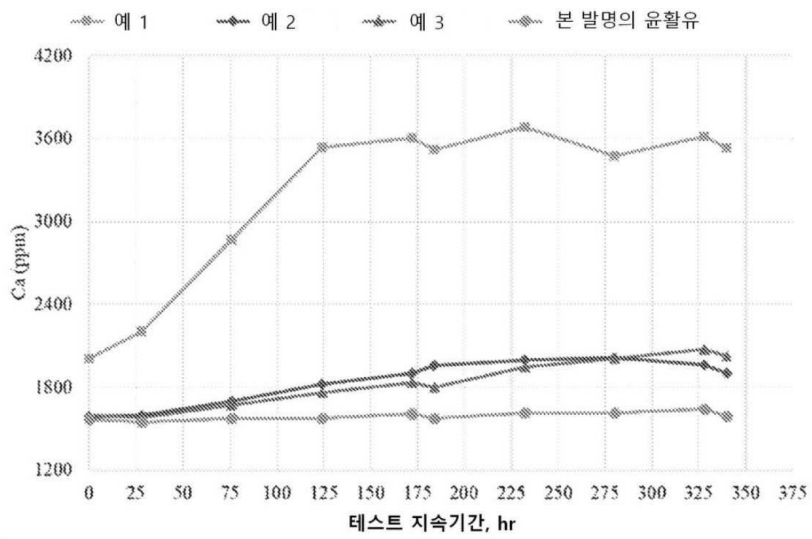
도면4


Noack 대 -35 ℃에서의 CCS
하한 결합
상한 결합
C10으로부터의 PAO
C12로부터의 PAO
C32 이성질체화됨
C48+ 이성질체화됨
GTL
그룹 III
Noack 휘발성 %
16.00
14.00
12.00
10.00
8.00
6.00
4.00
2.00
0.00
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
Noack = 2750(-35℃에서 CCS) (-0.8) +2
Noack = 2750(-35℃에서 CCS) (-0.8) -2
-35 ℃에서의 콜드 크랭크 시뮬레이터, cP

도면5


수정된 시퀀스 VIF 연비 이점, %
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
본 발명의 윤활유
통상적인 능력 비교예
고휘발성 비교예
신선한 오일
단기 배출
장기 배출

도면6


예 1
예 2
예 3
본 발명의 윤활유
4200
3600
3000
2400
1800
1200
Ca (ppm)
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225
250
275
300
325
350
375
테스트 지속기간, hr