



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월22일

(11) 등록번호 10-2103653

(24) 등록일자 2020년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 159/24 (2006.01) C10M 135/10 (2006.01)(52) CPC특허분류
C10M 159/24 (2013.01)
C10M 135/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7003363

(22) 출원일자(국제) 2016년07월14일

심사청구일자 2019년09월27일

(85) 번역문제출일자 2018년02월02일

(65) 공개번호 10-2018-0048596

(43) 공개일자 2018년05월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/042220

(87) 국제공개번호 WO 2017/011633

국제공개일자 2017년01월19일

(30) 우선권주장

62/193,297 2015년07월16일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

W02015042337 A1*

US20080248981 A1

JP2016193992 A1

KR1020140081745 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에프톤 케미칼 코퍼레이션

미국 버지니아 23219 리치몬드 500 스프링 스트리트

(72) 발명자

플래처, 크리스틴

미합중국 23112 버지니아주 미들로디언 크래들 힐
코트 2616

램, 윌리엄 와이.

미합중국 23058 버지니아주 그랜 알렌 피.오. 박
스 2311

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 칼슘-함유 세제를 갖는 윤활제 및 저속 조기-점화 개선을 위한 이의 용도

(57) 요약

윤활유 조성물 및 배력 내부 연소 엔진 작동 방법. 윤활유 조성물은 50 wt.% 초과인 기유, 225 mg KOH/g 초과인 TBN을 가지는 과염기성 세제 및 최대 175 mg KOH/g의 TBN을 가지는 저염기성/중성 세제를 포함한다. 과염기성 및 저염기성/중성 세제의 전체 칼슘 함량은 중량 기준으로 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 1100 ppm 초과 내지 2400 ppm 미만이다. 윤활유 조성물 및 방법은 상업적으로 입수되는 윤활유 조성물에 비하여 윤활유 조성물로 유효되는 배력 내부 연소 엔진에서 저속 조기-점화 이벤트를 감소시키는데 효과적일 수 있다.

(52) CPC특허분류

C10M 2203/1025 (2013.01)
 C10M 2205/0285 (2013.01)
 C10M 2207/027 (2013.01)
 C10M 2207/028 (2013.01)
 C10M 2215/28 (2013.01)
 C10M 2219/04 (2013.01)
 C10M 2227/066 (2013.01)
 C10N 2210/06 (2013.01)
 C10N 2240/104 (2013.01)

(72) 발명자

양, 콩셴

미합중국 23059 버지니아주 그렌 알렌 어텀우드 코
 트 11813

스타이어, 제레미

미합중국 23060 버지니아주 그렌 알렌 레이크 샤론
 드라이브 5617

(30) 우선권주장

15/047,934 2016년02월19일 미국(US)
 15/147,317 2016년05월05일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

윤활유 조성물로서,

50 중량% 초과와 윤활 점도의 기유,

ASTM D-2896의 방법에 의해 측정된 225 mg KOH/g 초과와 총 염기수를 갖는 적어도 0.3 중량%의 과염기성 세제, 및

상기 ASTM D-2896의 방법에 의해 측정된 175 mg KOH/g 이하의 총 염기수를 갖는 적어도 0.2 중량%의 저염기성/중성 세제를 포함하고, 상기 과염기성 및 저염기성/중성 세제로부터의 칼슘 총량은 당해 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 1100 중량ppm 초과 내지 2400 중량ppm 미만의 범위이고

상기 과염기성 세제로부터의 칼슘 총량은 당해 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 900 중량ppm 내지 1800 중량ppm 이하의 범위이며,

상기 과염기성 칼슘 세제에 의해 당해 윤활유 조성물에 제공되는 칼슘의 중량ppm에 대한 저염기성/중성 세제에 의해 당해 윤활유 조성물에 제공되는 칼슘의 중량ppm의 비는 0.08 내지 0.4인, 윤활유 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 과염기성 세제가 과염기성 칼슘 술포네이트 세제 및 과염기성 칼슘 페네이트 세제로부터 선택되는 과염기성 칼슘-함유 세제를 포함하는 것인, 윤활유 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 저염기성/중성 세제가 칼슘 술포네이트 세제 및 칼슘 페네이트 세제로부터 선택되는 저염기성/중성 칼슘-함유 세제를 포함하는 것인, 윤활유 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 과염기성 칼슘-함유 세제가 당해 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 1100 중량ppm 내지 1800 중량ppm 미만의 칼슘을 당해 윤활유 조성물에 제공하는 것인, 윤활유 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 당해 윤활유 조성물 중 총 염기수에 대한 당해 윤활유 조성물 중 총 밀리몰 금속의 비가 4.5 초과 내지 10.0의 범위인, 윤활유 조성물.

청구항 6

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

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 50 중량% 초과와 기유가 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 그룹 V 기유 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 50 중량% 초과와 기유는 당해 윤활유 조성물 중에 첨가제 성분 또는 점도 지수 개선제가 공급됨으로써 발생하는 희석 오일 이외의 것인, 윤활유 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 윤활유의 총 염기수에 대한 당해 윤활유 조성물 중 총 밀리몰 금속의 비가 8 초과 내지 10 미만이고, 당해 윤활유 조성물이 적어도 0.25 중량%의 저염기성/중성 세제를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 9

배력 내부 연소 엔진에서 저속 조기 점화 발생을 감소시키기 위한 방법으로서,
제1항의 윤활유 조성물로 배력 내부 연소 엔진을 윤활시키는 단계, 및
상기 윤활유 조성물로 윤활된 상기 엔진을 작동시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 윤활시키는 단계는 터보 과급기 또는 과급기가 구비된 스파크 점화 직접 분사 엔진 또는 포트 연료 분사 내부 연소 엔진의 연소실 또는 실린더 벽을 윤활하는 것인, 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 윤활유로 윤활된 상기 내부 연소 엔진의 저속 조기 점화 발생을 측정하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 12

제3항에 있어서, 상기 저염기성/중성 칼슘-함유 세제가 칼슘 술포네이트 세제인, 윤활유 조성물.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 저염기성/중성 세제가, 칼슘 술포네이트 세제인 저염기성/중성 칼슘-함유 세제를 포함하는 것인, 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시물은 하나 이상의 유용성 첨가제를 함유한 윤활제 조성물 및 저속 조기-점화를 개선하기 위한 이러한 윤활유 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 터보과급 또는 과급 엔진 (즉 배력 내부 연소 엔진)은 확률론적 조기-점화 또는 저속 조기-점화 (또는 "LSPI")라고 알려진 비정상 연소 현상을 보일 수 있다. LSPI는 매우 높은 압력 상승, 부적합한 크랭크 각에서의 초기 연소, 및 노킹을 포함하는 조기-점화 이벤트 (event)이다. 이들 모두, 개별 및 조합에 의해, 잠재적으로 엔진에 대한 열화 및/또는 여러 손상이 유발될 수 있다. 그러나, LSPI 이벤트는 산발적이고 비조절적 방식으로만 발생되므로, 이러한 현상에 대한 원인 확인 및 이를 방지할 수 있는 해결책 제안이 어렵다.

[0003] 조기-점화는 점화기에 의한 바람직한 공기-연료 혼합물 점화 전에 연소실에서의 공기-연료 혼합물의 점화로 인한 연소 형태이다. 조기-점화는 엔진 작동으로 인한 열이 공기-연료 혼합물을 점화시키기에 충분하게 연소실 일부를 가열할 수 있으므로 전형적으로 고속 엔진 작동 과정에서의 문제점이었다. 이러한 유형의 조기-점화는 때로 고온점 조기-점화라고 칭한다.

[0004] 보다 최근에, 저속 및 중간-내지 높은 부하에서 간헐적인 비정상 연소가 배력 내부 연소 엔진에서 관찰되었다. 예를들면, 적어도 10 bar의 제동평균유효압력 (BMEP)의 부하를 받는 3,000 rpm 이하의 엔진 작동 중에, 저속 조기-점화 (LSPI)가 무작위 및 확률적 방식으로 발생할 수 있다. 저속 엔진 작동 과정에서, 압축 행정 시간은 가장 길다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 여러 공개적 연구는 과급기 사용, 엔진 설계, 엔진 코팅, 피스톤 형상, 연료 선택, 및/또는 엔진 오일 첨가제가 LSPI 이벤트 증가에 기여할 수 있다고 주장한다. 하나의 이론에 의하면 피스톤 간극 (피스톤 링 팩 및 실린더 라이너 사이 공간)으로부터 엔진 연소실로 들어간 엔진 오일 방울들의 자동-점화가 LSPI 이벤트의 하나의 원인일 수 있다고 제안한다. 따라서, 배력 내부 연소 엔진에서 LSPI를 줄이거나 없앨 수 있는 효과적인 엔진 오일 첨가제 성분들 및/또는 조합들에 대한 필요성이 존재한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 개시물은 윤활유 조성물 및 배력 내부 연소 엔진 작동 방법에 관한 것이다. 윤활유 조성물은 50 wt.% 초과인 윤활 점도 기유 (base oil), 225 mg KOH/g 초과인 전체 염기 수 (total base number, TBN)를 가지는 적어도 0.3 wt.%의 과염기성 세제, 및 175 mg KOH/g 이하의 TBN을 가지는 적어도 0.2 wt.%의 저염기성/중성 세제를 포함하고, 과염기성 및 저염기성/중성 세제의 전체 칼슘 함량 범위는 중량 기준으로 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 1100 ppm 초과 내지 2400 ppm 미만이다. 윤활유 조성물은 윤활유 조성물로 윤활되는 배력 내부 연소 엔진에서 저속 조기-점화 이벤트를 줄이는데 유효할 수 있다.

[0007] 또 다른 구현예에서, 본 개시물은 배력 내부 연소 엔진에서 저속 조기-점화 이벤트를 감소시키는 방법을 제공한다. 방법은 배력 내부 연소 엔진을 윤활유 조성물로 윤활하는 단계를 포함하고, 조성물은 50 wt.% 초과인 윤활 점도 기유, 225 mg KOH/g 초과인 TBN을 가지는 적어도 0.3 wt.%의 과염기성 세제, 및 최대 175 mg KOH/g의 TBN을 가지는 적어도 0.2 wt.%의 저염기성/중성 세제를 포함한다. 과염기성 및 저염기성/중성 세제들의 전체 칼슘 함량 범위는 중량 기준으로 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 1100 ppm 초과 내지 2400 ppm 미만이다. 배력 내부 연소 엔진은 작동되고 윤활유 조성물로 윤활됨으로써 윤활유 조성물로 윤활되는 엔진에서 저속 조기-점화 이벤트가 감소될 수 있다.

[0008] 임의의 전기 구현예들에서, 과염기성 세제는 과염기성 칼슘-함유 세제를 포함한다. 과염기성 칼슘-함유 세제는 과염기성 칼슘 술포네이트 세제 및 과염기성 칼슘 페네이트 세제에서 선택될 수 있다. 각각의 구현예에서, 과염기성 세제는 칼슘-함유 세제 또는 둘 이상의 과염기성 칼슘 함유 세제들의 혼합물일 수 있다. 각각의 전기 구현예에서, 하나 이상의 과염기성 칼슘-함유 세제(들)은 중량 기준으로 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 약 900 내지 약 2000 ppm의 칼슘을 윤활유 조성물에 제공할 수 있다.

- [0009] 임의의 전기 구현예들에서, 저염기성/중성 세제는 칼슘 함유 세제일 수 있고 저염기성/중성 칼슘-함유 세제는 칼슘 술포네이트 세제 및 칼슘 페네이트 세제에서 선택되는 세제일 수 있다. 전기 구현예들에서, 윤활유 조성물에서 전체 세제의 적어도 4 wt.%는 저염기성/중성 세제이다. 각각의 전기 구현예에서, 윤활유 조성물은 4.5 초과 내지 약 10.0 또는 8 초과 내지 약 10의 전체 염기수 (TBN)에 대한 전체 mmol 금속 (M)의 비율 범위를 가질 수 있다.
- [0010] 각각의 전기 구현예에서, 저속 조기-점화 (LSPI) 이벤트의 감소는 기준 오일의 LSPI 이벤트에 대한 테스트 오일의 LSPI 이벤트의 비율 (이하 “LSPI 비율”)로 표시되고, 기준 오일 R-1은 윤활유 조성물에서 유일한 세제로서 약 2400 ppm 칼슘을 윤활유 조성물에 제공하는 함량으로 과염기성 칼슘-함유 세제를 포함한다. 전기 구현예들에서, LSPI 이벤트는 25,000 엔진 사이클에서 LSPI 카운트로 표시되며, 엔진은 18,000 kPa의 제동평균유효압력 (BMEP)으로 분당 2000 회전수 (RPM)로 작동된다.
- [0011] 각각의 전기 구현예에서, 기유는 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 또는 그룹 V 기유들, 및 둘 이상의 전기 기유들의 조합에서 선택될 수 있다. 기타 구현예들에서, 50 wt.% 초과인 기유는 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 또는 그룹 V 기유들, 및 둘 이상의 전기 기유들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 50 wt.% 초과인 기유는 조성물에서 첨가제 성분들 또는 점도 지수 개선제 제공으로 인한 희석 오일 (diluent oil) 외의 것이다.
- [0012] 각각의 전기 구현예에서, 윤활유 조성물은 마찰 개질제, 향마모제, 분산제, 항산화제, 및 점도 지수 개선제에서 선택되는 하나 이상의 성분들을 포함할 수 있다.
- [0013] 본원에 기술되는 방법에 대한 전기 구현예들에서, 작동 엔진은 3000 미만의 분당 회전수 (rpm)의 엔진 속도에서 1,500 kPa 초과인 제동평균유효압력 (BMEP) 또는 2000 rpm 엔진 속도에서 1,800 kPa의 BMEP 수준을 발생시킬 수 있다.
- [0014] 각각의 전기 구현예에서, 윤활유 조성물은 TEOST 33 벤치 산화 테스트 (bench oxidation test) 통과에 유효할 수 있다.
- [0015] 각각의 전기 구현예에서, 저염기성/중성 세제는 저염기성/중성 칼슘-함유 세제를 포함하고 중량 기준으로 과염기성 칼슘-함유 세제에 의해 윤활유 조성물에 제공되는 칼슘 ppm에 대한 중량 기준으로 저염기성/중성 칼슘-함유 세제에 의해 윤활유 조성물에 제공되는 ppm 칼슘의 비율은 0.05 내지 1.0일 수 있다.
- [0016] 각각의 전기 구현예에서, 과염기성 세제에 의해 윤활유 조성물에 제공되는 전체 칼슘은 중량 기준으로 윤활유 조성물 전체 중량에 대하여 1100 ppm 내지 1800 ppm일 수 있다.
- [0017] 각각의 전기 구현예에서, 저염기성/중성 칼슘-함유 세제에 의해 윤활유 조성물에 제공되는 전체 칼슘은 중량 기준으로 윤활유 조성물 전체 중량에 대하여 50 ppm 내지 1000 ppm 일 수 있다.
- [0018] 각각의 전기 구현예에서, 윤활유 조성물은 10 wt.% 이하의 그룹 IV 기유, 그룹 V 기유, 또는 이들 조합을 포함할 수 있다. 각각의 전기 구현예에서, 윤활유 조성물은 5 wt.% 미만의 그룹 V 기유를 포함한다.
- [0019] 각각의 전기 구현예에서, 과염기성 칼슘-함유 세제는 과염기성 칼슘 술포네이트 세제일 수 있다.
- [0020] 각각의 전기 구현예에서, 과염기성 칼슘-함유 세제는 선택적으로 과염기성 칼슘 살리실레이트 세제들을 제외할 수 있다.
- [0021] 각각의 전기 구현예에서, 윤활유 조성물은 선택적으로 임의의 마그네슘-함유 세제들을 제외할 수 있거나 또는 윤활유 조성물에는 마그네슘이 부재일 수 있다.
- [0022] 각각의 전기 구현예에서, 윤활유 조성물은 임의의 그룹 IV 기유들을 함유하지 않을 수 있다.
- [0023] 각각의 전기 구현예에서, 윤활유 조성물은 임의의 그룹 V 기유들을 함유하지 않을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 하기 용어의 정의가 본원에 사용된 바와 같은 특정 용어의 의미를 명확하게 하기 위해 제공된다.
- [0025] 용어 “오일 조성물,” “윤활 조성물,” “윤활유 조성물,” “윤활유,” “윤활제 조성물,” “윤활성 조성물,” “완전 제형화 윤활제 조성물,” “윤활제,” “크랭크케이스 (crankcase) 오일,” “크랭크케이스 윤활제,” “엔진 오일,” “엔진 윤활제,” “모터 오일,” 및 “모터 윤활제”는 50 wt.% 초과인 기유와 소량의 첨가제 조성물을 포함하는 완성된 윤활 제품을 칭하는 동의어이고 완전 호환가능한 용어인 것으로 간주된다.

- [0026] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 “첨가제 패키지,” “첨가제 농축물,” “첨가제 조성물,” “엔진 오일 첨가제 패키지,” “엔진 오일 첨가제 농축물,” “크랭크케이스 첨가제 패키지,” “크랭크케이스 첨가제 농축물,” “모터 오일 첨가제 패키지,” “모터 오일 농축물”은 50 wt.% 초과와 기유 스톱 혼합물을 배제한 윤활유 조성물의 일부를 칭하는 동의어이고 완전 호환가능한 용어인 것으로 간주된다. 첨가제 패키지는 점도 지수 개선제 또는 유동점 강하제를 포함하거나 하지 않을 수 있다.
- [0027] 용어 “과염기성”은 금속 염, 예컨대 술포네이트, 카르복실레이트, 살리실레이트, 및/또는 페네이트의 금속 염에 관한 것이고, 여기서 존재하는 금속의 양은 화학량론적 양을 초과한다. 상기 염은 100%의 과량의 전환 수준을 가질 수 있다 (즉, 이는 산을 이의 “정상”, “중성” 염으로 전환하는데 필요한 금속의 이론적 양의 100% 초과를 포함할 수 있음). 흔히 MR로 약술되는 표현 “금속 비율”은 공지된 화학 반응성 및 화학량론에 따라 중성 염 중 금속의 화학적 당량에 대한 과염기성 염 중 금속의 전체 화학적 당량의 비율을 지정하는데 사용된다. 정상 또는 중성 염에서, 금속 비율은 1이고, 과염기성 염에서 MR은 1 초과이다. 이는 과염기성, 하이퍼염기성 또는 초염기성 염으로 통상 나타내어지고 유기 황산, 카르복실산, 살리실레이트, 및/또는 페놀의 염일 수 있다. 본 개시물에서, 과염기성 세제의 TBN은 225 mg KOH/g 초과이다. 과염기성 세제는 둘 이상의 과염기성 세제들의 조합일 수 있고 각각의 TBN은 225 mg KOH/g 초과이다.
- [0028] 본 개시물에서, 저염기성/중성 세제의 TBN은 최대 175 mg KOH/g이다. 저염기성/중성 세제는 둘 이상의 저염기성 및/또는 중성 세제들의 조합일 수 있고 각각의 TBN은 최대 175 mg KOH/g이다. 일부 예시들에서, “과염기성”은 “OB”로 약술되고 일부 예시들에서, “저염기성/중성”은 “LB/N”으로 약술된다.
- [0029] 용어 “전체 금속”이란 윤활유 조성물의 세제 성분(들)에 의해 기여되는 금속을 포함하여 윤활유 조성물의 전체 금속, 반금속 또는 전이금속을 칭하는 것이다.
- [0030] 본원에 사용된 바와 같은, 용어 “히드로카르빌 치환기” 또는 “히드로카르빌기”는 당업자에 익히 알려져 있는, 그 일반 의미로 사용된다. 구체적으로는, 이는 분자의 나머지에 직접 부착된 탄소 원자를 갖고 대개 탄화수소 특성을 갖는 기로 칭한다. 히드로카르빌기의 예는 하기를 포함한다:
- [0031] (a) 탄화수소 치환기, 즉 지방족 (예를들면, 알킬 또는 알케닐), 지환족 (예를들면, 시클로알킬, 시클로알케닐) 치환기, 및 방향족-, 지방족-, 및 지환족-치환된 방향족 치환기, 뿐만 아니라 고리가 분자의 또다른 부분을 통해 완성되는 시클릭 치환기 (예를들면, 2개의 치환기는 함께 지환족 부분을 형성함);
- [0032] (b) 치환된 탄화수소 치환기, 즉 본 개시물의 맥락상 대부분의 탄화수소 치환기를 변경하지 않는 비탄화수소기 (예를들면, 할로 (특히, 클로로 및 플루오로), 히드록시, 알콕시, 메르캅토, 알킬메르캅토, 니트로, 니트로소, 아미노, 알킬아미노, 및 술폭시)를 함유하는 치환기; 및
- [0033] (c) 헤테로 치환기, 즉 본 개시물의 맥락상 대개 탄화수소 특성을 가지지만 다른 곳에서 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬 중에 탄소 이외의 것을 함유하는 치환기. 헤테로원자는 황, 산소, 및 질소를 포함할 수 있고, 피리딜, 푸릴, 티에닐, 및 이미다졸릴과 같은 치환기를 포함할 수 있다. 일반적으로, 2개 이하, 예를 들어 하나 이하의 비탄화수소 치환기는 히드로카르빌기에서 10개의 탄소 원자마다 존재할 것이고; 전형적으로 히드로카르빌기에서 비탄화수소 치환기는 존재하지 않을 것이다.
- [0034] 본원에 사용된 바와 같은, 용어 “중량%”는 달리 명백히 언급되지 않는 한 인용된 성분이 전체 조성물의 중량에 대해서 나타내는 백분율을 의미한다.
- [0035] 본원에 사용되는 용어 “가용성”, “유용성”, 또는 “분산성”은 필수적인 것은 아니지만 화합물 또는 첨가제가 모든 비율로 오일 중에 가용성, 용해성, 혼화성, 또는 현탁성이 있는 것을 나타낼 수 있다. 그러나, 상기 용어는 예를 들어 오일이 활용되는 환경에서 그 의도되는 효과를 발휘하기에 충분한 정도로 오일 중에 가용성, 현탁성, 용해성, 또는 안정하게 분산성인 것을 의미한다. 게다가, 기타 첨가제의 추가 혼입은 또한 요망된다면 보다 높은 수준의 특정 첨가제의 혼입을 허용할 수 있다.
- [0036] 본원에서 활용된 바와 같은 용어 “TBN”은 ASTM D2896의 방법에 의해 측정된 바와 같이 KOH/g 조성물로서 전체 염기수를 나타내는데 사용된다.
- [0037] 본원에 활용된 바와 같은 용어 “알킬”은 약 1 내지 약 100개의 탄소 원자의 직선형, 분지형, 시클릭, 및/또는 치환된 포화 사슬 부분으로 칭한다.
- [0038] 본원에 활용된 바와 같은 용어 “알케닐”은 약 3 내지 약 10개의 탄소 원자의 직선형, 분지형, 시클릭, 및/또

는 치환된 불포화 사슬 부분으로 칭한다.

- [0039] 본원에 활용된 바와 같은 용어 "아틸" 은 알킬, 알케닐, 알킬아틸, 아미노, 히드록실, 알콕시, 할로 치환기, 및 /또는 질소, 산소, 및 황을 포함하지만 이에 제한되지 않는 헤테로원자를 포함할 수 있는 단일 및 다중-고리 방향족 화합물로 칭한다.
- [0040] 본 설명의 윤활제, 성분들의 조합, 또는 별개 성분은 각종 유형의 내부 연소 엔진에서 사용하기에 적합할 수 있다. 적합한 엔진 유형은 중량급 디젤, 승용차, 경량급 디젤, 중속 디젤, 또는 선박용 엔진을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 내부 연소 엔진은 디젤 연료화 엔진, 가솔린 연료화 엔진, 천연 가스 연료화 엔진, 바이오-연료화 엔진, 혼합된 디젤/바이오연료 연료화 엔진, 혼합된 가솔린/바이오연료 연료화 엔진, 알코올 연료화 엔진, 혼합된 가솔린/알코올 연료화 엔진, 압축 천연 가스 (CNG) 연료화 엔진, 또는 그 혼합일 수 있다. 디젤 엔진은 압축 점화 엔진일 수 있다. 디젤 엔진은 불꽃-점화 보조가 있는 압축 점화 엔진일 수 있다. 가솔린 엔진은 불꽃-점화 엔진일 수 있다. 내부 연소 엔진은 또한 전기 또는 배터리 전력 공급원과의 조합으로 사용될 수 있다. 이렇게 구성된 엔진은 하이브리드 엔진으로 통상 알려져 있다. 내부 연소 엔진은 2-행정, 4-행정, 또는 회전 엔진일 수 있다. 적합한 내부 연소 엔진은 선박용 디젤 엔진 (예컨대 내항), 항공용 피스톤 엔진, 저하중 디젤 엔진, 및 모터사이클, 자동차, 기관차, 및 트럭 엔진을 포함한다..
- [0041] 내부 연소 엔진은 알루미늄-합금, 납, 주석, 구리, 주철, 마그네슘, 세라믹, 스테인리스 강, 복합물, 및/또는 그 혼합물 중 하나 이상의 성분을 함유할 수 있다. 성분은, 예를 들어 다이아몬드-유사 탄소 코팅, 윤활 코팅, 인-함유 코팅, 몰리브데늄-함유 코팅, 그래파이트 코팅, 나노-입자-함유 코팅, 및/또는 그 혼합물로 코팅될 수 있다. 알루미늄-합금은 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 산화물, 또는 기타 세라믹 재료를 포함할 수 있다. 하나의 구현예에서, 알루미늄-합금은 알루미늄-실리케이트 표면이다. 본원에 사용된 바와 같은, 용어 "알루미늄 합금" 은 "알루미늄 복합물" 과 동의어이고, 그 상세 구조와 관계없이 알루미늄, 및 현미경 또는 거의 현미경 수준에서 섞이거나 또는 반응되는 또다른 성분을 포함하는 표면 또는 성분을 기재하는 것으로 의도된다. 이는 알루미늄 이외의 금속과의 임의의 통상의 합금, 뿐만 아니라 세라믹-유사 재료와 같은 비금속 원소 또는 화합물과의 복합물 또는 합금-유사 구조를 포함할 것이다.
- [0042] 내부 연소 엔진용 윤활제 조성물은 황, 인, 또는 황산화 회분 (ASTM D-874) 함량과 관계 없이 임의의 엔진 윤활제에 적합할 수 있다. 엔진 오일 윤활제의 황 함량은 약 1 wt% 이하, 또는 약 0.8 wt% 이하, 또는 약 0.5 wt% 이하, 또는 약 0.3 wt% 이하일 수 있다. 하나의 구현예에서, 황 함량은 약 0.001 wt% 내지 약 0.5 wt%, 또는 약 0.01 wt% 내지 약 0.3 wt% 범위일 수 있다. 인 함량은 약 0.2 wt% 이하, 또는 약 0.1 wt% 이하, 또는 약 0.085 wt% 이하, 또는 약 0.08 wt% 이하, 또는 심지어는 약 0.06 wt% 이하, 약 0.055 wt% 이하, 또는 약 0.05 wt% 이하일 수 있다. 하나의 구현예에서, 인 함량은 약 50 ppm 내지 약 1000 ppm, 또는 약 325 ppm 내지 약 850 ppm 일 수 있다. 전체 황산화 회분 함량은 약 2 wt% 이하, 또는 약 1.5 wt% 이하, 또는 약 1.1 wt% 이하, 또는 약 1 wt% 이하, 또는 약 0.8 wt% 이하, 또는 약 0.5 wt% 이하일 수 있다. 하나의 구현예에서, 황산화 회분 함량은 약 0.05 wt% 내지 약 0.9 wt%, 또는 약 0.1 wt% 또는 약 0.2 wt% 내지 약 0.45 wt% 일 수 있다. 또다른 구현예에서, 황 함량은 약 0.4 wt% 이하일 수 있고, 인 함량은 약 0.08 wt% 이하일 수 있고, 황산화 회분은 약 1 wt% 이하이다. 또다른 구현예에서, 황 함량은 약 0.3 wt% 이하일 수 있고, 인 함량은 약 0.05 wt% 이하이고, 황산화 회분은 약 0.8 wt% 이하일 수 있다.
- [0043] 하나의 구현예에서, 윤활 조성물은 엔진 오일로서, 이때 윤활 조성물은 (i) 약 0.5 wt% 이하의 황 함량, (ii) 약 0.1 wt% 이하의 인 함량, 및 (iii) 약 1.5 wt% 이하의 황산화 회분 함량을 가질 수 있다.
- [0044] 일부 구현예들에서, 윤활유 조성물은 저황 연료, 예컨대 약 1 내지 약 5% 황 함유 연료 엔진에서 사용되기에 적합하다. 고속도로 차량 연료는 약 15 ppm 황 (또는 약 0.0015% 황)을 함유한다. 윤활유 조성물은 터보과급 또는 과급 내부 연소 엔진을 포함한 배력 내부 연소 엔진에 사용하기에 적합하다.
- [0045] 추가로, 본 설명의 윤활제는 하나 이상의 산업적 사양 요건, 예컨대 ILSAC GF-3, GF-4, GF-5, GF-6, PC-11, CI-4, CJ-4, ACEA A1/B1, A2/B2, A3/B3, A3/B4, A5/B5, C1, C2, C3, C4, C5, E4/E6/E7/E9, Euro 5/6, Jaso DL-1, Low SAPS, Mid SAPS, 또는 원래의 기기 제조업체 사양, 예컨대 Dexos™ 1, Dexos™ 2, MB-Approval 229.51/229.31, VW 502.00, 503.00/503.01, 504.00, 505.00, 506.00/506.01, 507.00, 508.00, 509.00, BMW Longlife-04, Porsche C30, Peugeot Citroen Automobiles B71 2290, B71 2296, B71 2297, B71 2300, B71 2302, B71 2312, B71 2007, B71 2008, Ford WSS-M2C153-H, WSS-M2C930-A, WSS-M2C945-A, WSS-M2C913A, WSS-M2C913-B, WSS-M2C913-C, GM 6094-M, Chrysler MS-6395, 또는 본원에 언급되지 않는 임의의 과거 또는 미래의 PCMO 또는 HDD 사양에 부합되는 것이 적합할 수 있다. 승용차 모터 오일 (PCMO) 적용을 위한 일부 구현예에

서, 완성된 유체 중 인의 양은 1000 ppm 이하, 또는 900 ppm 이하, 또는 800 ppm 이하이다.

- [0046] 기타 하드웨어는 개시된 윤활제와 함께 사용하기에 적합하지 않을 수 있다. "기능성 유체" 는 트랙터 유압 유체, 동력 변속 유체, 예컨대 자동 변속 유체, 연속 가변형 변속 유체 및 수동 변속 유체, 유압 유체, 예컨대 트랙터 유압 유체, 일부 기어 오일, 동력 조향 유체, 풍력 터빈, 압축기에 사용되는 유체, 일부 산업용 유체, 및 파워 트레인 구성품 관련 유체를 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 유체를 포함하는 용어이다. 예를들면, 자동 변속 유체와 같은 이들 유체 각각 내에서, 현저하게 상이한 작동 특성의 유체에 대한 필요성을 유도 했하는 상이한 디자인을 갖는 각종 트랜스미션 으로 인해 다양하고 상이한 유형의 유체가 존재한다는 것에 주목 되어야 한다. 이는 동력의 발생 또는 이동에 사용되지 않는 용어 "윤활 유체" 와 대조적이다.
- [0047] 트랙터 유압 유체와 관련해, 예를들면 이들 유체는 엔진을 윤활시키는 것을 제외하고 트랙터에서 모든 윤활제 적용에 사용되는 다목적 제품이다. 이들 윤활 적용은 기어박스, 동력 테이크-오프(take-off) 및 클러치(들), 뒤 차축, 감속 기어, 습식 브레이크, 및 유압 부속품의 윤활을 포함할 수 있다..
- [0048] 기능성 유체가 자동 변속기 유체일 때, 자동 변속기 유체는 클러치 판이 동력을 전달하는데 충분한 마찰을 가져 야 한다. 그러나, 작동 동안 유체가 가열되는 온도 효과로 인해 유체의 마찰 계수는 하락하는 경향을 갖는다. 트랙터 유압 유체 또는 자동 변속기 유체가 상승된 온도에서 그것의 높은 마찰 계수를 유지하는 것이 중요하며, 그렇지 않은 경우 브레이크 시스템 또는 자동 변속기가 실패할 수 있다. 이는 엔진 오일의 기능이 아니다.
- [0049] 트랙터 유체, 및 예를들면 슈퍼 트랙터 범용 오일 (Super Tractor Universal Oil) (STUO) 또는 범용 트랙터 변 속기 오일 (Universal Tractor Transmission Oil) (UTTO) 은 엔진 오일의 성능을 변속기, 차동장치, 최종 구동 장치 유성 기어 (final-drive planetary gear), 습식 브레이크 (wet-brake), 및 유압 성능과 조합할 수 있다. UTTO 또는 STUO 유체를 제형화하는데 사용되는 많은 첨가제가 기능에서 유사하지만, 그들은 적절히 혼합되지 않 는 경우에 유해 효과를 가질 수 있다. 예를들면, 엔진 오일에서 사용되는 일부 마모방지 및 극압 첨가제는 유압 펌프의 구리 부품에 극도로 부식성일 수 있다. 가솔린 또는 디젤 엔진 성능을 위해 사용되는 세제 및 분산제는 습식 브레이크 성능에 유해할 수 있다. 조용한 습식 브레이크 소리에 특수한 마찰 개질제는 엔진 오일 성능에 요구되는 열 안정성을 결여할 수 있다. 이들 유체는 각각, 기능성, 트랙터, 또는 윤활성 모두, 특수한 엄격한 제조사 요건을 만족시키도록 디자인된다.
- [0050] 본 개시물은 자동차 크랭크케이스 윤활제로서 사용하기 위해 특별히 제형화된 신규의 윤활유 블렌드를 제공한다. 본 개시물의 구현에는 크랭크케이스 적용에 적합하고 하기 특성에 있어서 개선을 갖는 윤활유를 제공 할 수 있다: 공기 유입, 알코올 연료 양립성, 항산화성, 항마모 성능, 바이오연료 양립성, 발포 감소 특성, 마 찰 감소, 연료 경제성, 조기점화 방지, 녹 저해, 슬러지 및/또는 그을음 분산성, 피스톤 청결성, 침착 형성 및 내수성.
- [0051] 본 개시물의 엔진 오일은 하기 상세히 기재된 바와 같은 하나 이상의 첨가제를 적절한 기유 제형에 첨가함으로 써 제형화될 수 있다. 첨가제는 첨가제 패키지 (또는 농축물) 형태로 기유와 조합될 수 있거나, 또는 대안적으 로 기유와 별개로 조합될 수 있다. 완전 제형화 엔진 오일은 첨가되는 첨가제 및 그 각각의 비율을 기준으로 개 선된 수행 특성을 나타낼 수 있다..
- [0052] 본 개시물의 추가의 세부사항 및 이점이 하기와 같은 설명에서 부분 나열될 것이고/거나 본 개시물의 시행에 의 해 학습될 수 있다. 본 개시물의 세부사항 및 이점은 첨부된 청구항들에서 특히 지적되는 요소 및 조합에 의해 실현 및 달성될 수 있다. 청구된 바와 같이, 상기 일반 설명 및 하기 상세한 설명 둘 모두가 단지 예시적이고 설명적인 것이고 본 개시물을 제한하고자 하는 것은 아닌 것으로 여겨져야 한다.
- [0053] 본 개시물의 다양한 구현예들은 배력 (boosted) 내부 연소 엔진에서 저속 조기-점화 이벤트 (LSPI)를 감소시키 기 위하여 사용될 수 있는 윤활유 조성물 및 방법을 제공한다. 특히, 본 개시물의 배력 내부 연소 엔진은 터보과 급 및 과급 내부 연소 엔진을 포함한다. 배력 내부 연소 엔진은 불꽃-점화, 직접 분사 및/또는 포트-연료 분사 엔진을 포함한다. 불꽃-점화 내부 연소 엔진은 가솔린 엔진일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 조성물은 윤활 점도 기유 및 특정 첨가제 조성물을 함유하는 윤활유 조성물을 포함한다. 본 개시물의 방법은 첨가제 조성물을 함유하는 윤활유 조성물을 적용한다. 더욱 상세하게 하기되는 바와 같이 윤활유 조성물 은 윤활유 조성물로 윤활되는 배력 내부 연소 엔진에서 저속 조기-점화 이벤트 감소에 있어서 놀랍게도 효과적 이다.
- [0055] 또 다른 구현예에서, 본 개시물은 배력 내부 연소 엔진에서 저속 조기-점화 이벤트를 감소시키는 방법을 제공한 다. 방법은 배력 내부 연소 엔진을 윤활유 조성물로 윤활하는 단계를 포함하고, 조성물은 50 wt.% 초과인 윤활

점도 기유, 225 mg KOH/g 초과인 TBN을 가지는 적어도 0.3 wt.%의 과염기성 세제, 및 최대 175 mg KOH/g의 TBN을 가지는 적어도 0.2 wt.%의 저염기성/중성 세제를 포함한다. 과염기성 및 저염기성/중성 세제들의 전체 칼슘 함량 범위는 중량 기준으로 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 1100 ppm 초과 내지 2400 ppm 미만이다. 배력 내부 연소 엔진이 작동되고 윤활유 조성물로 윤활됨으로써 윤활유 조성물로 윤활되는 엔진에서 저속 조기-점화 이벤트가 감소될 수 있다.

[0056] 일부 구현예들에서, 터보 과급기 (turbocharger) 또는 과급기 (supercharger)가 제공되는 불꽃-점화 직접 분사 엔진 또는 포트 연료 분사식 내부 연소 엔진의 연소실 또는 실린더 벽이 윤활유 조성물로 작동되고 윤활됨으로써 윤활유 조성물로 윤활되는 엔진에서 저속 조기-점화 이벤트가 감소될 수 있다.

[0057] 선택적으로, 본 발명의 방법은 윤활유로 윤활되는 내부 연소 엔진의 저속 조기-점화 이벤트를 측정하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 방법에서, 내부 연소 엔진의 LSPI 이벤트 감소는 50% 이상 감소, 또는, 더욱 바람직하게는, 75% 이상 감소이고 LSPI 이벤트는 25,000 엔진 사이클에서의 LSPI 카운트로서, 엔진은 제동평균유효압력 18,000 kPa에서 분당2000 회전수로 작동된다.

[0058] 더욱 상세하게 하기되는 바와 같이, 본 개시물의 구현예들은 윤활유 조성물에서 비교적 높은 칼슘 세제 농도를 유지하면서도 LSPI 이벤트 감소에 유의하고도 예기치 못한 개선을 제공한다. 본 개시물의 구현예들은 또한 LSPI 이벤트를 감소시키면서도 예기치 못한 TEOST 33 테스트 개선을 제공할 수 있다.

[0059] 본 개시물의 구현예들에서, 윤활유 조성물은 또한 TEOST 33 테스트를 통과할 수 있다.

[0060] 세제들

[0061] 윤활유 조성물은 하나 이상의 과염기성 세제들 및 하나 이상의 저염기성/중성 세제들을 포함한다. 적합한 세제 기재는 페네이트, 황 함유 페네이트, 술포네이트, 칼릭사레이트, 살릭사레이트, 살리실레이트, 카르복실산, 인산, 모노- 및/또는 디-티오인산, 알킬 페놀, 황 커플링된 알킬 페놀 화합물, 또는 메틸렌 가교된 페놀을 포함한다. 적합한 세제 및 이들의 제조 방법은 미국 특허 번호 7,732,390 및 이에 언급된 참조문헌을 포함하여 많은 특허 공개문헌에 더욱 상세히 기재되어 있다. 세제 기재는 알칼리 또는 알칼리 토금속 예컨대, 그에 제한되는 것은 아니나, 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨, 리튬, 바륨, 또는 그들 혼합물로 염화될 수 있다. 일부 구현예에서, 세제는 바륨을 함유하지 않는다. 적합한 세제는 석유 술폰산 및 벤질, 톨릴, 및 자일릴인 아릴 기를 갖는 장쇄 모노- 또는 디-알킬아릴술폰산의 알칼리 또는 알칼리 토금속 염을 포함할 수 있다. 적합한 추가 세제들의 예시로는, 제한되지는 않지만, 칼슘 페네이트, 칼슘 황 함유 페네이트, 칼슘 술포네이트, 칼슘 칼릭사레이트, 칼슘 살릭사레이트, 칼슘 살리실레이트, 칼슘 카르복실산, 칼슘 인산, 칼슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 칼슘 알킬 페놀, 칼슘 황 커플링된 알킬 페놀 화합물, 칼슘 메틸렌 가교된 페놀, 마그네슘 페네이트, 마그네슘 황 함유 페네이트, 마그네슘 술포네이트, 마그네슘 칼릭사레이트, 마그네슘 살릭사레이트, 마그네슘 살리실레이트, 마그네슘 카르복실산, 마그네슘 인산, 마그네슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 마그네슘 알킬 페놀, 마그네슘 황 커플링된 알킬 페놀 화합물, 마그네슘 메틸렌 가교된 페놀, 나트륨 페네이트, 나트륨 황 함유 페네이트, 나트륨 술포네이트, 나트륨 칼릭사레이트, 나트륨 살릭사레이트, 나트륨 살리실레이트, 나트륨 카르복실산, 나트륨 인산, 나트륨 모노- 및/또는 디-티오인산, 나트륨 알킬 페놀, 나트륨 황 커플링된 알킬 페놀 화합물, 또는 나트륨 메틸렌 가교된 페놀을 포함한다.

[0062] 과염기성 세제들은 당업계에 잘 알려져 있고 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 과염기성 세제일 수 있다. 이러한 세제들은 금속 산화물 또는 금속 수산화물을 기재 및 이산화탄소 기체와 반응시켜 제조할 수 있다. 기재는 전형적으로 산, 예를들면, 산 예컨대 지방족 치환된 술폰산, 지방족 치환된 카르복실산, 또는 지방족 치환된 페놀일 수 있다.

[0063] 용어 “과염기성”은 금속 염, 예컨대 술포네이트, 카르복실레이트, 및 페네이트의 금속 염에 관한 것이고, 여기서 존재하는 금속의 양은 화학량론적 양을 초과한다. 이러한 염은 100%의 과량의 전환 수준을 가질 수 있다 (즉, 이는 산을 이의 “정상”, “중성” 염으로 전환하는데 필요한 금속의 이론적 양의 100% 초과를 포함할 수 있음). 흔히 MR로 약술되는 표현 “금속 비율”은 공지된 화학 반응성 및 화학량론에 따라 중성 염 중 금속의 화학적 당량에 대한 과염기성 염 중 금속의 전체 화학적 당량의 비율을 지정하는데 사용된다. 정상 또는 중성 염에서, 금속 비율은 1이고, 과염기성 염에서 MR은 1을 초과한다. 이는 과염기성, 하이퍼염기성 또는 초염기성 염으로 통상 나타내어지고 유기 황산, 카르복실산, 또는 페놀의 염일 수 있다.

[0064] 과염기성 세제는 225 mg KOH/gram보다 큰 TBN, 또는 추가적인 예시들로서, 약 250 mg KOH/gram 이상의 TBN, 또는 약 300 mg KOH/gram 이상, 또는 약 350 mg KOH/gram 이상의 TBN, 또는 약 375 mg KOH/gram 이상의 TBN, 또는

는 약 400 mg KOH/gram 이상의 TBN을 가진다.

- [0065] 적합한 과염기성 세제들의 예시로는, 제한되지는 않지만, 과염기성 칼슘 페네이트, 과염기성 칼슘 황 함유 페네이트, 과염기성 칼슘 술포네이트, 과염기성 칼슘 칼릭사레이트, 과염기성 칼슘 살릭사레이트, 과염기성 칼슘 살리실레이트, 과염기성 칼슘 카르복실산, 과염기성 칼슘 인산, 과염기성 칼슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 과염기성 칼슘 알킬 페놀, 과염기성 칼슘 황 커플링된 알킬 페놀 화합물, 과염기성 칼슘 메틸렌 가교된 페놀, 과염기성 마그네슘 페네이트, 과염기성 마그네슘 황 함유 페네이트, 과염기성 마그네슘 술포네이트, 과염기성 마그네슘 칼릭사레이트, 과염기성 마그네슘 살릭사레이트, 과염기성 마그네슘 살리실레이트, 과염기성 마그네슘 카르복실산, 과염기성 마그네슘 인산, 과염기성 마그네슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 과염기성 마그네슘 알킬 페놀, 과염기성 마그네슘 황 커플링된 알킬 페놀 화합물, 또는 과염기성 마그네슘 메틸렌 가교된 페놀을 포함한다.
- [0066] 과염기성 세제는 금속 대 기재 비율은 1:1로부터, 또는 2:1부터, 또는 4:1부터, 또는 5:1부터, 또는 7:1부터, 또는 10:1부터이다.
- [0067] 일부 구현예들에서, 세제는 엔진에서 녹 감소 또는 예방에 효과적이다.
- [0068] 세제는 윤활유 조성물의 전체 중량 기준으로 최대 10 wt%, 또는 약 최대 8 wt%, 또는 최대 약 4 wt%, 또는 약 4 wt% 초과 내지 약 8 wt%로 존재할 수 있다.
- [0069] 세제는 완성된 유체에 약 1100 내지 약 3500 ppm의 금속을 제공할 함량으로 존재한다. 기타 구현예들에서, 세제는 완성된 유체에 약 1100 내지 약 3000 ppm의 금속, 또는 약 1150 내지 약 2500 ppm의 금속, 또는 약 1200 내지 약 2400 ppm의 금속을 제공할 수 있다.
- [0070] 본 개시물의 윤활유 조성물은 225 mg KOH/gram을 초과하는 TBN을 가지는 적어도 하나의 과염기성 세제 및 최대 175 mg KOH/gram의 TBN을 가지는 적어도 하나의 중성/저염기성 세제를 포함한다. 본 개시물은 또한 엔진을 윤활하는 방법에서 이러한 윤활유 조성물의 사용 방법을 포함하고 윤활유 조성물로 엔진을 윤활하고 엔진을 작동한다.
- [0071] 본 개시물의 윤활유 조성물에서 과염기성 및 저염기성/중성 세제로부터의 전체 칼슘 함량 범위는 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 중량 기준으로 1100 ppm을 초과하고 2400 ppm 미만이다.
- [0072] 과염기성 세제는 과염기성 칼슘-함유 세제일 수 있다. 과염기성 칼슘-함유 세제는 과염기성 칼슘 술포네이트 세제, 과염기성 칼슘 페네이트 세제, 및 과염기성 칼슘 살리실레이트 세제에서 선택될 수 있다. 소정의 구현예들에서, 과염기성 칼슘-함유 세제는 과염기성 칼슘 술포네이트 세제를 포함한다. 소정의 구현예들에서, 과염기성 세제는 하나 이상의 칼슘-함유 세제들이다, 바람직하게는 과염기성 세제는 칼슘 술포네이트 세제이다.
- [0073] 소정의 구현예들에서, 하나 이상의 과염기성 칼슘-함유 세제들은 약 900 내지 약 2400 ppm의 칼슘을 완성된 유체에 제공한다. 추가적인 예시로서, 하나 이상의 과염기성 칼슘-함유 세제들은 약 900 내지 약 2000 ppm의 칼슘, 또는 약 900 내지 약 1800 ppm의 칼슘, 또는 약 1100 내지 1600 ppm의 칼슘, 또는 약 1200 내지 1500 ppm의 칼슘을 완성된 유체에 제공할 수 있는 함량으로 존재한다.
- [0074] 저염기성/중성 세제는 최대 175 mg KOH/g, 또는 최대 150 mg KOH/g의 TBN을 가진다. 저염기성/중성 세제는 칼슘-함유 세제를 포함한다. 저염기성 중성 칼슘-함유 세제는 칼슘 술포네이트 세제, 칼슘 페네이트 세제 및 칼슘 살리실레이트 세제에서 선택될 수 있다. 일부 구현예들에서, 저염기성/중성 세제는 칼슘-함유 세제 또는 칼슘-함유 세제들의 혼합물이다. 일부 구현예들에서, 저염기성/중성 세제는 칼슘 술포네이트 세제 또는 칼슘 페네이트 세제이다.
- [0075] 저염기성/중성 세제는 윤활유 조성물에서 전체 세제 중 적어도 2.5 wt.%로 포함된다. 일부 구현예들에서, 윤활유 조성물에서 전체 세제 중 적어도 4 wt.%, 또는 적어도 6 wt.%, 또는 적어도 8 wt.%, 또는 적어도 10 wt.% 또는 적어도 12 wt.% 또는 적어도 20 wt.%는 저염기성/중성 세제이고 선택적으로 저염기성/중성 칼슘-함유 세제일 수 있다.
- [0076] 소정의 구현예들에서, 하나 이상의 저염기성/중성 칼슘-함유 세제들은 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 중량 기준으로 약 50 내지 약 1000 ppm의 칼슘을 윤활유 조성물에 제공한다. 일부 구현예들에서, 하나 이상의 저염기성/중성 칼슘-함유 세제들은 윤활유 조성물의 전체 중량에 대하여 중량 기준으로 75 내지 800 ppm 미만의, 또는 100 내지 600 ppm, 또는 125 내지 500 ppm의 칼슘을 윤활유 조성물에 제공한다.

[0077] 일부 구현예들에서, 윤활유 조성물은 4.5 초과 내지 약 10.0의 윤활유 조성물 TBN에 대한 전체 밀리몰 금속 (M)의 비율 범위를 가진다. 일부 구현예들에서 윤활유 조성물 TBN에 대한 전체 밀리몰 금속 (M)의 비율 범위는 8 초과 내지 10.0 미만 또는 8 내지 9.5 또는 8.1 내지 9.0이다.

[0078] 일부 구현예들에서, 중량 기준으로, 과염기성 칼슘 세제에 의해 윤활유 조성물에 제공되는ppm 칼슘에 대한 저염 기성/중성 세제에 의해 윤활유 조성물에 제공되는 ppm 칼슘의 비율은 약 0.01 내지 약 1, 또는 약 0.03 내지 약 0.7, 또는 약 0.05 내지 약 0.5, 또는 약 0.08 내지 약 0.4이다.

[0079] 과염기성 칼슘-함유 세제는 과염기성 칼슘 술포네이트 세제일 수 있다. 과염기성 칼슘-함유 세제는 선택적으로 과염기성 칼슘 살리실레이트 세제를 배제한다. 윤활유는 선택적으로 임의의 마그네슘-함유 세제를 배제하거나 또는 마그네슘이 존재하지 않는다. 본 개시물의 임의의 구현예들에서, 윤활성 조성물에서 나트륨 함량은 윤활유 조성물의 전체 중량 기준으로 150 ppm 이하의 나트륨으로 제한될 수 있다.

[0080] 기유

[0081] 본원의 윤활유 조성물에 사용되는 기유는 미국 석유기관 (API) 기유 호환성 가이드라인 [American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines] 에 명시된 그룹 I-V 중 임의의 기유로부터 선택될 수 있다. 5 가지의 기유 그룹은 다음과 같다:

표 1

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

[0083] 그룹 I, II, 및 III 은 광유 프로세스 스톱이다. 그룹 IV 기유는 올레핀계 불포화 탄화수소의 중합에 의해 생산되는, 참 합성 분자 중을 함유한다. 많은 그룹 V 기유가 또한 참 합성 산물이고, 디에스테르, 폴리올 에스테르, 폴리알킬렌 글리콜, 알킬화 방향족, 폴리포스페이트 에스테르, 폴리비닐 에테르, 및/또는 폴리페닐에테르 등을 포함할 수 있으나, 또한 자연 발생적 오일, 예컨대 식물유일 수 있다. 그룹 III 기유는 광유에서 유래하지만, 이러한 유체가 겪는 엄격한 가공이 이의 물리적 특성을 PAO 와 같은 일부 참 합성 산물과 매우 유사하게 만든다는 점에 유의해야 한다. 그러므로, 그룹 III 기유에서 유래하는 오일은 산업에서 합성 유체로서 언급될 수 있다.

[0084] 개시된 윤활유 조성물에 사용되는 기유는 광유, 동물유, 식물유, 합성유, 또는 그들의 혼합물일 수 있다. 적합한 오일은 수첨분해, 수소첨가, 하이드로피니싱 (hydrofinishing), 비정제, 정제, 및 재-정제 오일, 및 그들의 혼합물에서 유래할 수 있다.

[0085] 비정제 오일은 천연, 광물, 또는 합성 공급원으로부터 추가의 정제 처리 없이 또는 거의 없이 유도되는 것이다. 정제 오일은 하나 이상의 특성의 개선을 초래할 수 있는 하나 이상의 정제 단계에서 처리된 것을 제외하고는 비정제 오일과 유사하다. 적합한 정제 기술의 예는 용매 추출, 이차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 삼출 등이다. 먹을 수 있는 품질로 정제된 오일이 유용하거나 유용하지 않을 수 있다. 식용유는 또한 백유로 호칭될 수 있다. 일부 구현예에서, 윤활제 조성물에는 식용유 또는 백유가 없다.

[0086] 재-정제 오일은 또한 재생 또는 재가공 오일로서 알려져 있다. 이러한 오일은 정제 오일과 유사하게 동일 또는 유사한 공정을 사용하여 수득된다. 종종 이러한 오일은 소모된 첨가제 및 오일 분해 산물의 제거를 위한 기술에 의해 부가적으로 가공된다.

[0087] 광유는 굴착에 의해 또는 식물 및 동물로부터 수득된 오일 또는 그들의 임의의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들면 그러한 오일은 피마자유, 라드유, 올리브유, 땅콩유, 옥수수유, 대두유 및 아미노유, 뿐만 아니라 광물 윤활유 예컨대 액체 석유 및 파라핀, 나프텐 또는 혼합 파라핀-나프텐 유형의 용매-처리된 또는 산-처리된 광물

윤활유를 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 그러한 오일은 필요에 따라 일부 또는 전부 수소첨가될 수 있다. 석탄 또는 셰일에서 유도된 오일도 또한 유용할 수 있다.

[0088] 유용한 합성 윤활유는 탄화수소 오일 예컨대 중합, 소중합, 또는 공중합된 올레핀 (예를들면, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌이소부틸렌 공중합체); 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 1-데센의 3량체 또는 올리고머, 예를들면, 폴리(1-데센) (이러한 물질은 종종 α -올레핀으로서 언급됨), 및 그들의 혼합물; 알킬-벤젠 (예를들면, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디-(2-에틸헥실)-벤젠); 폴리페닐 (예를 들어, 바이페닐, 테르페닐, 알킬화 폴리페닐); 디페닐 알칸, 알킬화 디페닐 알칸, 알킬화 디페닐 에테르 및 알킬화 디페닐 술폰이드 및 그의 유도체, 유사체 및 동족체 또는 그들의 혼합물을 포함할 수 있다. 폴리알파올레핀은 전형적으로 수소첨가된 물질이다..

[0089] 기타 합성 윤활유는 폴리에스테르, 디에스테르, 인-함유 산의 액체 에스테르 (예를들면, 트리카레실 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 및 테칸 포스포산의 디에틸 에스테르), 또는 중합체성 테트라히드로푸란을 포함한다. 합성 오일은 피셔-트로프슈 (Fischer-Tropsch) 반응에 의해 생산될 수 있고, 전형적으로 하이드로이성질화 (hydroisomerized) 피셔-트로프슈 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 하나의 구현예에서, 오일은 피셔-트로프슈 기체-에서-액체 (gas-to-liquid) 합성 절차 뿐만 아니라 기타 기체-에서-액체 오일에 의해 제조될 수 있다.

[0090] 윤활성 조성물에 포함되는 50 wt.%를 초과하는 기유는 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 그룹 V, 및 둘 이상의 전기 기유들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 50 wt.% 초과 기유는 조성물에서 첨가제 성분들 또는 점도 지수 개선제의 제공으로 인한 기유들 외의 것이다. 또 다른 구현예에서, 윤활성 조성물에 포함되는 50 wt.%를 초과하는 기유는 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 그룹 V, 및 둘 이상의 전기 기유들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 50 wt.% 초과 기유는 조성물에서 첨가제 성분들 또는 점도 지수 개선제의 제공으로 인한 희석 오일들 외의 것이다.

[0091] 존재하는 윤활 점도의 오일의 양은 점도 지수 개선제(들) 및/또는 유동점 강하제(들) 및/또는 기타 탑 트리트 (top treat) 첨가제를 포함하는 성능 첨가제의 양의 합계를 100 중량% 에서 뺀 후 나머지 값일 수 있다. 예를들면, 완성된 유체에 존재할 수 있는 윤활 점도 오일은 다량, 예컨대 약 50 중량% 초과, 약 60 중량% 초과, 약 70 중량% 초과, 약 80 중량% 초과, 약 85 중량% 초과, 또는 약 90 중량% 초과일 수 있다.

[0092] 윤활유 조성물은 10 wt.% 이하의 그룹 IV 기유, 그룹 V 기유, 또는 이들 조합을 포함한다. 각각의 전기 구현예에서, 윤활유 조성물은 5 wt.% 미만의 그룹 V 기유를 포함한다. 윤활유 조성물은 임의의 그룹 IV 기유들을 함유하지 않는다. 윤활유 조성물은 임의의 그룹 V 기유들을 함유하지 않는다.

[0093] 윤활유 조성물은 또한 하기 제시되는 다양한 첨가제들에서 선택되는 하나 이상의 선택적 성분들을 포함한다.

[0094] 항산화제

[0095] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 하나 이상의 항산화제를 임의 함유할 수 있다. 항산화제 화합물은 알려져 있고, 예를들면 페네이트, 페네이트 술폰이드, 황화 올레핀, 포스포황화 테르펜, 황화 에스테르, 방향족 아민, 알킬화 디페닐아민 (예를 들어, 노닐 디페닐아민, 디-노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디-옥틸 디페닐아민), 페닐-알파-나프틸아민, 알킬화 페닐-알파나프틸아민, 장해 비방향족 아민, 페놀, 장해 페놀, 유용성 폴리리브데늄 화합물, 거대분자 항산화제, 또는 그 혼합물을 포함한다. 항산화제 화합물은 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다.

[0096] 장해 페놀 항산화제는 입체 장애기로서 2 차 부틸 및/또는 3 차 부틸기를 함유할 수 있다. 페놀기는 제 2 방향족기에 연결된 가교기 및/또는 히드로카르빌기로 추가 치환될 수 있다. 적합한 장해 페놀 항산화제의 예는 2,6-디-tert-부틸페놀, 4-메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-에틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-프로필-2,6-디-tert-부틸페놀 또는 4-부틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 또는 4-도데실-2,6-디-tert-부틸페놀을 포함한다. 하나의 구현예에서, 장해 페놀 항산화제는 에스테르일 수 있고, 예를 들어 IRGANOXTM L-135 (BASF로부터 입수가가능) 또는 2,6-디-tert-부틸페놀 및 알킬 아크릴레이트 (이때, 알킬기는 약 1 내지 약 18, 또는 약 2 내지 약 12, 또는 약 2 내지 약 8, 또는 약 2 내지 약 6, 또는 약 4 개의 탄소 원자를 함유할 수 있음) 유래의 부가 생성물을 포함할 수 있다. 또다른 시판 장해 페놀 항산화제는 에스테르일 수 있고, ETHANOXTM 4716 (Albemarle Corporation 로부터 입수가가능)을 포함할 수 있다

[0097] 유용한 항산화제는 디아릴아민 및 고분자량 페놀을 포함할 수 있다. 구현예에서, 윤활유 조성물은 각 항산화제가 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 5 중량% 까지 제공하기에 충분량으로 존재할 수 있도록 디아릴아민 및 고분자량 페놀의 혼합물을 함유할 수 있다. 구현예에서, 항산화제는 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로

로 약 0.3 내지 약 1.5% 디아릴아민 및 약 0.4 내지 약 2.5% (중량 기준) 고분자량 페놀의 혼합물일 수 있다.

[0098] 황화되어 황화 올레핀을 형성할 수 있는 적합한 올레핀의 예는 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 폴리이소부틸렌, 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥텐, 노넨, 데센, 운데센, 도데센, 트리데센, 테트라데센, 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 노나데센, 에이코센 또는 그 혼합물을 포함한다. 하나의 구현예에서, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 노나데센, 에이코센 또는 그 혼합물 및 그 이량체, 삼량체 및 사량체는 특히 유용한 올레핀이다. 대안적으로, 올레핀은 디엔의 디일스-알더(Diels-Alder) 부가물, 예컨대 1,3-부타디엔 및 불포화 에스테르, 예컨대 부틸아크릴레이트일 수 있다.

[0099] 또다른 부류의 황화 올레핀은 황화 지방산 및 그 에스테르를 포함한다. 지방산은 흔히 식물유 또는 동물유로부터 수득되고, 전형적으로 약 4 내지 약 22 개의 탄소 원자를 함유한다. 적합한 지방산 및 그 에스테르의 예는 트리글리세리드, 올레산, 리놀레산, 팔미트올레산 또는 그 혼합물을 포함한다. 흔히, 지방산은 라드 오일, 톨유, 땅콩유, 대두유, 면실유, 해바라기씨유 또는 그 혼합물로부터 수득된다. 지방산 및/또는 에스테르는 α -올레핀과 같은 올레핀과 혼합될 수 있다.

[0100] 하나 이상의 항산화제(들)는 윤활 조성물의 약 0 wt% 내지 약 20 wt%, 또는 약 0.1 wt% 내지 약 10 wt%, 또는 약 1 wt% 내지 약 5 wt% 범위로 존재할 수 있다.

[0101] 항마모제

[0102] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 선택적으로 하나 이상의 항마모제를 임의 함유할 수 있다. 적합한 항마모제 예시로는, 제한되지는 않지만, 금속 티오포스페이트; 금속 디알킬디티오포스페이트; 인산 에스테르 또는 그 염; 포스페이트 에스테르(들); 포스파이트; 인-함유 카르복실 에스테르, 에테르, 또는 아마이드; 황화 올레핀; 티오프로카바메이트 에스테르, 알킬렌-커플링된 티오프로카바메이트 및 비스(S-알킬디티오프로카바메이트)디술폰아이드를 포함하는 티오프로카바메이트-함유 화합물; 및 그 혼합물을 포함한다. 적합한 항마모제는 폴리브데늄 디티오프로카바메이트일 수 있다. 인 함유 항마모제는 유럽 특허 612 839에 완전히 기재되어 있다. 디알킬 디티오포스페이트 염에서 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알루미늄, 납, 주석, 몰리브데늄, 망간, 니켈, 구리, 티타늄, 또는 아연일 수 있다. 유용한 항마모제는 아연 디알킬티오포스페이트일 수 있다.

[0103] 적합한 항마모제의 추가 예는 티타늄 화합물, 타르트레이트, 타르트림이드, 인 화합물의 유용성 아민 염, 황화 올레핀, 포스파이트 (예컨대, 디부틸 포스파이트), 포스포네이트, 티오프로카바메이트-함유 화합물, 예컨대 티오프로카바메이트 에스테르, 티오프로카바메이트 아마이드, 티오프로카바메이트 에테르, 알킬렌-커플링된 티오프로카바메이트, 및 비스(S-알킬디티오프로카바메이트) 디술폰아이드를 포함한다. 타르트레이트 또는 타르트림이드는 알킬-에스테르기를 함유할 수 있으며, 이때 알킬기 상의 탄소 원자의 합계는 8 이상일 수 있다. 항마모제는 하나의 구현예에서 시트레이트를 포함할 수 있다.

[0104] 항마모제는 윤활유 조성물의 약 0 wt% 내지 약 15 wt%, 또는 약 0.01 wt% 내지 약 10 wt%, 또는 약 0.05 wt% 내지 약 5 wt%, 또는 약 0.1 wt% 내지 약 3 wt% 를 포함하는 범위로 존재할 수 있다.

[0105] 항마모 화합물은 P:Zn 비율이 약 1:0.8 내지 약 1:1.7인 아연 디히드로카르빌 디티오포스페이트 (ZDDP)일 수 있다.

[0106] 붕소-함유 화합물

[0107] 본원에서 윤활유 조성물은 하나 이상의 붕소-함유 화합물을 임의 함유할 수 있다.

[0108] 붕소-함유 화합물의 예는 보레이트 에스테르, 보레이트화 지방 아민, 보레이트화 에폭시드, 보레이트화 세제, 및 보레이트화 분산제, 예컨대 미국 특허 번호 5,883,057 에 기재된 바와 같은 보레이트화 숙신이미드 분산제를 포함한다.

[0109] 붕소-함유 화합물은 존재한다면 윤활 조성물의 약 8 wt% 이하, 약 0.01 wt% 내지 약 7 wt%, 약 0.05 wt% 내지 약 5 wt%, 또는 약 0.1 wt% 내지 약 3 wt% 를 제공하기에 충분한량으로 사용될 수 있다.

[0110] 분산제

[0111] 윤활제 조성물은 임의로는 하나 이상의 분산제 또는 이의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다. 분산제는, 윤활유 조성물 중의 혼합 전에 이들이 회분-형성 금속을 함유하지 않고 이들이 일반적으로 윤활제에 첨가될 때 임의의 회분에 기여하지 않기 때문에, 무회-유형 분산제로서 흔히 공지되어 있다. 무회 유형 분산제는 비교적 높은 분자량 탄화수소 사슬에 부착된 극성기에 의해 특징지어진다. 전형적 무회 분산제는 N-치환 장쇄 알케닐 숙신

이미드를 포함한다. N-치환 장쇄 알케닐 숙신이미드의 예는, 폴리이소부틸렌 치환기의 수 평균 분자량이 약 350 내지 약 50,000, 또는 내지 약 5,000, 또는 내지 약 3,000 범위인 폴리이소부틸렌 숙신이미드를 포함한다. 숙신이미드 분산제 및 그 제조는 예를 들어 미국 특허 번호 7,897,696 또는 미국 특허 번호 4,234,435 에 개시되어 있다. 폴리올레핀은 탄소수 약 2 내지 약 16, 또는 약 2 내지 약 8, 또는 약 2 내지 약 6 의 중합성 단량체로부터 제조될 수 있다. 숙신이미드 분산제는 전형적으로 폴리아민으로부터 형성된 이미드, 전형적으로 폴리(에틸렌 아민) 이다.

[0112] 구현예에서, 본 개시는 약 350 내지 약 50,000, 또는 내지 약 5000, 또는 내지 약 3000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 폴리이소부틸렌으로부터 유래된 하나 이상의 폴리이소부틸렌 숙신이미드 분산제를 추가로 포함한다. 폴리이소부틸렌 숙신이미드는 단독으로 또는 다른 분산제와의 조합으로 사용될 수 있다.

[0113] 일부 구현예에서, 폴리이소부틸렌은 포함되는 경우, 50 mol% 초과, 60 mol% 초과, 70 mol% 초과, 80 mol% 초과, 또는 90 mol% 초과와 말단 이중 결합 함량을 가질 수 있다. 상기 PIB 는 또한 매우 반응성인 PIB ("HR-PIB") 로서 나타내어진다. 수 평균 분자량이 약 800 내지 약 5000 인 HR-PIB 는 본 개시의 구현예에서 사용하기에 적합하다. 통상적 PIB 는 전형적으로 50 mol% 미만, 40 mol% 미만, 30 mol% 미만, 20 mol% 미만, 또는 10 mol% 미만의 말단 이중 결합 함량을 갖는다.

[0114] 약 900 내지 약 3000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 HR-PIB 가 적합할 수 있다. 상기 HR-PIB 는 시판되거나, 비염소화 촉매, 예컨대 붕소 트리플루오라이드의 존재 하에 이소부텐의 중합에 의해 합성될 수 있다 (미국 특허 번호 4,152,499 (Boerzel, 등) 및 미국 특허 번호 5,739,355 (Gateau, 등) 에 기재됨). 상기 언급된 열적 엔반응에 사용될 때, HR-PIB 는 증가된 반응성으로 인해 반응에서 높은 전환을 뿐만 아니라 적은 양의 침전물 형성을 유도할 수 있다. 적합한 방법은 미국 특허 번호 7,897,696 에 기재된다.

[0115] 하나의 구현예에서, 본 개시는 또한 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물 ("PIBSA") 로부터 유래되는 하나 이상의 분산제를 포함한다. PIBSA 는 중합체 당 평균 약 1.0 내지 약 2.0 개의 숙신산 부분을 가질 수 있다.

[0116] 알케닐 또는 알킬 숙신산 무수물의% 함성은 크로마토그래피 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 이러한 방법은 미국 특허 번호 5,334,321 의 컬럼 5 및 6 에 기재되어 있다.

[0117] 폴리올레핀의 % 전환율은 미국 특허 번호 5,334,321 의 컬럼 5 및 6 에서의 등식을 사용하여% 함성으로부터 계산된다.

[0118] 달리 나타내지 않는 한, 모든 백분율은 중량% 이고, 모든 분자량은 수 평균 분자량이다.

[0119] 하나의 구현예에서, 분산제는 폴리알파올레핀 (PAO) 숙신산 무수물로부터 유래될 수 있다.

[0120] 하나의 구현예에서, 분산제는 올레핀 말레산 무수물 공중합체로부터 유래될 수 있다. 예로서, 분산제는 폴리-PIBSA 로서 기재될 수 있다.

[0121] 구현예에서, 분산제는 에틸렌-프로필렌 공중합체에 그래프트된 무수물로부터 유래될 수 있다.

[0122] 적합한 분산제의 한 부류는 만니히 염기(Mannich base) 일 수 있다. 만니히 염기는 고분자량, 알킬 치환 페놀, 폴리알킬렌 폴리아민, 및 알데히드, 예컨대 포름알데히드의 축합에 의해 형성되는 물질이다. 만니히 염기는 미국 특허 번호 3,634,515 에 더 자세히 기재되어 있다.

[0123] 분산제의 적합한 부류는 고분자량 에스테르 또는 하프 에스테르 아미드(half ester amide) 일 수 있다.

[0124] 적합한 분산제는 또한 다양한 작용제 중 임의의 것과의 반응에 의한 통상적 방법에 의해 후속-처리될 수 있다. 이들 중에는 붕소, 우레아, 티오우레아, 디메르캅토티아디아졸, 카본 디숄파이드, 알데히드, 케톤, 카르복실산, 탄산수소-치환 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 니트릴, 에폭시드, 카르보네이트, 시클릭 카르보네이트, 장쇄 페놀 에스테르 및 인 화합물이 있다. US 7,645,726; US 7,214,649; 및 US 8,048,831 은 본원에서 전체로서 참조 인용된다.

[0125] 카르보네이트 및 붕산 후속-처리 이외에, 모든 화합물은 상이한 특성을 개선시키거나 이를 부여하기 위해 고안된 다양한 후속-처리에 의해 후속-처리 또는 추가 후속-처리될 수 있다. 상기 후속-처리는 본원에서 참조 인용되는 미국 특허 번호 5,241,003 의 컬럼 27-29 에 요약된 것을 포함한다. 상기 처리는 하기를 사용한 처리를 포함한다: 무기 아인산 또는 무수화물 (예를들면, 미국 특허 번호 3,403,102 및 4,648,980); 유기 인화합물 (예를들면, 미국 특허 번호 3,502,677); 인 펜타숄파이드; 상기 이미 나타낸 붕소 화합물 (예를들면, 미국 특허 번호 3,718,663 및 4,652,387); 카르복실산, 폴리카르복실산, 무수물 및/또는 산 할라이드 (예를들면, 미국 특허 번

호 3,708,522 및 4,948,386); 에폭시드 폴리에폭시에이트 또는 티오에폭시드 (예를들면, 미국 특허 번호 3,859,318 및 5,026,495); 알데히드 또는 케톤 (예를들면, 미국 특허 번호 3,458,530); 이황화탄소(예를들면, 미국 특허 번호 3,256,185); 글리시돌 (예를들면, 미국 특허 번호 4,617,137); 우레아, 티오우레아 또는 구아니딘 (예를들면, 미국 특허 번호 3,312,619; 3,865,813; 및 영국 특허 GB 1,065,595); 유기 술폰산 (예를들면, 미국 특허 번호 3,189,544 및 영국 특허 GB 2,140,811); 알케닐 시아나이드 (예를들면, 미국 특허 번호 3,278,550 및 3,366,569); 디케텐 (예를들면, 미국 특허 번호 3,546,243); 디이소시아네이트 (예를들면, 미국 특허 번호 3,573,205); 알칸 술폰 (예를들면, 미국 특허 번호 3,749,695); 1,3-디카르보닐 화합물 (예를들면, 미국 특허 번호 4,579,675); 알콕시화 알코올 또는 페놀의 술페이트 (예를들면, 미국 특허 번호 3,954,639); 시클릭 락톤 (예를들면, 미국 특허 번호 4,617,138; 4,645,515; 4,668,246; 4,963,275; 및 4,971,711); 시클릭 카르보네이트 또는 티오카르보네이트 선형 모노카르보네이트 또는 폴리카르보네이트, 또는 클로로포르메이트 (예를들면, 미국 특허 번호 4,612,132; 4,647,390; 4,648,886; 4,670,170); 질소-함유 카르복실산 (예를들면, 미국 특허 4,971,598 및 영국 특허 GB 2,140,811); 히드록시-보호된 클로로디카르보닐옥시 화합물 (예를들면, 미국 특허 번호 4,614,522); 락탐, 티오락탐, 티오락톤 또는 디티오락톤 (예를들면, 미국 특허 번호 4,614,603 및 4,666,460); 시클릭 카르보네이트 또는 티오카르보네이트, 선형 모노카르보네이트 또는 폴리카르보네이트, 또는 클로로포르메이트 (예를들면, 미국 특허 번호 4,612,132; 4,647,390; 및 4,670,170); 시클릭 카르바메이트, 시클릭 티오카르바메이트 또는 시클릭 디티오카르바메이트 (예를들면, 미국 특허 번호 4,663,062 및 4,666,459); 히드록시지방족 카르복실산 (예를들면, 미국 특허 번호 4,482,464; 4,521,318; 4,713,189); 산 화제 (예를들면, 미국 특허 번호 4,379,064); 인 펜타술파이드 및 폴리알킬렌 폴리아민의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 3,185,647); 카르복실산 또는 알데히드 또는 케톤 및 황 또는 황 클로라이드의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 3,390,086; 3,470,098); 히드라진 및 이황화탄소의 조합 (예를들면 미국 특허 번호 3,519,564); 알데히드 및 페놀의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 3,649,229; 5,030,249; 5,039,307); 알데히드 및 디티오인산의 0-디에스테르의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 3,865,740); 히드록시지방족 카르복실산 및 붕산의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 4,554,086); 히드록시지방족 카르복실산, 이후 포름알데히드 및 페놀의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 4,636,322); 히드록시지방족 카르복실산 및 이후 지방족 디카르복실산의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 4,663,064); 포름알데히드 및 페놀 및 이후 글리콜산의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 4,699,724); 히드록시지방족 카르복실산 또는 옥살산 및 이후 디이소시아네이트의 조합 (예를들면 미국 특허 번호 4,713,191); 인의 무기 산 또는 무수물 또는 이의 일부 또는 완전 황 유사체 및 붕소 화합물의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 4,857,214); 유기 이산 이후 불포화 지방산 및 이후 니트로소방향족 아민 임의로는 이후 붕소 화합물 및 이후 글리콜화제의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 4,973,412); 알데히드 및 트리아졸의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 4,963,278); 알데히드 및 트리아졸 이후 붕소 화합물의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 4,981,492); 시클릭 락톤 및 붕소 화합물의 조합 (예를들면, 미국 특허 번호 4,963,275 및 4,971,711). 상기 특허들은 본원에 전체가 참고로 통합된다.

[0126] 적합한 분산제의 TBN 은 약 50% 희석 (diluent) 오일을 함유하는 분산제 샘플에 대해 측정되는 경우 약 5 내지 약 30 TBN에 필적하는, 무(無)-오일 기준으로 약 10 내지 약 65 일 수 있다.

[0127] 분산제는 존재하는 경우 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 20 wt% 까지 제공하기에 충분량으로 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 분산제의 또다른 양은 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 0.1 wt% 내지 약 15 wt%, 또는 약 0.1 wt% 내지 약 10 wt%, 또는 약 3 wt% 내지 약 10 wt%, 또는 약 1 wt% 내지 약 6 wt%, 또는 약 7 wt% 내지 약 12 wt% 일 수 있다. 하나의 구현예에서, 윤활유 조성물은 혼합 분산제 시스템을 이용한다. 단일 유형 또는 임의의 바람직한 비율로 둘 이상 유형들의 분산제 혼합물이 사용될 수 있다.

[0128] 마찰 개질제

[0129] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 임의로는 하나 이상의 마찰 개질제를 함유할 수 있다. 적합한 마찰 개질제는 금속 함유 및 무금속 마찰 개질제를 포함할 수 있고, 제한 없이 이미다졸린, 아미드, 아민, 숙신이미드, 알콕시화 아민, 알콕시화 에테르 아민, 아민 산화물, 아미도아민, 니트릴, 베타인, 4차 아민, 이민, 아민 염, 아미노 구아나딘, 알칸올아미드, 포스포네이트, 금속-함유 화합물, 글리세롤 에스테르, 황화 지방 화합물 및 올레핀, 헤바라기유 기타 천연 발생 식물 또는 동물유, 디카르복실산 에스테르, 폴리올의 에스테르 또는 일부 에스테르 및 하나 이상의 지방족 또는 방향족 카르복실산 등을 포함할 수 있다.

[0130] 적합한 마찰 개질제는 직쇄, 분지쇄 또는 방향족 히드로카르빌기 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 히드로카르빌기를 함유할 수 있고, 포화 또는 불포화될 수 있다. 히드로카르빌기는 탄소 및 수소 또는 헤테로원자, 예컨대 황 또는 산소로 구성될 수 있다. 히드로카르빌기는 탄소수가 약 12 내지 약 25 범위일 수 있다. 일부 구현예에

서, 마찰 개질제는 장쇄 지방산 에스테르일 수 있다. 또다른 구현예에서, 장쇄 지방산 에스테르는 모노-에스테르, 또는 디-에스테르 또는 (트리)글리세리드일 수 있다. 마찰 개질제는 장쇄 지방 아마이드, 장쇄 지방 에스테르, 장쇄 지방 에폭시드 유도체, 또는 장쇄 이미다졸린일 수 있다.

[0131] 기타 적합한 마찰 개질제는 유기, 무회 (무금속), 무질소 유기 마찰 개질제를 포함할 수 있다. 상기 마찰 개질제는 카르복실산 및 무수물과 알칸올을 반응시켜 형성된 에스테르를 포함할 수 있고, 일반적으로 친유성 탄화수소 사슬에 공유 결합된 극성 말단기 (예를들면 카르복실 또는 히드록실)를 포함한다. 유기 무회 무질소 마찰 개질제의 예는 일반적으로는 올레산의 모노-, 디-, 및 트리-에스테르를 함유할 수 있는 글리세롤 모노올레이트 (GMO)로서 공지되어 있다. 기타 적합한 마찰 개질제는 본원에서 전체로서 참조 인용되는 미국 특허 번호 6,723,685 에 기재되어 있다.

[0132] 아민계 마찰 개질제는 아민 또는 폴리아민을 포함할 수 있다. 상기 화합물은 포화 또는 불포화된 선형인 히드로카르빌기, 또는 이의 혼합물을 가질 수 있고, 약 12 내지 약 25 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 적합한 마찰 개질제의 추가 예는 알콕시화 아민 및 알콕시화 에테르 아민을 포함한다. 상기 화합물은 포화 또는 불포화된 선형인 히드로카르빌기, 또는 이의 혼합물을 가질 수 있다. 이는 약 12 내지 약 25 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 예는 에톡시화 아민 및 에톡시화 에테르 아민을 포함한다.

[0133] 아민 및 아마이드는, 산화붕소, 붕소 할라이드, 메타보레이트, 붕산 또는 모노-, 디- 또는 트리-알킬 보레이트와 같은 붕소 화합물과의 부가물 또는 반응 생성물의 형태로 또는 그 자체로 사용될 수 있다. 기타 적합한 마찰 개질제는 본원에서 참조 인용되는 미국 특허 번호 6,300,291 에 기재되어 있다.

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

[0135] 몰리브데늄-함유 성분

[0136] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 임의로는 하나 이상의 몰리브데늄-함유 화합물을 함유할 수 있다. 유용성 몰리브데늄 화합물은 항마모제, 항산화제, 마찰 개질제, 또는 이의 혼합물의 기능적 성능을 가질 수 있다. 유용성 몰리브데늄 화합물은 몰리브데늄 디티오카르바메이트, 몰리브데늄 디알킬디티오포스페이트, 몰리브데늄 디티오포스페이트, 몰리브데늄 화합물의 아민 염, 몰리브데늄 잔데이트, 몰리브데늄 티오잔데이트, 몰리브데늄 술파이드, 몰리브데늄 카르복실레이트, 몰리브데늄 알콕시드, 3핵 오르가노-몰리브데늄 화합물, 및/또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 몰리브데늄 술파이드는 몰리브데늄 디술파이드를 포함한다. 몰리브데늄 디술파이드는 안정한 분산액의 형태일 수 있다. 하나의 구현예에서, 유용성 몰리브데늄 화합물은 몰리브데늄 디티오카르바메이트, 몰리브데늄 디알킬디티오포스페이트, 몰리브데늄 화합물의 아민 염, 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 하나의 구현예에서, 유용성 몰리브데늄 화합물은 몰리브데늄 디티오카르바메이트일 수 있다.

[0137] 사용될 수 있는 몰리브데늄 화합물의 적합한 예는 하기와 같은 상품명으로 시판되는 시판 물질을 포함한다: 예컨대 R. T. Vanderbilt Co., Ltd.로부터의 Molyvan 822™, Molyvan™ A, Molyvan 2000™ 및 Molyvan 855™, 및 Adeka Corporation에서 입수되는 Sakura-Lube™ S-165, S-200, S-300, S-310G, S-525, S-600, S-700, 및 S-710, 및 이의 혼합물. 적합한 몰리브데늄 성분은 본원에서 전체가 참조 인용되는 US 5,650,381; US RE 37,363 E1; US RE 38,929 E1; 및 US RE 40,595 E1 에 기재되어 있다.

[0138] 또한, 몰리브데늄 화합물은 산성 몰리브데늄 화합물일 수 있다. 포함되는 것은 몰리브데늄산, 암모늄 몰리브데이트, 나트륨 몰리브데이트, 칼륨 몰리브데이트, 및 기타 알칼리 금속 몰리브데이트 및 기타 몰리브데늄 염, 예를들면, 히드로젠 나트륨 몰리브데이트, MoOCl_4 , MoO_2Br_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$, 몰리브데늄 트리산화물 또는 유사한 산성 몰리브데늄 화합물이다. 대안적으로 조성물에는, 예를 들어 미국 특허 번호 4,263,152; 4,285,822; 4,283,295; 4,272,387; 4,265,773; 4,261,843; 4,259,195 및 4,259,194; 및 미국 특허 공개 번호 2002/0038525 에 기재된 바와 같은 염기성 질소 화합물의 몰리브데늄/황 착물에 의해 몰리브데늄이 제공될 수 있다.

[0139] 적합한 오르가노-몰리브데늄 화합물의 또다른 부류는 3핵 몰리브데늄 화합물, 예컨대 화학식 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ 의 것 및 이의 혼합물이며, 여기서 S 는 황을 나타내고, L 은 화합물을 오일 중에 가용성 또는 분산성으로 만들기 위해 충분한 수의 탄소 원자를 갖는 오르가노 기를 갖는 독립적으로 선택된 리간드를 나타내고, n 은 1 내지 4 이고, k 는 4 내지 7 에서 변화하고, Q 는 중성 전자 공여 화합물의 군, 예컨대 물, 아민, 알코올, 포스핀 및 에테르로부터 선택되고, z 는 0 내지 5 의 범위이고, 비화학량론적 값을 포함한다. 적어도 21 개의 전체 탄소 원자, 예컨대

적어도 25 개, 적어도 30 개, 또는 적어도 35 개의 탄소 원자가 모든 리간드의 오르가노 기 중에 존재할 수 있다. 추가 적합한 폴리브데늄 화합물은 본원에서 전체가 참조 인용되는 미국 특허 번호 6,723,685 에 기재되어 있다.

[0140] 유용성 폴리브데늄 화합물은 약 0.5 ppm 내지 약 2000 ppm, 약 1 ppm 내지 약 700 ppm, 약 1 ppm 내지 약 550 ppm, 약 5 ppm 내지 약 300 ppm, 또는 약 20 ppm 내지 약 250 ppm 의 폴리브데늄을 제공하기에 충분량으로 존재할 수 있다.

[0141] 티타늄-함유 화합물

[0142] 첨가제의 또다른 부류는 유용성 티타늄 화합물을 포함한다. 유용성 티타늄 화합물은 항마모제, 마찰 개질제, 항산화제, 침착 제어 첨가제, 또는 이러한 기능 중 하나 초과로서 기능할 수 있다. 구현예에서, 유용성 티타늄 화합물은 티타늄 (IV) 알콕시드일 수 있다. 티타늄 알콕시드는 일가 알코올, 폴리올, 또는 이의 혼합물로부터 형성될 수 있다. 일가 알콕시드는 탄소수가 2 내지 16, 또는 3 내지 10 일 수 있다. 구현예에서, 티타늄 알콕시드는 티타늄 (IV) 이소프로폭시드일 수 있다. 구현예에서, 티타늄 알콕시드는 티타늄 (IV) 2-에틸헥속시드일 수 있다. 구현예에서, 티타늄 화합물은 1,2-디올 또는 폴리올의 알콕시드일 수 있다. 구현예에서, 1,2-디올은 올레산과 같은 글리세롤 지방산 모노-에스테르를 포함한다. 구현예에서, 유용성 티타늄 화합물은 티타늄 카르복실레이트일 수 있다. 구현예에서, 티타늄 (IV) 카르복실레이트는 티타늄 네오데카노에이트일 수 있다..

[0143] 구현예에서, 유용성 티타늄 화합물은 0 내지 약 1500 중량ppm 티타늄 또는 약 10 중량ppm [0121] 내지 500 중량ppm 티타늄 또는 약 25 중량ppm 내지 약 150 중량ppm 을 제공하기 위한 양으로 윤활 조성물에 존재할 수 있다.

[0144] 전이금속-함유 화합물

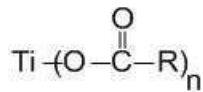
[0145] 또 다른 구현예에서, 유용성 화합물은 전이금속 함유 화합물 또는 반금속일 수 있다. 전이금속은, 제한되지는 않지만, 티타늄, 바나듐, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브데늄, 탄탈, 텅스텐, 및 기타 등을 포함한다. 적합한 반금속은, 제한되지는 않지만, 붕소, 규소, 안티몬, 텔루륨, 및 기타 등을 포함한다.

[0146] 하나의 구현예에서, 약 0.8:1 내지 약 70:1의 Ca/M 중량비로 사용될 수 있는 유용성 화합물은 티타늄 함유 화합물이고, 여기에서 M은 상기 윤활제 조성물에서 전체 금속이다. 티타늄-함유 화합물은 항마모제, 마찰 개질제, 항산화제, 침착 제어 첨가제, 또는 이러한 기능 중 하나 초과로서 기능할 수 있다. 개시 기술의 유용성 물질 제조에 사용되거나 이러한 용도로 사용되는 티타늄 함유 화합 중, 다양한 Ti (IV) 화합물 예컨대 티타늄 (IV) 산 화물; 티타늄 (IV) 술파이드; 티타늄 (IV) 질산염; 티타늄 (IV) 알콕시드 예컨대 티타늄 메톡시드, 티타늄 에톡시드, 티타늄 프로폭시드, 티타늄 이소프로폭시드, 티타늄 부톡시드, 티타늄 2-에틸헥속시드; 및 기타 티타늄 화합물 또는 착물 예컨대 제한되지 않지만 티타늄 페네이트; 티타늄 카르복실레이트 예컨대 티타늄 (IV) 2-에틸-1-3-헥산디오에이트 또는 티타늄 시트레이트 또는 티타늄 올레에이트; 및 티타늄 (IV) (트리에탄올아미나토)이소프로폭시드가 예시된다. 개시 기술 내에서 포괄되는 다른 형태의 티타늄은 티타늄 포스페이트 예컨대 티타늄 디티오포스페이트 (예를들면, 디알킬디티오포스페이트) 및 티타늄 술포네이트 (예를들면, 알킬벤젠술포네이트), 또는, 일반적으로, 티타늄 화합물 및 다양한 산 물질과의 염, 예컨대 유용성 염을 형성하기 위한 반응 생성물을 포함한다. 티타늄 화합물은 따라서, 무엇보다도, 유기 산, 알코올, 및 글리콜에서 유도될 수 있다. Ti 화합물은 또한 Ti--O--Ti 구조를 가지는 이중체 또는 올리고머 형태로 존재할 수 있다. 상기 티타늄 물질은 상업적으로 입수되거나 또는 당업자에게 명백한 적합한 합성 기술로 쉽게 제조될 수 있다. 이들은 특정 화합물에 따라 실온에서 고체 또는 액체로 존재할 수 있다. 이들은 또한 적합한 불활성 용매에서 용액 형태로 제공될 수 있다.

[0147] 하나의 구현예에서, 티타늄은 Ti-개질 분산제, 예컨대 숙신이미드 분산제로 공급될 수 있다. 상기 물질은 티타늄 알콕시드 및 히드로카르빌-치환된 숙신산 무수물, 예컨대 알케닐- (또는 알킬) 숙신산 무수물 간의 티타늄 혼합 무수물을 형성함으로써 제조될 수 있다. 생성된 티타네이트-숙시네이트 중간체는 직접 사용되거나 또는 임의의 다수의 물질, 예컨대 (a) 자유, 축합 가능한 --NH 관능기를 가지는 폴리아민-계 숙신이미드/아미드 분산제; (b) 폴리아민-계 숙신이미드/아미드 분산제 성분들, 즉, 알케닐- (또는 알킬-) 숙신산 무수물 및 폴리아민, (c) 치환된 숙신산 무수물과 폴리올, 아미노알코올, 폴리아민, 또는 이들 혼합물의 반응으로 제조되는 히드록시-함유 폴리에스테르 분산제로 처리될 수 있다. 대안으로, 티타네이트-숙시네이트 중간체는 기타 제제 예컨대 알코올, 아미노알코올, 에테르 알코올, 폴리에테르 알코올 또는 폴리올, 또는 지방산과 반응하여, 이의 생성물은 Ti를 윤활제에 부여하도록 직접 사용되거나, 또는 상기 숙신산 분산제와 추가 반응된다. 예시로서, 1 부 (몰 기준)의 테트라이소프로필 티타네이트는 약 2 부 (몰 기준)의 폴리이소부텐-치환된 숙신산 무수물과 140-150° C에서 5 내지 6 시간 반응하여 티타늄 개질 분산제 또는 중간체를 제공한다. 생성된 물질 (30 g)은 폴리

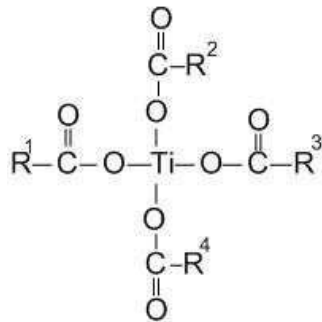
이소부텐-치환된 숙신산 무수물 및 폴리에틸렌폴리아민 혼합물 (127 그램 + 희석 오일)로부터의 숙신이미드 분산제와 150° C에서 1.5 시간 추가로 반응하여, 티타늄-개질 숙신이미드 분산제가 생성된다.

[0148] 또 다른 티타늄 함유 화합물은 티타늄 알콕시드 및 C₆ 내지 C₂₅ 카르복실산의 반응 생성물이다. 반응 생성물은 다음 식:



[0149]

[0150] 식 중 n은 2, 3 및 4에서 선택되는 정수이고, R은 약 5 내지 약 24 개의 탄소 원자들을 가지는 히드로카르빌기, 또는 식으로 나타내고:



[0151]

[0152] 식 중 각각의 R¹, R², R³, 및 R⁴ 는 동일하거나 상이하고 약 5 내지 약 25 개의 탄소 원자들을 가지는 히드로카르빌기에서 선택된다. 적합한 카르복실산은, 제한되지는 않지만 카프로산, 카프릴산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 올레산, 에루산, 리놀레산, 리놀렌산, 시클로헥산카르복실산, 페닐아세트산, 벤조산, 네오데칸산, 및 기타 등을 포함한다.

[0153] 구현예에서 유용성 티타늄 화합물은 윤활유 조성물에 i 중량 기준으로 0 내지 3000 ppm 티타늄 또는 중량 기준으로 25 내지 약 1500 ppm 티타늄 또는 중량 기준으로 약 35 ppm 내지 500 ppm 티타늄 또는 약 50 ppm 내지 약 300 ppm을 제공할 수 있는 함량으로 존재할 수 있다.

[0154] 점도 지수 개선제

[0155] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 임의로는 하나 이상의 점도 지수 개선제를 함유할 수 있다. 적합한 점도 지수 개선제는 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리이소부텐, 수소화 스티렌-이소프렌 중합체, 스티렌/말레 에스테르 공중합체, 수소화 스티렌/부타디엔 공중합체, 수소화 이소프렌 중합체, 알파-올레핀 말레산 무수물 공중합체, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알킬 스티렌, 수소화 알케닐 아릴 공액 디엔 공중합체, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 점도 지수 개선제는 성형 중합체 (star polymer)를 포함할 수 있고 적합한 예는 미국 특허 번호 8,999,905 B2 에 기재되어 있다.

[0156] 본원에서 윤활유 조성물은 또한 임의로는 점도 지수 개선제 이외에 또는 점도 지수 개선제 대신에, 하나 이상의 분산제 점도 지수 개선제를 함유할 수 있다. 적합한 점도 지수 개선제는 관능화 폴리올레핀, 예를들면 아크릴화제 (예컨대, 말레산 무수물) 및 아민의 반응 생성물로 관능화된 에틸렌-프로필렌 공중합체; 아민으로 관능화된 폴리메타크릴레이트, 또는 아민과 반응된 에스테르화 말레산 무수물-스티렌 공중합체를 포함할 수 있다.

[0157] 점도 지수 개선제 및/또는 분산제 점도 지수 개선제의 총량은 윤활 조성물의 약 0 wt% 내지 약 20 wt%, 약 0.1 wt% 내지 약 15 wt%, 약 0.1 wt% 내지 약 12 wt%, 또는 약 0.5 wt% 내지 약 10 wt% 일 수 있다.

[0158] 기타 선택적 첨가제

[0159] 기타 첨가제는 윤활 유체의 필요한 하나 이상의 기능을 수행하기 위해 선택될 수 있다. 또한, 언급된 첨가제 중 하나 이상은 다기능성일 수 있고, 본원에 규정된 기능 이외의 또는 그 밖의 기능을 제공한다.

[0160] 본 개시에 따른 윤활 조성물은 임의로는 기타 성능 첨가제를 포함할 수 있다. 기타 성능 첨가제는 본 개시의 명시된 첨가제 이외의 것일 수 있고/있거나 금속 탈활성화제, 점도 지수 개선제, 세제, 무회 TBN 촉진제, 마찰 개질제, 향마모제, 부식 저해제, 녹 저해제, 분산제, 분산제 점도 지수 개선제, 극압제, 항산화제, 발포 저해제,

해유화제, 유화제, 유동점 강하제, 밀봉 팽윤제 및 이의 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 전형적으로, 완전-제형화된 윤활유는 이러한 성능 첨가제 중 하나 이상을 함유할 것이다.

[0161] 적합한 금속 탈활성화제는 벤조트리아졸의 유도체 (전형적으로, 톨릴트리아졸), 디메르캅토티아디아졸 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤지미다졸, 2-알킬디티오벤지미다졸, 또는 2-알킬디티오벤조티아졸; 발포 저해제는 에틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실아크릴레이트 및 임의로는 비닐 아세테이트의 공중합체; 해유화제는 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 산화물, 폴리프로필렌 산화물 및 (에틸렌 산화물-프로필렌 산화물) 중합체; 유동점 강하제는 말레산 무수물-스티렌의 에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드를 포함할 수 있다.

[0162] 적합한 발포 저해제는 규소계 화합물, 예컨대 실록산을 포함한다.

[0163] 적합한 유동점 강하제는 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 유동점 강하제는 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 0 wt% 내지 약 1 wt%, 약 0.01 wt% 내지 약 0.5 wt%, 또는 약 0.02 wt% 내지 약 0.04 wt% 을 제공하기에 충분량으로 존재할 수 있다.

[0164] 적합한 녹 저해제는 제1철 금속 표면의 부식을 저해하는 특성을 갖는 단일 화합물 또는 화합물들의 혼합물일 수 있다. 본원에서 유용한 녹 저해제의 비제한적 예는 유용성 고분자량 유기산, 예컨대 2-에틸헥산산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 베헨산, 및 세로트산, 및 유용성 폴리카르복실산, 예컨대 이량체 및 삼량체 산, 예컨대 톨유 지방산, 올레산, 및 리놀레산에서 생성된 것을 포함한다. 기타 적합한 부식 저해제는 장쇄 알파, 오메가-디카르복실산 (분자량이 약 600 내지 약 3000 범위임) 및 알케닐숙신산 (여기서, 알케닐기는 약 10 개 이상의 탄소 원자를 함유함), 예컨대 테트라프로페닐숙신산, 테트라테세닐숙신산, 및 헥사테세닐숙신산을 포함한다. 산성 부식 저해제의 또다른 유용한 유형은 폴리글리콜과 같은 알코올과 알케닐기에 약 8 내지 약 24 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 숙신산과의 하프 에스테르이다. 상기 알케닐 숙신산의 상응하는 하프 아미드가 또한 유용하다. 유용한 녹 저해제는 고분자량 유기산이다. 일부 구현예에서, 엔진 오일은 녹 저해제가 결핍되어 있다.

[0165] 녹 저해제는 존재하는 경우 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 0 wt% 내지 약 5 wt%, 약 0.01 wt% 내지 약 3 wt%, 약 0.1 wt% 내지 약 2 wt% 을 제공하기에 충분량으로 사용될 수 있다.

[0166] 일반적 용어로, 크랭크케이스 윤활제는 아래 표에 열거된 범위로 첨가제 성분들을 포함할 수 있다.

표 2

성분	Wt. % (포괄적)	Wt. % (전형적)
분산제(들)	0.0 - 10%	1.0 - 8.5%
항산화제(들)	0.0 - 5.0	0.01 - 3.0
금속 세제(들)	0.1 - 15.0	0.2 - 8.0
무회 TBN 촉진제(들)	0.0 - 1.0	0.01 - 0.5
부식 저해제(들)	0.0 - 5.0	0.0 - 2.0
금속 디히드로카르빌 디티오포스페이트(들)	0.1 - 6.0	0.1 - 4.0
무회 아민 포스페이트 염(들)	0.0 - 3.0	0.0 - 1.5
소포제(들)	0.0 - 5.0	0.001 - 0.15
항마모제(들)	0.0 - 10.0	0.0 - 5.0
유동점 강하제(들)	0.0 - 5.0	0.01 - 1.5
점도 지수 개선제(들)	0.0 - 20.00	0.25 - 10.0
분산제 점도 지수 개선제(들)	0.0 - 10.0	0.0 - 5.0
마찰 개질제(들)	0.01 - 5.0	0.05 - 2.0
기유(들)	나머지	나머지
전체	100	100

[0168] 상기 각 성분의 백분율은 최종 윤활유 조성물의 중량을 기준으로 하는 각 성분의 중량 백분율을 나타낸다. 윤활유 조성물의 나머지는 하나 이상의 기유들로 이루어진다.

[0169] 본원에 기재된 조성물을 제형화하는데 사용된 첨가제는 개별적으로 또는 다양한 하위-조합으로 기유에 배합될 수 있다. 그러나, 첨가제 농축물 (즉, 첨가제 + 희석제, 예컨대 탄화수소 용매)을 사용하여 동시에 모든 성분을

배합하는 것이 적합할 수 있다. 본원에 기재된 조성물을 제형화하는데 사용된 첨가제는 개별적으로 또는 다양한 하위-조합으로 기유에 배합될 수 있다. 그러나, 첨가제 농축물 (즉, 첨가제 + 희석제, 예컨대 탄화수소 용매)을 사용하여 동시에 모든 성분을 배합하는 것이 적합할 수 있다.

[0170] 본 개시물은 자동차 엔진 윤활제로서 사용되도록 특히 제제되는 새로운 윤활유 블렌드를 제공한다. 본 개시물의 구현예들은 하나 이상의 다음 특성들에 대한 개선을 제공하는 엔진 적용 분야에 적합한 윤활유를 제공할 수 있다: 저속 조기-점화 이벤트, 항산화성, 항마모 성능, 녹 방지, 연료 경제성, 내수성, 공기 유입, 밀폐 보호, 침착 감소, 즉 TEOST 33 테스트 통과, 및 거품 감소 특성.

[0171] 완전 제형화 윤활제는 통상 제형에서 요구되는 특성을 공급하기 위하여 이하 분산제/저해제 패키지 또는 DI 패키지로 칭하는 첨가제 패키지를 함유한다. 적합한 DI 패키지는 예를들면 미국 특허 번호 5,204,012 및 6,034,040에 기재된다. 첨가제 패키지에 포함되는 첨가제 유형 중, 분산제, 밀봉 팽윤제, 항산화제, 거품 저해제, 윤활성 향상제, 녹 저해제, 부식 저해제, 해유화제, 점도 지수 개선제, 및 기타 등이 있다. 이들 여러 성분들은 당업자에게 잘 알려져 있고 본원에 기술되는 첨가제 및 조성물과 통상적인 함량으로 일반적으로 사용된다.

[0172] 하기 실시예는 본 개시의 방법 및 조성물의 예시이나, 이에 제한되지는 않는다. 분야에서 일반적으로 접하고 당업자에게 명백한 다양한 조건 및 매개변수의 기타 적합한 변형 및 적합화는, 본 개시의 취지 및 범주 내에 있다. 본원에 언급된 모든 특허 및 문헌은 본원에서 그 전체가 완전히 전체가 참조 인용된다.

[0173] 실시예들

[0174] 통상의 첨가제를 함유한 완전 제형화 윤활유 조성물을 제조하고 윤활유 조성물의 저속 조기-점화 이벤트를 측정하였다. 각각의 윤활유 조성물은 대부분이 기유, 기초적인 통상의 분산제 저해제 (DI) 패키지와 점도 지수 개선제(들)를 함유하며, (점도 지수 개선제보다 적은) 기초적인DI 패키지는 윤활유 조성물의 약 8 내지 12 중량%를 제공한다. 기초적인DI 패키지는 아래 표 3에 제시되는 통상적 함량의 분산제(들), 항마모 첨가제(들), 소포제(들), 및 항산화제(들)를 함유한다. 상세하게는, 기초적인DI 패키지는 숙신이미드 분산제, 보레이트와 숙신이미드 분산제, 약 80 ppm의 폴리브데늄을 윤활유 조성물에 전달할 수 있는 함량의 폴리브데늄-함유 화합물, 유기 마찰 개질제, 하나 이상의 항산화제, 및 하나 이상의 항마모제 (달리 명시되지 않는 한)를 함유하였다. 기초적인DI 패키지는 또한 약 5 내지 약 10 wt%의 하나 이상의 점도 지수 개선제와 혼련되었다. 그룹 I 기유는 희석제로 사용되었다. 대부분의 기유 (약 78 내지 약 87 wt%)는 그룹 III 기유이다. 변경되는 성분들을 표 및 아래 실시예들의 논의에서 특정하였다. 나열된 모든 값들은 달리 명시되지 않는 한 윤활유 조성물 (즉, 활성 성분 + 존재한다면, 희석 오일)에서의 성분 중량%로 언급된다.

[0175] 표 3 - 기초적인 DI 패키지 조성물

표 3

성분	Wt. %
항산화제(들)	0.5 내지 2.5
항마모제(들), 임의의 금속 디히드로카르빌 디티오포스페이트 포함	0.7 내지 5.0
소포제(들)	0.001 내지 0.01
세제(들)*	0.0
분산제 (들)	2.0 내지 6.0
금속-함유 마찰 개질제(들)	0.05 내지 1.25
무금속 마찰 개질제(들)	0.01 내지 0.5
유동점 강하제(들)	0.05 내지 0.5
프로세스 오일	0.25 내지 1.0

[0177] *세제는 다음 실험들에서 변동되고, 기초 제형 목적으로, 세제 함량은 0으로 설정된다.

[0178] 저속 조기-점화 (LSPI) 이벤트는 GM 2.0 리터, 4 실린더 에코텍 (Ecotec) 터보과급 가솔린 직접 분사 (GDI) 엔진에서 측정되었다. 하나의 완전한 LSPI 연소 엔진 테스트는 4 테스트 사이클들로 이루어진다. 단일 테스트 사이클에서, 2 작동 단계들 또는 구획들이 반복되어 LSPI 이벤트를 발생시킨다. LSPI 발생 가능성이 가장 높은 단

계 A에서, 엔진은 약 2000 rpm 및 약 18,000 kPa 제동평균유효압력 (BMEP)에서 작동된다. LSPI 발생 가능성이 낮은 단계 B에서, 엔진은 약 1500 rpm 및 약 17,000 kPa BMEP에서 작동된다. 각각의 단계에서, 25,000 엔진 사이클들에 걸쳐 데이터를 수집한다. 테스트 사이클 구조는 다음과 같다: 단계 A - 단계 A - 단계 B - 단계 B - 단계 A - 단계 A. 각각의 단계는 아이들 구간에 의해 나누어진다. 단계 A에서 LSPI는 통계적으로 유의하고, 본 실시예들에서 고려되는 LSPI 이벤트 데이터는 단계 A 작동 과정에서 발생하는 LSPI만을 포함하였다. 따라서, 하나의 완전한 LSPI 연소 엔진 테스트에서, 데이터는 전형적으로 전체 16 단계들에 걸쳐 발생하였고 비교 및 본 발명 오일들의 성능 평가가 활용되었다.

[0179] LSPI 이벤트는 피크 실린더 압력 (P P)과 연소실에서 2%의 연소성 물질이 연소될 때 (MFB02)를 감시함으로써 결정되었다. 피크 실린더 압력에 대한 임계값은 각각의 실린더 및 각각의 단계에 대하여 계산하고 전형적으로 65,000 내지 85,000 kPa이다. MFB02에 대한 임계값은 각각의 실린더 및 각각의 단계에 대하여 계산하고 전형적으로 약 3.0 내지 약 7.5 크랭크 각도 (CAD) 상사점 후 (After Top Dead Center, ATDC) 범위이다. 단일 엔진 사이클에서 PP 및 MFB02 임계값들 모두가 초과될 때 LSPI가 기록되었다. LSPI 이벤트는 여러 방식으로 보고될 수 있다. 상이한 횟수의 엔진 사이클로 상이한 연소 엔진 테스트가 수행될 수 있는, 엔진 사이클 당 카운트 보고와 관련된 모호성을 없애기 위하여, 비교 및 본 발명 오일들의 상대 LSPI 이벤트가 “LSPI 비율”로서 보고되었다. 이러한 방식으로 일부 표준 응답에 대한 개선이 명백하게 결정된다.

[0180] 모든 기준 오일들은 상업적으로 입수 가능한 엔진 오일들이고, 아래 논의되는 TEOST 33 테스트를 포함하여 모든 ILSAC GF-5 성능 요건을 만족한다.

[0181] 다음 실시예들에서, 과염기성 칼슘 세제 및 중성/저염기성 칼슘 세제의 조합을 기초 제형과 함께 시험하였다. LSPI 비율은 기준 오일 “R-1”의 LSPI 이벤트에 대한 테스트 오일의 LSPI 이벤트의 비율로 보고되었다. R-1은 기초적인DI 패키지 및 약 2400 ppm의 Ca을 윤활유 조성물에 제공하는 함량의 과염기성 칼슘 세제로 제제되는 윤활유 조성물이었다. 기준 오일 R-1에 대한 더욱 상세한 제형 정보는 하기된다. R-1에 대하여 50%를 초과하는 LSPI 이벤트 감소 (0.5 미만의 LSPI 비율)가 있을 때 LSPI에 있어서 상당한 개선이 인정된다. 70%를 초과하는 LSPI 이벤트 감소 (0.3 미만의 LSPI 비율)가 있을 때 LSPI에 있어서 추가적인 개선이 인정되고, 75%를 초과하는 LSPI 이벤트 감소 (0.25 미만의 LSPI 비율)가 있을 때 LSPI에 있어서 더욱 추가적인 개선이 인정되고, R-1에 대하여 80%를 초과하는 LSPI 이벤트 감소 (0.20 미만의 LSPI 비율)가 있을 때 LSPI에 있어서 더욱 추가적인 개선이 인정되고, R-1에 대하여 90%를 초과하는 LSPI 이벤트 감소 (0.10 미만의 LSPI 비율)가 있을 때 LSPI에 있어서 더욱 추가적인 개선이 인정된다. R-1 기준 오일에 대한 LSPI 비율은 따라서 1.00로 간주된다.

[0182] TEOST-33 테스트는 엔진 오일에 대한 산화 열화 및/또는 열적 코킹을 평가하기 위한 벤치 테스트이다. 테스트에 의하면, 12 사이클들/2 시간 테스트에서 약 100 mL의 테스트 오일이 사용된다. 테스트는 시험 주기 동안 침착물이 적층되는 중공 가열 로드 (TEOST 침착 로드)에 있는 오일 (약 100 그램)의 벌크 (bulk) 산화를 보인다. 시험편이 200-480 ° C에서 12회 순환되는 동안 테스트 오일은 로드 상에 분당 약 0.5 그램으로 흐른다. 전체 침착물이 측정되는 성능 매개변수이다. 전체 침착물은 로드 상의 침착물 및 여과에 의해 제거되는 오일 중의 침착물의 합이다. 더 많은 침착물이 측정되면 더욱 불량한 첨가제 조성물 성능을 의미한다. 상세하게는, 중량 이득이 30 mg 이하인 테스트 오일이 TEOST 33 테스트를 통과한다.

[0183] 아래 표에 제공되는 TBN 측정치는 ASTM D2896에 따른 것이다. TBN 측정치는 아래 표 4에서 mmol 전체 금속: 완전 제형화 실시예 유체의 TBN을 보고하기 위하여 사용되었다.

표 4

[0184]

성분	R-1	R-2	C-1	C-2	C-3	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5
OB Ca 술포네이트, ppmw Ca (TBN = 300 mg KOH/g)	2400		1600	1100	0	1625	1375	1200	1500	1450
LB/N Ca 술포네이트, ppmw Ca (TBN = 45 mg KOH/g)	0		0	0	0	125	125	500		
LB/N Ca 페네이트, ppmw Ca (TBN = 150 mg KOH/g)									125	
LB/N Na 술포네이트, ppmw Na (TBN < 5 mg KOH/g)										91

전체 Ca, ppmw	2400	2300*	1600	1100	0	1750	1500	1700	1625	1450
LSPI 비율	1.00	1.38	0.22	0.05	0	0.19	0.15	0.06	0.25	0.35
TEOST 33, 전체 침착물, mg	합격	합격	불합격	불합격	불합격	합격	합격	합격	합격	합격
mmol 전체 금속 : 윤활유 TBN 의 비율	8.0	8.6	7.9	8.2	2.3	8.2	8.2	9.0	8.1	7.9
비율 ppm LB/N Ca 대 ppm OB Ca	0		0	0	0	0.08	0.09	0.4	0.08	

[0185] * ICP 분석으로 측정된 값

[0186] 기준 오일로서 상업적 오일들, R-1 및 R-2이 포함되어 본 분야의 현재 기술 수준을 보인다. 기준 오일 R-1은 약 80.7 wt.%의 그룹 III 기유, Afton Chemical Corporation에서 입수되는 12.1 wt.%의 HiTEC® 11150 PCMO 첨가제 패키지 및 7.2 wt.%의 35 SSI 에틸렌/프로필렌 공중합체 점도 지수 개선제로 제제된다. HiTEC® 11150 승용차 모터 오일 첨가제 패키지는 API SN, ILSAC-GF-5, 및 ACEA A5/B5 품질의 DI 패키지이다. R-1 또한 다음의 특성 및 부분 원소 분석을 보인다:

[0187] 기준 오일 R-1

표 5

10.9	100° C에서 운동학적 점도, (mm ² /sec)
3.3	TBS, APPARENT_점도, cPa
2438	칼슘 (ppmw)
< 10	마그네슘 (ppmw)
80	몰리브덴 (ppmw)
772	인 (ppmw)
855	아연 (ppmw)
9.0	전체 염기수 ASTM D-2896 (mg KOH/g)
165	점도 지수

[0189] R-2는 피험 대상 본 발명 오일보다 더 높은 칼슘 담지량의 칼슘-함유 세제만을 함유한다. R-1 및 R-2는 ILSAC GF-5에 대한 모든 성능 요건을 충족하고, 따라서, TEOST-33 벤치 산화 테스트에서 성능이 통과될 것이다. 비교 실시예들 C-1, C-2, C-3, 및 C-4는 상업적으로 입수되는 유체들은 아니지만 LSPI 성능 요구를 만족하기 위하여 세제 시스템이 개질될 때 당업자가 경험하는 기술적 문제를 보이기 위하여 설계된 것이다.

[0190] 표 4에 보이는 바와 같이, 과염기성 (“OB”) 세제의 칼슘 함량이 약 2400에서 약 1600 ppm 칼슘으로 줄어들면 상당한 LSPI 성능 개선이 있다. R-1 과 C-1을 비교하면, LSPI 비율은 약 78% 감소하지만 칼슘이 줄어들면 TEOST-33 테스트에서 성능은 합격에서 불합격으로 된다. OB 세제의 칼슘 함량이 추가로 1100 ppm (C-2)로 감소되면, LSPI 비율은 더욱 크게 개선된다; 그러나, 이러한 칼슘 수준에서 TEOST-33 테스트 성능은 여전히 불량하다. C-3에서, 세제 시스템이 완전히 제외되어 무 세제 상태가 되면, LSPI는 100% 개선된다. 그러나, 재차, TEOST 33 테스트 성능이 희생된다. 실시예 I-5는 본 발명 실시예들 I-1, I-2, I-3, 및 I-4에서 사용되는 저염기성 칼슘 술포네이트 대신 저염기성 나트륨 술포네이트를 사용하고 칼슘-함유 저염기성/중성 세제 대신 나트륨-함유 저염기성/중성 세제를 사용하면 상당한 LSPI 비율 감소가 달성된다는 것을 보인다.

[0191] 저염기성 또는 중성 (“LB/N”) 칼슘 세제 (I-1 내지 I-4)와 OB 칼슘 세제의 조합으로 TEOST-33 벤치 산화 테스트 성능 희생 없이도 예기치 못한 LSPI 개선이 달성된다. 본 발명 실시예 I-1은 R-1에 비하여 거의 81%의 LSPI 비율 감소로 더욱 상당한 LSPI 이벤트 개선을 달성하면서도 TEOST-33 테스트를 합격한다. 본 발명 실시예들 I-2 및 I-3은 TEOST-33 테스트 성능 손실 없이도 더 큰 LSPI 비율 감소를 제공한다. 실시예 I-4는 LB/N 칼슘 술포네이트 대신 LB/N 칼슘 페네이트 사용을 보인다. I-4 또한 상당한 LSPI 비율 개선 뿐만 아니라 TEOST 33 테스트 합격을 보인다. 표 4에 제시되는 실시예들은 명백히 TEOST 33 테스트 합격 및 상당한 LSPI 비율 감소를 보증하면서 LB/N 칼슘 세제의 추가적인 칼슘을 부가함으로써 OB 칼슘 세제의 칼슘 함량은 더 높은 수준으로 유지될 수 있다는 것을 보인다. 추가로, 예기치 못하게, 고함량의 OB 칼슘 세제가 존재하지 않아도 TEOST 33 테스트 결과는 개선될 수 있다. 실제로, OB 칼슘 세제를 LB/N 칼슘 세제로 대체하면 (off-setting), 예기치 못하고 놀랍게도 TEOST 33 테스트를 개선하면서도 또한 LSPI 비율을 감소시킬 수 있었다.

- [0192] 본 데이터는 전체 세제 중 LB/N Ca 술포네이트가 8 % 초과하도록 OB Ca 술포네이트를 LB/N Ca 술포네이트로 대체하면 LSPI 개선 및 TEOST 33 테스트 성능 유지를 보인다.
- [0193] 본 명세서 전체의 다수의 장소에서, 다수의 미국 특허 및 기타 문헌을 참조했다. 모든 그러한 언급된 문헌은 마치 본원에 전부 제시된 것처럼 본 공개에 전부 명백히 포함된다.
- [0194] 본 개시물의 기타 구현에는 명세서를 고려하여 그리고 본원에 개시된 구현예의 실시로부터 당업자에게 명백할 것이다. 명세서 및 청구항 전반에 걸쳐 사용된, 단수 표현은 하나보다는 하나 이상을 나타낼 수 있다. 달리 나타내지 않는 한, 명세서 및 청구항에서 사용된 성분, 특성의 양을 표현하는 모든 숫자, 예컨대 분자량, 백분율, 비율, 반응 조건 등은, 용어 "약" 이 존재하든지 존재하지 않든지 간에 용어 "약" 에 의해 모든 경우에서 변형되는 것으로 이해된다. 따라서, 달리 나타내지 않는 한, 명세서 및 청구항에 제시된 숫자 매개변수는 본 개시에 의해 얻어질 것으로 생각되는 원하는 특성에 따라 변화할 수 있는 근사치이다. 적어도, 및 청구항의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하고자 하지 않으면서, 각각의 수치 매개변수는 적어도 보고된 유효 숫자의 수에 비추어 및 보통의 반올림 기법을 적용하여 이해된다. 본 개시물의 넓은 범주를 제시하는 수치 범위 및 매개변수는 근사치임에도 불구하고, 특정 실시예에 제시된 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치 값은 내재적으로 이의 각각의 시험 측정에서 밝혀진 표준 편차로부터 필연적으로 야기되는 특정 오류를 포함한다. 명세서 및 실시예는, 하기 청구항에 의해 나타내어지는 본 개시의 실제 범주 및 취지와 함께, 오로지 예시적인 것으로 고려됨이 의도된다.
- [0195] 상기 구현예는 실시할 때 상당히 변화될 수 있다. 따라서, 구현예를 본원에서 위에 제시된 특정 예시에 제한하려는 의도는 없다. 오히려, 상기 구현예들은 법에 따라 이용가능한 그의 균등물을 포함하는 청구범위의 주제 및 범위 내에 있다.
- [0196] 특허권자는 어떠한 개시된 구현예도 대중에게 헌정하려고 의도하지 않고, 어떠한 개시된 수식 또는 변경도 문자 그대로 청구범위에 속하지 않을 수 있을 정도로, 그들은 균등론 하에 본원의 일부로 여겨진다.
- [0197] 본원에 개시된 각각의 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수는 단독으로 또는 본원에 개시된 하나 이상의 각각 및 모든 다른 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수와 조합하여 사용되는 것으로 개시된다고 해석된다.
- [0198] 또한 본원에 개시된 각각의 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수에 대한 각각의 함량/값 또는 함량/값의 범위는 본원에 개시된 임의의 다른 성분(들), 화합물(들), 치환기(들) 또는 매개변수(들)에 대한 각각의 함량/값 또는 함량/값의 범위와 조합되는 것으로 개시되고 본원에 개시된 둘 이상의 성분(들), 화합물(들), 치환기(들) 또는 매개변수의 함량/값 또는 함량/값의 범위에 대한 임의의 조합은 따라서 본 설명 목적에 따라 각각의 다른 것과 조합되는 것으로 개시된다고 해석된다.
- [0199] 추가로 본원에 개시된 각각의 범위는 개시된 범위 내에서 동일한 유효숫자를 가지는 각각의 특정 값의 개시로 이해된다. 따라서, 1-4의 범위는 1, 2, 3 및 4 값들에 대한 명백한 개시로 해석된다.
- [0200] 추가로 본원에 개시된 각각의 범위에 대한 각각의 하한은 동일한 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수에 대하여 본원에 개시된 각각의 범위에서 각각의 상한 및 각각의 범위 내에서 각각의 특정 값과 조합하여 개시되는 것으로 해석된다. 따라서, 각각의 범위의 각각의 하한과 각각의 범위의 각각의 상한 또는 각각의 범위 내의 각각의 특정 값과의 조합 또는 각각의 범위의 각각의 상한과 각각의 범위 내의 각각의 특정 값과의 조합으로 유도되는 모든 범위의 개시로 해석된다.
- [0201] 추가로, 설명 또는 실시예에서 개시된 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수의 특정 함량/값은 범위의 하한 또는 상한의 개시로 해석되고 따라서 본원에서 개시된 동일한 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수에 대한 범위의 임의의 다른 하한 또는 상한 또는 특정 함량/값과 조합되어 이러한 성분, 화합물, 치환기 또는 매개변수에 대한 범위를 형성한다.