



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월07일

(11) 등록번호 10-2691227

(24) 등록일자 2024년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 171/04 (2006.01) C10M 125/04 (2006.01)

C10M 133/08 (2006.01) C10M 133/16 (2006.01)

C10N 20/04 (2006.01) C10N 30/02 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01) C10N 30/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10M 171/04 (2013.01)

C10M 125/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0127478

(22) 출원일자 2016년10월04일

심사청구일자 2021년06월07일

(65) 공개번호 10-2017-0040754

(43) 공개일자 2017년04월13일

(30) 우선권주장

14/874,688 2015년10월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W01999052999 A1

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 윤활유 조성물의 제형화를 위한 첨가제 농축물

(57) 요약

(i) 약 1300 내지 약 2500 달톤의 수평균 분자량(Mn) 및 약 50% 이상의 말단 비닐리덴 함량을 가진 폴리부텐 및 말레산 무수물로부터 열적 "엔" 반응을 통해 유도된, 폴리아민 및 폴리부텐일 석신산 무수물(PIBSA)의 폴리이소부텐일 석신이미드 반응 생성물인, 분산제,

(ii) 약 300 내지 약 900 mg KOH/g의 총 염기가(TBN)를 가진 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제, 및

(iii) C₁₄ 내지 C₂₄ 탄화수소의 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 아민, C₁₃ 내지 C₂₄ 탄화수소의 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 에터아민, C₁₃ 내지 C₂₄ 탄화수소의 트라이에탄올 아민으로부터 유도된 하나 이상의 알킬 에스터 아민, 하나 이상의 비-염기성 지방산 아마이드, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 유기 마찰-개질제

를 포함하는 윤활제 첨가제 농축물로서, 이때 상기 분산제 (i) 및 상기 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제 (ii)의 합친 질량%는 약 15 내지 약 50 질량%이고, (i):(ii)의 질량비는 약 1:1 내지 약 6:1 범위이고, 상기 농축물은 약 2 내지 약 10 질량%의 유기 마찰-개질제(iii)를 함유하고, 상기 농축물의 나머지는 기재 오일(base oil), 및 상기 분산제(i), 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제(ii) 및 유기 마찰-개질제(iii)와 다른 첨가제를 포함하는, 윤활제 첨가제 농축물.

(52) CPC특허분류

C10M 133/08 (2013.01)

C10M 133/16 (2013.01)

C10N 2020/04 (2020.05)

C10N 2030/02 (2013.01)

C10N 2030/04 (2020.05)

C10N 2030/04 (2020.05)

C10N 2030/10 (2013.01)

(72) 발명자

에머트 제이콥

미국 뉴저지주 07036 린덴 이스트 린덴 애비뉴
1900

영 앤 더블유

미국 뉴저지주 07036 린덴 이스트 린덴 애비뉴
1900

(56) 선행기술조사문헌

EP00330523 A2

EP00323088 A1

US20100081594 A1

EP00271363 A2

W02011066142 A1

US20070049504 A1

US08163681 A

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 1300 내지 2500 달톤의 수평균 분자량(Mn) 및 50% 이상의 말단 비닐리덴 함량을 가진 폴리부텐 및 말레산 무수물로부터 "엔(ene)" 말레이트화 공정을 통해 유도된, 폴리부텐일 석신산 무수물(PIBSA) 및 폴리아민의 폴리부텐일 석신이미드 반응 생성물인, 분산제;

(ii) ASTM D2896에 의해 측정시 활성 물질 기준으로 300 내지 900 mg KOH/g의 총 염기가(TBN)를 갖는 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제; 및

(iii) C₁₄ 내지 C₂₄ 탄화수소의 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 아민, C₁₃ 내지 C₂₄ 탄화수소의 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 에터아민, C₁₃ 내지 C₂₄ 하이드로카빌 치환체를 갖는 트라이에탄올 아민으로부터 유도된 하나 이상의 알킬 에스터 아민, 하나 이상의 비-염기성 지방산 아마이드, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 유기 마찰-개질제(friction modifier)

를 포함하는 윤활제 첨가제 농축물로서,

상기 농축물 중의 분산제(i) 및 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제(ii)의 합친 질량%는 15 내지 50 질량%이고,

(i):(ii)의 질량비는 1:1 내지 6:1이고,

상기 농축물은 2 내지 10 질량%의 유기 마찰-개질제(iii)를 함유하고,

상기 농축물의 나머지는 기재 오일(base oil), 및 상기 분산제(i), 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제(ii) 및 유기 마찰-개질제(iii)와 다른 첨가제를 포함하는, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 분산제 (i)이 1.3 내지 2.2의 작용성(functionality, F)을 갖고, 상기 작용성 (F)가 하기 식 (1)에 따라 결정되는, 윤활제 첨가제 농축물:

[식 (1)]

$$F = (SAP \times Mn) / ((1122 \times A.I.) - (SAP \times MW)) \quad (1)$$

[상기 식에서,

SAP는 비누화 값(즉, ASTM D94에 따라 결정시 석신산계(succinic-containing) 반응 생성물 1 그램 중 산 기의 완전 중화에 소비되는 KOH의 밀리그램 수)이고;

Mn은 출발 올레핀 중합체의 수 평균 분자량이고;

A.I.는 석신산계 반응 생성물의 활성 성분의 백분율이고;

MW는 다이카복실산-생성 잔기의 분자량이다].

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 분산제 (i)이, 1.2 내지 3.0의 분자량 분포(MWD)를 갖는 폴리부텐으로부터 유도되는, 윤활제 첨가제 농축물

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 분산제 (i)이, 1.2 내지 3.0의 분자량 분포(MWD)를 갖는 폴리부텐으로부터 유도되는, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제(ii)가, (a) 설포네이트, (b) 페네이트, 및 (c) 하이드록시벤조에이트 계면활성제로부터 선택된 하나 이상의 계면활성제로부터 유도되는, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제(ii)가 둘 이상의 다른 계면활성제로부터 유도되는, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

마그네슘 및 칼슘 세정제의 혼합물을 포함하는, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

유기 마찰-개질제(iii) 및 상기 (iii)과 다른 유기 마찰-개질제의 혼합물을 포함하는, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 농축물 중의 유기 마찰-개질제의 총 농도가 4 질량% 내지 10 질량%인, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 농축물 중의 유기 마찰-개질제의 총 농도가 4 질량% 내지 10 질량%인, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

150 내지 1200 달톤의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 하이드로카빌 또는 하이드로카벤일 기로부터 유도되는, 저분자량 하이드로카빌 또는 하이드로카벤일 치환된 석신이미드 또는 석신산 무수물 상용성 보조제(compatibility aid)를 추가로 포함하는, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

0.25 질량% 내지 8 질량%의 상기 상용성 보조제를 포함하는, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 상용성 보조제가 옥타데센일 석신산 무수물(ODSA) 또는 폴리이소부텐일 석신산 무수물(PIBSA), 또는 이들의 혼합물인, 윤활제 첨가제 농축물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

아연-인계(zinc-phosphorus) 항마모제, 몰리브덴-함유 항마모제 및/또는 마찰-개질제, 항산화제, 점도 조절제 및 유동점 강하제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 첨가제를 추가로 포함하는, 윤활제 첨가제 농축물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 윤활유 조성물의 제형화를 위한 저장 안정성 첨가제 농축물에 관한 것으로, 상기 첨가제 농축물은, 고반응성 폴리부텐으로부터 열적으로 유도된 분산제를 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제 및 유기 마찰 개질제와 함께 함유한다.

배경 기술

[0002]

승용차 및 중장비 디젤 엔진용 크랭크 케이스 윤활제는 이 윤활제에 최적의 기능과 각각의 엔진 보호에 필요한 일련의 성능 특성을 제공하는 다양한 첨가제를 함유한다. 각각의 개별적인 첨가제는 윤활제의 다른 첨가제의 기능을 방해하지 않고 설계되는 성능 이점을 제공할 필요가 있다. 각각의 첨가제 유형(예컨대, 분산제 또는 세정제)에서는, 예를 들어 분자량, 금속 유형, 소수성/친수성 균형과 같은, 구조상 차이가 있는 다수의 옵션이 가능하다. 임의의 특정 제형에 대한 첨가제의 선택은 개별 첨가제의 상대적 성능 특성뿐만 아니라 오일에 존재하는 다른 첨가제와의 상승작용 또는 반대작용을 모두 고려해야 한다.

[0003]

여러 첨가제를 함유하는 첨가제 패키지는 전형적으로, 서로 다른 점도 등급, 성능 수준 및 비용을 목표로 하여 일련의 베이스스톡 범위를 도입할 수 있도록 농축물 형태의 윤활제 제형으로 판매되고 있다. 이는 선택된 첨가제가 첨가제 패키지 불안정성 및 상 분리를 피하기 위해 농축물 내에서 서로 상용성을 가져야 한다는 점에서 더 복잡해진다. 이 문제는, 엔진 윤활제의 연료 경제 성능을 증가시키기 위한 추진에 의해 악화되었으며, 이는, 엔진 내의 내부 마찰을 감소시키기 위해 더 고농도의 유기 마찰 개질제의 사용을 야기하였다. 유기 마찰-개질제는 전형적으로 고도로 표면 활성이며, 농축물 내의 다른 극성 첨가제와 강하게 상호작용한다. 구체적으로, 특정 중합체성 분산제 및/또는 특정 과염기성 콜로이드성 세정제의 다량의 유기 마찰-개질제와의 조합은, 특히 승온에서, 장기 저장 후의 첨가제 농축물 내의 상 분리를 야기할 수 있다. 이들 첨가제 모두는, 슬러지 및 침적물을 제어하고 윤활제의 염기성을 유지하고 마찰을 감소시키는데 필요하지만, 그러한 첨가제를 조합하여 농축물로 사용하는 것은, 개별 첨가제들 간의 고도의 상호작용으로 인해 어려운 도전을 야기한다.

[0004]

몇몇 경우에, 성능 관점에서 가장 바람직한 첨가제 구조는 다른 대체제보다 농축물에서 더 강하게 상호작용한다. 예를 들면, 예기치 못하게도, 열 "엔(ene)" 반응을 통해 작용성화되고 폴리아민으로 유도체화된, 좁은 분자량 분포를 가진 중합체로부터 유도된 고분자량 분산제는, 콜로이드성 세정제 및 고농도의 유기 마찰-개질제를 또한 함유하는 농축물 내에서, 염소-보조 공정을 통해 작용성화된 더 넓은 분자량 분포를 가진 중합체로부터 유도된 상용하는 분산제에 비해, 상분리에 대해 더 민감한 것으로 확인되었다. 그러나, 전자의 부류의 분산제의 사용은, 미국 특허 제 6,743,757 호 및 제 6,734,148 호에 기술된 바와 같이, 일부 용도에서 잔류 염소를 없애는 최적의 피스톤 침적 제어를 제공하는데 특히 좋다. 유사하게, 특히 바람직한 유기 마찰-개질제인 글리세롤 모노올레레이트(GMO)는 특히, 고분자량 분산제 및/또는 과염기성 콜로이드성 세정제를 함유하는 첨가제 농축물에서, 효과적인 마찰 감소를 제공하는데 필요한 양보다 낮은 농도로 존재하는 경우에서조차도, 상분리를 유도하기 쉽다. 이는, 현대적인 엔진을 위한 연료 경제 첨가제로서 GMO를 사용하는 것을 제한한다.

[0005]

미국 특허 제 7,786,060 호는, 과염기성 칼슘 설포네이트 세정제 및 고농도의 유기 마찰-개질제, 예를 들면 글리세롤 모노올레레이트 및/또는 에톡실화된 텔로우 아민(ETA)을 함유하는 안정한 첨가제 농축물의 형성과 관련된 문제를 설명한다. 상기 특허에서 보여준 바와 같이, 각각 단지 1.1 질량% 및 1.7 질량%(총 2.8 질량%)의 상기 마찰-개질제를 함유하는 농축물이 승온에서 장기 안정성 시험에서 실패하였다. 전체 시험 기간 동안 3.4 질량%의 상기 마찰-개질제를 함유하는 농축물의 적합한 안정성은 단지, 5.6 내지 11.1 질량%의 하이드로카빌 페놀 알데하이드 농축물을 첨가함으로써 달성되었다. 미국 특허공개 제 2014/0179570 호 및 제 2014/0179572 호 및 EP 2746374는, 명시된 구조를 가진 아미도-에스터, 아미도-아미드, 또는 아미도-카복실레이트 마찰-개질제를 포함하는 첨가제들의 조합물을 포함하는 엔진 오일 조성물을 기술한다. 미국 특허공개 제 2014/0045734 호는, 불량한 가용성의 인계 마찰-개질제를 함유하는 기능성 유체 조성물의 안정화를 기술한다. 미국 특허 제

5,451,333 호에는, 석신이미드 분산제 및 과염기성 세정제를 함유하는 헤이즈 저항성 조성물을 제조하기 위한 고온 예비-혼합 공정이 기술되어 있으며, 이는 또한, 다양한 에스터, 아마이드, 금속, 인 또는 황-함유 마찰-개질제를 포함하는 다른 첨가제의 존재를 허용한다.

- [0006] 현대적인 크랭크케이스 윤활제를 배합하는데 필요한 고수준의 중합체성 분산제, 콜로이드성 세정제 및 마찰-개질제를 전달할 수 있는 첨가제 농축물에 대한 요구가 존재하며, 상기 첨가제 농축물은, 바람직하게는, 완전 배합된 윤활유 조성물에 약간의 성능 향상 특성을 자체적으로는 제공하지 않는 고수준의 상용성 보조제를 가할 필요가 없이, 승온에서 긴 저장 기간 후에조차도 안정한 상태로 남아 있는 것이다.
- [0007] 본 발명은,
- [0008] (i) 열적 "엔" 반응을 통해 말레산 무수물로 작용성화되고 폴리아민으로 유도체화된, 50% 초과와 말단 비닐리텐 함량을 가진 고분자량 폴리이소부틸렌으로부터 유도된 석신이미드 분산제,
- [0009] (ii) 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제, 및
- [0010] (iii) 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 아민, 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 에터아민, 트라이에탄올 아민으로부터 유도된 하나 이상의 알킬 에스터 아민, 하나 이상의 비-염기성 지방산 아마이드, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 마찰-개질제를 포함하는 유기 마찰-개질제
- [0011] 를 명시된 농도 범위 및 비율로 함유하는 첨가제 농축물에 관한 것이다. 놀랍게도, 상기 첨가제 농축물은, 이와 배합된 크랭크케이스 윤활제에서 탁월한 슬러지 및 침적물 제어, 및 적은 마찰 특성을 달성하기에 충분한 첨가제 양을 제공하면서, 승온에서 저장되는 경우 조차도, 장기 안정성을 유지하는 것으로 확인되었다.

발명의 내용

- [0012] 본 발명의 제 1 양태에 따르면,
- [0013] (i) 약 1300 내지 약 2500 달톤의 수평균 분자량(Mn) 및 약 50% 이상의 말단 비닐리텐 함량을 가진 폴리부텐 및 말레산 무수물로부터 열적 "엔" 반응을 통해 유도된 폴리부텐일 석신산 무수물(PIBSA) 및 폴리아민의 폴리이소부텐일 석신이미드 반응 생성물인, 분산제,
- [0014] (ii) 약 300 내지 약 900 mg KOH/g (A.I. 기준)의 TBN을 가진 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제, 및
- [0015] (iii) 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 아민, 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 에터아민, 트라이에탄올 아민으로부터 유도된 하나 이상의 알킬 에스터 아민, 하나 이상의 비-염기성 지방산 아마이드, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 유기 마찰-개질제를 포함하는 유기 마찰-개질제
- [0016] 를 포함하는 윤활제 첨가제 농축물이 제공되며, 이때
- [0017] 상기 분산제 (i) 및 상기 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제 (ii)의 합친 질량%는 약 15 내지 약 40 질량%(A.I. 기준)이고,
- [0018] (i):(ii)의 질량비는 약 1:1 내지 약 6:1 범위이고,
- [0019] 상기 농축물은 약 2 내지 약 10 질량%의 유기 마찰-개질제(iii)을 함유하고,
- [0020] 상기 농축물의 나머지는 기재 오일(base oil) 및 상기 (i), (ii) 및 (iii)와 다른 첨가제를 포함한다.
- [0021] 본 발명의 제 2 양태에 따르면, 상기 분산제 (i)이 약 1.3 내지 약 2.2의 작용성을 갖고/갖거나 약 1.2 내지 약 3.0의 분자량 분포(MWD, Mw/Mn)를 가진 폴리부텐으로부터 유도되는, 제 1 양태에서와 같은, 윤활제 첨가제 농축물이 제공된다.
- [0022] 본 발명의 제 3 양태에 따르면, 상기 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제(ii)가 둘 이상의 상이한 계면활성제로부터 유도된 하이브리드 세정제이거나 이를 포함하는, 상기 제 1 양태 또는 제 2 양태에서와 같은, 윤활제 첨가제 농축물이 제공된다.
- [0023] 본 발명의 제 4 양태에 따르면, 상기 농축물이 마그네슘 및 칼슘 및/또는 나트륨 세정제의 혼합물을 포함하는, 상기 제 1, 제 2 또는 제 3 양태에서와 같은, 윤활제 첨가제 농축물이 제공된다.
- [0024] 본 발명의 제 5 양태에 따라, 상기 농축물이 유기 마찰-개질제 (iii) 및 상기 (iii)과 다른 유기 마찰-개질제의 혼합물을 포함하는, 상기 제 1, 제 2, 제 3 또는 제 4 양태에서와 같은, 윤활제 첨가제 농축물이 제공된다.

[0025] 본 발명의 제 6 양태에 따르면, 상기 농축물 중의 유기 마찰-개질제의 총 농도가 약 4 질량% 내지 약 10 질량% 인, 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4 또는 제 5 양태에서와 같은, 윤활제 첨가제 농축물이 제공된다.

[0026] 본 발명의 제 7 양태에 따르면, 예를 들어 옥타데센일 석신산 무수물(ODSA) 또는 폴리이소부텐일 석신산 무수물(PIBSA) 등과 같은 약 150 내지 약 1200 달톤의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 하이드로카빌 또는 하이드로카벤일 기로부터 유도되는 저분자량 하이드로카빌- 또는 하이드로카벤일-치환된 석신이미드 또는 석신산 무수물 상용성 보조제를 바람직하게는 약 0.2 내지 약 8 질량%의 양으로 추가로 함유하는, 상기 제 1, 제 2, 제 3, 제 4, 제 5 또는 제 6 양태에서와 같은, 윤활제 첨가제 농축물이 제공된다.

[0027] 본 발명의 다른 추가의 목적, 이점 및 특징은 하기 명세서를 참조하여 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 내용에서 유용한 분산제는, 약 1300 또는 1500 달톤 초과, 바람직하게는 1800 달톤 초과, 및 2500 달톤 미만, 예컨대 약 2400 달톤 미만의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 폴리부텐으로부터 유도된 폴리부텐일 석신산 무수물(PIBSA)과 폴리아민의 반응 생성물인 폴리부텐일 석신이미드 분산제이다. 폴리부텐일 석신산 무수물(PIBSA)은 적어도 약 50%, 60%, 70%, 바람직하게는 적어도 약 80%의 말단 비닐리덴 함량을 갖는 폴리부텐, 및 석신산 및/또는 말레산 무수물로부터 "엔(ene)" 또는 열적 말레이트화 공정을 통해 유도된다.

[0029] 본 발명의 분산제는 바람직하게는 약 1.3 내지 약 2.2의 작용성, 예컨대 약 1.4 내지 약 2.0의 작용성, 더 바람직하게는 약 1.5 내지 약 1.9의 작용성을 갖는다. 작용성(F)은 다음 식에 따라 결정될 수 있다:

$$[0030] F = (SAP \times Mn) / ((1122 \times A.I.) - (SAP \times MW)) \quad (1)$$

[0031] 상기 식에서,

[0032] SAP는 비누화 값(즉, ASTM D94에 따라 결정시 석신산계 반응 생성물의 1 그램 중 산 기의 완전 중화에서 소비된 KOH의 밀리그램 수)이고;

[0033] Mn은 출발 올레핀 중합체(폴리부텐)의 수 평균 분자량이고;

[0034] A.I.는 석신산계 반응 생성물의 활성 성분의 백분율(나머지는 미반응 올레핀 중합체 및 회석제임)이고;

[0035] MW는 다이카복실산-생성 잔기의 분자량(말레산 무수물의 경우 98)이다.

[0036] 일반적으로, 각각의 다이카복실산-생성 잔기(석신 기)는 친핵성 기(폴리아민 잔기)와 반응할 것이고, PIBSA 내 석신 기의 개수는 최종 분산제 내의 친핵성 기의 개수를 결정할 것이다.

[0037] 중합체 분자량, 특히 Mn은 다양한 공지된 기술에 의해 결정될 수 있다. 하나의 편리한 방법은 분자량 분포 정보를 추가로 제공하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)이다(문헌[W. W. Yau, J. J. Kirkland and D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York, 1979]). 분자량, 특히 저 분자량 중합체 결정에 유용한 또 다른 방법은 증기압 삼투압이다(예컨대 ASTM D3592 참조).

[0038] 본 발명의 분산제의 형성에 사용되는 적합한 탄화수소 또는 중합체는, 이소부텐의 양이온성 중합에 의해 제조되는 중합체를 포함한다. 이 부류의 통상적인 중합체는, 루이스산 촉매, 예를 들면 삼불화 붕소(BF₃)의 존재하에 약 35 내지 약 75 중량%의 부텐 함량 및 약 30 내지 약 60 중량%의 이소부텐 함량을 가진 C₄ 정류 스트림의 중합에 의해 수득된 폴리이소부텐을 포함한다. 바람직하게는, 이들 중합체(고반응성 폴리이소부틸렌(HR-PIB)로도 지칭됨)는 적어도 60%, 예를 들면 70%, 더 바람직하게는 적어도 80%, 가장 바람직하게는 적어도 85%의 말단 비닐리덴 함량을 갖는다. 이러한 중합체의 제조는 예를 들면 미국 특허 제 4,152,499 호에 기술되어 있다. 이러한 중합체는 통상적으로 HR-PIB로 지칭되며, HR-PIB는 텍사스 석유화학 코퍼레이션(Texas Petrochemical Corporation(TPC)) 또는 BASF(글리소팔(Glissopal)이라는 상품명)로부터 상업적으로 입수가 가능하다. HR-PIB를 불포화 카복실 산 또는 무수물과 열적으로 반응시키는 공정 및 생성 아실화제(PIBSA)를 아민과 더 반응시키는 공정은 널리 공지되어 있으며, 예를 들면 미국 특허 제 4,152,499 호 및 EP 0355 895에 기술되어 있다. 바람직하게는, 본 발명의 분산제의 제조에 사용되는 HR-PIB는, 중량 평균 분자량(Mw) 대 수평균 분자량(Mn)의 비로 결정될 때, 좁은 분자량 분포(MWD)(이는 또한 다분산도로 지칭됨)를 가질 것이다. 구체적으로 본 발명의 분산제를 유도하는 HR-PIB는, 약 1.2 내지 약 3.0, 예를 들면 약 1.5 내지 약 2.5 또는 약 1.6 내지 약 2.3, 더 예를 들면 약 1.7 내지 약 2.2의 Mw/Mn을 갖는다.

- [0039] 필요한 작용성을 제공하기 위해, 모노-불포화 카복실산 반응물(말레산 무수물)이 전형적으로, 중합체의 물을 기준으로 약 5 내지 약 300 % 과잉량, 바람직하게는 약 10 내지 200, 예를 들면 20 내지 100 % 과잉 범위의 양으로 사용될 것이다. 미반응된 과잉의 모노-불포화 카복실산 반응물은, 필요에 따라, 진공 하에서, 예를 들면 스트리핑에 의해 최종 생성물로부터 제거될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 분산제의 형성에 유용한 폴리아민은 분자 당 (평균) 3 내지 8개의 질소 원자, 바람직하게는 약 5 내지 약 8개의 질소 원자를 갖는 폴리아민을 포함한다. 이러한 아민은 하이드로카빌 아민일 수 있거나, 또는 주로 하이드로카빌 아민일 수 있으며, 이때 상기 하이드로카빌 기는 다른 기 예를 들면 하이드록시 기, 알콕시 기, 아미드 기, 나이트릴 기, 이미다졸린 기 등을 포함한다. 예를 들면 알킬렌 다이할라이드와 암모니아의 반응에 의해 제조되는 것들과 같은 아민 화합물의 혼합물이 유리하게 사용될 수 있다. 바람직한 아민은, 지방족 포화 아민, 예를 들면 폴리에틸렌 아민 예컨대 다이에틸렌 트라이아민; 트라이에틸렌 테트라아민; 테트라에틸렌 펜타민; 및 폴리프로필렌아민 예컨대 다이-(1,2-프로필렌)트라이아민이다. PAM으로서 공지된 이러한 폴리아민은 상업적으로 입수가 가능하다. 유용한 폴리아민 혼합물은 또한 PAM 생성물로부터 경질분을 증류함으로써 유도되는 혼합물을 포함한다. "중질" PAM 또는 HPAM으로서 공지된 생성 혼합물이 또한 상업적으로 입수가 가능하다. PAM 및/또는 HPAM 모두의 특성 및 속성은 예를 들면 US 4,938,881; 4,927,551; 5,230,714; 5,241,003; 5,565,128; 5,756,431; 5,792,730; 및 5,854,186에 기재되어 있다.
- [0041] 바람직하게는, 본 발명의 분산제는 약 0.7 내지 약 1.3, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 1.2, 가장 바람직하게는 약 0.9 내지 약 1.1의 커플링 비를 갖는다. 본원에서 "커플링 비"는, 폴리아민 반응물 내의 1차 아민 기에 대한 PIBSA 내의 석신일 기의 비로서 정의될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 유틸리티 첨가제 농축물은 본 발명의 고분자량 분산제 외에 다른 중합체성 분산제 첨가제를 함유할 수 있지만, 본 발명의 분산제는 상기 농축물의 분산제의 총 질량의 바람직하게는 61 질량% 이상, 예컨대 70 질량% 이상, 더 바람직하게는 80 질량% 이상, 예컨대 85 또는 90 또는 95 질량%를 차지한다. 상기 "다른 중합체성 분산제 첨가제"는, 1300 미만의 수 평균 분자량(Mn) 및 적어도 50%의 말단 비닐리덴 함량을 갖는 폴리부텐 및 말레산 무수물로부터 엔 말레에리트화 공정을 통해 유도되는 폴리부텐일 석신산 무수물(PIBSA)과 폴리아민의 폴리부텐일 석신이미드 반응 생성물 뿐 아니라, 할로젠(예를 들면 염소) 보호된 알킬화 반응을 이용하여 제조된 석신이미드 분산제를 포함할 수 있다. 또한 상기 "다른 중합체성 분산제 첨가제"는, 폴리부텐 외에 다른 중합체, 예를 들면 폴리프로필렌 중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부텐 공중합체 및 부텐과 말레산 무수물의 공중합체로부터 유도되는 분산제를 포함할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 고분자량 고 작용성 분산제 및 "다른 중합체성 분산제 첨가제" 중 어느 하나 또는 각각은 일반적으로 US 3,087,936 및 3,254,025에 교시된 바와 같이 보레이트화와 같은 다양한 통상의 후처리에 의해 후처리될 수 있다. 분산제의 보레이트화는 아실화된 질소 조성물 각각의 몰수에 대해 약 0.1 내지 약 20 붕소 원자 비율을 제공하기에 충분한 양의 붕소 화합물 (예컨대 산화 붕소, 붕소 산 및 붕소 산의 에스터)로 아실 질소-함유 분산제를 처리함으로써 쉽게 달성된다. 유용한 분산제는 약 0.05 내지 약 2.5 질량%, 예컨대 약 0.05 내지 약 1.5 질량%의 붕소를 함유한다. 탈수 붕산 중합체(주로 (HBO₂)₃)로서 생성물에 나타나는 붕소는, 분산제 이미드 및 다이이미드에 아민 염으로서 부착되는 것으로 생각된다 (예컨대 다이이미드의 메타보레이트 염). 보레이트화는, 약 0.5 내지 4 질량% 예컨대 약 1 내지 약 3 질량%(아실 질소 화합물의 질량 기준)의 붕소 화합물, 바람직하게는 붕산을, 일반적으로 슬러리로서 상기 아실 질소 화합물에 첨가하고, 약 135℃ 내지 약 190℃ 예컨대 140℃ 내지 170℃에서 약 1 내지 약 5시간 동안 교반 하에 가열하고, 이어서 질소 스트리핑함으로써 수행될 수 있다. 다르게는, 상기 붕소 처리는, 물을 제거하면서, 다이카복실산 물질과 아민의 고온 반응 혼합물에 붕산을 첨가함으로써 수행될 수 있다. 당업계에 일반적으로 공지된 다른 반응 후 처리가 또한 적용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 고분자량 고 작용성 분산제는 보레이트화되지 않는다. 다른 후 처리제는 에틸렌 카보네이트, 지방족 방향족 산, 및 페놀계 화합물을 포함한다.
- [0044] 금속-함유 또는 애쉬-형성 세정제는 둘다 침적물을 감소 또는 제거하는 세정제로서 및 산 중화제 또는 녹 억제제로서 기능하여, 마모 및 부식을 감소시키고 엔진 수명을 증대시킨다. 세정제는 일반적으로 긴 소수성 테일을 가진 극성 헤드를 포함한다. 상기 극성 헤드는 산성 유기 화합물의 금속 염을 포함한다. 상기 염은, 보통 노르말 또는 중성 염으로 기재되는 경우에 실질적으로 화학량론적 양의 금속을 함유할 수 있으며, 전형적으로 0 내지 80 mg KOH/g(A.I. 기준) 또는 0 내지 150 mg KOH/g(비-A.I. 기준, 오일 중에 희석됨)의 총 염기가 또는 TBN을 갖는다. 다량의 금속 염기는, 과잉의 금속 화합물(예컨대, 산화물 또는 수산화물)과 산성 기체(예컨대 이산화탄소)의 반응에 의해 혼입될 수 있다. 생성된 과염기성 세정제는, 금속 염기(예컨대, 수산화물 또는 탄

산염) 마이셀(micelle)의 외부 층으로서 중화된 세정제를 포함한다. 그러한 과염기성 세정제는 300 mg KOH/g 이상(A.I. 기준)의 TBN을 가질 수 있으며, 전형적으로 400 내지 1000 mg KOH/g 또는 그 이상(A.I. 기준)의 TBN을 갖는다.

[0045] 본 발명의 첨가제 농축물은, 300 내지 900 mg KOH/g 이상(A.I. 기준)의 총 염기수(TBN)을 갖는 하나 이상의 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제(들)를 함유한다. 이들 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제(들)는, (a) 설포네이트, (b) 페네이트, 및 (c) 하이드록시벤조에이트(예를 들면 살리실레이트) 계면활성제로부터 선택된 하나 이상의 계면활성제로부터 유도될 수 있다.

[0046] 설포네이트 세정제는 지방족 또는 방향족일 수 있다. 방향족 설포네이트 세정제는, 알킬 치환된 방향족 탄화수소(예를 들면, 석유의 분별화로부터 또는 방향족 탄화수소의 알킬화에 의해 수득되는 것들)의 설포화에 의해 전형적으로 수득되는 설포산으로부터 제조될 수 있다. 그 예는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌, 다이페닐 또는 이들의 할로젠 유도체 (예컨대 클로로벤젠, 클로로톨루엔 및 클로로나프탈렌)을 알킬화함으로써 얻어지는 것들을 포함한다. 알킬화는, 약 3 내지 70개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬화제를 갖는 촉매의 존재 하에서 수행될 수 있다. 알크아릴 설포네이트는 일반적으로, 알킬 치환된 방향족 잔기 당 약 9 내지 약 80개 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 약 16 내지 약 60개의 탄소 원자를 함유한다.

[0047] 오일 가용성 알킬 설포네이트 또는 알크아릴 설포산은, 금속의 산화물, 수산화물, 알콕시화물, 탄산염, 카복실산염, 황화물, 수소황화물, 질산염, 붕산염 및 에터로 중화될 수 있다. 금속 화합물의 양은 최종 생성물의 원하는 TBN과 관련되지만 전형적으로 화학양론적으로 필요한 것의 약 100 내지 220 질량%(바람직하게는 적어도 125 질량%) 범위이다.

[0048] 페네이트 세정제, 페놀의 금속염, 및 황화된 페놀은, 적합한 금속 화합물, 예를 들면 산화물 또는 수산화물과의 반응에 의해 제조되며, 중성 또는 과염기성 생성물은 당분야에 잘 알려진 방법에 의해 수득될 수 있다. 황화된 페놀은, 페놀과 황 또는 황 함유 화합물, 예를 들면 황화 수소, 일할로겐화 황 또는 이할로겐화 황을 반응시켜, 일반적으로 둘 이상의 페놀이 황 함유 가교에 의해 가교된 화합물들의 혼합물인 생성물을 형성함으로써 제조될 수 있다. 계면활성제의 유형과 관련하여 본원에 사용된 용어 "페네이트"는 또한, 예를 들어 US 5,616,816에 기재된 바와 같은 알킬-가교 페놀 축합물; 때로는 예를 들어 US 7,462,583에 기재된 바와 같은, "살리세닌"이라고도 하는, -CHO 또는 CH₂OH 기로 치환된 가교 또는 비-가교 페놀 축합물; 뿐만 아니라 예를 들어 US 5,714,443; 5,716,914; 및 6,090,759에 기재된 바와 같은, 스테아르산과 같은 카복실산에 의해 개질된 페네이트를 포함하도록 의도된다.

[0049] 하이드록시벤조에이트 세정제, 예를 들면 살리실레이트는 하이드로카빌-치환된 하이드록시벤조산으로부터 제조될 수 있다. 하이드록시벤조산은 전형적으로, 페녹사이드의, 콜베-슈미트(Kolbe-Schmitt) 방법에 의한, 카복실화에 의해 제조되고, 이 경우, 일반적으로 비-카복실화된 페놀과의 혼합물로 (일반적으로 희석제로) 수득될 것이다. 하이드록시벤조산은 비-황화되거나 황화될 수 있고, 화학적으로 개질될 수 있고/있거나 추가적인 치환체를 함유할 수 있다. 하이드로카빌-치환된 하이드록시 벤조산을 황화시키기 위한 방법은 당업자에게 잘 알려져 있으며 예를 들면 US 2007/0027057에 기재되어 있다.

[0050] 하이드로카빌-치환된 하이드록시벤조산에서, 상기 하이드로카빌 기는 바람직하게는 알킬(예컨대 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기를 포함함)이고, 상기 알킬 기는 유리하게는 5 내지 100개, 바람직하게는 9 내지 30개, 특히 14 내지 24개의 탄소 원자를 함유한다. 바람직하게는, 하이드로카빌-치환된 하이드록시벤조에이트 계면활성제는, 하이드로카빌 치환된 살리실산으로부터 유도된 하이드로카빌-치환된 살리실레이트 계면활성제이다. 일반적으로, 하이드로카빌-치환된 하이드록시벤조산과 마찬가지로, 오일-가용성(oil-soluble) 살리실산 중의 바람직한 치환체는 알킬 치환체이고, 알킬-치환된 살리실산에 알킬 기는 유리하게는 5 내지 100개, 바람직하게는 9 내지 30개, 특히 14 내지 24개의 탄소 원자를 함유한다. 하나 초과 알킬기가 있는 경우, 알킬기 모두에서 탄소 원자의 평균 개수는 적당한 오일-용해도를 보장하기 위해서는 바람직하게는 9개 이상이다.

[0051] 하이드로카빌-치환된 하이드록시벤조산은, 금속의 산화물, 수산화물, 알콕시화물, 탄산염, 카복실산염, 황화물, 황화수소화물, 질산염, 붕산염 및 에터로 중화될 수 있다. 금속 화합물의 양은 최종 생성물의 원하는 TBN과 관련되지만 전형적으로 화학양론적으로 필요한 것의 약 100 내지 220 질량%(바람직하게는 적어도 125 질량%) 범위이다.

[0052] 계면활성제 유형과 관련하여 본원에 사용된 용어 "하이드록시벤조에이트"는, 예를 들어 US 5,808,145 및 6,001,785에 기재된 바와 같은 소위 "페날레이트"라 불리는 살리실레이트, 및 예를 들어 US 6,200,936에

기제된, 때로는 "살리실레이트"라고도 불리는, 임의적으로 치환되는 가교된 페놀/살리실레이트 축합물을 포함하도록 의도된다.

- [0053] 본 발명의 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제는 또한, 혼합된 계면활성제 시스템, 예를 들면 페네이트/살리실레이트, 설포네이트/페네이트, 설포네이트/살리실레이트, 및 설포네이트/페네이트/살리실레이트로 형성된 "하이브리드" 세정제일 수도 있으며, 이들은 예를 들면 US 6,153,565; 6,281,179; 6,429,178; 및 6,429,179에 기재되어 있다.
- [0054] 본 발명의 윤활제 첨가제 농축물은 또한, 중성 마그네슘 세정제 뿐 아니라 마그네슘 이외의 금속, 예를 들면 칼슘 및/또는 나트륨을 기반으로 하는 중성 및 과염기성 세정제를 함유할 수도 있다. 그러나, 본 발명의 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제(들)는, 농축물 중의 세정제의 총 질량의 바람직하게는 적어도 15 질량%, 예를 들면 적어도 20 질량%, 적어도 30 질량%, 또는 적어도 40 질량%, 바람직하게는, 적어도 50 질량%, 예를 들면 적어도 60, 70 또는 80 질량%를 차지한다.
- [0055] 본 발명의 유기 마찰-개질제는, C_{14} 내지 C_{24} 탄화수소의 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 아민(예를 들면, 비스-(2-하이드록시에틸)텔로우 아민), C_{13} 내지 C_{24} 탄화수소의 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 에터아민(예를 들면, 비스-(2-하이드록시에틸)옥타데실옥시프로필 아민), C_{13} 내지 C_{24} 하이드로카빌 치환체를 가진 트라이에탄올 아민으로부터 유도된 하나 이상의 알킬 에스터 아민(예를 들면, 트라이에탄올 아민의 트라이, 다이 및 모노-텔로우 에스터), 하나 이상의 비-염기성 지방산 아마이드(예를 들면, 올레아미드), 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 마찰-개질제(iii)를 포함한다. 상기 유기 마찰-개질제(iii) 이외에, 본 발명의 윤활제 첨가제 농축물은 또한, 다른 유기 마찰-개질제 또는 연료 경제 시약을 함유할 수 있다. 그러한 물질의 예는, 더 고급 지방산의 글리세릴 모노에스터, 예를 들면 글리세릴 모노-올레아이트; 알킬화된 타르타르산 유도체; 장쇄 폴리카복실산과 다이올의 에스터, 예를 들면 이량체화된 불포화 지방산의 부탄 다이올 에스터; 및 옥사졸린 화합물을 포함한다.
- [0056] 본 발명의 윤활제 첨가제 농축물은 임의적으로, 예를 들어 옥타데센일 석신산 무수물(ODSA) 또는 폴리이소부텐일 석신산 무수물(PIBSA)와 같은, 약 150 내지 약 1200 달톤의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 하이드로카빌 또는 하이드로카벤일 기로부터 유도된 저분자량 하이드로카빌 또는 하이드로카벤일 석신이미드 또는 석신산 무수물 상용성 보조제를 추가로 함유할 수 있다. 상기 저분자량 석신이미드 상용성 보조제를 유도하는 PIBSA 상용성 보조제 또는 PIBSA는, 열 "엔" 반응을 통해 또는 할로젠(예컨대 염소) 보조 알킬화 공정을 사용하여 형성될 수 있다.
- [0057] 본 발명의 첨가제 농축물에 희석제로서 사용될 수 있는 윤활 점도 오일은 천연 윤활유, 합성 윤활유 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 일반적으로, 이러한 오일의 점도는 100°C에서 측정시 약 2 mm²/초(센티스토크) 내지 약 40 mm²/초, 특히 약 4 mm²/초 내지 약 20 mm²/초의 범위이다.
- [0058] 천연 오일은, 동물성 오일 및 식물성 오일(예컨대, 캐스터 오일, 라드 오일); 액체 석유 오일 및 파라핀계, 나프텐계 및 혼합된 파라핀계-나프텐계 유형의 수소화정제된, 용매-처리된 또는 산-처리된 광물성 오일을 포함한다. 석탄 또는 셰일에서 유도된 윤활 점도 오일 또한 유용한 베이스 오일로서 제공된다.
- [0059] 합성 윤활 오일은, 탄화수소 오일 및 할로-치환된 탄화수소 오일 예컨대 중합 및 혼성중합 올레핀(예컨대, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체, 염화 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체, 염화 폴리부틸렌, 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 폴리(1-데센)); 알킬벤젠(예컨대, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 다이노닐벤젠, 다이(2-에틸헥실)벤젠); 폴리페닐(예컨대, 바이페닐, 터페닐, 알킬화 폴리페닐); 및 알킬화 다이페닐 에터 및 알킬화 다이페닐 설파이드 및 유도체, 이들의 유사체 및 동족체를 포함한다.
- [0060] 말단 하이드록시기가 에스터화, 에터화 등에 의해 개질되는 알킬렌 옥사이드 중합체 및 혼성 중합체 및 이의 유도체가, 또 다른 부류의 공지의 합성 윤활유를 구성한다. 이의 예로는, 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 중합에 의해 제조된 폴리옥시알킬렌 중합체, 폴리옥시알킬렌 중합체의 알킬 및 아릴 에터(예컨대, 1000의 분자량을 갖는 메틸-폴리이소프로필렌 글리콜 에터 또는 1000 내지 1500의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 다이페닐 에터), 및 이들의 모노- 및 폴리카복실산 에스터 예를 들면 아세트산 에스터, 혼합된 C_3 - C_8 지방산 에스터 및 테트라에틸렌 글리콜의 C_{13} 옥소 산 다이에스터를 들 수 있다.
- [0061] 합성 윤활유의 또 다른 적절한 부류는, 다양한 알코올(예컨대, 부틸 알코올, 헥실 알코올, 도데실 알코올, 2-에틸헥실 알코올, 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜 모노에터, 프로필렌 글리콜)과 다이카복실산(예컨대, 프탈산, 석신산, 알킬 석신산 및 알켄일 석신산, 말레산, 아젤라산, 수베르산, 세바스산, 푸마르산, 아디프산,

리놀레산 이량체, 말론산, 알킬 말론산, 알켄일 말론산)의 에스터를 포함한다. 이러한 에스터의 구체적인 예는, 다이부틸 아디페이트, 다이(2-에틸헥실) 세바케이트, 다이-n-헥실 푸마레이트, 다이옥틸 세바케이트, 다이이소옥틸 아젤레이트, 다이이소데실 아젤레이트, 다이옥틸 프탈레이트, 다이데실 프탈레이트, 다이에이코실 세바케이트, 리놀레산 이량체의 2-에틸헥실 다이에스터, 및 1 몰의 세박산과 2 몰의 테트라에틸렌 글리콜 및 2 몰의 2-에틸헥산산을 반응시킴으로써 형성되는 복합 에스터를 포함한다.

[0062] 합성 오일로서 유용한 에스터는 또한, C₅ 내지 C₁₂ 모노카복실산 및 폴리올 및 폴리올 에스터 예를 들면 네오펜틸 글리콜, 트라이메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨 및 트라이펜타에리트리톨로부터 제조된 것들을 포함한다.

[0063] 규소-계 오일 예를 들어 폴리알킬-, 폴리아릴-, 폴리알콕시- 또는 폴리아릴옥시-실리콘 오일 및 실리케이트 오일이, 또 다른 유용한 부류의 합성 윤활제를 차지하며; 이러한 오일로는 테트라에틸 실리케이트, 테트라이소프로필 실리케이트, 테트라-(2-에틸헥실)실리케이트, 테트라-(4-메틸-2-에틸헥실)실리케이트, 테트라-(p-3급-부틸-페닐)실리케이트, 헥사-(4-메틸-2-에틸헥실)다이실록산, 폴리(메틸)실록산 및 폴리(메틸페닐)실록산을 들 수 있다. 다른 합성 윤활유는 인-함유 산의 액체 에스터(예컨대, 트라이크레실 포스페이트, 트라이옥틸 포스페이트, 데실포스폰산의 다이에틸 에스터 등) 및 중합체성 테트라하이드로푸란을 포함한다.

[0064] 희석제 오일은 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV 또는 그룹 V 베이스 스톡(base stock) 또는 이들 베이스 스톡의 블렌드를 포함할 수 있다. 본 발명의 베이스 스톡 및 베이스 오일에 대한 정의는 미국 석유 협회(API) 공보["Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Fourteenth Edition, December 1996, Addendum 1, December 1998]에서 확인되는 것과 동일하다.

[0065] 본 발명의 윤활제 첨가제 농축물은, (i) 약 1300 내지 약 2500 달톤의 수평균 분자량(Mn) 및 약 50% 이상의 말단 비닐리덴 함량을 가진 폴리부텐 및 말레산 무수물로부터 열적 "엔" 반응을 통해 유도된 폴리부텐일 석신산 무수물(PIBSA)과 폴리아민의 폴리아소부텐일 석신이미드 반응 생성물인, 분산제, (ii) 약 300 내지 약 900 mg KOH/g (A.I. 기준)의 TBN을 가진 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제, 및 (iii) C₁₄ 내지 C₂₄ 탄화수소의 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 아민(예를 들면, 비스-(2-하이드록시에틸)텔로우 아민), C₁₃ 내지 C₂₄ 탄화수소의 하나 이상의 하이드록시알킬 알킬 에터아민(예를 들면, 비스-(2-하이드록시에틸)옥타데실옥시프로필 아민), C₁₃ 내지 C₂₄ 하이드로카빌 치환체를 가진 트라이에탄올 아민으로부터 유도된 하나 이상의 알킬 에스터 아민(예를 들면, 트라이에탄올 아민의 트라이, 다이 및 모노-텔로우 에스터), 하나 이상의 비-염기성 지방산 아마이드(예를 들면, 올레아미드), 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 유기 마찰-개질제를, 상기 분산제 (i) 및 상기 과염기성 마그네슘 콜로이드성 세정제 (ii)의 합친 질량%가 약 15 내지 약 50 질량%(A.I. 기준)이고, (i):(ii)의 질량비가 약 1:1 내지 약 6:1, 예를 들면 약 1.4:1 내지 약 5.0:1, 바람직하게는 약 1.5:1 내지 약 4.0:1 범위이고, 상기 농축물이 약 2 내지 약 10 질량%의 유기 마찰-개질제(iii)을 함유하고, 상기 농축물의 나머지가 기재 오일(base oil) 및 상기 (i), (ii) 및 (iii)와 다른 첨가제를 포함하도록 하는 양으로 포함한다. 바람직하게는, 본 발명의 윤활제 첨가제 농축물에서, 유기 마찰-개질제(유기 마찰-개질제(iii) 및 임의의 다른 유기 마찰-개질제 포함)의 총 농도는 약 4 내지 약 10 질량% 범위이다.

[0066] 윤활제 첨가제 농축물의 추가적인 안정화가 필요한 경우, 약 0.25 질량% 내지 약 8 질량%, 예를 들면 약 0.5 내지 약 7 질량%, 약 0.75 내지 약 7 질량% 또는 약 1.0 내지 약 6 질량%의 상기 상용성 보조제 중 하나 이상이 동일한 양의 베이스 오일 대신에 대체될 수 있다. 상용성 보조제가 본 발명의 윤활제 첨가제 농축물에 첨가되는 경우, 이는, 세정제 존재 없이 농축물에 도입되어서는 안 된다는 것에 주목한다. 상용성 보조제가 세정제의 부재 하에 분산제와 함께 도입되는 경우, 상용성 보조제의 효율이 감소될 수 있다.

[0067] 추가의 첨가제가, 특정 성능 요건을 충족시키기 위해 본 발명의 조성물에 혼입될 수 있다. 본 발명의 윤활유 조성물에 포함될 수 있는 첨가제의 예는 금속 녹 억제제, 부식 억제제, 산화 억제제, 비-유기 마찰 개질제, 소포제, 항-마모제 및 유동점 강하제이다. 일부 첨가제를 아래에서 더 상세히 논의한다.

[0068] 다이하이드로카빌 다이티오포스페이트 금속 염은 자주 항마모제 및 항산화제로서 사용된다. 금속은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 또는 알루미늄, 납, 주석, 몰리브덴, 망간, 아연, 니켈 또는 구리일 수 있다. 아연 염은 가장 일반적으로는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 질량%, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2 질량%의 양으로 윤활유 중에 사용되며, 따라서 통상적으로는, 약 2 내지 약 20 질량%의 양으로 첨가제 농축물 중에 존재한다. 이들은, 공지의 기술에 따라, 우선, 보통 하나 이상의 알코올 또는 페놀을 P₂S₅와 반응

시켜 다이하이드로카빌 다이티노포스포산(DDPA)을 형성하고, 이어서 상기 형성된 DDPA를 아연 화합물에 의해 중화시킴으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 다이티노포스포산은 1급 및 2급 알코올의 혼합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 다르게는, 하나에서의 하이드로카빌 기가 전체적으로 2급 특성이고 다른 것에서의 하이드로카빌 기가 전체적으로 1급 특성이, 다중 다이티노포스포산이 제조될 수 있다. 아연 염을 만들기 위해, 임의의 염기성 또는 중성 아연 화합물이 사용될 수 있지만, 산화물, 수산화물 및 탄산염이 가장 일반적으로 사용된다. 상용 첨가제는 종종, 중화 반응에서 과잉의 염기성 아연 화합물의 사용으로 인해 과잉의 아연을 함유한다.

[0069] 산화 억제제 또는 항산화제는 사용시 광유의 열화 경향을 감소시킨다. 산화적 열화는 금속 표면 상의 윤활제, 니스 유사 침착물 내의 슬러지에 의해 그리고 점도 증가에 입증될 수 있다. 이러한 산화 억제제는 장애 페놀, 질소에 직접 결합된 2개 이상의 방향족 기를 갖는 방향족 아민(예컨대, 다이-페닐 아민), 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₂ 알킬 측쇄를 갖는 알킬페놀티오에스터의 알칼리 토금속 염, 칼슘 노닐페놀 설파이드, 오일 가용성 페네이트 및 황화 페네이트, 인황화 또는 황화 탄화수소 또는 에스터, 인 함유 에스터, 금속 티오카바메이트, 오일 가용성 구리 화합물(US 4,867,890 참조) 및 몰리브덴-함유 화합물을 포함한다.

[0070] 비-유기 마찰-개질제는 오일-가용성 몰리브덴 산화물 착체 및 유기-몰리브덴 화합물을 포함한다. 이러한 유기-몰리브덴 마찰-개질제는 또한 윤활유 조성물에 산화 방지 및 항마모 특성을 제공한다. 오일-가용성 유기-몰리브덴 화합물은 다이티오카바메이트, 다이티오포스페이트, 다이티오포스피네이트, 잔테이트, 티오잔테이트, 설파이드 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직하게는 몰리브덴 다이티오카바메이트, 다이알킬다이티오포스페이트, 알킬 잔테이트 및 알킬티오잔테이트이다. 또한, 몰리브덴 화합물은 산성 몰리브덴 화합물일 수 있다. 이러한 화합물은 ASTM 시험 D-664 또는 D-2896 적정 방법에 의해 측정시 염기성 질소 화합물과 반응하게 되고 전형적으로 6가이다. 몰리브덴산, 몰리브덴산 암모늄, 몰리브덴산 나트륨, 몰리브덴산 칼륨, 및 기타 몰리브덴산 알칼리 금속 및 기타 몰리브덴 염, 예를 들어 몰리브덴산 수소 나트륨, MoOCl₄, MoO₂Br₂, Mo₂O₃Cl₆, 삼산화 몰리브덴 또는 유사한 산성 몰리브덴 화합물이 포함된다.

[0071] 달리 윤활유 유동 개선제(LOFI)라고도 알려져 있는 유동점 강하제는, 유체를 흐르게 하거나 부을 수 있는 최소 온도를 낮춘다. 이러한 첨가제는 잘 알려져 있다. 유체의 저온 유동성을 개선시키는 이러한 첨가제의 전형은 C₈ 내지 C₁₈ 다이알킬 푸마레이트/비닐 아세테이트 공중합체 및 폴리메타크릴레이트이다. 포움(foam) 제어는 예를 들면 실리콘 오일 또는 폴리다이메틸 실록산 등의 폴리실록산 유형의 소포제에 의해 제공될 수 있다.

[0072] 본 발명의 윤활제 첨가제 농축물의 총 첨가제 함량은 농축물의 총 질량을 기준으로 약 20 질량% 내지 약 70 질량%, 예컨대 약 35 질량% 내지 약 50 질량%일 수 있다. 허용가능한 처리 능력을 확보하기 위해, 본 발명의 윤활제 첨가제 농축물은 바람직하게는 약 300 cSt 미만, 약 250 cSt 미만 또는 약 200 cSt 미만의 100℃에서의 동적 점도(kV₁₀₀)를 갖는다.

[0073] 본 발명은 발명의 바람직한 실시양태를 포함하는 하기 실시예를 참조하여 더욱 이해될 것이며, 이때 달리 언급하지 않는 한 모든 부는 질량부이다.

[0074] 실시예

[0075] 상술한 미국 특허 제 7,786,060 호에 기술된 바와 같이하여 농축물의 장기 저장 안정성을 평가하였다. 구체적으로, 형성된 침강물의 양을 주기적으로 측정하면서 60℃의 온도에서 몇 주(최대 12주) 동안 첨가제 농축물을 저장하였다. 측정된 침강물의 양이 농축물의 총 질량을 기준으로 0.05 질량%를 넘을 때, 첨가제 농축물은 안정성 시험에 실패한 것이다. 안정성 시험 결과를 하기 표 1 내지 3에 나타내었다.

표 1

실시예	분산제 유형	FV	분산제 + 세정제 AI (질량%)	분산제:세정제 비	FM (질량%)	농축물 안정성 @ 12 주 (부피% 침강물)
1	엔	1.4	32	2.0	3.0	0.08
2	엔	1.9	32	2.0	3.0	0.10
3	클로로	1.4	32	2.0	3.0	tr*
4	엔	1.9	29	0.8	4.7	0.30
5	클로로	1.4	29	0.8	4.7	tr*

6	엔	1.9	25	1.7	3.9	0.05
7	클로로	1.4	25	1.7	3.9	tr [*]
8	엔	1.9	36	2.2	2.4	0.15
9	클로로	1.4	36	2.2	2.4	tr [*]
10	엔	1.9	34	4.3	2.8	0.02
11	클로로	1.4	34	4.3	2.8	tr [*]

tr^{*} : 미량

표 1은, 클로로-보조된 공정을 통해 작용성화된 통상적인 폴리부텐으로부터 생성된 유사한 분산제에 비해, 본 발명의 분산제 (i)을 함유하는 안정한 첨가제 농축물의 생성과 관련된 증대된 도전을 보여준다. 상기 농축물에서, 본 발명의 분산제 (i) 및 클로로-보조된 공정을 통해 작용성화된 통상적인 폴리부텐으로부터 생성된 유사한 분산제 둘다, 2200의 Mn을 가진 폴리부텐(PIB)로부터 유도되었다. 본 발명의 분산제 (i)를 유도하는 PIB는, 약 80%의 말단 비닐리텐 함량 및 약 2.0의 분자량 분포(MWD)를 가진 고반응성 PIB(HR-PIB)였다. 본 발명의 분산제가 아닌 분산제를 유도하는 PIB는, 약 2.3의 MWD를 가진 통상적인 PIB였다. 상기 농축물 각각에 사용된 세정제는 AI 기준으로 600 mg KOH/g의 TBN을 가진 과염기성 칼슘 알킬 설포네이트 세정제였다. 트라이에탄올 아민 에스터 마찰-개질제(TEEMA)를 사용하여, 두 가지의 분산제 작용성 값(FV) 및 다양한 분산제:세정제 비를 시험하였다.

표 2

실시예	분산제 유형	FV	분산제+ 세정제 AI (질량%)	분산제:세정제 비	FM 유형	FM (질량%)	PIBSA (질량%)	농축물 안정성 @ 12 주(부피% 침강물)
12	엔	1.9	35	3.1	None	0.0	1.4	tr [*]
13	엔	1.9	34	3.2	TEEMA	2.4	1.4	0.08
14	엔	1.9	35	3.2	GMO	0.5	1.4	tr [*]
15	엔	1.9	34	3.2	GMO	2.4	1.4	1.5

tr^{*} : 미량

표 2는, 글리세롤 모노-올레이트(GMO) 및 TEEMA와 같은 유기 마찰-개질제의 심지어는 미량 농도 존재 하의, 표 1의 열적 분산제 및 세정제를 가진 안정한 농축물의 생성과 관련된 추가의 증대된 도전을 보여준다. 최근의 엔진의 원하는 낮은 마찰(높은 연료 경제) 성능을 얻기 위해서는 더 고농도의 유기 마찰-개질제가 일반적으로 필요하다. GMO는 특히, 연료 경제 성능 목표를 달성하는데 필요한 농도보다 훨씬 낮은 수준에서 상 분리를 유도하는 것으로 보여졌다.

표 3

실시예	분산제 유형	FV	세정제 금속	분산제+ 세정제 AI (질량%)	분산제:세정제 비	FM 유형	FM (질량%)	PIBSA (질량%)	농축물 안정성 @ 12 주 (부피%침강물)
16	엔	1.4	Mg	31	3.5	GMO + TEEMA	5.3 ^{**}	1.3	tr [*]
17	엔	1.9	Mg	25	2.2	TEEMA	4.3	1.7	tr [*]
18	엔	1.9	Mg	31	2.2	TEEMA	3.5	1.4	0.01
19	엔	1.9	Mg	35	2.2	TEEMA	3.0	1.2	tr [*]
20	엔	1.9	Ca	33	2.0	TEEMA	3.1	1.3	0.11
21	엔	1.9	Ca	33	2.0	TEEMA	3.1	1.2	0.10
22	엔	1.9	Ca	32	2.0	TEEMA	3.0	1.9	0.10

[0084] tr* : 미량, ** 50% GMO 및 50% TEEMA

[0085] 표 3은, 마찰-개질제 GMO 및 TEEMA를 사용하여 3.0 내지 5.3 질량%의 유기 마찰-개질제 농도에서, 본 발명의 요소를 포함하는 농축물의 안정성을, 과염기성 칼슘 세정제 대신 과염기성 마그네슘 세정제를 포함하는 상응하는 농축물과 비교한다. 마그네슘 세정제는, AI 기준으로 700 mg KOH/g의 TBN을 가진 과염기성 알킬 벤젠 설포네이트 세정제였다. 칼슘 세정제는 표 1 및 표 2에서와 같다. 표 2 및 표 3 각각에서, 1050 달톤의 Mn을 가진 폴리이소부틸렌 석신산 무수물(PIBSA)이 상용성 보조제로 사용되었다.

[0086] 본 발명의 윤활제 첨가제 농축물 및 윤활유 조성물은, 혼합 이후 화학적으로 동일하게 유지되거나 유지될 수 없는 소정의 개개의(즉, 별도의) 성분들을 포함하는 것에 주목해야 한다. 따라서, 필수적일 뿐만 아니라 임의적이고 통상적인, 조성물의 다양한 성분들이, 제형화, 저장 또는 사용 조건 하에서 반응할 수 있고, 또한 본 발명은 이러한 임의의 반응의 결과로서 수득가능하거나 수득되는 생성물에 관한 것이거나 이들을 포함하는 것으로 이해해야 한다.

[0087] 본원에 기재된 모든 특허, 논문 및 기타 자료에 관한 개시내용은 그 전체가 본원에 참고로 인용된다. 본 발명의 원리, 바람직한 실시양태 및 작동 모드는 본원의 명세서에 기재되어 있다. 그러나, 본 발명은 상기 개시된 특정 실시양태로 제한되는 것으로 해석해서는 안 되며, 단지 상기 개시된 실시양태는 예시적인 것으로 간주해야 한다. 당업자는 본 발명의 취지에서 벗어나지 않고도 변경을 가할 수 있다.