



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월23일

(11) 등록번호 10-1679090

(24) 등록일자 2016년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 145/14 (2006.01) C10M 149/06 (2006.01)

C10M 151/02 (2006.01) C10M 153/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7012684

(22) 출원일자(국제) 2009년11월03일

심사청구일자 2014년11월03일

(85) 번역문제출일자 2011년06월02일

(65) 공개번호 10-2011-0095286

(43) 공개일자 2011년08월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/063046

(87) 국제공개번호 WO 2010/053890

국제공개일자 2010년05월14일

(30) 우선권주장

61/111,408 2008년11월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US04941984 A\*

US20060189490 A1\*

KR1020040074078 A

KR1020050008703 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

더루우브리콜코오포레이션

미합중국오하이오주44092-2298위클리프시레이크랜드부울러바드29400

(72) 발명자

퀸, 헤이흐

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드부울러바드 29400

왕, 잉

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드부울러바드 29400

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차윤근

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 블록 공중합체를 함유하는 조성물 및 내연기관을 윤활처리하는 방법

**(57) 요 약**

본 발명은 윤활 점도의 오일 및 블록 공중합체를 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 블록 공중합체는 (a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8인 소수성 제1 블록; 및 (b) 극성 기를 제공하는 헤테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있는 제2 블록을 함유할 수 있다. 또한, 본 발명은 상기 윤활 조성물로 기관을 윤활 처리하여 내연기관을 윤활 처리하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 유화제 및/또는 유동점 강하제로서 사용되는 상기 블록 공중합체의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**바움, 마리나**

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 부  
울러바드 29400

**켈리, 잭**

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 부  
울러바드 29400

**모셔, 패트릭 이.**

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 부  
울러바드 29400

---

**코비치, 마이클 제이.**

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 부  
울러바드 29400

**멀레이, 존 제이.**

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 부  
울러바드 29400

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

윤활 점도의 오일과 블록 공중합체를 함유하는 유화성 윤활 조성물을, 가솔린 및 알콜의 혼합 연료로 작동하는 기관에 공급하는 단계

를 포함하는, 내연기관의 윤활 처리 방법으로서,

상기 블록 공중합체는

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8개인 소수성 제1 블록; 및

(b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록

을 포함하는, 내연기관의 윤활 처리 방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 블록 공중합체가

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소원자 총 수가 적어도 8인 소수성 제1 블록; 및

(b) 극성 기를 제공하는 헤�테로원자 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있는 제2 블록

을 포함하는, 방법.

#### 청구항 4

제1항항에 있어서, 블록 공중합체가

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, 이 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 70 wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 30 wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8개인 소수성 제1 블록; 및

(b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤�테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고, 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록

을 포함하는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 블록 공중합체가

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, 이 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 80 wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 20 wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8개인 소수성 제1 블록; 및

(b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤�테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고, 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록

을 포함하는 방법.

#### 청구항 6

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 블록의 헤테로원자-함유 기가 황, 질소, 비-카르보닐 산소, 인 또는 이의 혼합물을 함유하는 방법.

#### 청구항 7

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 블록의 헤�테로원자-함유 기가 질소를 함유하는 방법.

#### 청구항 8

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 헤�테로원자-함유 기가 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필 아크릴레이트, 디메틸아미노프로필아크릴아미드, 디메틸아미노프로필메타크릴아미드 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 질소 함유 단량체에서 유래되는 방법.

#### 청구항 9

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 블록 공중합체가 메타크릴레이트 중합체인 방법.

#### 청구항 10

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 블록 공중합체가 선형 이블록 공중합체인 방법.

#### 청구항 11

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 블록 공중합체가 조절된 라디칼 중합법 또는 다른 리빙 중합법으로부터 수득되는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 조절된 라디칼 또는 다른 리빙 중합법인 RAFT(가역성 첨가 단편화 전이), ATRP(원자 전이 라디칼 중합), 니트록사이드-매개 또는 음이온 중합법 중 하나인 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 조절된 라디칼 중합법이 RAFT법인 방법.

#### 청구항 14

윤활 점도의 오일과 블록 공중합체를 함유하고, 유화성과 유동점 강하제 성질을 갖는 윤활용 윤활 조성물로서, 상기 윤활 조성물은 가솔린 및 알콜의 혼합 연료로 작동하는 가변 연료 엔진을 갖는 기관의 윤활용 조성물이고, 상기 블록 공중합체는

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8인 소수성 제1 블록; 및

(b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤�테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고, 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록

을 포함하는, 윤활 조성물.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 블록 공중합체가

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메

트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8인 소수성 제1 블록; 및

(b) 극성 기를 제공하는 헤테로원자 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있는 제2 블록을 포함하는 윤활 조성물.

#### 청구항 16

제14항에 있어서, 블록 공중합체가

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, 이 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 70 wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 30 wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8개인 소수성 제1 블록; 및

(b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤�테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록을 포함하는 윤활 조성물.

#### 청구항 17

제14항에 있어서, 블록 공중합체가

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, 이 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 80 wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 20 wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8개인 소수성 제1 블록; 및

(b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤�테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록을 포함하는 윤활 조성물.

#### 청구항 18

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 블록의 헤�테로원자-함유 기가 황, 질소, 비-카르보닐 산소, 인 또는 이의 혼합물을 함유하는 윤활 조성물.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 제2 블록의 헤�테로원자-함유 기가 질소를 함유하는 윤활 조성물.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 제2 블록의 헤�테로원자-함유 기가 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필 아크릴레이트, 디메틸아미노프로필아크릴아미드, 디메틸아미노프로필메타크릴아미드 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 질소 함유 단량체에서 유래되는 윤활 조성물.

#### 청구항 21

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 블록 공중합체가 메타크릴레이트 중합체인 윤활 조성물.

#### 청구항 22

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 블록 공중합체가 선형 이블록 공중합체인 윤활 조성물.

#### 청구항 23

가변 연료 기관의 내연 엔진용 윤활제에 사용되는, 블록 공중합체를 포함하는 유화제로서,

상기 블록 공중합체는

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메

트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8인 소수성 제1 블록; 및

(b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록

을 포함하는, 유화제.

## 청구항 24

가변 연료 기관의 내연 엔진용 윤활제에 사용되는, 블록 공중합체를 포함하는 유동점 강하제로서,

상기 블록 공중합체는

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8인 소수성 제1 블록; 및

(b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤�테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록

을 포함하는, 유동점 강하제.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 윤활 절도의 오일과 블록 공중합체를 함유하는 윤활 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 내연기관을 윤활 조성물로 윤활처리하여 내연기관을 윤활처리하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 유화제 및/또는 유동점 강하제로서 사용되는 상기 블록 공중합체의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

윤활제는 종종 오염량의 물에 노출된다. 물의 오염량은 운행 중에 장치 밀봉부를 통한 물의 진입 또는 블로바이를 통해 크랭크케이스 내로 유입되는 연소 부산물로부터 생기는 것으로 생각된다. 이 물은 윤활제에서 제2 층을 형성할 수 있다. 일반적으로, 제2 층의 형성을 줄이기 위해 유화제 및/또는 분산제가 사용된다. 물 농도가 충분히 높아지면, 유화가 일어난다. 유화가 불안정하면, 오염수는 이후 부식과 같은 다른 단점을 유발할 수 있다. 부식은 구리 또는 납 베어링, 또는 철로부터 생길 수 있다.

[0003]

유화제 필요성 외에, 윤활제 기유는 또한 왁스 성분을 함유할 수 있다. 왁스는 응집하여 윤활제에 결정을 축적 시킬 수 있다. 이것이 일어나면, 발생하는 문제로는 저온 오일 펌프성 감소, 냉온성 불량 또는 연비 저하를 포함한다. 따라서, 한 양태에 따르면 왁스 응집을 줄이기 위해 유동점 강하제를 이용하는 것이 바람직할 수도 있다.

[0004]

가변연료 차량(FFV)에서 내연기관은 가솔린 또는 최고 85%의 에탄올 블렌드(E85)로 작동하도록 설계되어 있다. 몇몇 기관 및 연료 시스템 변형 외에는 가솔린 전용 모델과 동일하다. 통상적으로, 분산제는 가솔린-연료차의 기관 오일에서 오염물을 안정화하도록 설계한다. E85 연료공급은 기관 오일을 유백색 유탁액으로 변환시키는 가능성을 도입한다. 불안정한 유백색 유탁액의 형성을 극복하기 위해서는 유화제를 이용하는 것이 바람직할 것이다.

[0005]

국제특허 공개 WO2006/047393은 다양한 윤활제에서 점도지수 개선제로서 선형 및 별형 RAFT 중합체를 개시한다. RAFT 중합체는 이를록 공중합체를 포함하는 다양한 구조일 수 있다. 모든 중합체는 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트에서 유래된다. 여기에는 유화제 및/또는 유동점 강하제 성질이 있는 선형 또는 별형 중합체에 대한 개시 또는 교시가 전혀 없다.

[0006]

미국 특허 출원 2006/0189490은 기유와 마찰조정성이 있는 적어도 하나의 첨가제를 함유하는 윤활 조성물을 개시한다. 상기 첨가제는 소수성 분절 P와 극성 분절 D를 포함하는 선형 이를록 공중합체로, 상기 소수성 분절은 C<sub>1-5</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트 0 내지 40%, C<sub>6-30</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트 50 내지 100%, 및 에스테르, 티오에스

테르 또는 아미드 작용기를 함유하는 극성 기 0 내지 50%를 포함하는 단량체 조성물의 중합으로 수득한다. 모든 실시예는 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트를 개시한다. 여기에도 유화제 및/또는 유동점 강하제 성질이 있는 선형 또는 별형 중합체에 대한 개시 또는 교시가 전혀 없다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007]

본 발명의 발명자들은 블록 공중합체를 함유하는 윤활 조성물과 여기에 개시된 방법이 (i) 유화성, 및 (ii) 유동점 강하제 성질 중 적어도 하나를 허용되는 수준으로 제공할 수 있다는 것을 발견했다. 한 양태에서, 블록 공중합체를 함유하는 윤활 조성물은 유화성과 유동점 강하제 성질을 모두 제공한다.

[0008]

본 명세서에 사용된, 당해 기술의 상황에서 "극성"이란 용어는 이 용어의 통상적인 의미로 사용되고 친수성을 의미하는 것으로도 알려져 있다.

#### 과제의 해결手段

[0009]

한 양태에서, 본 발명은 윤활 점도의 오일과 이블록 공중합체를 함유하는 윤활 조성물로서, 상기 이블록 공중합체가

[0010]

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소원자 총 수가 적어도 8인 소수성 제1 블록; 및

[0011]

(b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 혼합제-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는, 제2 블록을 포함하는 윤활 조성물을 제공한다.

[0012]

단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 혼합제-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록은 또한 극성 기를 제공하는 혼합제 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있는 제2 블록으로 기술될 수도 있다.

[0013]

한 양태에서, 본 발명은 윤활 점도의 오일과 이블록 공중합체를 함유하는 윤활 조성물로서, 상기 이블록 공중합체가

[0014]

(a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소원자 총 수가 적어도 8인 소수성 제1 블록; 및

[0015]

(b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 혼합제-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고, 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록을 포함하는 윤활 조성물을 제공한다.

[0016]

한 양태에서, 본 발명은

[0017]

(1) (i) 유리 라디칼 개시제;

[0018]

(ii) 사슬 전이제(일반적으로 RAFT 중합법에 유요한 티오카르보닐 티오 기를 함유); 및

[0019]

(iii) 하나 이상의 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단량체 단위와 접촉시키 중합체를 형성하되, 상기 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단량체 단위 중 적어도 50 wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 함유하고, 상기 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50 wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소원자의 총 수가 적어도 8이고, 이 단계 (1)의 방법은 일반적으로 리빙 특성이 있는 조절된 라디칼 또는 다른 리빙 중합 방법(예컨대, 조절된 라디칼 중합 방법)이고; 단계 (1) 유래의 중합체 사슬의 적어도 약 50wt%가 다가 커플링제와 반응할 수 있는 반응성 말단 기를 함유하는 단계;

[0020]

(2) 경우에 따라, 단계 (1)의 중합체를 중합 저해제와 접촉시키는 단계;

[0021]

(3) 단계 (1) 또는 단계 (2)의 중합체를 하나 이상의 (메트)아크릴 단위와 접촉시키되, 일반적으로 상기 단위의 적어도 50 wt% 또는 적어도 75 wt%가 혼합제-함유 기를 추가 함유하는 단계; 및

- [0022] (4) 경우에 따라, 단계 (3)의 중합체를 윤활 점도의 오일과 혼합하여 윤활 조성물을 형성시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득된/수득할 수 있는 이를록 공중합체 산물(및 경우에 따라 윤활 조성물)을 제공한다.
- [0023] 다른 양태에서,  $C_{16-20}$  알킬 (메트)아크릴 단위는  $C_{16-18}$  알킬 (메트)아크릴 단위, 또는  $C_{18-20}$  알킬 (메트)아크릴 단위일 수 있다.  $C_{16-20}$  알킬 (메트)아크릴 단위는 또한 10wt% 이하(또는 일반적으로 5wt% 이하)의  $C_{14}$  알킬 (메트)아크릴 단위를 함유할 수 있다. 한 양태에서,  $C_{16-20}$  알킬 (메트)아크릴 단위는 탄소 원자 16 내지 20개, 또는 16 내지 18개를 함유하는 알킬 기를 보유한 (메트)아크릴 화합물의 혼합물 형태일 수 있다.
- [0024] 전술한 방법에서, 이 방법의 제1 단계는 광유, 합성 오일, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로푸란 또는 다른 공지된 중합 용매의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0025] 한 양태에서, 본 발명은
- [0026] (1) (i) 유리 라디칼 개시제;
- [0027] (ii) 사슬 전이제(일반적으로 RAFT 중합법에 유요한 티오카르보닐 티오 기를 함유)를
- [0028] (iii) 일반적으로 적어도 50wt% 또는 적어도 75wt%의 단위가 추가로 헤테로원자 함유 기를 보유하는 하나 이상의 (메트)아크릴 단위와 접촉시키되, 이 단계 (1)의 방법은 일반적으로 리빙 특성이 있는 조절된 라디칼 또는 다른 리빙 중합 방법(예컨대, 조절된 라디칼 중합 방법)이고; 단계 (1) 유래의 중합체 사슬의 적어도 약 50wt%가 다가 커플링제와 반응할 수 있는 반응성 말단 기를 함유하는 단계;
- [0029] (2) 경우에 따라, 단계 (1)의 중합체를 중합 저해제와 접촉시키는 단계;
- [0030] (3) 단계 (1) 또는 단계 (2)의 중합체를 하나 이상의  $C_{1-30}$  (메트)아크릴 단위, 이 때 상기  $C_{1-30}$  알킬 (메트)아크릴 단량체 단위의 적어도 50 wt%가  $C_{12-15}$  알킬 (메트)아크릴 단위를 함유하고 상기  $C_{1-30}$  알킬 (메트)아크릴 단위의 50 wt% 이하가  $C_{16-20}$  알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단  $C_{1-30}$  알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8인 단위와 접촉시켜 중합체를 형성시키는 단계; 및
- [0031] (4) 경우에 따라, 단계 (3)의 중합체를 윤활 점도의 오일과 혼합하여 윤활 조성물을 형성시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득된/수득할 수 있는 이를록 공중합체 산물(및 경우에 따라 윤활 조성물)을 제공한다.
- [0032] 전술한 방법에서, 이 방법의 제1 단계는 톨루엔 또는 테트라하이드로푸란과 같은 용매의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0033] 공정 온도, 압력 및 시약은 조절된 라디칼 중합 기술 분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 이러한 물질을 설명하는 참고문헌은 WO 2006/047393 및 이하 이를록 공중합체의 설명에서 개시된 다양한 참고문헌을 포함한다.
- [0034] 한 양태에서, 본 발명은 전술한 방법에 의해 수득된(또는 수득할 수 있는) 블록 공중합체를 제공한다.
- [0035] 한 양태에서, 본 발명은 윤활 점도의 오일과 블록 공중합체를 함유하는 윤활 조성물을 기관에 공급하는 단계를 포함하여 가변연료 차량(플렉스 연료 차량 또는 FFV)의 내연기관을 윤활 처리하는 방법으로, 상기 블록 공중합체가
- [0036] (a) 알킬 기의 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8인,  $C_{1-30}$  알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하는 소수성 제1 블록; 및
- [0037] (b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록을 포함하는 방법을 제공한다.
- [0038] 당업자는 가변 연료 차량이 일반적으로 5 wt% 내지 85 wt%, 또는 10 wt% 내지 최고 85 wt%, 또는 15 wt% 내지 최고 85 wt%의 알콜을 함유하는 가솔린이 연료로 공급될 수 있는 것임을 알고 있을 것이다. 알콜은 예컨대 에탄올일 수 있다.
- [0039] 소수성 제1 블록은 0 wt% 내지 5 wt%의 친수성 단량체(즉, 극성 기를 보유한 단량체, 예컨대 질소 또는 산소 함유 기 유래의 헤테로원자 기를 함유하는 단량체에서 유래된 단위)를 함유할 수 있다. 이러한 종류의 단량체는 이하에 더 상세하게 논의된다. 한 양태에서, 소수성 제1 블록은 0 wt%의 친수성 단량체를 함유할 수 있다.
- [0040] 한 양태에서, 본 발명은 윤활 점도의 오일과 블록 공중합체를 함유하는 윤활 조성물을 기관에 공급하는 단계를

포함하여 가변연료 차량(플렉스 연료 차량 또는 FFV)의 내연기관을 윤활 처리하는 방법으로, 상기 블록 공중합체가

[0041] (a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8인 소수성 제1 블록; 및

[0042] (b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록을 포함하는 방법을 제공한다.

[0043] 한 양태에서, 본 발명은

[0044] (a) 알킬 기의 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8인, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하는 소수성 제1 블록; 및

[0045] (b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤�테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록을 포함하여, 유화제 및/또는 유동점 강하제일 수 있는 블록 공중합체의 용도를 제공한다.

[0046] 한 양태에서, 본 발명은

[0047] (a) C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 보유하되, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 50wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8인 소수성 제1 블록; 및

[0048] (b) 단위에 극성 기를 제공하는 비-카르보닐 헤�테로원자-함유 기를 추가로 보유하는 (메트)아크릴 단위가 있고 상기 소수성 제1 블록보다 더 큰 친수성을 나타내는 제2 블록을 포함하여, 유화제 및/또는 유동점 강하제일 수 있는 블록 공중합체의 용도를 제공한다.

[0049] 일반적으로, 블록 공중합체는 내연기관의 유화제 및/또는 유동점 강하제일 수 있다.

[0050] 유동점 강하제 성질은 일반적으로 블록 공중합체가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 함유할 때 나타난다.

[0051] 유화제 성질은 본 발명의 모든 블록 공중합체 조성물에서 나타날 수 있다.

[0052] 유화제 및 유동점 강하제 성질은 일반적으로 이블록 공중합체가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위, 및 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 함유할 때 나타난다.

[0053] 내연기관은 가솔린, 디젤, 바이오연료, 에탄올 또는 이의 혼합물로 작동될 수 있다. 한 양태에서, 내연기관은 가솔린과 에탄올의 혼합물로 작동될 수 있다. 내연기관은 가변연료 차량 기관으로 지칭될 수도 있다.

[0054] 일반적으로, 본 명세서에 개시된 블록 공중합체는 선형 이블록 공중합체일 수 있다.

[0055] 한 양태에서, 윤활 조성물은 (i) 황 함량이 0.8 wt% 이하, (ii) 인 함량이 0.2 wt% 이하, 또는 (iii) 황산 회분 함량이 2 wt% 이하인 것 중 적어도 하나를 추가 특징으로 할 수 있다.

[0056] 한 양태에서, 윤활 조성물은 (i) 황 함량이 0.5 wt% 이하, (ii) 인 함량이 0.1 wt% 이하, 또는 (iii) 황산 회분 함량이 1.5 wt% 이하인 것 중 적어도 하나를 추가 특징으로 할 수 있다.

[0057] 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 마찰 조정제, 점도 조정제, 산화방지제, 과염기성 청정제, 석신이미드 분산제, 유동점 강하제 또는 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다.

[0058] 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 점도 조정제 및 과염기성 청정제를 포함한다.

[0059] 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 과염기성 청정제 및 석신이미드 분산제를 포함한다.

[0060] 한 양태에서, 본 발명은 본 명세서에 개시된 윤활 조성물을 기관에 공급하는 것을 포함하여 기관 오일을 윤활화 하는 방법을 제공한다.

[0061] 블록 공중합체는 본 명세서에 개시된 윤활 조성물의 0.01 wt% 내지 0.5 wt%, 또는 0.05 내지 0.3 wt%로 사용될 수 있다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] 본 발명은 앞에 개시한 바와 같은 윤활 조성물 및 기계 장치를 윤활 처리하는 방법을 제공한다. 일반적으로, 기계 장치는 내연기관일 수 있다.
- [0063] 블록 공중합체
- [0064] 본 명세서에 사용된 "(메트)아크릴 단위"란 용어는 아크릴 단위 및 메타크릴 단위를 포함하고, 이 단위들은 적당한 단량체에서 유래된다. (메트)아크릴 단위는 일반적으로 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 메타크릴아미드, 아크릴아미드 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0065] 이하에 기술되는 바와 같은, 블록 공중합체의 분자량은 공지된 방법, 예컨대 폴리스트렌 표준물질을 이용한 GPC 분석 등으로 측정했다. 중합체의 분자량을 측정하는 방법은 공지되어 있다. 이 방법들은 예컨대 문헌[(i) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press 1953], Chapter VII, pp 266-315; 또는 (ii) "Macromolecules, an Introduction to Polymer Science", F. A. Bovey and F. H. Winslow, Editors, Academic Press (1979), pp 296-312]에 기술되어 있다.
- [0066] 블록 공중합체는 이블록, 삼블록, 또는 그 이상의 블록 공중합체일 수 있다.
- [0067] 이블록 공중합체는 AB 조성일 수 있고, 여기서 A는 소수성 단위이고 B는 친수성 단위이다.
- [0068] 삼블록 공중합체는 ABA 또는 BAB, ABA' 또는 BAB'일 수 있고, 여기서 A 및 B는 위에 정의한 바와 같고, A' 및 B'는 각각 A 및 B와 다른 소수성 및 친수성 단위를 나타낸다.
- [0069] 각 블록은 점감형 공중합체, 랜덤 공중합체, 연속 공중합체일 수 있고, 또는 2 이상의 단량체 단위의 분포가 랜덤 또는 연속적일 수 있다.
- [0070] 블록 공중합체의 중량평균분자량은 1000 내지 400,000, 또는 1000 내지 150,000, 또는 15,000 내지 100,000 범위일 수 있다.
- [0071] 제1 블록에 대한 제2 블록의 중량비는 1:2 내지 1:100, 1:4 내지 1:30, 또는 1:6 내지 1:18 범위일 수 있다.
- [0072] 제1 블록 대 제2 블록의 길이는 10:1 내지 1:10, 또는 6:1 내지 1:2의 비일 수 있다.
- [0073] C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위는 알킬 (메트)아크릴레이트에서 유래될 수 있다.
- [0074] 알킬 (메트)아크릴레이트는 예컨대 포화 알콜에서 유래된 화합물, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-메틸펜틸 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 2-부틸옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 노닐 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소노닐 (메트)아크릴레이트, 2-tert-부틸-헵틸 (메트)아크릴레이트, 3-이소프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 테실 (메트)아크릴레이트, 운데실 (메트)아크릴레이트, 5-메틸운데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)-아크릴레이트, 2-메틸도데실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아클리레이트, 5-메틸-트리데실 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, 웬타데실 (메트)-아크릴레이트, 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 2-메틸헥사데실 (메트)아크릴레이트, 헵타데실 (메트)-아크릴레이트, 5-이소프로필헵타-데실 (메트)아크릴레이트, 4-tert-부틸옥타-데실 (메트)아크릴레이트, 5-에틸옥타데실 (메트)아크릴레이트, 3-이소프로필-옥타데실-(메트)아크릴레이트, 옥타데실 (메트)아크릴레이트, 노나데실 (메트)아크릴레이트, 에이코실(메트)-아크릴레이트, 세틸에이코실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴에이코실 (메트)아크릴레이트, 도코실 (메트)아크릴레이트 및/또는 에이코실테트라트리아콘틸 (메트)아크릴레이트; 불포화 알콜에서 유래된 (메트)-아크릴레이트, 예컨대 올레일 (메트)아크릴레이트; 및 사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 3-비닐-2-부틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트 또는 보르닐 (메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0075] 장쇄 알콜-유래의 기를 보유하는 알킬 (메트)아크릴레이트는 예컨대 (메트)아크릴산(직접 에스테르화에 의해) 또는 메틸 메타크릴레이트(에스테르교환에 의해)를 장쇄 지방 알콜과 반응시킴으로써 수득될 수 있고, 이 반응에서는 k<sub>y</sub>양한 사슬 길이의 알콜 기를 보유한 (메트)아크릴레이트와 같은 에스테르 혼합물이 일반적으로 수득된다. 상기 지방 알콜로는 Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900 및 Oxo Alcohol® 1100(Monsanto); Alphanol ® 79(ICI); Nafol® 1620, Alfol® 610 및 Alfol® 810(Condea, 현 Sasol); Epal® 610 및 Epal® 810(Ethyl Corporation); Linevol® 79, Linevol® 911 및 Dobanol® 25 L(Shell AG); Lial® 125(Condea Augusta, Milan); Dehydad® 및 Lorol®( Henkel KGaA(현 Cognis)) 뿐만 아니라 Linopol® 7-11 및 Acropol® 91(Ugine

Kuhlmann)을 포함한다.

[0076] 한 양태에서, 블록 공중합체는 메타크릴레이트 중합체일 수 있다.

[0077] 소수성 제1 블록은 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 함유하는 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 70 wt% 또는 그 이상, 또는 80 wt% 또는 그 이상 함유할 수 있다.

[0078] 소수성 제1 블록은 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 함유하는 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 최고 30 wt% 또는 최고 20 wt% 함유할 수 있다.

[0079] 한 양태에서, 소수성 제1 블록은 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 함유하되, 이 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 70 wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위일 수 있고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 30 wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8 개(또는 적어도 10개)이다.

[0080] 한 양태에서, 소수성 제1 블록은 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 함유하되, 이 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 80 wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위일 수 있고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 20 wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8 개(또는 적어도 10개)이다.

[0081] 한 양태에서, 소수성 제1 블록은 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 함유하되, 이 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 50 wt% 내지 99 wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 1 내지 50 wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8 개(또는 적어도 10개)이다.

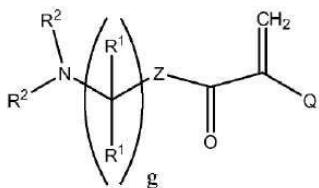
[0082] 한 양태에서, 소수성 제1 블록은 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 함유하되, 이 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 75 wt% 내지 95 wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 5 내지 25 wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8 개(또는 적어도 10개)이다.

[0083] 한 양태에서, 소수성 제1 블록은 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위를 함유하되, 이 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위 중 적어도 80 wt% 내지 95 wt%가 C<sub>12-15</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이고, C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 1 내지 20 wt% 이하가 C<sub>16-20</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위이며, 단 C<sub>1-30</sub> 알킬 (메트)아크릴 단위의 알킬 기는 평균 탄소 원자의 총 수가 적어도 8 개(또는 적어도 10개)이다.

[0084] (메트)아크릴 단위를 보유하는 제2 블록은 극성 기를 제공하는 헤테로원자-함유 기를 보유하고, 상기 헤테로원자는 황, 질소, 비-카르보닐 산소, 인 또는 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에서, 헤�테로원자는 질소일 수 있다. "비-카르보닐 산소"는 카르보닐 산소의 존재를 배제하려는 것이 아니며, 오히려 이 산소가 존재한다면 카르보닐 산소(즉, 알데하이드, 케톤의 산소 원자 또는 카르복시산 또는 에스테르의 산소 원자)가 아닌 헤테로원자가 추가로 존재한다는 것을 시사한다.

[0085] 한 양태에서, 본 발명의 공중합체는 추가로 질소 또는 산소 함유 기에서 유래된 헤�테로원자 기를 포함한다. 이 기는 공중합 동안 혼입될 수 있는 질소 또는 산소 함유 화합물에서 유래될 수 있다.

[0086] 질소 또는 산소 함유 기는 하기 화학식으로 표시될 수 있는 아미노알킬 (메트)아크릴아미드 또는 질소 함유 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 유래될 수 있다:



[0087]

- [0088] 이 식에서,
- [0089] Q는 수소 또는 메틸이고, 한 양태에 따르면 Q는 메틸이고;
- [0090] Z는 N-H 기 또는 NR<sup>2</sup> 기 또는 O(산소)이며;
- [0091] 각 R<sup>2</sup>는 독립적으로 수소 또는 탄소 원자 1 내지 8개 또는 1 내지 4개를 함유하는 탄화수소 기이고;
- [0092] 각 R<sup>1</sup>은 독립적으로 수소 또는 탄소 원자 1 내지 2개를 함유하는 탄화수소 기이며, 한 양태에 따르면 각 R<sup>1</sup>은 수소이고;
- [0093] g는 1 내지 6, 또는 1 내지 3을 포함하는 범위 중의 정수이다.
- [0094] 공중합체에 혼입될 수 있는 적당한 질소-함유 화합물의 예로는 N,N-디메틸아크릴아미드, N-비닐 카르본아미드 (예, N-비닐-포름아미드, N-비닐아세토아미드, N-비닐 프로피온아미드, N-비닐 하이드록시아세토아미드, 비닐 피리딘, N-비닐 이미다졸, N-비닐 피롤리디논, N-비닐 카프로락탐, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노부틸아크릴아미드, 디메틸아미노프로필 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필 아크릴레이트, 디메틸-아미노프로필아크릴아미드, 디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 디메틸아미노에틸아크릴아미드 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0095] 한 양태에서, 질소 함유 기에서 유래된 헤테로원자 기는 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로포리 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필 아크릴레이트, 디메틸아미노프로필아크릴아미드, 디메틸아미노프로필메타크릴아미드, (메트)아크릴산의 니트릴 및 다른 질소-함유 (메트)아크릴레이트, 예컨대 N-(메타크릴로일옥시에틸)디이소부틸 케티민, N-(메타크릴로일옥시에틸)디헥사데실 케티민, 메타크릴로일아미도아세토니트릴, 2-메타크릴로일옥시에틸메틸시안아미드, 시아노메틸 메타크릴레이트 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0096] 공중합체에 혼입될 수 있는 적당한 비-카르보닐 산소 함유 화합물의 예로는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 3-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3,4-디하이드록시부틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 2,5-디메틸-1,6-헥산디올 (메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올 (메트)아크릴레이트, 카르보닐-함유 메타크릴레이트, 예컨대 2-카르복시에틸 메타크릴레이트, 카르복시메틸 메타크릴레이트, 옥사졸리디닐에틸 메타크릴레이트, N-(메타크릴로일-옥시)포름 아미드, 아세토닐 메타크릴레이트, N-메타크릴로일모르폴린, N-메타크릴로일-2-피롤리디논, N-(2-메타크릴로일 옥시에틸)-2-피롤리디논, N-(3-메타크릴로일옥시프로필)-2-피롤리디논, N-(2-메타크릴로일옥시펜타데실)-2-피롤리디논, N-(3-메타크릴로일옥시헵타데실)-2-피롤리디논; 글리콜 디메타크릴레이트, 예컨대 1,4-부탄디올 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에톡시메틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0097] 공중합체에 혼입될 수 있는 적당한 비-카르보닐 산소 함유 화합물의 다른 예로는 에테르 알콜의 메타크릴레이트, 예컨대 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 비닐옥시에톡시에틸 메타크릴레이트, 메톡시에톡시에틸 메타크릴레이트, 1-부톡시프로필 메타크릴레이트, 1-메틸-(2-비닐옥시)에틸 메타크릴레이트, 사이클로헥실옥시메틸 메타크릴레이트, 메톡시메톡시에틸 메타크릴레이트, 벤질옥시메틸 메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 2-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에톡시메틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 알릴옥시메틸 메타크릴레이트, 1-에톡시부틸 메타크릴레이트, 메톡시메틸 메타크릴레이트, 1-에톡시에틸 메타크릴레이트, 에톡시메틸 메타크릴레이트 및 일반적으로 1 내지 20개 또는 2 내지 8개의 에톡시 기를 보유하는 에톡시화된 (메트)-아크릴레이트, 또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0098] 블록 공중합체는 조절된 라디칼 또는 다른 리빙 중합 기술, 예컨대 RAFT(가역성 첨가 단편화 전이), ATRP(원자 전이 라디칼 중합), 니트록사이드-매개 및 음이온 중합 기술로부터 수득되고/수득될 수 있다. 이러한 중합 기술은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0099] 음이온 중합 방법은 제2 블록의 헤테로원자가 질소 헤테로원자(아민 유래)를 함유하고 중합 동안 아민을 반응정지시키는 단계가 취해질 때 유용할 수 있다. 이러한 기술은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0100] 중합 기전과 관련 화학에 대한 더 상세한 설명은 라디칼 중합 핸드북(Handbook of Radical Polymerization, edited by Krzysztof Matyjaszewski and Thomas P. Davis, 2002, published by John Wiley and Sons Inc (이하, "Matyjaszewski et al."이라 지칭함))의 니트록사이드-매개 중합(제10장, 463 내지 522쪽)에서 논의되어

있다.

[0101] 한 양태에서, 블록 공중합체를 제조하는데 이용한 조절된 라디칼 중합 방법은 RAFT법일 수 있다. RAFT법의 상세한 설명은 WO 2006/047393에 기술되어 있다(시약에 대해서는 전체 문헌을 참조하고, 선형 중합체에 언급을 참조한다), 또는 미국 특허 출원 2006/0189490(문단[0128] 내지 [0131] 참조)에 기술되어 있다.

[0102] 한 양태에서, 블록 공중합체를 제조하는데 이용한 조절된 라디칼 중합 방법은 ATRP법일 수 있다. ATRP 중합에서, 라디칼 기전에 의해 전이될 수 있는 기로는 할로겐(할로겐-함유 화합물 유래) 또는 다양한 리간드를 포함한다. 전이될 수 있는 기에 대한 더 상세한 검토는 미국 특허 6,391,996, 또는 미국 특허 출원 2005/038146의 문단 61 내지 65에 기술되어 있다. ATRP법의 다른 상세한 설명은 미국 특허출원 2006/0189490(문단[0102] 내지 [0126] 참조)에 기술되어 있다.

[0103] 중합 기전 및 관련 화학에 대한 더 상세한 설명은 문헌(Matyjaszewski et al.)에서 ATRP(제11장, 523 내지 628쪽) 및 RAFT(제12장, 629 내지 690쪽)에 대해 논하고 있다.

[0104] 한 양태에 따르면, 조절된 라디칼 중합법은 RAFT법일 수 있다.

[0105] RAFT 중합에서, 사슬 전이제는 중요하다. 적당한 사슬 전이제에 대한 더 상세한 검토는 미국 특허출원 2005/038146의 문단 66 내지 71을 참조한다.

[0106] 한 양태에서, 적당한 RAFT 사슬 전이제는 2-도데실설파닐티오카르보닐설파닐-2-메틸-프로피온산 부틸 에스테르, 쿠밀 디티오벤조에이트 또는 이의 혼합물을 포함한다.

#### 윤활 점도의 오일

[0108] 윤활 조성물은 윤활 점도의 오일을 포함한다. 이러한 오일은 천연 및 합성 오일, 수소화분해 오일, 수소화 오일, 및 수소화파니싱 오일, 미정제 오일, 정제 오일 및 재정제 오일 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0109] 미정제 오일은 일반적으로 추가 정제 처리 없이(또는 거의 없이) 천연 또는 합성 근원으로부터 직접 수득되는 것이다.

[0110] 정제 오일은 하나 이상의 정제 단계로 하나 이상의 성질을 향상시키기 위해 추가 처리한 것을 제외하고는 미정제 오일과 유사하다. 정제 기술은 당업계에 공지되어 있고, 용매 추출, 2차 종류, 산 또는 염기 추출, 여과, 퍼콜레이션 등을 포함한다.

[0111] 재정제 오일은 또한 재생 오일 또는 재가공 오일로도 알려져 있고, 정제 오일을 수득하는데 사용된 것과 유사한 방법에 의해 수득되며, 종종 소비된 첨가제와 오일 분해 산물의 제거에 관한 기술로 추가 가공된다.

[0112] 본 발명의 윤활제를 제조하는데 유용한 천연 오일로는 동물 오일(예, 라드유), 식물 오일(예, 피마자유), 액체 석유 오일과 같은 무기 윤활유, 파라핀계, 나프텐계 또는 혼합 파라핀계-나프텐계 타입의 용매-처리된 또는 산-처리된 무기 윤활유 및 석탄 또는 세일 유래의 오일, 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0113] 합성 윤활유가 유용하며, 탄화수소 오일, 예컨대 중합 및 공중합된 올레핀(통상 수소화됨)(예, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌이소부틸렌 공중합체); 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥тен), 폴리(1-데센), 및 이의 혼합물; 알킬-벤젠(예, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디(2-에틸헥실)-벤젠); 폴리페닐(예, 비페닐, 터페닐, 알킬화된 폴리페닐); 디페닐 알칸, 알킬화된 디페닐 알칸, 알킬화된 디페닐 에테르 및 알킬화된 디페닐 설파이드 및 이의 유도체, 유사체 및 동족체 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0114] 다른 합성 윤활유로는 폴리올 에스테르(예컨대, Priolube® 3970), 디에스테르, 인-함유 산의 액체 에스테르(예, 트리크레설 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트 및 데칸 포스폰산의 디에틸 에스테르) 또는 중합체 성 테트라하이드로푸란을 포함한다. 합성 오일은 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응에 의해 생산될 수 있고, 일반적으로 수소첨가이성질화된 피셔-트롭쉬 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 한 양태에서, 오일은 피셔-트롭쉬 기액 합성 절차에 의해 제조될 수 있고, 뿐만 아니라 다른 기액(GTL) 오일일 수 있다.

[0115] 윤활 점도의 오일은 또한 미국석유협회(API) 기유 호환성 안내서에 명시된 바와 같이 정의될 수 있다. 5가지 기유 그룹은 다음과 같다: 그룹 I(황 함량 > 0.03 wt% 및/또는 <90wt% 포화물, 점도 지수 80-120); 그룹 II(황 함량 ≤ 0.03wt%, 및 ≥90wt% 포화물, 점도 지수 80-120); 그룹 III(황 함량 ≤ 0.03wt% 및 ≥90wt% 포화물, 점도 지수 ≥120); 그룹 IV(모든 폴리알파올레핀(PAO)); 및 그룹 V(그룹 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않는 기타 전부). 윤활 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV, 그룹 V 오일 또는 이의 혼합물을 포함

한다. 종종, 윤활 점도의 오일은 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV 오일 또는 이의 혼합물이다.

[0116] 윤활 점도 오일의 존재량은 일반적으로 100 wt%에서 본 발명의 화합물의 양과 다른 성능 첨가제 양의 합계를 뺀 남은 잔여량이다.

[0117] 윤활 조성물은 농축물 및/또는 완전 조제된 윤활제 형태일 수 있다. 상기 본 명세서에 개시된 첨가제를 함유하는 본 발명의 윤활 조성물이 농축물 형태(추가 오일과 배합하여 전적으로 또는 부분적으로 마무리처리된 윤활제를 형성할 수 있다)이면, 이를 첨가제 대 윤활 점도의 오일 및/또는 회석제 오일의 비는 중량 기준으로 1:99 내지 99:1, 또는 중량 기준으로 80:20 내지 10:90 범위를 포함한다.

#### 다른 성능 첨가제

[0119] 본 발명의 조성물은 경우에 따라 다른 성능 첨가제를 포함한다. 다른 성능 첨가제는 금속 실활제, 점도 조정제, 청정제, 마찰 조정제, 내마모제, 부식 억제제, 분산제, 분산제 점도 조정제, 극압제, 산화방지제, 밸포 억제제, 항유화제, 유화제(본 발명의 블록 공중합체 외에 다른 것), 유동점 강하제(본 발명의 블록 공중합체 외에 다른 것), 씰 팽창제 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다. 일반적으로, 완전-조제된 윤활 오일은 이러한 성능 첨가제 중 하나 이상을 함유할 것이다.

[0120] 한 양태에 따르면, 본 발명의 윤활 조성물은 추가로 마찰 조정제, 점도 조정제, 산화방지제, 과염기성 청정제, 석신이미드 분산제 또는 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다.

[0121] 한 양태에서, 본 발명의 윤활 조성물은 추가로 점도 조정제, 산화방지제, 과염기성 청정제, 석신이미드 분산제 또는 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다.

#### 청정제

[0123] 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 공지된 중성 또는 과염기성 청정제를 포함한다. 적당한 청정제 기질로는 페네이트, 함황 페네이트, 설포네이트, 살릭사레이트(salixarate), 살리실레이트, 카르복시산, 인산, 일- 및/또는 이-티오인산, 알킬 페놀, 황 커플링된 알킬 페놀 화합물 또는 살리제닌을 포함한다. 다양한 과염기성 청정제와 이의 제조방법은 다수의 특허 공보, 예컨대 WO 2004/096957 및 여기에 인용된 참고문헌에 더 상세하게 설명되어 있다. 청정제 기질은 칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨 또는 이의 혼합물과 같은 금속으로 염이 될 수 있다.

[0124] 한 양태에서, 과염기성 청정제는 페네이트, 함황 페네이트, 설포네이트, 살릭사레이트 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 일반적으로, 선택된 과염기성 청정제로는 칼슘 또는 마그네슘 페네이트, 함황 페네이트, 설포네이트, 살릭사레이트, 살리지넨, 살리실레이트 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0125] 한 양태에서, 청정제는 칼슘 살리실레이트일 수 있다. 한 양태에서, 청정제는 칼슘 설포네이트일 수 있다. 한 양태에서, 청정제는 칼슘 설포네이트와 칼슘 살리실레이트의 혼합물일 수 있다.

[0126] 한 양태에서, 청정제는 칼슘 페네이트일 수 있다. 한 양태에서, 청정제는 칼슘 설포네이트일 수 있다. 한 양태에서, 청정제는 칼슘 설포네이트와 칼슘 페네이트의 혼합물일 수 있다.

[0127] 윤활 조성물이 2-행정 선박용 디젤 기관을 윤활 처리하는 것이 아닐 때, 청정제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 10 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 8 wt%, 또는 1 wt% 내지 4 wt%로 존재할 수 있다(무 오일 기준, 즉 활성제 기준으로). 윤활 조성물이 2-행정 선박용 디젤 기관을 윤활 처리하는 것인 경우, 청정제의 양은 윤활 조성물의 0 wt% 내지 40 wt%, 2 wt% 내지 35 wt% 또는 5 wt% 내지 30 wt%일 수 있다(무 오일 기준, 즉 활성제 기준으로).

#### 분산제

[0129] 분산제는 종종 무회분형 분산제로 알려져 있는데, 그 이뉴는 윤활유 조성물에 혼합되기 전에는 회분 형성 금속을 함유하지 않고 윤활제 및 중합체성 분산제에 첨가되었을 때 임의의 회분 형성 금속에 보통 기여하지 않기 때 문이다. 무회분형 분산제는 비교적 고분자량의 탄화수소 사슬에 부착된 극성 기를 특징으로 한다. 일반적인 무회분 분산제는 N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드를 포함한다. N-치환된 장쇄 알케닐 석신이미드의 예로는 폴리이소부틸렌 치환체의 수평균분자량이 350 내지 5000 범위, 또는 500 내지 3000 범위인 폴리이소부틸렌 석신이미드를 포함한다. 석신이미드 분산제 및 이의 제법은 예컨대 미국 특허 3,172,892 또는 미국 특허 4,234,435에 개시되어 있다. 석신이미드 분산제는 일반적으로 폴리아민, 일반적으로 폴리(에틸렌아민)으로부터 형성된 이미드이다.

[0130] 한 양태에서, 본 발명은 추가로 수평균 분자량이 350 내지 5000, 또는 500 내지 3000 범위인 폴리이소부틸렌으

로부터 유래된 폴리이소부틸렌 석신이미드인 적어도 하나의 분산제를 포함한다. 폴리이소부틸렌 석신이미드는 단독으로 또는 다른 분산제와 함께 사용될 수 있다.

[0131] 한 양태에서, 본 발명은 추가로 폴리이소부틸렌 석신산 무수물, 아민 및 산화아연으로부터 유래되어 아연을 보유한 폴리이소부틸렌 석신이미드 착물을 형성하는 적어도 하나의 분산제를 포함한다. 아연을 보유한 폴리이소부틸렌 석신이미드 착물은 단독으로 또는 배합물로 사용될 수 있다.

[0132] 다른 무회분 분산제 클래스로는 마니히 염기를 포함한다. 마니히 분산제는 알데하이드(특히, 포름알데하이드) 및 아민(특히, 폴리알킬렌 폴리아민)과 알킬 페놀의 반응 산물이다. 알킬 기는 일반적으로 적어도 30개의 탄소 원자를 함유한다.

[0133] 또한, 분산제는 다양한 임의의 제제와의 반응에 의해 통상적인 방법으로 후처리될 수 있다. 이 중에는 봉소, 우레아, 티오우레아, 디머캅토티아디아졸, 이황화 탄소, 알데하이드, 케톤, 카르복시산, 탄화수소-치환된 석신산 무수물, 말레산 무수물, 니트릴, 에폭사이드 및 인화합물이 있다.

[0134] 분산제(일반적으로, 폴리이소부틸렌 석신이미드)는 총 염기가(base number)가 높거나, 또는 총 산가가 높은 것일 수 있다. 일반적으로, TAN이 높은 분산제는 카르보닐 대 질소 비가 1 또는 그 이상, 다른 관점에서는 1.2 또는 그 이상, 또 다른 관점에서는 1.4 또는 그 이상, 더 또 다른 관점에서는 1.45 또는 그 이상, 예컨대 1.5이다. 일반적으로, TBN이 높은 분산제는 카르보닐 대 질소 비가 1 미만, 한 관점에서는 0.94 또는 그 이하, 다른 관점에서는 0.88 또는 그 이하 및 다른 관점에서는 0.8 또는 그 이하, 예컨대 0.77이다. 카르보닐 대 질소 비는 몰 기준으로, 즉 카르보닐 작용기(예, -C(O)O-)의 몰 대 질소 작용기(예, 아민 질소)의 몰의 비로 계산되어야 한다. 한 양태에서, 분산제는 (i) 카르보닐 대 질소 비가 1 또는 그 이상인 분산제; 및 (ii) 카르보닐 대 질소 비가 1 미만인 분산제의 혼합물일 수 있다.

[0135] 분산제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 20 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 15 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 10 wt%, 또는 1 wt% 내지 6 wt%로 존재할 수 있다(무 오일 기준, 즉 활성제 기준).

#### 산화방지제

[0137] 산화방지제 화합물은 공지되어 있고, 예컨대 황화 올레핀, 알킬화된 디페닐아민(일반적으로, 디-노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디-옥틸 디페닐아민), 헌더드 페놀, 몰리브덴 화합물(예, 몰리브덴 디티오카바메이트), 또는 이의 혼합물을 포함한다. 산화방지제 화합물은 단독으로 또는 배합물로 사용될 수 있다. 산화방지제는 윤활 조성물의 0wt% 내지 20wt%, 또는 0.1wt% 내지 10wt%, 또는 1wt% 내지 5wt%의 범위(무 오일 기준, 즉 활성제 기준)로 존재할 수 있다.

[0138] 헌더드 페놀 산화방지제는 종종 2차 부틸 및/또는 3차 부틸 기를 입체 방해 기로서 함유한다. 페놀 기는 탄화수소 기(일반적으로, 선형 또는 분지형 알킬) 및/또는 2차 방향족 기에 결합하는 가교 기로 추가 치환될 수 있다. 적당한 헌더드 페놀 산화방지제의 예로는 2,6-디-tert-부틸페놀, 4-메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-에틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-프로필-2,6-디-tert-부틸페놀 또는 4-부틸-2,6-디-tert-부틸페놀 또는 4-도데실-2,6-디-tert-부틸페놀을 포함한다. 한 양태에서, 헌더드 페놀 산화방지제는 에스테르일 수 있고, 예컨대, Irganoz™ L-135(Ciba)를 포함할 수 있다.

[0139] 적당한 에스테르-함유 헌더드 페놀 산화방지제 화학에 대한 더 상세한 설명은 미국 특허 6,559,105에 제시되어 있다.

[0140] 한 양태에서, 윤활 조성물은 또한 몰리브덴 화합물을 포함한다.

[0141] 몰리브덴 화합물은 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트, 몰리브덴 디티오카바메이트, 몰리브덴 화합물의 아민 염 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.

[0142] 산화방지제로서 사용될 수 있는 몰리브덴 디티오카바메이트의 적당한 예는 상표명, 예컨대 Molyvan 822™, Molyvan™ A 및 Molyvan 855™(R.T.Vanderbilt Co., Ltd.) 및 Adeka Sakura-Lube™ S-100, S-165, S-515, S-600 및 S-710(Adeka)으로 판매되는 시판물; 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0143] 몰리브덴 화합물은 존재할 때 5 ppm 내지 1000 ppm, 또는 20 ppm 내지 300 ppm의 몰리브덴이 윤활 조성물에 제공될 수 있다.

#### 점도 조정제

[0145] 점도 조정제는 말레산 무수물-(알파 올레핀) 공중합체의 수소화된 공중합체, 스티렌-부타디엔, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리이소부텐, 수소화된 스티렌-이소프렌 중합체, 수소화된 이소프렌 중합체, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알킬 스티렌, 수소화된 알케닐 아렌 공액 디엔 공중합체, 폴리올레핀, 말레산 무수물-스티렌 공중합체의 에스테르를 포함한다.

#### 분산제 점도 조정제

[0147] 분산제 점도 조정제(종종 DVM이라 불리기도 함)는 작용기화된 폴리올레핀, 예컨대 말레산 무수물과 같은 아실화제와 아민으로 작용기화된 에틸렌-프로필렌 공중합체; 아민으로 작용기화된 폴리메타크릴레이트, 또는 아민과 반응한 에스테르화된 스티렌-말레산 무수물 공중합체를 포함한다.

#### 내마모제

[0149] 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 내마모제를 포함한다.

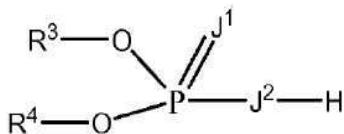
[0150] 추가 내마모제는 무회분 또는 회분 형성형일 수 있다. 일반적으로, 무회분 내마모제는 금속을 함유하지 않는 반면, 회분-형성형은 금속을 함유한다.

[0151] 내마모제는 윤활 조성물의 0 wt% 내지 15 wt%, 0 wt% 내지 10 wt%, 0.05 wt% 내지 5 wt% 또는 0.1 wt% 내지 3 wt%를 포함하는 범위로 존재할 수 있다(무 오일 기준, 즉 활성제 기준).

[0152] 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 인-함유 내마모제를 포함한다. 일반적으로, 인-함유 내마모제는 "산업상 이용가능성"이란 부제하에 이하 구성 부재에 설명된 인의 범위를 전달하는 양으로 존재할 수 있다.

[0153] 적당한 내마모제의 예로는 포스페이트 에스테르, 황화 올레핀, 함황 내마모 첨가제, 예컨대 금속 디하이드로카르빌디티오프스페이트(예, 1차 또는 2차 아연 디알킬디티오프스페이트, 또는 몰리브덴 디알킬디티오프스페이트), 몰리브덴 티오카바메이트-함유 화합물, 예컨대 티오카바메이트 에스테르, 알킬렌-커플링된 티오카바메이트, 및 비스(S-알킬디티오카르바밀) 디설파이드를 포함한다.

[0154] 적당한 아연 디알킬디티오프스페이트의 예로는 PCT 출원 US 07/073428("Method of Lubricating an Internal Combustion Engine and Improving the Efficiency of the Emissions Control System of the Engine") 또는 PCT 출원 US 07/073426("Lubricating Oil Composition and Method of Improving Efficiency of Emissions Control System")에 개시된 것을 포함한다. 두 출원은 모두 2006년 7월 17일을 우선권 주장일로 한다. 한 양태에서, 아연 딩라킬디티오프스페이트 또는 아연 디알킬포스페이트는 하기 화학식으로 표시되는 인-함유 화합물의 혼합물의 아연 염으로서 정의될 수 있다:



[0155] [0156] 이 식에서,  $J^1$  및  $J^2$ 는 독립적으로 S 또는 O이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 탄화수소 기일 수 있으며, 인-함유 화합물의 혼합물에 대한  $R^3 + R^4$ 의 평균 총 탄소 원자의 수는 적어도 9.5이며; 이때  $R^3$  및  $R^4$ 는 (i) 이러한 기의 4 내지 70 몰%가 탄소 원자 2 내지 4개를 함유하고; (ii) 이러한 기의 30 내지 96 mol%가 탄소 원자 5 내지 12개를 함유하며; 인-함유 화합물의 혼합물에서 상기 화학식의 문자 중 8 mol% 이하는 각  $R^3$  및  $R^4$ 가 탄소 원자 2 내지 4개를 함유하고 상기 혼합물에서 상기 화학식의 문자 중 11 mol% 이상은  $R^3$ 이 탄소 원자 2 내지 4개이고  $R^4$ 가 탄소 원자 5 내지 12개이며; 화학식에서, O 원자의 베타 위치에 있는 탄소 원자 상의  $R^3$  및  $R^4$ 에 존재하는 수소 원자의 평균 총 수는 적어도 7.25이다.

[0157] 디티오카바메이트-함유 화합물은 디티오카바메이트 산 또는 염을 불포화 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다. 디티오카바메이트 함유 화합물은 또한 아민, 이황화탄소 및 불포화 화합물을 동시에 반응시켜 제조할 수 있다. 일반적으로, 반응은 25°C 내지 125°C의 온도에서 일어난다. 미국 특허 4,758,362 및 4,997,969는 디티오카바메이트 화합물 및 이의 제조방법을 설명한다.

[0158] 황화 올레핀으로 황화될 수 있는 적당한 올레핀의 예로는 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 펜텐, 헥산, 헵텐, 옥탄, 노넨, 데센, 운데센, 도데센, 운데실, 트리데센, 테트라데센, 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 옥

타데세넨, 노노데센, 옥타데센, 옥타데세넨, 노노데센, 에이코센 또는 이의 혼합물을 포함하고 이의 이량체, 삼량체 및 사량체가 특히 유용한 올레핀이다. 대안적으로, 올레핀은 디엔, 예컨대 1,3-부타디엔과 불포화 에스테르, 예컨대 부틸아크릴레이트의 디엘스-엘더 첨가생성물일 수 있다.

[0159] 황화 올레핀의 다른 클래스는 지방산 및 이의 에스테르를 포함한다. 지방산은 종종 식물유 또는 동물유에서 수득되고, 보통 4 내지 22개의 탄소 원자를 함유한다. 적당한 지방산과 이의 에스테르의 예로는 트리글리세라이드, 올레산, 리놀레산, 팔미트올레산 또는 이의 혼합물을 포함한다. 종종, 지방산은 라드유, 톨유, 땅콩유, 대두유, 면실유, 해바라기씨유 또는 이의 혼합물에서 수득된다. 한 양태에서, 지방산 및/또는 에스테르는 올레핀과 혼합된다.

#### 극압제

[0160] 오일에 용해성인 극압(EP)제는 황- 및 클로로황-함유 EP제, 염소화된 탄화수소 EP제 및 인 EP제를 포함한다. 이러한 EP제의 예로는 염소화된 왁스; 유기 설파이드 및 폴리설파이드, 예컨대 디벤질디설파이드, 비스-(클로로벤질)디설파이드; 디부틸 테트라설파이드, 올레산의 황화 메틸 에스테르, 황화 알킬페놀, 황화 디펜텐, 황화 테르펜 및 황화 디엘스-엘더 첨가생성물; 포스포황화된 탄화수소, 예컨대 인 설파이드와 터펜틴 또는 메틸 올레이트의 반응 산물; 인 에스테르, 예컨대 이탄화수소 및 삼탄화수소 포스파이드, 예컨대 디부틸 포스파이트, 디헵틸 포스파이트, 디사이클로헥실 포스파이드, 펜틸페닐 포스페아티-; 디펜틸페닐 포스파이트, 디올레일 포스파이드, 디-2-에틸헥실 포스파이드, 디도데실 포스파이드, 디<sub>C<sub>12-14</sub></sub> 알킬 포스파이트, 트리데실 포스파이드, 디스테아릴 포스파이트 및 폴리프로필렌 치환된 페놀 포스파이트; 금속 티오카바메이트, 예컨대 아연 디옥틸디티오-카바메이트 및 바륨 헵틸페놀 디산; 알킬 및 디알킬인산의 아민 염, 예컨대 디알킬디티오인산과 프로필렌 옥사이드의 반응 산물의 아민 염; 및 이의 혼합물을 포함한다.

#### 마찰 조정제

[0161] 한 양태에서, 윤활 조성물은 추가로 마찰 조정제 또는 이의 혼합물을 포함한다. 일반적으로, 마찰 조정제는 0 wt% 내지 10 wt%, 또는 0.05 wt% 내지 8 wt%, 또는 0.1 wt% 내지 4 wt%를 포함하는 범위로 존재할 수 있다(무오일 기준, 즉 활성제 기준).

[0162] 적당한 마찰 조정제의 예로는 아민, 에스테르 또는 에폭사이드의 장쇄 지방산 유도체; 지방 이미다졸린, 예컨대 카르복시산과 폴리알킬렌-폴리아민의 축합 산물; 알킬인산의 아민 염; 지방 알킬 타르트레이트; 지방 알킬 타르트리미드; 또는 지방 알킬 타르트라미드를 포함한다.

[0163] 또한, 마찰 조정제는 지방 알킬 타르트레이트; 지방 알킬 타르트리미드, 황화 지방 화합물 및 올레핀, 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트, 몰리브덴 디티오카바메이트, 해바라기씨유 또는 폴리올과 지방족 카르복시산의 모노에스테르와 같은 물질을 포함할 수 있다(이러한 마찰조정제는 모두 산화방지제 또는 내마모제로 설명될 수도 있다).

[0164] 한 양태에서, 마찰 조정제는 아민, 에스테르 또는 에폭사이드의 장쇄 지방산 유도체; 지방 알킬 타르트레이트; 지방 알킬 타르트리미드; 및 지방 알킬 타르트라미드로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.

[0165] 한 양태에서, 마찰 조정제는 장쇄 지방산 에스테르(앞서 무회분 내마모제로 기술한 바 있다)일 수 있다. 한 양태에서, 장쇄 이방산 에스테르는 모노 에스테르, 예컨대 모노글리세라이드일 수 있고, 한 양태에서, 장쇄 지방산 에스테르는 (트리)글리세라이드일 수 있다.

#### 다른 첨가제

[0166] 다른 성능 첨가제, 예컨대 부식 억제제는 미국 특허출원 US05/038319(발명자 McAtee 및 Boyer의 명의로 2004년 10월 25일에 출원됨)의 문단 5 내지 8에 설명된 것, 옥틸아민 옥타노에이트, 도데세닐 석신산 또는 무수물 및 지방산, 예컨대 올레산과 폴리아민의 축합 산물을 포함한다. 한 양태에서, 부식 억제제는 Synalox® 부식 억제제를 포함한다. Synalox® 부식 억제제는 일반적으로 프로필렌 옥사이드의 단독중합체 또는 공중합체이다. Synalox® 부식 억제제는 더 다우 케미컬 컴퍼니가 발행한 제품 브로셔에 Form No. 118-01453-0702 AMS로 더 상세하게 설명되어 있다. 이 제품 브로셔의 표제는 "SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications"이다.

[0167] 벤조트리아졸(일반적으로 톨릴트리아졸)의 유도체, 디머캅토티아디아졸 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤즈이미다졸, 또는 2-알킬디티오벤조티아졸을 포함하는 금속 실활제; 에틸 아크릴레이트와 2-에틸

헥실아크릴레이트 및 경우에 따라 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하는 포말 억제제; 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 (에틸렌옥사이드-프로필렌 옥사이드) 중합체를 포함하는 항유화제; 말레산 무수물-스티렌의 에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드를 포함하는 유동점 강하제가 유용하게 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물에 유용할 수 있는 포말 억제제는 에틸 아크릴레이트와 2-에틸헥실아크릴레이트 및 경우에 따라 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하고; 항유화제는 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 (에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 중합체를 포함한다.

- [0171] 본 발명의 조성물에 유용할 수 있는 유동점 강하제는 폴리알파올레핀, 말레산 무수물-스티렌 공중합체, 푸마레이트 에스테르-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리알킬(메트)아크릴레이트, 폴리알킬아크릴레이트 또는 폴리알킬아크릴아미드를 포함한다.
- [0172] 산업상 이용가능성
- [0173] 한 양태에서, 기계 장치는 내연기관이다.
- [0174] 한 양태에서, 내연기관은 디젤연료 기관, 가솔린연료 기관, 천연가스연료 기관 또는 혼합 가솔린/알콜연료 기관일 수 있다. 한 양태에서, 내연기관은 디젤연료 기관일 수 있고, 한 양태에서는 가솔린연료 기관일 수 있다.
- [0175] 내연기관은 2행정 또는 4행정 기관일 수 있다. 적당한 내연기관은 선박용 디젤기관, 항공기 피스톤 기관 저부하 디젤 기관 및 자동차 및 트럭의 기관을 포함한다.
- [0176] 본 명세서에 사용된, 내연기관의 구성부품은 기관 윤활제로 윤활처리된 금속으로부터 유래된 기관의 모든 부품을 포함한다. 그 예에는 실린더 라이너, 캠샤프트, 피스톤, 베어링, 오일 냉각기 등을 포함한다.
- [0177] 한 양태에서, 내연기관은 철(즉, 제1철) 성분을 포함한다. 철 성분은 Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 또는 철을 함유하는 여타 물질을 포함한다.
- [0178] 한 양태에서, 내연기관은 알루미늄-합금 성분을 포함한다. 알루미늄-합금은 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 옥사이드 또는 다른 세라믹 물질을 포함한다. 한 양태에서, 알루미늄-합금은 알루미늄-실리케이트 표면이다.
- [0179] 내연기관의 윤활 조성물은 황, 인 또는 황화 회분(ASTM D-874) 함량에 상관없이 임의의 기관 윤활제에 적합할 수 있다. 기관 오일 윤활제의 황 함량은 1 wt% 이하, 0.8 wt% 이하, 0.5 wt% 이하 또는 0.3 wt% 이하일 수 있다. 한 양태에서, 황 함량은 0.001 wt% 내지 0.5 wt% 또는 0.01 wt% 내지 0.3 wt% 범위일 수 있다. 인함량은 0.2 wt% 이하, 0.1 wt% 이하, 0.085 wt% 이하, 0.06 wt% 이하, 0.055 wt% 이하 또는 0.05 wt% 이하일 수 있다. 한 양태에서, 인 함량은 100 ppm 내지 1000 ppm 또는 200 ppm 내지 600 ppm일 수 있다. 총 황화 회분 함량은 2 wt% 이하, 1.5 wt% 이하, 1.1 wt% 이하, 1 wt% 이하, 0.8 wt% 이하 또는 0.5 wt% 이하일 수 있다. 한 양태에서, 황화 회분 함량은 0.05 wt% 내지 0.9 wt% 또는 0.1 wt% 내지 0.2 wt% 내지 0.45 wt%일 수 있다.
- [0180] 한 양태에서, 윤활 조성물은 기관 오일일 수 있고, 이때 윤활 조성물은 (i) 황 함량 0.5 wt% 이하, (ii) 인 함량 0.08 wt% 이하 및 (iii) 황화 회분 함량 1.5 wt% 이하인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0181] 한 양태에서, 윤활 조성물은 2-행정 또는 4-행정 선박용 디젤 내연기관에 적합할 수 있다. 한 양태에서, 선박용 디젤 내연기관은 2-행정 기관이다.
- [0182] 또한, 본 발명의 블록 공중합체는 유화제 및/또는 유동점 강하제를 필요로 하는 다양한 윤활제에 사용될 수 있다. 본 발명의 블록 공중합체는 동력전달장치, 산업용 기어, 유압장치, 비포장작업용 이동 장치, 예컨대 농장 트랙터, 그리스, 금속가공 유체 및 연료 등의 유화제 및/또는 유동점 강하제일 수 있다. 이러한 각 장치마다 윤활제 포뮬레이션은 각 윤활제 종류에 통용되는 처리 속도 및 다른 첨가제로 인해 변하며, 이는 당업자라면 잘 알고 있을 것이다. 그럼에도 불구하고, 블록 공중합체는 유화제 및/또는 유동점 강하제로 작용하는 것으로 여겨진다.
- [0183] 동력전달장치로는 기어박스, 축 기어, 트랙션 구동 트랜스미션, 자동 트랜스미션 또는 수동 트랜스미션을 포함한다.
- [0184] 자동 트랜스미션은 무단변속 트랜스미션(CVT), 무한가변 트랜스미션(IVT), 토로이드 트랜스미션, 연속 슬리핑 토크 컨버터드 클러치(CSTCC), 단계식 자동 트랜스미션 또는 이중 클러치 트랜스미션(DCT)을 포함한다.
- [0185] 이하 실시예는 본 발명의 예시를 제공한다. 이 실시예는 배타적이지 않으며, 본 발명의 범위를 제한하려는 것이

아니다.

[0186] 실시예

제조예 1(EX1): ( $C_{12-15}$ -알킬 메타크릴레이트 및 2-에틸헥실메타크릴레이트)-b-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 이블록 공중합체. 이블록 공중합체는 시약을 질소 유입구, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4-구 플라스크에 주입하여 제조했다. 첨가한 시약은  $C_{12-15}$ -알킬 메타크릴레이트 99.2g, 2-에틸헥실메타크릴레이트 48g, 사슬전이제(도데실-트리티오카르보네이트 부틸 에스테르) 5.04g, Trigonox® 21 개시제 0.87g 및 PAO-4 희석 오일 41.48g을 포함한다. 플라스크를 교반하고 질소로 30분 동안 세정했다. 질소 유속은 0.028 m<sup>3</sup>/hr(또는 1 SCFH)이다. 이 플라스크는 그 다음 90°C로 가열하고, 질소류는 0.014 m<sup>3</sup>/hr(또는 0.5 SCFH)로 감소시키고 150분 동안 유지시켰다. 플라스크에 12.8g의 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트를 주입했다. 플라스크를 90°C에서 추가 3시간 동안 유지시킨 후 냉각했다. 산물은 점성 액체이다.

[0188] 제조예 2(EX2): ( $C_{12-15}$ -알킬 메타크릴레이트 및 2-에틸헥실메타크릴레이트)-b-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 이블록 공중합체.  $C_{12-15}$ -알킬 메타크릴레이트 111.6g, 2-에틸헥실메타크릴레이트 54g, 및 Trigonox® 21 개시제 0.97g을 배합하여 배합물을 만들었다. 이 배합물의 약 1/3을 질소 유입구, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4-구 플라스크에 주입했다. 그 다음, 이 플라스크에 사슬전이제 (도데실-트리티오카보네이트 부틸 에스테르) 5.67g을 첨가했다.

[0189] 플라스크를 교반하고 질소로 30분 동안 세정했다. 질소 유속은 0.028 m<sup>3</sup>/hr(또는 1 SCFH)이다. 이 플라스크는 그 다음 80°C로 가열하고, 질소류는 0.014 m<sup>3</sup>/hr(또는 0.5 SCFH)로 감소시키고, 나머지 2/3의 블렌드를 90분 동안 첨가했다. 이 플라스크를 80°C에서 150분 동안 유지시켰다. 플라스크에 14.4g의 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트를 주입했다. 플라스크를 80°C에서 추가 150분 동안 유지시킨 후 냉각했다. 산물은 점성 액체이다.

[0190] 제조예 3(EX3): ( $C_{12-15}$ -알킬 메타크릴레이트 및  $C_{16-18}$ -알킬 메타크릴레이트)-b-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 이블록 공중합체.  $C_{12-15}$ -알킬 메타크릴레이트 1500g,  $C_{16-18}$ -알킬 메타크릴레이트 260g( $C_{16-18}$ -알킬 메타크릴레이트는 또한 최고 5 wt%  $C_{14}$ -알킬 메타크릴레이트 및 최고 2 wt%  $C_{20}$ -알킬 메타크릴레이트를 함유한다), 및 Trigonox® 21 개시제 3g을 배합하여 배합물을 만들었다. 이 배합물의 약 1/3을 질소 유입구, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4-구 플라스크에 주입했다. 그 다음, 이 플라스크에 사슬전이제 (도데실-트리티오카보네이트 부틸 에스테르) 17.5g을 첨가했다.

[0191] 플라스크를 교반하고 질소로 30분 동안 세정했다. 질소 유속은 0.056 m<sup>3</sup>/hr(또는 2 SCFH)이다. 이 플라스크는 그 다음 80°C로 가열하고, 질소류는 0.014 m<sup>3</sup>/hr(또는 0.5 SCFH)로 감소시키고, 나머지 2/3의 블렌드를 90분 동안 첨가했다. 이 플라스크를 80°C에서 15 시간 동안 유지시켰다. 플라스크에 240g의 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트를 주입했다. 플라스크를 90°C에서 2시간 동안 유지시켰다. Trigonox® 21 개시제를 3회 분리 주입물(각각 1g)로 5시간 동안 첨가했다. 산물은 점성 액체였고, 희석 오일로 희석하여 오일 중의 40% 중합체 혼합물로 제조했다.

[0192] 제조예 4(EX4): EX3과 유사한 방법으로 제조한 이블록 공중합체이나, 단 최종 중합체는 ( $C_{12-15}$ -알킬 메타크릴레이트와  $C_{16-18}$ -알킬 메타크릴레이트)-b-(디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 메틸메타크릴레이트)의 블록 공중합체이다. 메틸 메타크릴레이트는 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트와 동시에 첨가한다.  $C_{12-15}$ -알킬 메타크릴레이트 대  $C_{16-18}$ -알킬 메타크릴레이트의 중량% 비는 85:15이다( $C_{16-18}$ -알킬 메타크릴레이트는 또한 최고 5 wt%  $C_{14}$ -알킬 메타크릴레이트와 최고 2 wt%  $C_{20}$ -알킬 메타크릴레이트를 함유한다). 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 대 메틸메타크릴레이트의 중량% 비는 91:9이다. 소수송 블록 대 극성기를 함유하는 제2 블록의 중량% 비는 87:13이다. 산물은 점성 액체이고, 희석제 오일로 희석하여 오일 중의 50% 중합체 혼합물로 만들었다.

[0193] 비교제조예 1(CP1):  $C_{12-15}$ -알킬 메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 및 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 랜덤 중합체이다. 이 랜덤 중합체는 질소 유입구, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4구 플라스크에 시약을 주입하여 제조했다. 첨가된 시약은  $C_{12-15}$ -알킬 메타크릴레이트 99.2g, 2-에틸헥실메타크릴레이트 48g, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 12.8g, 사슬전이제(도데실-트리티오카보네이트 부틸 에스테르) 5.04g, Trigonox® 21 개시제 0.87g 및 PAO-4 희석제 오일 41.48g을 포함한다. 그 다음, 플라스크를 EX1에 기술된 바와 같이 90°C로 가

열했다.

- [0194] 이하 윤활제 예 및 비교 윤활제 예에서, 제조예 또는 비교제조예의 산물의 열거된 양은 경우에 따라서, 여기에 첨가되거나 포함되는 것으로 보고된 회석제 오일의 양을 포함한다.
- [0195] 비교 윤활제 예 1(CLC1)은 SAE 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0196] 비교 윤활제 예 2(CLC2)는 CP1의 산물 0.05wt%를 추가로 함유하는 점을 제외하고는 CLC1과 유사한 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0197] 비교 윤활제 예 3(CLC3)은 CP1의 산물 0.12wt%를 추가로 함유하는 점을 제외하고는 CLC1과 유사한 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0198] 비교 윤활제 예 4(CLC4)는 점도가 100°C에서 4.6 mm<sup>2</sup>/s인 ExxonMobil Group II EHC™-45 80 wt%와 점도가 100°C에서 6.0 mm<sup>2</sup>/s인 ExxonMobil Group II EHC™-60 20 wt%의 오일 혼합물이다.
- [0199] 윤활제 예 1(LC1)은 EX1의 산물 0.05 wt%를 추가로 함유한다는 점 외에는 CLC1과 유사한 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0200] 윤활제 예 2(LC2)는 EX1의 산물 0.12 wt%를 추가로 함유한다는 점 외에는 CLC1과 유사한 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0201] 윤활제 예 3(LC3)은 EX2의 산물 0.05 wt%를 추가로 함유한다는 점 외에는 CLC1과 유사한 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0202] 윤활제 예 4(LC4)은 EX2의 산물 0.12 wt%를 추가로 함유한다는 점 외에는 CLC1과 유사한 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0203] 윤활제 예 5(LC5)는 EX3의 산물 0.07 wt%를 추가로 함유한다는 점 외에는 CLC1과 유사한 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0204] 윤활제 예 6(LC6)은 EX3의 산물 0.16 wt%를 추가로 함유한다는 점 외에는 CLC1과 유사한 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0205] 윤활제 예 7(LC7)은 EX4의 산물 0.06 wt%를 추가로 함유한다는 점 외에는 CLC1과 유사한 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0206] 윤활제 예 8(LC8)은 EX1의 산물 0.15 wt%를 추가로 함유한다는 점 외에는 CLC1과 유사한 5W-30 기관 윤활제이다.
- [0207] 윤활제 예 9(LC9)는 EX2의 산물 0.26 wt%를 함유한다는 점 외에는 CLC4와 유사하다.
- [0208] 윤활제 예 10(LC10)은 EX3의 산물 0.35 wt%를 함유한다는 점 외에는 CLC4와 유사하다.
- [0209] 윤활제 예 11(LC11)은 EX4의 산물 0.35 wt%를 함유한다는 점 외에는 CLC4와 유사하다.
- [0210] 검사
- [0211] 윤활제 예 LC1 내지 LC8과 비교 윤활제 예 CLC1 내지 CLC3을 다음 ASTM 검사 D445, D4684-07 및 D5985-02에서 평가했다. 또한, 윤활제는 크라이슬러 FFV 유탁액 안정성 검사로도 평가했다.
- [0212] ASTM D445는 100°C에서 동점도(mm<sup>2</sup>/s)의 측정에 관한 것이다.
- [0213] ASTM D4684-07(Mini-Rotary Viscometer 또는 MRV)은 기관 윤활유의 저온 펌프성에 관한 것이다. 항복응력 및 저-전단율 점도는 최종 검사 온도 -10°C 내지 -40°C 사이로 45시간이 넘는 기간 동안 조절된 속도로 냉각한 후 측정했다. 단위는 센티포아즈(cP) 또는 mPa-s이다.
- [0214] D5985-02는 검사 표본을 냉각하는 동안 매달린 검출 장치에 대하여 검사 표본을 연속해서 회전시키는 자동 기구에 의한 석유 제품의 유동점 측정에 관한 것이다.
- [0215] 크라이슬러 FFV 유탁액 안정성 검사는 10 부피% E85 연료, 10% 물 및 80% 완전 조제 기관유를 배합하는 단계 및 이를 웨어링 블렌더에서 혼합하는 단계를 수반한다. 최종 유탁액은 눈금 실린더에서 0°C와 실온(25°C)에서 24시간 동안 보관한다. 검사 마지막에, 오일 부피%(오일%), 유탁액%(emul%) 및 물%(H<sub>2</sub>O%)를 기록한다. 일반적으로,

조제된 오일은 0°C와 실온에서 모두 H<sub>2</sub>O%가 0이면 FFV 검사를 통과한 것으로 간주한다.

[0216] 전술한 검사에서 수득한 결과는 다음과 같다:

검사	D445	D4684-07 (at -35 °C)
CLC1	10.33	32400
CLC2	10.62	30900
CLC3	10.60	32300
LC1	n/m	n/m
LC2	n/m	n/m
LC3	10.54	30500
LC4	10.54	31300
LC5	10.45	44500
LC6	10.43	66000
LC7	10.65	36300
LC8	10.66	46500

	0°C에서 크라이슬러 FFV			25°C에서 크라이슬러 FFV		
	오일%	emul%	H <sub>2</sub> O%	오일%	emul%	H <sub>2</sub> O%
CLC1	86	0	14	85	0	15
CLC2	87	0	13	84	0	16
CLC3	88	0	12	84	0	15
LC1	n/m	n/m	n/m	12	88	0
LC2	n/m	n/m	n/m	3	97	0
LC3	18	82	0	52	48	0
LC4	6	94	0	15	85	0
LC5	7	94	0	3	97	0
LC6	23	77	0	1	99	0
LC7	9	91	0	40	60	0
LC8	5	95	0	26	74	0

[0218]

주석: n/m은 측정되지 않은 데이터 점을 나타낸다.

[0220] 실시예 CLC4 및 LC9 내지 LC11은 ASTM 방법 D5985-02의 방법론으로 유동점 성능에 대해 분석했다. 수득한 결과는 다음과 같다:

실시예	유동점 (°C)	부동점 (°C)
CLC4	-18	-19.9
LC9	-18	-21
LC10	-30	-30.1
LC11	-30	-30.1

[0221]

[0222] 종합하면, 본 발명의 블록 공중합체에 대해 수득된 결과는 이 중합체가 유화성 및/또는 유동점 강하게 성질이 있음을 나타낸다.

[0223]

전술한 재료의 일부는 최종 포뮬레이션에서 상호작용할 수 있어, 최종 포뮬레이션의 성분이 최초 첨가된 성분과 다를 수 있다는 것은 공지되어 있다. 이와 같이 형성된 산물, 예컨대 의도한 용도에 본 발명의 윤활 조성물을 이용한 후 형성된 산물은 쉽게 설명하기가 어려울 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 모든 변형 및 반응 산물은 본 발명의 범위에 포함되고; 본 발명은 전술한 성분을 혼합하여 제조한 윤활 조성물을 포함한다.

- [0224] 앞에서 언급한 각 문헌들은 참고 인용된 것이다. 실시예 또는 다른 분명하게 제시된 경우 외에, 본 명세서에서 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 표현한 모든 수치 양은 "약"이란 용어가 꾸미고 있는 것으로 이해해야 한다. 다른 표시가 없는 한, 여기에 언급된 각 화학물질 또는 조성물은 이성질체, 부산물, 유도체 및 시판 등급에 존재하는 것으로 보통 이해되고 있는 여타 물질을 함유할 수 있는 시판 등급의 물질인 것으로 해석되어야 한다. 하지만, 각 화학 성분의 양은 다른 표시가 없는 한 통상적으로 시판 물질에 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석 오일을 제외한 값이다. 여기에 제시된 상위 및 하위의 양, 범위 및 비율 범위는 독립적으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 마찬가지로, 본 발명의 각 요소의 범위 및 양은 임의의 다른 요소들의 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다. 전술한 화학에서 동일한 기호로 표시된 다수의 기는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0225] 본 명세서에 사용된, " $C_{1-30}$  알킬 (메트)아크릴 단위"는  $C_{1-30}$  알킬 (메트)아크릴 단량체의 중합체 의해 형성된 산물에 관한 것이다.  $C_{1-30}$  알킬 (메트)아크릴 단위는 그 다음 전술한 블록(들)을 제조하는데 사용될 수 있다.  $C_{1-30}$  알킬 (메트)아크릴 단위의 백분율에 대한 언급은 몰%로 간주한다.
- [0226] 본 명세서에 사용된, "탄화수소 치환체" 또는 "탄화수소 기"는 당업자에게 공지된 통상적인 의미로 사용되고 있다. 구체적으로, 탄소 원자가 분자의 나머지에 직접 부착되어 있고 주로 탄화수소 특성을 나타내는 기를 의미한다. 탄화수소 기의 예로는 다음을 포함한다:
- [0227] (i) 탄화수소 치환체, 즉 지방족(예, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예, 사이클로알킬, 사이클로알케닐) 치환체, 및 방향족-, 지방족- 및 지환족-치환된 방향족 치환체, 뿐만 아니라 분자의 다른 부분을 통해 고리가 완성되는 (예컨대, 2개의 치환체가 함께 고리를 형성한다) 환형 치환체;
  - [0228] (ii) 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 치환체의 주요 탄화수소 성질을 변경시키지 않는 비-탄화수소 기(예, 할로(특히 클로로 및 플루오로), 하이드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소 및 설록시)를 함유하는 치환체;
  - [0229] (iii) 혼테로 치환체, 즉 본 발명의 상황에서 주로 탄화수소 특성을 나타내지만 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬에서 탄소 외에 다른 것을 포함하는 치환체; 및
  - [0230] (iv) 혼테로원자는 황, 산소, 질소를 포함하고, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환체를 포함한다. 일반적으로, 2개 이하, 바람직하게는 1개 이하의 비-탄화수소 치환체가 탄화수소 기의 탄소 원자 10개마다 존재할 것이고; 일반적으로 탄화수소 기에 비-탄화수소 치환체는 존재하지 않을 것이다.
- [0231] 이상 본 발명은 바람직한 양태와 관련하여 설명했지만, 당업자는 이 명세서를 통해 다양한 변형을 분명하게 알 수 있을 것이다. 따라서, 이러한 변형이 후속되는 특허청구범위에 속할 때 본 명세서에 개시된 본 발명은 그러한 변형을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.