(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0015874
(43) 공개일자 2021년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 125/00 (2006.01) *C10M 141/12* (2006.01)
C10N 40/25 (2006.01) *C10N 60/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10M 125/00 (2013.01)
C10M 141/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7036910
(22) 출원일자(국제) 2019년05월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년12월22일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2019/053829
(87) 국제공개번호 WO 2019/224644
국제공개일자 2019년11월28일
(30) 우선권주장
62/676,504 2018년05월25일 미국(US)

(71) 출원인
셰브런 오로나이트 컴퍼니 엘엘씨
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(72) 발명자
밀러, 존 로버트
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **실란 함유 윤활제를 갖는 직접 분사식 스파크 점화 엔진에서 저속 사전 점화를 방지하거나 감소시키는 방법**

(57) 요 약

주요 성분으로서 윤활유 기재 스톡, 및 하나 이상의 실란 함유 화합물을 포함하는, 소형 부스팅된 엔진에 사용하기 위한 윤활 엔진 오일 조성물이 개시된다. 또한, 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연 기관에서 저속 사전 점화를 방지하거나 감소시키는 방법, 및 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연 기관의 저속 사전 점화를 방지하거나 감소시키기 위한 윤활 엔진 오일 조성물에서 하나 이상의 실란 함유 화합물의 용도가 개시된다.

(52) CPC특허분류
F02B 19/12 (2021.01)
F02B 75/02 (2013.01)
C10M 2203/1006 (2013.01)
C10M 2205/02 (2013.01)
C10M 2207/028 (2013.01)
C10M 2215/064 (2013.01)
C10M 2215/086 (2013.01)
C10M 2215/28 (2013.01)
C10M 2219/046 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연 기관 엔진에서 저속 사전 점화를 방지하거나 감소시키는 방법으로서, 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 하나 이상의 실란 함유 화합물로부터 약 100 내지 약 3000 ppm의 규소를 포함하는 윤활유 조성물은 상기 내연 기관 엔진의 크랭크실을 윤활시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 엔진은 약 12 내지 약 30 바아의 브레이크 평균 유효 압력(BMEP)을 갖는 하중 하에서 작동되는 것인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 엔진은 500 내지 3,000 rpm의 속도로 작동되는 것인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 실란 함유 화합물은 다음의 일반식 (I)을 갖는 것인, 방법:

$$[(R^1)_{3-a}(R^2O)_aSi]_rA \quad (I)$$

상기 식에서, R^1은 포화 및 불포화 하이드로카르빌 및 사슬-치환된 포화 및 불포화 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^2는 수소, 포화 및 불포화 하이드로카르빌 및 사슬-치환된 포화 및 불포화 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택되고; a는 1 내지 3의 정수이고, 그리고 A는 원자가 r의 기이고, r은 1 이상의 정수이고, 상기 R^1은 포화 및 불포화, 선형, 분지형, 또는 환형 하이드로카르빌 그룹, 산소 원자, 또는 선형, 분지형, 또는 환형 실록산 또는 폴리실록산 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이들 각각은, 산소 원자를 제외하고, 산소, 질소, 황, 또는 할로겐 헤테로원자를 갖는 치환체를 선택적으로 포함한다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 윤활유는 칼슘 세제, 마그네슘 세제, 나트륨 세제, 리튬 세제 및 칼륨 세제로부터 선택되는 세제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 세제는 카복실레이트, 살리실레이트, 페네이트 또는 설포네이트 세제인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 윤활유는 몰리브데늄 함유 화합물을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 윤활제 조성물이 무회 분산제, 무회 산화방지제, 인-함유 마모방지 첨가제, 마찰 조정제 및 중합체성 점도 개질제로부터 선택된 하나 이상의 다른 첨가제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 엔진은 액체 탄화수소 연료, 액체 비탄화수소 연료, 또는 이들의 혼합물로 연료를 공급받는 것인, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 엔진은 천연 가스, 액화 석유 가스(LPG), 압축 천연 가스(CNG), 또는 이들의 혼합물에 의해 연료를 공급받는 것인, 방법.

청구항 11

윤활 엔진 오일 조성물 중의 하나 이상의 실란 함유 화합물의 용도로서, 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연기관에서 저속 사전 점화를 방지하거나 감소시키기 위한, 용도.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 하나 이상의 실란 함유 화합물은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 적어도 하나의 실란- 함유 화합물로부터 약 100 내지 약 3000 ppm의 규소로 존재하는, 용도.

청구항 13

주요 성분으로서 윤활유 기재 스톡; 및 소량 성분으로서 적어도 하나의 실란 함유 화합물을 포함하는 소형 부스팅된 엔진에 사용하기 위한 윤활 엔진 오일 조성물로서; 상기 소형 엔진은 0.5 리터 내지 3.6 리터의 범위인, 윤활 엔진 오일 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 실란 함유 화합물은 다음의 일반식 (I)을 갖는, 윤활유 조성물:

$$[(R^1)_{3-a}(R^2O)_aSi]_rA \quad (I)$$

상기 식에서, R^1은 포화 및 불포화 하이드로카르빌 및 사슬-치환된 포화 및 불포화 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^2는 수소, 포화 및 불포화 하이드로카르빌 및 사슬-치환된 포화 및 불포화 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택되고; a는 1 내지 3의 정수이고, 그리고 A는 원자가 r의 그룹이고, r은 1 이상의 정수이고, 상기 R^1은 포화 및 불포화, 선형, 분지형, 또는 환형 하이드로카르빌 그룹, 산소 원자, 또는 선형, 분지형, 또는 환형 실록산 또는 폴리실록산 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이들 각각은, 산소 원자를 제외하고, 산소, 질소, 황, 또는 할로겐 헤테로원자를 갖는 치환체를 선택적으로 포함한다.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **발명의 분야**

[0002] 본 개시내용은 적어도 하나의 실란 화합물을 함유하는 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연 기관용 윤활제(lubricant) 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 제형화된 오일로 윤활되는 엔진에서 저속 사전 점화를 방지하거나 감소시키기 위한 방법에 관한 것이다. 상기 제형화된 오일은 적어도 하나의 유용성 또는 오일 분산성 실란 화합물을 포함하는 조성물을 갖는다.

배 경 기 술

[0003] **발명의 배경**

[0004] 최근, 엔진 제조업자들은 마찰 및 펌핑 손실을 감소시키면서 고전력 밀도 및 탁월한 성능을 제공하는 더 작은 엔진을 개발하였다. 이는 터보과급기 또는 기계적 과급기를 사용하여 부스트 압력을 증가시키고 더 낮은 엔진 속도에서 더 높은 토크 발생에 의해 허용되는 더 높은 트랜스미션 기어 비를 사용하여 엔진 속도를 낮춤으로써 달성된다. 그러나, 더 낮은 엔진 속도에서의 더 높은 토크는 저속에서의 엔진에서 무작위 사전 점화를 야기하는 것으로 밝혀졌으며, 이는 저속 사전 점화(Low Speed Pre-Ignition), 또는 LSPI로 알려진 현상이며, 이는 매우 높은 실린더 피크 압력을 초래하며, 이는 치명적인 엔진 고장을 초래할 수 있다. LSPI의 가능성은, 엔진 제조업자가 이러한 더 작은 고출력 엔진에서 더 낮은 엔진 속도에서 엔진 토크를 완전히 최적화하는 것을 방지한다.

[0005] 저속 사전 점화(LSPI)의 원인을 둘러싸는 선행 이론 중 하나는, 적어도 부분적으로, 엔진이 저속으로 작동하고 압축 행정 시간이 가장 긴 기간 동안, 고압 하에 피스톤 틈으로부터 엔진 연소 챔버로 들어가는 엔진 오일 액적의 자동 점화로 인한 것이다 (Amann 등, SAE 2012-01-1140).

[0006] 일부 엔진 노킹 및 사전 점화 문제가 새로운 엔진 기술, 예컨대 전자 제어 및 노킹 센서의 사용을 통해, 그리고 엔진 작동 조건의 최적화를 통해 해결될 수 있고 해결되고 있지만, LSPI 문제를 감소시키거나 방지할 수 있고, 또한 마모 및 산화 보호와 같은 다른 성능을 개선하거나 유지할 수 있는 윤활유(lubricating oil) 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 실란 함유 첨가제의 사용을 통해 LSPI의 문제를 해결하기 위한 해결책을 발견하였다.

과제의 해결 수단

[0008] **발명의 요약**

[0009] 주요 성분으로서 윤활유 기재 스톡, 및 소량 성분으로서 적어도 하나의 실란 함유 화합물을 포함하는, 소형 부스팅 엔진에서 사용하기 위한 윤활 엔진 오일 조성물이 개시되어 있고; 상기 소형 엔진은 0.5 리터 내지 3.6 리터의 범위이다.

[0010] 또한, 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연 기관에서 저속 사전 점화를 방지하거나 또는 감소시키는 방법이 개시되고, 상기 방법은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 하나의 실란 함유 화합물로부터 약 100 내지 약 3000 ppm의 규소를 포함하는 윤활유 조성물로 엔진의 크랭크실을 윤활시키는 단계를 포함한다.

[0011] 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연 기관에서 저속 사전 점화를 방지하거나 감소시키기 위한, 윤활 엔진 오일 조성물 중 하나 이상의 실란 함유 화합물의 용도가 추가로 개시된다.

발명의 효과

[0012] 본 발명은 적어도 하나의 실란 화합물을 함유하는 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연 기관용 윤활제(lubricant) 조성물과 제형화된 오일로 윤활되는 엔진에서 저속 사전 점화를 방지하거나 감소시키기 위한 방법이 제공되는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] **발명의 상세한 설명**

[0014] 용어 "부스팅" 은 명세서 전반에 걸쳐 사용된다. 부스팅은 자연 흡입 엔진에서보다 더 높은 흡기 압력에서 엔진을 작동시키는 것을 지칭한다. 부스팅 상태는 (배기에 의해 구동되는) 터보과급기 또는 (엔진에 의해 구동되는) 과급기의 사용에 의해 도달될 수 있다. "부스팅"은, 엔진 제조업자가 마찰 및 펌핑 손실을 감소시키면서 탁월한 성능을 제공하기 위해 고전력 밀도를 제공하는 더 작은 엔진을 사용할 수 있게 한다.

[0015] 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐 유용성 또는 분산성이라는 표현이 사용된다. 유용성 또는 분산성이란, 원하는 수준의 활성 또는 성능을 제공하는데 필요한 양이 윤활 점도 오일에 용해, 분산 또는 현탁됨으로써 혼입될 수 있음을 의미한다. 일반적으로, 이는 약 0.001 중량% 이상의 물질이 윤활유 조성물에 혼입될 수 있음을 의미한다. 오일 용해성 및 분산성, 특히 "안정적 분산성"이라는 용어의 추가 논의를 위해, 미국 특허 번호 4,320,019를 참고하고, 이는 이와 관련하여 관련 교시를 위해 본원에 참고로 명시되어 있다.

[0016] 용어 "황산화된 회분"은 윤활유 중의 세제 및 금속 첨가제로부터 생성되는 불연성 잔류물을 지칭한다. 황산화된 회분은 ASTM 시험 D874을 사용하여 측정될 수 있다.

[0017] 용어 "총 염기가" 또는 "TBN"은 샘플 1 그램 중 KOH의 밀리그램과 동등한 염기의 양을 지칭한다. 따라서, 더 높은 TBN 수는 더 많은 알칼리성 생성물을 반영하고, 따라서 더 큰 알칼리성을 반영한다. TBN은 ASTM D 2896 시험을 사용하여 측정되었다.

[0018] 달리 구체화되지 않는 한, 모든 백분율은 중량 퍼센트로 나타낸다.

[0019] 일반적으로, 본 발명의 윤활유 조성물 중 황의 수준은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.7 wt. % 이하, 예를 들어, 약 0.01 wt. % 내지 약 0.70 wt. %, 0.01 내지 0.6 wt.%, 0.01 내지 0.5 wt.%, 0.01 내지 0.4 wt.%, 0.01 내지 0.3 wt.%, 0.01 내지 0.2 wt.%, 0.01 wt. % 내지 0.10 wt. %의 황 수준이다. 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물 중 황의 수준은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.60 wt. % 이하, 약 0.50 wt. % 이하, 약 0.40 wt. % 이하, 약 0.30 wt. % 이하, 약 0.20 wt. % 이하, 약 0.10 wt. % 이하이다.

[0020] 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물 중 인의 수준은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.12 wt. % 이하, 예를 들어, 약 0.01 wt. % 내지 약 0.12 wt. %의 인의 수준이다. 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물 중 인의 수준은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.11 wt. % 이하, 예를 들어, 약 0.01 wt. % 내지 약 0.11 wt. %의 인의 수준이다. 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물 중 인의 수준은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.10 wt. % 이하, 예를 들어, 약 0.01 wt. % 내지 약 0.10 wt. %의 인의 수준이다. 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물 중 인의 수준은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.09 wt. % 이하, 예를 들어, 약 0.01 wt. % 내지 약 0.09 wt. %의 인의 수준이다. 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물 중 인의 수준은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.08 wt. % 이하, 예를 들어, 약 0.01 wt. % 내지 약 0.08 wt. %의 인의 수준이다. 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물 중 인의 수준은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.07 wt. % 이하, 예를 들어, 약 0.01 wt. % 내지 약 0.07 wt. %의 인 수준이다. 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물 중 인의 수준은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.05 wt. % 이하, 예를 들어, 약 0.01 wt. % 내지 약 0.05 wt. %의 인 수준이다.

[0021] 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물에 의해 생성된 황산화 회분의 수준은 ASTM D 874로 측정시 약 1.60 wt. % 이하, 예를 들어, ASTM D 874로 측정시 약 0.10 내지 약 1.60 wt. %의 황산화 회분 수준이다. 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물에 의해 생성된 황산화 회분의 수준은 ASTM D 874로 측정시 약 1.00 wt. % 이하, 예를 들어, ASTM D 874로 측정시 약 0.10 내지 약 1.00 wt. %의 황산화 회분 수준이다. 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물에 의해 생성된 황산화 회분의 수준은 ASTM D 874로 측정시 약 0.80 wt. % 이하, 예를 들어, ASTM D 874로 측정시 약 0.10 내지 약 0.80 wt. %의 황산화 회분 수준이다. 일 구현예에서, 본 발명의 윤활유 조성물에 의해 생성된 황산화 회분의 수준은 ASTM D 874로 측정시 약 0.60 wt. % 이하, 예를 들어, ASTM D 874로 측정시 약 0.10 내지 약 0.60 wt. %의 황산화 회분 수준이다.

[0022] 적합하게는, 본 윤활유 조성물은 4 내지 15 mg KOH/g (예를 들어, 5 내지 12 mg KOH/g, 6 내지 12 mg KOH/g, 또는 8 내지 12 mg KOH/g)의 총 염기가 (TBN)를 가질 수 있다.

[0023] 저속 사전 점화는 약 1500 내지 약 2500 분당 회전수 (rpm)의 엔진 속도, 예컨대 약 1500 내지 약 2000 rpm의 엔진 속도에서 약 15 바아 초과 (피크 토크), 예컨대 적어도 약 18 바아, 특히 적어도 약 20 바아의 브레이크 평균 유효 압력 수준을 작동 중에 발생시키는 직접 분사식, 부스팅 (터보과급 또는 수퍼과급), 스파크 점화 (가솔린) 내연 기관에서 발생할 가능성이 가장 높다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 브레이크 평균 유효 압력 (BMEP)은 엔진 행정 체적에 의해 나누어진 하나의 엔진 사이클 동안 달성되는 작업으로서 정의되며, 엔진 토크

는 엔진 변위에 의해 정규화된다. 단어 "브레이크"는 다이나모미터 상에서 측정시, 엔진 플라이휠에서 이용가능한 실제 토크/동력을 나타낸다. 따라서, BMEP는 엔진의 유용한 동력 출력의 척도이다.

[0024] 본 발명의 일 구현예에서, 엔진은 500 rpm 내지 3000 rpm, 또는 800 rpm 내지 2800 rpm, 또는 심지어 1000 rpm 내지 2600 rpm의 속도에서 작동된다. 추가로, 엔진은 10 바아 내지 30 바아, 또는 12 바아 내지 24 바아의 브레이크 평균 유효 압력으로 작동될 수 있다.

[0025] LSPI 이벤트는 비교적 드물지만 사실상 치명적일 수 있다. 따라서, 직접 연료 분사 엔진의 정상 또는 지속된 작동 동안 LSPI 이벤트의 급격한 감소 또는 심지어 제거가 바람직하다. 일 구현예에서, 본 발명의 방법은, 150 미만의 LSPI 이벤트/백만 연소 사이클 (이는 또한 15의 LSPI 이벤트/100,000 연소 사이클로 표현될 수 있음) 또는 100 미만의 LSPI 이벤트/백만 연소 사이클 또는 70 미만의 LSPI 이벤트/백만 연소 사이클 또는 60 미만의 LSPI 이벤트/백만 연소 사이클 또는 50 미만의 LSPI 이벤트/백만 연소 사이클 또는 40 미만의 LSPI 이벤트/백만 연소 사이클, 30 미만의 LSPI 이벤트/백만 연소 사이클, 20 미만의 LSPI 이벤트/백만 연소 사이클, 10 미만의 LSPI 이벤트/백만 연소 사이클, 또는 0의 LSPI 이벤트/백만 연소 사이클인 것이다.

[0026] 따라서, 일 양태에서, 본 개시내용은 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연 기관에서 저속 사전 점화를 방지하거나 감소시키는 방법을 제공하되, 상기 방법은 적어도 하나의 실란 함유 화합물을 포함하는 윤활유 조성물로 엔진의 크레크실을 윤활시키는 단계를 포함한다. 일 구현예에서, 적어도 하나의 실란 화합물로부터의 규소의 양은 윤활유 조성물 중 약 100 내지 약 3000 ppm, 약 200 내지 약 3000 ppm, 약 250 내지 약 2500 ppm, 약 300 내지 약 2500 ppm, 약 350 내지 약 2500 ppm, 약 400 ppm 내지 약 2500 ppm, 약 500 내지 약 2500 ppm, 약 600 내지 약 2500 ppm, 약 700 내지 약 2500 ppm, 약 700 내지 약 2000 ppm, 약 700 내지 약 1500 ppm이다. 일 구현예에서, 실란 함유 화합물로부터의 규소의 양은 윤활유 조성물 중 약 2000 ppm 이하 또는 1500 ppm 이하이다.

[0027] 일 구현예에서, 본 발명의 방법은 적어도 하나의 실란 함유 화합물을 함유하지 않는 오일과 비교하여 적어도 10 퍼센트, 또는 적어도 20 퍼센트, 또는 적어도 30 퍼센트, 또는 적어도 50 퍼센트, 또는 적어도 60 퍼센트, 또는 적어도 70 퍼센트, 또는 적어도 80 퍼센트, 또는 적어도 90 퍼센트, 또는 적어도 95 퍼센트의 LSPI 이벤트의 수의 감소를 제공한다.

[0028] 또 다른 양태에서, 본 개시내용은 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연 기관에서 저속 사전 점화 이벤트의 심각성을 감소시키는 방법을 제공하되, 상기 방법은 적어도 하나의 실란 함유 화합물을 포함하는 윤활유 조성물로 엔진의 크레크실을 윤활시키는 단계를 포함한다. LSPI 이벤트는 실린더 내의 연료 충전의 피크 실린더 압력(PP) 및 질량 분율 연소(MFB)를 모니터링함으로써 결정된다. 어느 하나 또는 둘 모두의 기준이 충족될 때, LSPI 이벤트가 발생하였다고 말할 수 있다. 피크 실린더 압력에 대한 역치는 시험에 의해 변하지만, 전형적으로 평균 실린더 압력보다 4 내지 5 표준 편차이다. 마찬가지로, MFB 역치는 전형적으로 평균 MFB(크랭크 각도으로 표시됨)보다 4 내지 5 표준 편차만큼 더 이른다. LSPI 이벤트는 시험당 평균 이벤트, 100,000 연소 사이클당 이벤트, 사이클당 이벤트, 및/또는 이벤트당 연소 사이클로서 보고될 수 있다. 일 구현예에서, MFB02 및 피크 압력(PP) 요건 모두가 90 바아 초과의 압력인 LSPI 이벤트의 수는 100,000 연소 사이클당 15개 미만의 이벤트, 14개 미만의 이벤트, 13개 미만의 이벤트, 12개 미만의 이벤트, 11개 미만의 이벤트, 10개 미만의 이벤트, 9개 미만의 이벤트, 8개 미만의 이벤트, 7개 미만의 이벤트, 6개 미만의 이벤트, 5개 미만의 이벤트, 4개 미만의 이벤트, 3개 미만의 이벤트, 2 이벤트, 또는 1개 미만의 이벤트이다. 일 구현예에서, 90 바아를 초과하는 LSPI 이벤트의 수는 0 이벤트, 또는 다시 말해서 90bar를 초과하는 완전히 억제된 LSPI 이벤트였다. 일 구현예에서, MFB02 및 피크 압력(PP) 요건 모두가 100 바아 초과의 압력인 LSPI 이벤트의 수는 100,000 연소 사이클당 15개 미만의 이벤트, 14개 미만의 이벤트, 13개 미만의 이벤트, 12개 미만의 이벤트, 11개 미만의 이벤트, 10개 미만의 이벤트, 9개 미만의 이벤트, 8개 미만의 이벤트, 7개 미만의 이벤트, 6개 미만의 이벤트, 5개 미만의 이벤트, 4개 미만의 이벤트, 3개 미만의 이벤트, 2개 미만의 이벤트, 또는 1개 미만의 이벤트이다. 일 구현예에서, 100 바아 초과인 LSPI 이벤트의 수는 0 이벤트, 또는 환언하면 100 바아 초과의 완전히 억제된 LSPI 이벤트였다. 일 구현예에서, MFB02 및 피크 압력(PP) 요건 모두가 110 바아 초과의 압력인 LSPI 이벤트의 수는 100,000 연소 사이클당 15개 미만의 이벤트, 14개 미만의 이벤트, 13개 미만의 이벤트, 12개 미만의 이벤트, 11개 미만의 이벤트, 10개 미만의 이벤트, 9개 미만의 이벤트, 8개 미만의 이벤트, 7개 미만의 이벤트, 6개 미만의 이벤트, 5개 미만의 이벤트, 4개 미만의 이벤트, 3개 미만의 이벤트, 2개 미만의 이벤트, 또는 1개 미만의 이벤트이다. 일 구현예에서, 110 바아 초과인 LSPI 이벤트의 수는 0개의 이벤트였거나, 또는 환언하면 110 바아 초과의 완전히 억제된 LSPI 이벤트였다. 예를 들어, MFB02 및 피크 압력(PP) 요건 모두가 120 바아 초과의 압력인 LSPI 이벤트의 수는 100,000 연소 사이클당 15개 미만의 이벤트, 14개 미만의 이벤트, 13개 미만의 이벤트, 12개 미만의 이벤트, 11개 미만의 이벤트, 10개 미만의 이벤트, 9개 미만의 이벤트, 8개 미만의 이벤트, 7개 미

만의 이벤트, 6개 미만의 이벤트, 5개 미만의 이벤트, 4개 미만의 이벤트, 3개 미만의 이벤트, 2개 미만의 이벤트, 또는 1개 미만의 이벤트이다. 일 구현예에서, 120 바아 초과의 LSPI 이벤트의 수는 0 이벤트, 또는 환언하면 완전히 억제된 매우 심각한 LSPI 이벤트 (즉, 120 바아 초과의 이벤트)였다.

[0029] 이제, 실란 함유 화합물을 함유하는 윤활유 조성물로 이러한 엔진을 윤활시킴으로써, LSPI의 발생에 취약한 엔진에서 LSPI의 발생이 감소될 수 있음이 밝혀졌다.

[0030] 본 개시내용은, 엔진이 액체 탄화수소 연료, 액체 비탄화수소 연료, 또는 이들의 혼합물로 연료 공급되는 본원에 기재된 방법을 추가로 제공한다.

[0031] 본 개시내용은, 엔진이 천연 가스, 액화 석유 가스(LPG), 압축 천연 가스(CNG), 또는 이들의 혼합물에 의해 연료 공급되는, 본 명세서에 기재된 방법을 추가로 제공한다.

[0032] 승용차 모터 오일로서 사용하기에 적합한 윤활유 조성물은 통상적으로 다량의 윤활 점도 오일 및 소량의 성능 향상 첨가제, 예컨대 회분-포함 화합물을 포함한다. 편의상, 규소는 하나 이상의 실란 함유 화합물에 의해 본 개시내용의 실시에 사용되는 윤활유 조성물에 도입된다.

[0033] 윤활 점도 오일/기유 성분

[0034] 기유로도 지칭되는, 본 발명의 윤활유 조성물에 사용하기 위한 윤활 점도 오일은 전형적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 다량, 예를 들어, 50 wt. % 초과, 바람직하게는 약 70 wt. % 초과, 더 바람직하게는 약 80 내지 약 99.5 wt. % 및 가장 바람직하게는 약 85 내지 약 98 wt. %의 양으로 존재한다. 본원에서 사용된 바와 같은 표현 "기유"는 단일 제조자에 의해 동일한 사양 (공급원 또는 제조업자의 위치에 의존하지 않음) 으로 제조되고; 동일한 제조자의 사양을 충족시키고; 그리고 고유 공식, 제품 식별 번호 또는 둘 다에 의해 식별되는 윤활제 성분인 기재 스톡 또는 기재 스톡의 블렌드를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 본원에서 사용되는 기유는 임의의 및 모든 이러한 적용을 위한 윤활유 조성물을 제형화하는데 사용되는 현재 알려지거나 나중에 발견되는 윤활유, 예를 들어, 엔진 오일, 선박용 실린더 오일, 작동 유체 예컨대 유압 오일, 기어 오일, 변속기 오일 등일 수 있다. 추가로, 본원에서 사용되는 기유는 점도 지수 향상제, 예를 들어, 중합체성 알킬메타크릴레이트; 올레핀성 공중합체, 예를 들어, 에틸렌-프로필렌 공중합체 또는 스티렌-디엔 공중합체; 등 및 이들의 혼합물을 선택적으로 함유할 수 있다.

[0035] 당업자라면 쉽게 알 수 있는 바와 같이, 기유의 점도는 적용에 의존한다. 따라서, 본원에서 사용되는 기유의 점도는 통상적으로 100℃ (C.) 에서 약 2 내지 약 2000 센티스톡(cSt)의 범위일 것이다. 일반적으로, 엔진 오일로서 사용되는 베이스 오일은 개별적으로 약 2 cSt 내지 약 30 cSt, 바람직하게는 약 3 cSt 내지 약 16 cSt, 및 가장 바람직하게는 약 4 cSt 내지 약 12 cSt의 100℃에서의 동점도 범위를 가질 것이고, 원하는 최종 용도 및 최종 오일 중의 첨가제에 따라 선택 또는 블렌딩되어 원하는 등급의 엔진 오일, 예를 들어, 0W, 0W-4, 0W-8, 0W-12, 0W-16, 0W-20, 0W-26, 0W-30, 0W-40, 0W-50, 0W-60, 5W, 5W-20, 5W-30, 5W-40, 5W-50, 5W-60, 10W, 10W-20, 10W-30, 10W-40, 10W-50, 15W, 15W-20, 15W-30, 15W-40, 30, 40 등의 SAE 점도 등급을 갖는 윤활유 조성물을 제공할 것이다.

[0036] 그룹 I 기유는 일반적으로 90 wt. % 미만의 포화물 함량 (ASTM D 2007로 측정시) 및/또는 300 ppm 초과의 총 황 함량 (ASTM D 2622, ASTM D 4294, ASTM D 4297 또는 ASTM D 3120으로 측정시)를 갖는 석유 유래 윤활 기유를 지칭하고 80 이상 및 120 미만의 점도 지수 (VI) (ASTM D 2270으로 측정시)를 갖는다.

[0037] 그룹 II 기유는 일반적으로 300 백만분율 (ppm) 이상의 총 황 함량 (ASTM D 2622, ASTM D 4294, ASTM D 4927 또는 ASTM D 3120으로 측정시), 90 중량 퍼센트 이상의 포화물 함량 (ASTM D 2007로 측정시), 및 80 내지 120의 점도 지수 (VI) (ASTM D 2270으로 측정시)를 갖는 석유 유래 윤활 기유를 지칭한다.

[0038] 그룹 III 기유는 일반적으로 300 ppm 미만의 황, 90 중량% 초과의 포화물 함량, 및 120 이상의 VI를 갖는 석유 유래 윤활 기유를 지칭한다.

[0039] 그룹 IV 기유는 폴리알파올레핀 (PAOs)이다.

[0040] 그룹 V 기유는 그룹 I, II, III, 또는 IV에 포함되지 않은 모든 다른 기유를 포함한다.

[0041] 윤활유 조성물은 소량의 다른 기유 성분을 함유할 수 있다. 예를 들어, 윤활유 조성물은 천연 윤활유, 합성 윤활유 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 소량의 기유를 함유할 수 있다. 적합한 기유는 합성 왁스 및 슬랙 왁스의 이성질체화에 의해 수득된 기재 스톡, 뿐만 아니라 원유의 방향족 및 극성 성분을 (용매 추출보다는) 수소화

분해에 의해 생성된 수소화분해된 기재 스톡을 포함한다.

[0042] 적합한 천연 오일은 미네랄 윤활유 예컨대, 예를 들어, 액체 석유계 오일, 파라핀성, 나프텐성 또는 혼합된 파라핀성-나프텐성 유형의 용매-처리 또는 산-처리 미네랄 윤활유, 석탄 또는 셰일로부터 유래된 오일, 동물 오일, 식물성 오일 (예를 들어, 평지씨 오일, 피마자유 및 라드 오일), 및 기타 동종의 것을 포함한다.

[0043] 적합한 합성 윤활유는, 비제한적으로, 탄화수소 오일 및 할로-치환된 탄화수소 오일 예컨대 중합된 및 혼성중합된 올레핀, 예를 들어, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체, 염소화된 폴리부틸렌, 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 폴리(1-데센), 및 기타 동종의 것 및 이들의 혼합물; 알킬벤젠 예컨대 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디(2-에틸헥실)-벤젠, 및 기타 동종의 것; 폴리페닐 예컨대 바이페닐, 테르페닐, 알킬화 폴리페닐, 및 기타 동종의 것; 알킬화 디페닐 에테르 및 알킬화 디페닐 설파이드 및 이의 유도체, 유사체 및 동족체 및 기타 동종의 것을 포함한다.

[0044] 다른 합성 윤활유는, 비제한적으로, 5개 미만의 탄소 원자의 올레핀 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부텐, 펜텐, 및 이들의 혼합물을 중합하여 만들어진 오일을 포함한다. 이러한 중합체 오일의 제조 방법은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0045] 추가의 합성 탄화수소 오일은 적절한 점도를 갖는 알파 올레핀의 액체 중합체를 포함한다. 특히 유용한 합성 탄화수소 오일은 예를 들어, 1-데센 삼량체와 같은 C_6 내지 C_{12} 알파 올레핀의 수소화 액체 올리고머이다.

[0046] 또 다른 부류의 합성 윤활유는, 비제한적으로, 알킬렌 옥사이드 중합체, 즉, 말단 히드록실기가 예를 들어 에스테르화 또는 에테르화에 의해 개질된 그의 단독중합체, 혼성중합체 및 유도체를 포함한다. 이들 오일은 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드, 이들 폴리옥시알킬렌 중합체의 알킬 및 페닐 에테르 (예를 들어, 1,000의 분자량을 갖는 메틸 폴리 프로필렌 글라이콜 에테르, 500-1000의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 디페닐 에테르, 1,000-1,500의 분자량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜의 디에틸 에테르 등) 또는 이의 모노- 및 폴리카복실 에스테르 예컨대, 예를 들어, 아세트산 에스테르, 혼합 C_3-C_8 지방산 에스테르, 또는 테트라에틸렌 글리콜의 C_{13} 옥소산 디에스테르의 중합을 통해 제조된 오일로 예시된다.

[0047] 또 다른 부류의 합성 윤활유는, 비제한적으로, 디카복실산 예를 들어, 프탈산, 석신산, 알킬 석신산, 알케닐 석신산, 말레산, 아젤라산, 수베르산, 세박산, 푸마르산, 아디프산, 리놀레산 이량체, 말론산, 알킬 말론산, 알케닐 말론산 등과 다양한 알코올, 예를 들어, 부틸 알코올, 헥실 알코올, 도데실 알코올, 2-에틸헥실 알코올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노에테르, 프로필렌 글리콜 등과의 에스테르를 포함한다. 이들 에스테르의 특정 예는 디부틸 아디페이트, 디(2-에틸헥실)세바케이트, 디-n-헥실 푸마레이트, 디옥틸 세바케이트, 디이소옥틸 아젤레이트, 디이소데실 아젤레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디데실 프탈레이트, 디에이코실 세바케이트, 리놀레산 이량체의 2-에틸헥실 디에스테르, 1몰의 세박산을 2몰의 테트라에틸렌 글리콜 및 2몰의 2-에틸헥산산과 반응시켜 형성된 복합 에스테르 및 기타 동종의 것을 포함한다.

[0048] 합성 오일로서 유용한 에스테르는 또한, 비제한적으로, 알코올, 예를 들어, 메탄올, 에탄올 등, 폴리올 및 폴리올 에테르 예컨대 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 및 기타 동종의 것과 함께 약 5 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는 카복실산으로부터 만들어진 것들을 포함한다.

[0049] 규소계 오일 예컨대, 예를 들어, 폴리알킬-, 폴리아릴-, 폴리알콕시- 또는 폴리아릴옥시-실록산 오일 및 실리케이트 오일은, 또 다른 유용한 부류의 합성 윤활유를 포함한다. 이들의 특정 예는, 비제한적으로, 테트라에틸 실리케이트, 테트라-이소프로필 실리케이트, 테트라-(2-에틸헥실) 실리케이트, 테트라-(4-메틸-헥실)실리케이트, 테트라-(p-tert-부틸페닐)실리케이트, 헥실-(4-메틸-2-펜톡시)디실록산, 폴리(메틸)실록산, 폴리(메틸페닐)실록산, 및 기타 동종의 것을 포함한다. 또 다른 유용한 합성 윤활유는, 비제한적으로, 인 함유 산의 액체 에스테르, 예를 들어, 트리크레실 포스페이트, 트리옥틸 포스페이트, 데칸 포스피온산의 디에틸 에스테르 등, 중합체성 테트라하이드로푸란 및 기타 동종의 것을 포함한다.

[0050] 윤활유는 미정제, 정제 및 재정제 오일, 천연 오일, 합성 오일 또는 상기 개시된 유형의 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물로부터 유래될 수 있다. 미정제 오일은 추가 정제 또는 처리 없이 천연 또는 합성 공급원 (예를 들어, 석탄, 셰일, 또는 타르 샌드 역청)으로부터 직접 수득되는 것이다. 미정제 오일의 예는 레토팅 작업으로부터 직접 수득된 셰일 오일, 증류로부터 직접 수득된 석유 오일 또는 에스테르화 공정으로부터 직접 수득된 에스테르 오일을 포함하나, 이에 제한되지는 않으며, 이들 각각은 이후 추가 처리 없이 사용된다. 정제 오일은 하나

이상의 특성을 개선시키기 위해 하나 이상의 정제 단계로 추가 처리된 것을 제외하고는 미정제 오일과 유사하다. 이러한 정제 기술은 당업자에게 알려져 있으며, 예를 들어 용매 추출, 이차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 침루, 수소화처리, 탈랍 등을 포함한다. 재정제 오일은 정제 오일을 얻기 위해 사용된 것과 유사한 공정에서 사용된 오일을 처리함으로써 수득된다. 이러한 재정제 오일은 또한 재생 또는 재가공 오일로서 알려져 있으며, 종종 폐첨가제 및 오일 분해 생성물의 제거에 관한 기술에 의해 추가로 가공된다.

[0051] 왁스의 수소이성질체화로부터 유래된 윤활유 기재 스톡은 또한 단독으로 또는 전술한 천연 및/또는 합성 기재 스톡과 조합하여 사용될 수 있다. 이러한 왁스 아이소머레이트 오일은 수소이성질체화 촉매 상에서 천연 또는 합성 왁스 또는 이들의 혼합물의 수소이성질체화에 의해 생성된다.

[0052] 천연 왁스는 전형적으로 광유의 용매 탈랍에 의해 회수된 슬랙 왁스이고; 합성 왁스는 전형적으로 피셔-트롭쉬 공정에 의해 제조된 왁스이다.

[0053] 윤활 점도의 다른 유용한 유체는 고성능 윤활 특성을 제공하기 위해 가공되거나, 바람직하게는 촉매적으로 가공되거나 또는 합성된 비통상적 또는 비통상적인 기재 스톡을 포함한다.

[0054] 실란 화합물

[0055] 본원의 윤활유 조성물은 하나 이상의 실란 함유 화합물을 함유할 수 있다.

[0056] 일 구현예에서, 실란은 다음의 일반식 (I)을 가질 수 있다:

[0057] $$[(R^1)_{3-a}(R^2O)_aSi]_rA \quad (I)$$

[0058] 상기 식에서, R^1은 포화 및 불포화 하이드로카르빌 및 사슬-치환된 포화 및 불포화 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^2는 수소, 포화 및 불포화 하이드로카르빌 및 사슬-치환된 포화 및 불포화 하이드로카르빌로 이루어진 군으로부터 선택되고; a는 1 내지 3의 정수이고, 그리고 A는 원자가 r의 기이고, r은 1 이상의 정수이고, 상기 R^1은 포화 및 불포화, 선형, 분지형, 또는 환형 하이드로카르빌 기, 산소 원자, 또는 선형, 분지형, 또는 환형 실록산 또는 폴리실록산 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이들 각각은, 산소 원자를 제외하고, 산소, 질소, 황, 또는 할로겐 헤테로원자를 갖는 치환체를 선택적으로 포함한다.

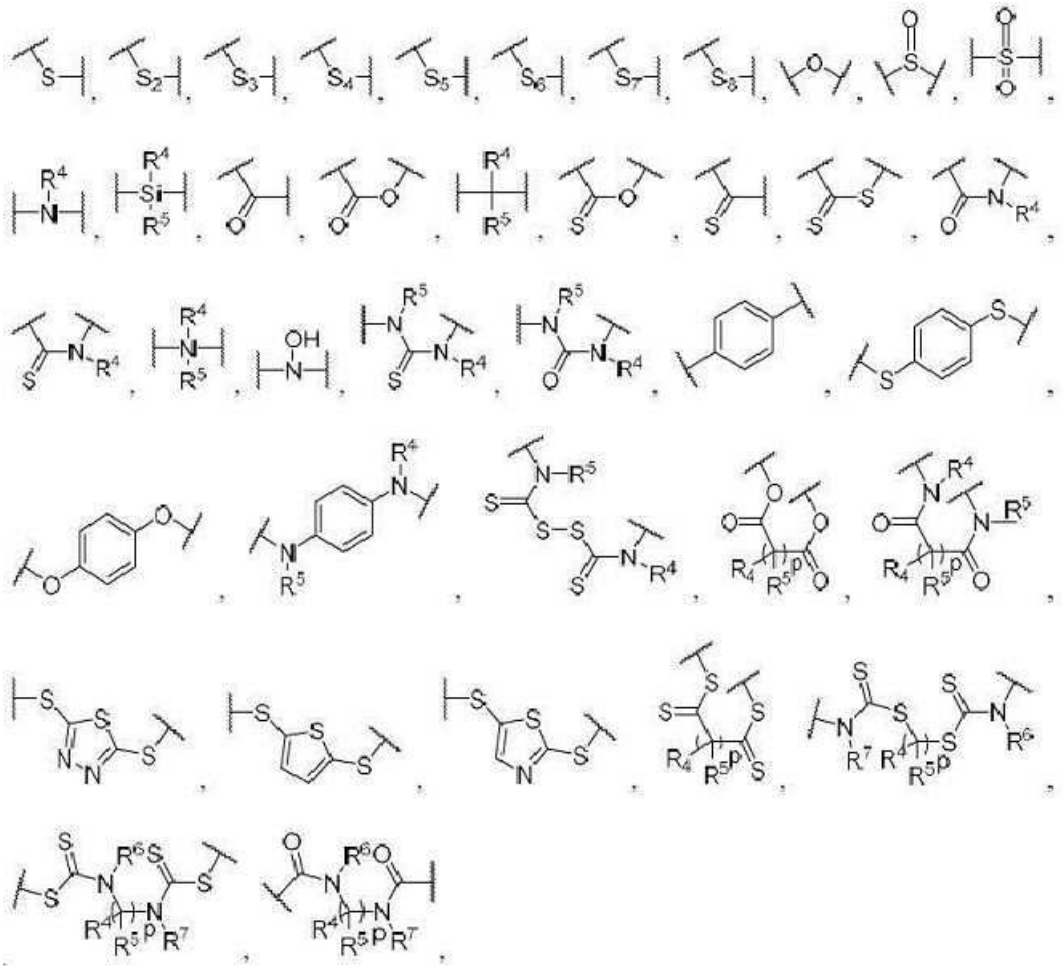
[0059] 실란의 바람직한 부류는, r이 1인 식 (I)에 상응하는 것 뿐만 아니라 가수분해, 하이드로실릴화 또는 중합에 의해 형성된 그의 올리고머이다. r이 1이면, A는 바람직하게는 포화 또는 불포화, 선형, 분지형, 또는 환형 하이드로카르빌그룹이되, 이는 N-결합된 그룹, 예를 들어, 아민, 이민, 카바메이트, 티오카바메이트, 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 및 기타 동종의 것; O-결합된 그룹, 예를 들어, 에스테르, 에테르, 폴리에테르 그룹, 및 기타 동종의 것; S-결합된 그룹, 예를 들어, 머캅탄, 차단된 머캅탄, 티오에테르, 티오에스테르, 설파이드, 폴리설파이드, 및 기타 동종의 것; 또는 C-결합된 그룹, 예를 들어, 카보닐 또는 카보닐 유도체, 예컨대 아세탈, 케탈, 티오케탈 및 기타 동종의 것, 니트릴, 시아네이트, 티오시아네이트, 및 기타 동종의 것을 선택적으로 함유한다. 바람직하게는, r이 1인 경우, A는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 메틸에틸, 메틸프로필, 메틸부틸, 데실, 도데실, 디에틸레닐벤질, 및 기타 동종의 것을 포함하는, 1개 내지 24개의 탄소 원자를 함유하는 선형 또는 분지형 하이드로카르빌 라디칼의 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, r이 1인 경우, A는 2 내지 18개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 4 내지 12개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 하이드로카르빌 라디칼로부터 선택된다.

[0060] 일 구현예에서, 실란은 r이 2인 식 (I)에 상응하는 것이다. 이러한 첨가제는 다음의 일반식 (II)에 상응한다:

[0061] $$(R^1{}_{3-a})(R^2O)_a—Si—B—Si—(OR^2)_a(R^1{}_{3-a}) \quad (II)$$

[0062] 상기 식에서, R^1, R^2, 및 a는 식 (I)에 대해 상기 정의된 바와 같고, 그리고 B는 포화 또는 불포화, 선형, 분지형, 또는 환형 하이드로카르빌 그룹, 산소 원자, 선형, 분지형, 또는 환형 실록산 또는 폴리실록산 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 그룹이고, 이들 각각은, 산소 원자를 제외하고, 산소, 질소, 황, 할로겐 헤테로원자, $(CR^4R^5)_b(CR^6R^7)_c$, $C_bH_{2b}—X'—C_cH_{2c}$, $(CR^4R^5)_p—X'—(CR^6R^7)_q$, 및 사이클로 $C_sH_q(C_bH_{2b})_t$를 갖는 치환체를 선택적으로 포함하되, 상기 식에서, R^4, R^5, R^6, 및 R^7은 동일 또는 상이하고, 그리고 수소, 포화 및 불포화 하이드로카르빌, 및 포화 및 불포화 사슬-치환된 하이드로카르빌로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, b, c, p,

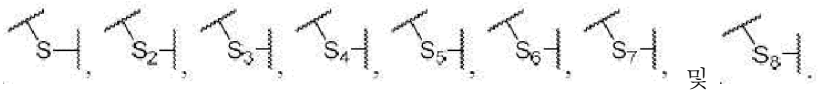
및 q는 1 내지 18로부터 독립적으로 선택된 정수이고, s는 2 초과의 정수이고, t는 1 초과의 정수이고, a는 1 내지 3의 정수이고, 그리고 X'는 다음 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다:



[0063]

[0064] 상기 식에서, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 독립적으로 동일 또는 상이하고, 그리고 상기에 정의된 바와 같다. 더 바람직하게는, r이 2인 경우, A는 디알킬렌 폴리설파이드 단위, $CH_2CH_2CH_2S_uCH_2CH_2CH_2$이되, 여기서, u는 1 내지 10의 정수이고, 가장 바람직하게는 2 또는 4의 평균 값이다. 일 구현예에서, a는 3이다.

[0065] 바람직하게는 X'는 황 원자를 함유한다. 일 구현예에서, X'는 다음으로부터 선택된다:

[0066] 

[0067] 일반식 (I) 및 (II)에서, R^1 및 R^2는 바람직하게는 C_1-C_{18} 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시아릴, 알콕시알킬, 및 알킬티오알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0068] 더 바람직하게는, R^1 및 R^2는 C_1-C_8 선형, 분지형, 또는 환형 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, 이소헵틸, 이소옥틸, sec-부틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸, 및 기타 동종의 것; 아릴, 알크아릴, 알콕시아릴, 또는 알콕시알킬, 예컨대 페닐, 톨릴, 크실릴, 벤질, 메톡시페닐, 메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시메틸, 에톡시에틸, 및 기타 동종의 것; 및 에틸티오메틸, 메틸티오에틸, 및 기타 동종의 것으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0069] 더욱 더 바람직하게는, R^1 및 R^2는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, sec-부틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐, 톨릴, 벤질, 및 메톡시에틸로 구성된

군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0070] 가장 바람직하게는, R^1 및 R^2는 메틸 및 에틸로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0071] 바람직하게는, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 수소, C_1-C_{18} 알킬, 아릴, 알크아릴, 알콕시아릴, 알콕시알킬, 및 알킬티오알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0072] 더 바람직하게는 R^4, R^5, R^6 및 R^7은 수소, C_1-C_8 선형, 분지형, 또는 환형 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, 이소헵틸, 이소옥틸, sec-부틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥틸, 및 기타 동종의 것; 아릴, 알크아릴, 알콕시아릴, 또는 알콕시알킬, 예컨대 페닐, 톨릴, 크실릴, 벤질, 메톡시페닐, 메톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시메틸, 에톡시에틸, 및 기타 동종의 것; 및 에틸티오메틸, 메틸티오에틸, 및 기타 동종의 것 로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0073] 더욱 더 바람직하게는, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, sec-부틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐, 톨릴, 벤질, 및 메톡시에틸로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0074] R^4, R^5, R^6 및 R^7 모두는 가장 바람직하게는 수소이다.

[0075] 또한 바람직한 것은 다가 버전의 A, 예컨대 트리에틸레닐사이클로헥산의 이성질체, $(CH_2CH_2)_3C_6H_9$(r은 3임)이다.

[0076] 본 개시내용의 실란의 예는, 비제한적으로, 비스(3-트리에톡시실릴-1 프로필) 테트라설파이드; 비스(3-트리에톡시실릴-1-프로필) 디설파이드; 1,2-비스-(트리에톡시실릴) 에탄; 1,4-비스-(트리에톡시실릴) 부탄; 1,6-비스-(트리에톡스실릴) 헥산 옥틸 트리에톡시실란; 및 1,2,4-트리스-(2-트리메톡시실릴에틸)사이클로헥산을 포함한다.

[0077] 일 구현예에서, 본 개시내용의 실란은 또한 분자 내에 적어도 하나의 황 원자를 포함한다.

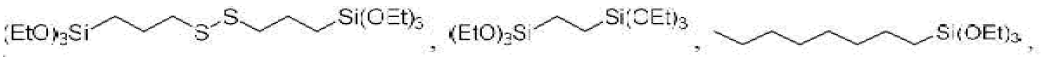
[0078] 2개의 Si 함유 모이어티를 갖는 실란의 다른 묘사는 U.S. 특허 번호 6,127,468 및 6,359,046에 기재되어 있으며, 이는 본원에 참고로 포함된다.

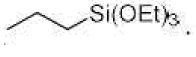
[0079] 울리고머성 실란 구조 및 그의 제조는 U.S. 특허 번호 4,950,779 및 6,140,445에 기재되어 있으며, 이는 본원에 참고로 포함된다.

[0080] 단량체성 실란의 제조에 대한 참고문헌은 "Chemistry and Technology of Silicones", W. Noll, 1968, Academic Press, New York 또는 "Silane Coupling Agents, 제2판", E. Pleuddemann, 1991, Plenum Publishing, New York에 기재되어 있으며, 이는 본원에 참고로 포함된다.

[0081] 황 실란의 제조 방법은 U.S. 특허 번호 5,596,116 및 5,489,701에서 발견될 수 있고, 이는, 본원에 포함된 참고문헌 및 상기 참고문헌과 함께 본원에 참고로 포함된다.

[0082] 적합한 상업용 실란 첨가제의 예는 하기에 나타낸다:

[0083] 

[0084] 및 .

[0085] 일반적으로, 실란 함유 화합물의 양은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 wt. % 내지 약 25 wt. %, 약 0.05 wt. % 내지 약 20 wt. %, 또는 약 0.1 wt. % 내지 약 15 wt. %, 또는 약 0.1 wt. % 내지 약 5 wt. %, 약, 0.1 wt. % 내지 약 4.0 wt. %일 수 있다.

[0086] 일 양태에서, 본 개시내용은 적어도 하나의 규소-함유 화합물을 포함하는 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연기관용 윤활 엔진 오일 조성물을 제공한다. 일 구현예에서, 적어도 하나의 실란 함유 화합물로부터의 규소의 양은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 100 내지 약 3000 ppm, 약 200 내지 약 3000 ppm, 약 200 내지 약 2500 ppm, 약 200 내지 약 2000 ppm, 약 200 내지 약 1500 ppm, 또는 약 250 내지 약 2500 ppm, 또는 약

250 내지 약 2000 ppm, 또는 약 250 내지 약 1500 ppm, 또는 약 250 내지 약 1200 ppm, 약 300 내지 약 2500 ppm, 약 350 내지 약 2500 ppm, 약 400 ppm 내지 약 2500 ppm, 약 500 내지 약 2500 ppm, 약 600 내지 약 2500 ppm, 약 700 내지 약 2500 ppm, 약 700 내지 약 2000 ppm, 약 700 내지 약 1500 ppm이다. 일 구현예에서, 실란 함유 화합물로부터의 규소의 양은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 2000 ppm 이하 또는 약 1500 ppm 이하이다.

[0087] 일 구현예에서, 실란 함유 화합물은 마그네슘 및/또는 칼슘을 함유하는 종래의 윤활유 세제 첨가제와 조합될 수 있다. 일 구현예에서 칼슘 세제(들)은 상기 윤활유 조성물 중 0 내지 약 2400 ppm의 칼슘 금속, 0 내지 약 2200 ppm의 칼슘 금속, 100 내지 약 2000 ppm의 칼슘 금속, 200 내지 약 1800 ppm의 칼슘 금속, 또는 약 100 내지 약 1800 ppm, 또는 약 200 내지 약 1500 ppm, 또는 약 300 내지 약 1400 ppm, 또는 약 400 내지 약 1400 ppm의 칼슘 금속의 윤활유 조성물을 제공하는데 충분한 양으로 첨가될 수 있다. 일 구현예에서 마그네슘 세제(들)은 상기 윤활유 조성물 중 약 100 내지 약 1000 ppm의 마그네슘 금속, 또는 약 100 내지 약 600 ppm, 또는 약 100 내지 약 500 ppm, 또는 약 200 내지 약 500 ppm의 마그네슘 금속의 윤활유 조성물을 제공하는데 충분한 양으로 첨가될 수 있다.

[0088] 일 구현예에서, 실란 함유 화합물은 리튬을 함유하는 종래의 윤활유 세제 첨가제와 조합될 수 있다. 일 구현예에서 리튬 세제(들)은 상기 윤활유 조성물 중 0 내지 약 2400 ppm의 리튬 금속, 0 내지 약 2200 ppm의 리튬 금속, 100 내지 약 2000 ppm의 리튬 금속, 200 내지 약 1800 ppm의 리튬 금속, 또는 약 100 내지 약 1800 ppm, 또는 약 200 내지 약 1500 ppm, 또는 약 300 내지 약 1400 ppm, 또는 약 400 내지 약 1400 ppm의 리튬 금속의 윤활유 조성물을 제공하는데 충분한 양으로 첨가될 수 있다.

[0089] 일 구현예에서, 실란 함유 화합물은 나트륨을 함유하는 종래의 윤활유 세제 첨가제와 조합될 수 있다. 일 구현예에서 나트륨 세제(들)은 상기 윤활유 조성물 중 0 내지 약 2400 ppm의 나트륨 금속, 0 내지 약 2200 ppm의 나트륨 금속, 100 내지 약 2000 ppm의 나트륨 금속, 200 내지 약 1800 ppm의 나트륨 금속, 또는 약 100 내지 약 1800 ppm, 또는 약 200 내지 약 1500 ppm, 또는 약 300 내지 약 1400 ppm, 또는 약 400 내지 약 1400 ppm의 나트륨 금속의 윤활유 조성물을 제공하는데 충분한 양으로 첨가될 수 있다.

[0090] 일 구현예에서, 실란 함유 화합물은 칼륨을 함유하는 종래의 윤활유 세제 첨가제와 조합될 수 있다. 일 구현예에서 칼륨 세제(들)은 상기 윤활유 조성물 중 0 내지 약 2400 ppm의 칼륨 금속, 0 내지 약 2200 ppm의 칼륨 금속, 100 내지 약 2000 ppm의 칼륨 금속, 200 내지 약 1800 ppm의 칼륨 금속, 또는 약 100 내지 약 1800 ppm, 또는 약 200 내지 약 1500 ppm, 또는 약 300 내지 약 1400 ppm, 또는 약 400 내지 약 1400 ppm의 칼륨 금속의 윤활유 조성물을 제공하는데 충분한 양으로 첨가될 수 있다.

[0091] 일 구현예에서, 본 개시내용은 주요 성분으로서 윤활유 기재 스톡; 및 소량 성분으로서 적어도 하나의 실란 함유 화합물을 포함하는 윤활 엔진 오일 조성물을 제공하고; 그리고 상기 엔진은 적어도 하나의 실란 함유 화합물을 포함하지 않는 윤활유를 사용하는 엔진에서 달성된 저속 사전 점화 성능에 비해, 100,000 엔진 사이클당 정규화 저속 사전 점화 (LSPI) 계수, 500 내지 3,000 회전수/분의 엔진 작동 및 10 내지 30 바아의 제동 평균 유효 압력 (BMEP)을 기초로 50% 초과의 감소된 저속 사전 점화를 나타낸다.

[0092] 일 양태에서, 본 개시내용은 주요 성분으로서 윤활유 기재 스톡; 및 소량 성분으로서 적어도 하나의 실란 함유 화합물을 포함하는 소형 부스팅된 엔진에 사용하기 위한 윤활 엔진 오일 조성물을 제공하되; 상기 소형 엔진은 약 0.5 내지 약 3.6 리터, 약 0.5 내지 약 3.0 리터, 약 0.8 내지 약 3.0 리터, 약 0.5 내지 약 2.0 리터, 또는 약 1.0 내지 약 2.0 리터의 범위이다. 엔진은, 3, 4, 5 또는 6개의 실린더를 가질 수 있다.

[0093] 일 양태에서, 본 개시내용은 직접 분사, 부스팅, 스파크 점화 내연 기관에서 저속 사전 점화를 방지하거나 감소시키기 위한 적어도 하나의 실란 함유 화합물의 용도를 제공한다.

[0094] **윤활유 첨가제**

[0095] 본원에 기재된 실란 화합물 이외에, 윤활유 조성물은 추가의 윤활유 첨가제를 포함할 수 있다.

[0096] 본 발명의 윤활유 조성물은 또한 이들 첨가제가 분산 또는 용해된 윤활유 조성물의 임의의 바람직한 특성을 부여 또는 개선시킬 수 있는 다른 통상적인 첨가제를 함유할 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 첨가제가 본원에 개시된 윤활유 조성물에 사용될 수 있다. 일부 적합한 첨가제는 문헌[Mortier 등, "Chemistry and Technology of Lubricants", 2nd Edition, London, Springer, (1996); 및 Leslie R. Rudnick, "Lubricant Additives: Chemistry and Applications", New York, Marcel Dekker (2003)]에 기재되어 있으며, 이들 둘 다 본원에 참고로 포함된다. 예를 들어, 윤활유 조성물은 산화방지제, 마모방지제, 금속 세제, 녹 억제제, 탈연무제,

해유화제, 금속 탈활성화제, 마찰 조정제, 유동점 강하제, 발포방지제, 보조-용매, 부식-억제제, 무회 분산제, 다기능제, 염료, 극압제 및 기타 동종의 것 및 이들의 혼합물과 블렌딩될 수 있다. 다양한 첨가제는 알려져 있고 상업적으로 구매가능하다. 이들 첨가제, 또는 그것의 유사한 화합물은 통상의 블렌딩 절차에 의해 본 개시내용의 윤활유 조성물의 제조에 사용될 수 있다.

[0097] 본 발명의 윤활유 조성물은 하나 이상의 세제를 함유할 수 있다. 금속-함유 또는 회분-형성 세제는 침착물을 감소 또는 제거하기 위한 세제 및 산 중화제 또는 녹 억제제로서 기능하여, 마모 및 부식을 감소시키고 엔진 수명을 연장시킨다. 세제는 일반적으로 긴 소수성 꼬리를 갖는 극성 헤드를 포함한다. 극성 헤드는 산성 유기 화합물의 금속 염을 포함한다. 염은 실질적으로 화학양론적 양의 금속을 함유할 수 있으며, 이 경우 이들은 보통 정상 또는 중성 염으로서 기재된다. 다량의 금속 염기는 과잉의 금속 화합물(예를 들어, 산화물 또는 수산화물)을 산성 기체(예를 들면, 이산화탄소)와 반응시킴으로써 혼입될 수 있다.

[0098] 사용될 수 있는 세제는 오일 용해성 중성 및 과염기화된 설포네이트, 페네이트, 황화된 페네이트, 티오포스포네이트, 살리실레이트, 및 나프테네이트 및 금속, 특히 알칼리 또는 알칼리토 금속, 예를 들어, 바륨, 나트륨, 칼륨, 리튬, 칼슘, 및 마그네슘의 다른 오일 용해성 카복실레이트를 포함한다. 가장 통상적으로 사용된 금속은 윤활제에 사용되는 세제에 존재할 수 있는 칼슘 및 마그네슘, 및 칼슘 및/또는 마그네슘과 나트륨과의 혼합물이다.

[0099] 본 발명의 윤활유 조성물은 마찰 및 과도한 마모를 감소시킬 수 있는 하나 이상의 마모방지제를 함유할 수 있다. 당업자에게 알려진 임의의 마모방지제가 윤활유 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 마모방지제의 비-제한적인 예는 아연 디티오포스페이트, 디티오포스페이트의 금속 (예를 들어, Pb, Sb, Mo 및 기타 동종의 것) 염, 지방산의 디티오카바메이트의 금속 (예를 들어, Zn, Pb, Sb, Mo 및 기타 동종의 것) 염, 금속 (예를 들어, Zn, Pb, Sb 및 기타 동종의 것) 염, 붕소 화합물, 포스페이트 에스테르, 포스파이트 에스테르, 인산 에스테르 또는 티오인산 에스테르의 아민 염, 디사이클로펜타디엔과 티오인산의 반응 생성물 및 이들의 조합물을 포함한다. 마모방지제의 양은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 wt. % 내지 약 5 wt. %, 약 0.05 wt. % 내지 약 3 wt. %, 또는 약 0.1 wt. % 내지 약 1 wt. %에서 변할 수 있다.

[0100] 특정 구현예에서, 마모방지제는 디하이드로카르빌 디티오포스페이트 금속 염, 예컨대 아연 디알킬 디티오포스페이트 화합물을 포함한다. 디하이드로카르빌 디티오포스페이트 금속 염의 금속은 알칼리 또는 알칼리토 금속, 또는 알루미늄, 납, 주석, 몰리브데늄, 망간, 니켈 또는 구리일 수 있다. 일부 구현예에서, 금속은 아연이다. 다른 구현예에서, 디하이드로카르빌 디티오포스페이트 금속 염의 알킬 그룹은 약 3 내지 약 22개의 탄소 원자, 약 3 내지 약 18개의 탄소 원자, 약 3 내지 약 12개의 탄소 원자, 또는 약 3 내지 약 8개의 탄소 원자를 갖는다. 추가 구현예에서, 알킬 그룹은 선형 또는 분지형이다.

[0101] 본원에 개시된 윤활유 조성물 중 아연 디알킬 디티오포스페이트 염을 포함하는 디하이드로카르빌 디티오포스페이트 금속 염의 양은 그것의 인 함량에 의해 측정된다. 일부 구현예에서, 본원에 개시된 윤활유 조성물의 인 함량은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 wt. % 내지 약 0.14 wt. %이다.

[0102] 본 발명의 윤활유 조성물은, 움직이는 부품 사이의 마찰을 낮출 수 있는 하나 이상의 마찰 조정제를 함유할 수 있다. 당업자에게 알려진 임의의 마찰 조정제가 윤활유 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 마찰 조정제의 비제한적인 예는 지방 카복실산; 지방 카복실산의 유도체 (예를 들어, 알코올, 에스테르, 붕산화된 에스테르, 아미드, 금속 염 및 기타 동종의 것); 모노-, 디- 또는 트리-알킬 치환된 인산 또는 포스폰산; 모노-, 디- 또는 트리-알킬 치환된 인산 또는 포스폰산의 유도체 (예를 들어, 에스테르, 아미드, 금속 염 및 기타 동종의 것); 모노-, 디- 또는 트리-알킬 치환된 아민; 모노- 또는 디-알킬 치환된 아미드 및 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서 마찰 조정제의 예는, 비제한적으로, 알콕시화된 지방 아민; 붕산화된 지방 에폭사이드; 지방 포스파이트, 지방 에폭사이드, 지방 아민, 붕산화된 알콕시화된 지방 아민, 지방산의 금속 염, 지방산 아미드, 글리세롤 에스테르, 붕산화된 글리세롤 에스테르; 및 미국 특허 번호 6,372,696에 개시된 바와 같은 지방 이미다졸린 (이들의 내용은 본원에 참고로 편입되어 있음); C_4 내지 C_{75}, 또는 C_6 내지 C_{24}, 또는 C_6 내지 C_{20}, 지방산 에스테르 및 암모니아, 및 알칸올아민 및 기타 동종의 것으로 이루어진 군으로부터 선택된 질소-함유 화합물 및 이들의 혼합물의 반응 생성물로부터 수득된 마찰 조정제를 포함한다. 마찰 조정제의 양은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 wt. % 내지 약 10 wt. %, 약 0.05 wt. % 내지 약 5 wt. %, 또는 약 0.1 wt. % 내지 약 3 wt. %에서 변할 수 있다.

[0103] 본 개시내용의 윤활유 조성물은 몰리브데늄-함유 마찰 조정제를 함유할 수 있다. 몰리브데늄-함유 마찰 조정제는 알려진 몰리브데늄-함유 마찰 조정제 또는 알려진 몰리브데늄-함유 마찰 조정제 조성물 중 임의의 하나일 수

있다.

[0104] 바람직한 몰리브데늄-함유 마찰 조정제는, 예를 들어, 황화된 옥시몰리브데늄 디티오카바메이트, 황화된 옥시몰리브데늄 디티오포스페이트, 아민-몰리브데늄 복합 화합물, 옥시몰리브데늄 디에틸레이트 아미드, 및 옥시몰리브데늄 모노글리세라이드이다. 가장 바람직한 것은 몰리브데늄 디티오카바메이트 마찰 조정제다.

[0105] 본 발명의 윤활유 조성물은 일반적으로 몰리브데늄 함량 관점에서 0.01 내지 0.15 wt. %의 양으로 몰리브데늄-함유 마찰 조정제를 함유한다.

[0106] 본 발명의 윤활유 조성물은 바람직하게는 0.01-5 wt. %, 바람직하게는 0.1-3 wt. %의 양으로 유기 산화 억제제를 함유한다. 산화 억제제는 힌더드 페놀 산화 억제제 또는 디아릴아민 산화 억제제일 수 있다. 디아릴아민 산화 억제제는 질소 원자로부터 유래된 염기가를 제공하는 데 유리하다. 힌더드 페놀 산화 억제제는 NOx 가스를 생성하지 않는 점에서 유리하다.

[0107] 힌더드 페놀 산화 억제제의 예는 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-t-부틸-o-크레졸), 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-비스(2,6-디-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오비스(2-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 옥틸 3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 옥타데실 3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 및 옥틸 3-(3,54-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피오네이트, 및 상품 예컨대, 비제한적으로, Irganox L135® (BASF), Naugalube 531® (Chemtura), 및 Ethanox 376® (SI Group)을 포함한다.

[0108] 디아릴아민 산화 억제제의 예는 3 내지 9개의 탄소 원자의 알킬 그룹의 혼합물을 갖는 알킬디페닐아민, p,p-디옥틸디페닐아민, 페닐-나프틸아민, 페닐-나프틸아민, 알킬화-나프틸아민, 및 알킬화 페닐-나프틸아민을 포함한다. 디아릴아민 산화 억제제는 1 내지 3개의 알킬 그룹을 가질 수 있다.

[0109] 각각의 힌더드 페놀 산화 억제제 및 디아릴아민 산화 억제제는 단독으로 또는 조합하여 이용될 수 있다. 원한다면, 다른 유용성 산화 억제제는 상기-언급된 산화 억제제(들)와 조합하여 이용될 수 있다.

[0110] 본 발명의 윤활유 조성물은, 석신이미드의 옥시몰리브데늄 착체, 특히, 석신이미드의 황 함유 옥시몰리브데늄 착체를 추가로 함유할 수 있다. 석신이미드의 황-함유 옥시몰리브데늄 착체는 상기 언급된 페놀성 또는 아민 산화 억제제와 조합하여 사용되는 경우 증가된 산화 억제를 제공할 수 있다.

[0111] 윤활유 제형의 제조에서, 탄화수소 오일, 예를 들어 미네랄 윤활유, 또는 다른 적합한 용매에서 10 내지 80 wt. % 활성 성분 농축물의 형태의 첨가제를 도입하는 것이 일반적인 실시이다.

[0112] 일반적으로 이들 농축물은 최종 윤활제, 예를 들어 크랭크실 모터 오일을 형성하는 데 있어서 첨가제용 패키지 중량부당 3 내지 100, 예를 들어, 5 내지 40 중량부의 윤활유로 희석될 수 있다. 물론, 농축물의 목적은 다양한 물질의 취급을 덜 어렵고 불편하게 만들 뿐만 아니라 최종 블렌드 중의 용액 또는 분산을 용이하게 하는 것이다.

[0113] **윤활유 조성물의 제조 방법**

[0114] 본원에 개시된 윤활유 조성물은 윤활유를 제조하기 위해 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에 기재된 실란 함유 화합물과 블렌딩 또는 혼합될 수 있다. 선택적으로, 실란 함유 화합물에 더하여 하나 이상의 다른 첨가제가 첨가될 수 있다. 실란 함유 화합물 및 선택적인 첨가제는 기유에 개별적으로 또는 동시에 첨가될 수 있다. 일부 구현예에서, 실란 함유 화합물 및 선택적인 첨가제는 하나 이상의 첨가로 개별적으로 기유에 첨가되고, 첨가는 임의의 순서일 수 있다. 다른 구현예에서, 실란 함유 화합물 및 첨가제는 기유에 동시에, 선택적으로 첨가제 농축물의 형태로 첨가된다. 일부 구현예에서, 기유에서 실란 함유 화합물 또는 임의의 고체 첨가제를 가용화하는 것은 혼합물을 온도 약 25℃ 내지 약 200℃, 약 50℃ 내지 약 150℃ 또는 약 75℃ 내지 약 125℃의 온도로 가열함으로써 보조될 수 있다.

[0115] 당업자에게 공지된 임의의 혼합 또는 분산 장비는 성분을 블렌딩, 혼합 또는 가용화하는데 사용될 수 있다. 블렌딩, 혼합 또는 가용화는 블렌더, 진탕기, 분산기, 혼합기 (예를 들어, 플래너터리 혼합기 및 이중 플래너터리 혼합기), 균질화기 (예를 들면, 가눌린 균질화기 및 라니 균질화기), 밀 (예를 들면, 콜로이드 밀, 볼 밀 및 샌드 밀) 또는 당업계에 공지된 임의의 다른 혼합 또는 분산 장치로 수행될 수 있다.

[0116] **윤활유 조성물의 적용**

[0117] 본원에 개시된 윤활유 조성물은 착체-점화 내연 기관, 특히 저속 사전 점화에 민감한 직접 분사식 부스팅 엔진에서 모터 오일(즉, 엔진 오일 또는 크랭크실 오일)로서 사용하기에 적합할 수 있다.

[0118] 하기 실시예는 본 발명의 구현예를 예시하기 위해 제시되지만, 본 발명을 제시된 특정 구현예로 제한하려는 것은 아니다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 모든 수치는 근사치이다. 수치 범위가 주어질 때, 언급된 범위 밖의 구현예가 여전히 본 발명의 범위 내에 속할 수 있다는 것을 이해해야 한다. 각각의 실시예에서 기재된 특정 세부사항는 본 발명의 필수적인 특징으로서 해석되어서는 안 된다.

[0119] **실시예**

[0120] 하기 실시예는 단지 예시적인 목적으로 의도된 것이며, 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로도 제한하지 않는다.

[0121] 시험 화합물을 가솔린 또는 윤활유에 블렌딩하고, 하기에 기재된 시험 방법을 사용하여 LSPI 이벤트를 감소시키기 위한 이들의 수용력을 측정하였다.

[0122] GM 2.0 L LHU 4-실린더 가솔린 터보과급 직접-주입 엔진을 LSPI 시험을 위해 사용하였다. 각각의 실린더에는 연소 압력 센서가 장착되었다.

[0123] 6-세그먼트 시험 절차를 사용하여 2000 rpm의 엔진 속도 및 275 Nm의 하중의 조건 하에 발생한 LSPI 이벤트의 수를 측정하였다 LSPI 테스트 조건은 각각의 세그먼트가 유휴 기간만큼 분리된 상태에서 28분 동안 실행된다. 각각의 세그먼트는 일시적 부분을 제거하기 위해 약간 절단된다. 각 절단 세그먼트 전형적으로 대략 110,000 연소 사이클(실린더 당 27,500 연소 사이클)을 갖는다. 전체적으로, 6개의 절단 세그먼트는 대략 660,000 연소 사이클(실린더 당 165,000개의 연소 사이클)을 갖는다.

[0124] LSPI-충격 연소 사이클은 5% 총 열 방출(AI5)에서 피크 실린더 압력(PP) 및 크랭크 각도를 모니터링함으로써 결정되었다. LSPI-충격 연소 사이클은 (1) 주어진 실린더 및 절단 세그먼트에 대한 평균 PP보다 5개의 표준 편차 보다 큰 PP 및 (2) 주어진 실린더 및 절단 세그먼트에 대한 평균보다 작은 5개 표준 편차 보다 큰 AI5 둘 모두를 갖는 것으로 정의된다.

[0125] LSPI 빈도는 백만 연소 사이클 당 LSPI-충격 연소 사이클의 수로서 보고되고 다음과 같이 계산된다:

[0126] LSPI 빈도 = [(6개의 절단 세그먼트에서의 LSPI 충격 연소 사이클의 총수)/(6개의 절단 세그먼트에서의 연소 사이클의 총수)] x 1,000,000

[0127] LSPI 빈도를 감소시키는 시험 윤활제와 관련된 첨가제는, 상응하는 기준선 윤활제와 비교할 때, LSPI 빈도를 완화시키는 첨가제로서 고려된다. 시험 결과를 표 1에 나타낸다.

[0128] 기준선 제형

[0129] 기준선 제형은 그룹 2 기유, 741-814 ppm 인을 윤활유 조성물에 제공하는 양의 일차 및 이차 디알킬 아연 디티오포스페이트의 혼합물, 폴리이소부테닐 석신이미드 분산제 (붕산화 및 에틸렌 카보네이트 후처리)의 혼합물, 177-187 ppm의 몰리브데늄을 윤활유 조성물에 제공하는 양의 몰리브데늄 석신이미드 복합체, 알킬화 디페닐아민 산화방지제, 붕산화된 마찰 조정제, 포움 억제제, 유동점 강하제, 및 올레핀 공중합체 점도 지수 향상제를 함유하였다. 기준선 제형은 포움 억제제로부터 약 5 ppm의 규소를 함유한다.

[0130] 윤활유 조성물을 5W-30 점도 등급 오일에 블렌딩하였다.

[0131] **실란 화합물 A**

[0132] 실란 화합물 A는 화학식 $C_{18}H_{42}O_6S_2Si$를 갖는 비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]디설파이드인 상업적으로 입수가능한 실란 화합물이다.

[0133] 실시예 1

[0134] 실란 함유 화합물 A로부터의 약 1087 ppm의 규소 및 과염기화된 Ca 설포네이트 및 페네이트 세제의 조합으로부터의 2456 ppm의 칼슘을 기준선 제형에 첨가함으로써 윤활유 조성물을 제조하였다.

[0135] 비교예 1

[0136] 과염기화된 Ca 설포네이트 및 페네이트 세제의 조합으로부터의 칼슘 2399 ppm을 기준선 제형에 첨가함으로써 윤활유 조성물을 제조하였다.

[0137] 실시예 2

[0138] 실란 함유 화합물 A로부터의 약 993 ppm의 규소 및 과염기화된 Ca 설포네이트 및 페네이트 세제의 조합으로부터의 2221 ppm의 칼슘을 기준선 제형에 첨가함으로써 윤활유 조성물을 제조하였다.

[0139] 실시예 3

[0140] 실란 함유 화합물 A로부터의 약 520 ppm의 규소 및 과염기화된 Ca 설포네이트 및 페네이트 세제의 조합으로부터의 2218 ppm의 칼슘을 기준선 제형에 첨가함으로써 윤활유 조성물을 제조하였다.

[0141] 실시예 4

[0142] 실란 함유 화합물 A로부터의 약 262 ppm의 규소 및 과염기화된 Ca 설포네이트 및 페네이트 세제의 조합으로부터의 2222 ppm의 칼슘을 기준선 제형에 첨가함으로써 윤활유 조성물을 제조하였다.

[0143] 비교예 2

[0144] 과염기화된 Ca 설포네이트 및 페네이트 세제의 조합으로부터의 칼슘 2255 ppm을 기준선 제형에 첨가함으로써 윤활유 조성물을 제조하였다.

표 1

[0145] 표 1. LSPI 시험 결과

실시예 1	비교예 1	
LSPI 활성 (사건/백만 연소 사이클) (사건/100,000 연소 사이클)	LSPI 활성 (사건/백만 연소 사이클) (사건/100,000 연소 사이클)	LSPI 활성의 감소
52 (5.2)	278 (27.8)	81%

[0146] 상기 데이터는, 실란 화합물을 포함하는 본 출원인의 발명 예가 상당히 더 양호한 LSPI 성능을 제공하였다는 것을 보여준다.

[0147] 저속 사전 점화 이벤트는 또한 포드 2.0L 에코부스팅된 엔진에서 측정되었다. 이 엔진은 터보과급 가솔린 직접 분사(GDI) 엔진이다.

[0148] 포드 에코부스팅된 엔진은 대략 4시간 반복으로 작동된다. 엔진은 95℃의 오일 섬프 온도를 갖는 1750 rpm 및 1.7 MPa 브레이크 평균 유효 압력(BMEP)에서 작동된다. 엔진은 각각의 스테이지에서 175,000 연소 사이클 동안 작동되고, LSPI 이벤트가 카운트된다.

[0149] LSPI 이벤트는 실린더 내의 연료 충전의 피크 실린더 압력(PP) 및 질량 분율 연소(MFB)를 모니터링함으로써 결정된다. 어느 하나 또는 둘 모두의 기준이 충족될 때, LSPI 이벤트가 발생하였다고 말할 수 있다. 피크 실린더 압력에 대한 역치는 시험에 의해 변하지만, 전형적으로 평균 실린더 압력보다 4 내지 5 표준 편차이다. 마찬가지로, MFB 역치는 전형적으로 평균 MFB(크랭크 각도으로 표시됨)보다 4 내지 5 표준 편차가 빠르다. LSPI 이벤트는 시험당 평균 이벤트, 100,000 연소 사이클당 이벤트, 사이클당 이벤트, 및/또는 이벤트당 연소 사이클로서 보고될 수 있다. 이 시험의 결과를 아래에 나타낸다.

표 2

표 2. 포드(Ford) LSPI 시험에서 LSPI 시험 결과

	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교 실시예 2
Si (ppm)	998	520	262	4
Ca (ppm)	2221	2218	2222	2255
평균 이벤트	3.75	4.25	9.5	19.25
평균 이벤트 > 90 바아	1.25	0.75	4.25	13.25
평균 이벤트 > 100 바아	1	0.25	3.25	10.5
평균 이벤트 > 110 바아	1	0.25	3.0	8.75
평균 이벤트 > 120 바아	0.75	0	2.5	8.25

*MFB02 및 피크 압력 요건 모두가 충족되는 LSPI 의 모든 사이클을 카운트한다

[0150]

[0151] 데이터는, 본 개시내용의 실란 화합물을 포함하는 본 출원인의 발명 예가 포드(Ford) 엔진에서 실란 화합물을 함유하지 않은 비교예보다 이벤트의 수 및 또한 심각한 LSPI 이벤트의 수 둘 다의 측면에서 상당히 더 우수한 LSPI 성능을 제공하였다는 것을 보여준다. 엔진에 손상을 줄 수 있는 고압 이벤트(즉, 120 바아 초과)의 수를 감소시킴으로써 심각도가 감소된다.