



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0079315  
(43) 공개일자 2008년08월29일

(51) Int. Cl.

C10M 169/04 (2006.01) C10M 159/00 (2006.01)

C10M 101/04 (2006.01) C10N 30/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7017052

(22) 출원일자 2008년07월14일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년07월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/048052

국제출원일자 2006년12월15일

(87) 국제공개번호 WO 2007/070690

국제공개일자 2007년06월21일

(30) 우선권주장

11/637,346 2006년12월12일 미국(US)

60/750,563 2005년12월15일 미국(US)

(71) 출원인

엑손모빌 리서치 앤드 엔지니어링 컴퍼니

미국 뉴저지 08801-0900 어넬데일 피.오. 박스  
900 루트 22 이스트 1545

(72) 발명자

바일라제온 데이비드 제이

미국 뉴저지주 08803 체리 힐 모닝사이드 드라이브  
112

(74) 대리인

김창세, 장성구

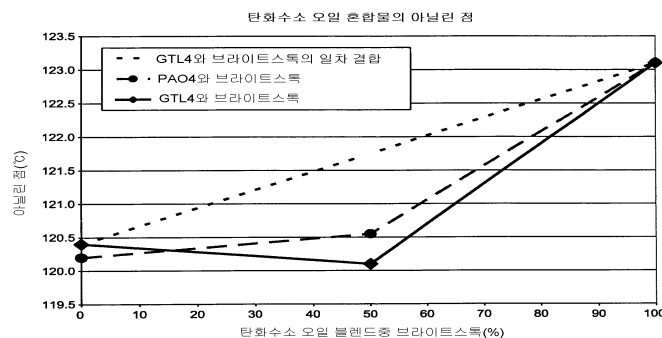
전체 청구항 수 : 총 38 항

(54) 개선된 용해력을 갖는 윤활제 조성물

(57) 요약

하나 이상의 가수소 탈왁스물(hydrodewaxate) 및/또는 가수소 이성체화물(hydroisomerate) 기재원료(base stock)(들) 및/또는 기유(base oil)(들), GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들), 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들)를 포함하는 개선된 용해력의 윤활성 기유/기제원료는 고 점도 I군 광유로 이루어진 군으로부터 선택된 I군 기재원료/기유, 바람직하게는 브라이트 스톡과 배합된 상기 기재원료를 포함한다. 하나 이상의 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기재원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기재원료(들) 및/또는 기유, 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들)를 포함하는 기유가 성능 첨가제를 용해시키는 용해력 및 가용화능은 고 점도 I군 광유로 이루어진 군으로부터 선택된 I군 기유/기제원료, 바람직하게는 브라이트 스톡을 상기 기유에 첨가함으로써 개선된다.

대표도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하나 이상의 가수소 탈왁스물(hydrodewaxate) 및/또는 가수소 이성체화물(hydroisomerate) 기재원료(base stock) 및 기유(base oil), 가수소 이성체화물 기재원료 및 기유, 가스액화(GTL) 기재원료 및 기유, 및 이들의 혼합물을 포함하는 기유의 성능 첨가제의 용해력 및 가용화능을 개선시키는 방법으로서,

상기 기유에, 100℃에서 약  $12\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 고 점도 I군 광유(mineral oil)를, 상기 하나 이상의 가수소 탈왁스물 기재원료, 가수소 이성체화물 기재원료, GTL 기재원료 또는 이들의 혼합물 및 상기 고 점도 I군 광유의 혼합물의 전체 중량을 기준으로, 약 1 내지 약 55중량% 범위의 양으로 가함으로써, 상기 기유가 100℃에서  $3\text{mm}^2/\text{s}$  내지 약  $50\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도를 갖는 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $18\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $24\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $28\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 방법.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 60℃에서 약 0.8885 내지 0.920g/cm<sup>3</sup> 범위의 밀도 및 약 90 내지 100 범위의 점도지수(VI)를 갖는, 방법.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 하나 이상의 가수소 탈왁스물 기재원료 및 기유, 가수소 이성체화물 기재원료 및 기유, GTL 기재원료 및 기유, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기유에 상기 혼합물의 전체 중량을 기준으로 약 5 내지 55중량% 범위의 양으로 첨가되는, 방법.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 하나 이상의 가수소 탈왁스물 기재원료 및 기유, 가수소 이성체화물 기재원료 및 기유, GTL 기재원료 및 기유, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기유에 상기 혼합물의 전체 중량을 기준으로 약 10 내지 55중량% 범위의 양으로 첨가되는, 방법.

### 청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 하나 이상의 가수소 탈왁스물 기재원료 및 기유, 가수소 이성체화물 기재원료 및

기유, GTL 기제원료 및 기유, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기유에 상기 혼합물의 전체 중량을 기준으로 약 5 내지 55중량% 범위의 양으로 첨가되는, 방법.

#### 청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 하나 이상의 가수소 탈락스물 기제원료 및/또는 기유, 가수소 이성체화물 기제원료 및/또는 기유, GTL 기제원료 및/또는 기유, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기유에 상기 혼합물의 전체 중량을 기준으로 약 10 내지 55중량% 범위의 양으로 첨가되는, 방법.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 기유가 100℃에서 약  $3.5\text{mm}^2/\text{s}$  내지 약  $30\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도를 갖는, 방법.

#### 청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 기유가 100℃에서 약  $3.5\text{mm}^2/\text{s}$  내지 약  $30\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도를 갖는, 방법.

#### 청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 기유가 100℃에서 약  $3.5\text{mm}^2/\text{s}$  내지 약  $30\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도를 갖는, 방법.

#### 청구항 13

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 기유가 GTL 물질의 가수소 탈락스물 또는 가수소 이성체화물인, 방법.

#### 청구항 14

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 기유가 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 물질의 가수소 탈락스물 또는 가수소 이성체화물인, 방법.

#### 청구항 15

하나 이상의 가수소 탈락스물 기제원료 및/또는 기유, 가수소 이성체화물 기제원료 및/또는 기유, GTL 기제원료 및/또는 기유, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기유, 및 100℃에서 약  $12\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 고 점도 I군 광유 1 내지 55중량%를 포함하는

개선된 용해력의 윤활유 원료(lubricating oil stock).

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 기유가 100℃에서 약  $3.5\text{mm}^2/\text{s}$  내지 약  $30\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도를 갖는, 윤활유 원료.

#### 청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 기유가 GTL 물질의 가수소 탈락스물 또는 가수소 이성체화물인, 윤활유 원료.

#### 청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 기유가 피셔-트롭쉬 물질의 가수소 탈락스물 또는 가수소 이성체화물인, 윤활유 원료.

#### 청구항 19

제 15 항 내지 제 18 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $18\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 윤활유 원료.

#### 청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $24\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 윤활유 원료.

#### 청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $28\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 윤활유 원료.

#### 청구항 22

제 15 항 내지 제 18 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 60°F에서 약 0.885 내지  $0.920\text{g}/\text{cm}^3$  범위의 밀도 및 약 90 내지 100 범위의 VI를 갖는, 윤활유 원료.

#### 청구항 23

하나 이상의 가수소 탈락스물 기재원료 및/또는 기유, 가수소 이성체화물 기재원료 및/또는 기유, GTL 기재원료 및/또는 기유, 또는 이들의 혼합물을 포함하고 100℃에서  $3\text{mm}^2/\text{s}$  내지  $50\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도를 갖는 기유/기재원료;

100℃에서 약  $12\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖고, 하나 이상의 가수소 탈락스물 기재원료 및/또는 기유, 가수소 이성체화물 기재원료 및/또는 기유, GTL 기재원료 및/또는 기유, 또는 이들의 혼합물 및 고 점도 I군 광유의 전체 중량을 기준으로 1 내지 55중량% 범위의 양으로 존재하는 고 점도 I군 광유 원료; 및

첨가제 양의 하나 이상의 성능 첨가제를 포함하는

윤활유 배합물(lubricating oil formulation).

#### 청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 기유가 100℃에서 약  $3.5\text{mm}^2/\text{s}$  내지 약  $30\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도를 갖는, 윤활유 배합물.

#### 청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 기유가 GTL 물질의 가수소 탈락스물 또는 가수소 이성체화물인, 윤활유 배합물.

#### 청구항 26

제 23 항에 있어서,

상기 기유가 피셔-트롭쉬 물질의 가수소 탈락스물 또는 가수소 이성체화물인, 윤활유 배합물.

#### 청구항 27

제 2 항 및 제 24 항 내지 제 26 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $18\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 윤활유 배합물.

#### 청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $24\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 윤활유 배합물.

#### 청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $28\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 윤활유 배합물.

#### 청구항 30

제 23 항 내지 제 26 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 60°F에서 약 0.885 내지 0.920g/cm<sup>3</sup> 범위의 밀도 및 약 90 내지 100 범위의 VI를 갖는, 윤활유 배합물.

#### 청구항 31

하나 이상의 가수소 탈락스물 기재원료 및/또는 기유, 가수소 이성체화물 기재원료 및/또는 기유, GTL 기재원료 및/또는 기유, 또는 이들의 혼합물을 포함하며 100℃에서  $3\text{mm}^2/\text{s}$  내지  $50\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도를 갖는 기유; 및

100℃에서 약  $12\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖고, 하나 이상의 가수소 탈락스물 기재원료 및/또는 기유, 가수소 이성체화물 기재원료 및/또는 기유, GTL 기재원료 및/또는 기유, 또는 이들의 혼합물 및 고 점도 I군 광유의 전체 중량을 기준으로 1 내지 55중량% 범위의 양으로 존재하는 고 점도 I군 광유 원료

를 포함하는, 윤활유 원료의 용해량(dissolving amount)으로 하나 이상의 성능 첨가제를 포함하는, 윤활유 첨가제 농축물.

#### 청구항 32

제 31 항에 있어서,

하나 이상의 가수소 탈락스물 기재원료 및/또는 기유, 가수소 이성체화물 기재원료 및/또는 기유, GTL 기재원료 및/또는 기유, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 상기 기유가 100℃에서 약  $3.5\text{mm}^2/\text{s}$  내지 약  $30\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도를 갖는, 윤활유 첨가제 농축물.

#### 청구항 33

제 31 항에 있어서,

하나 이상의 가수소 탈락스물 기재원료 및/또는 기유, 가수소 이성체화물 기재원료 및/또는 기유, GTL 기재원료 및/또는 기유, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 상기 기유가 GTL 물질의 이성체화물인, 윤활유 첨가제 농축물.

#### 청구항 34

제 33 항에 있어서,

상기 기유가 피셔-트롭쉬 물질의 가수소 탈락스물 또는 가수소 이성체화물인, 윤활유 첨가제 농축물.

#### 청구항 35

제 31 항 내지 제 34 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $18\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 윤활유 첨가제 농축물.

### 청구항 36

제 35 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $24\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 윤활유 첨가제 농축물.

### 청구항 37

제 36 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 100℃에서 약  $28\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 동적 점도를 갖는, 윤활유 첨가제 농축물.

### 청구항 38

제 37 항에 있어서,

상기 고 점도 I군 광유가 60°F에서 약 0.885 내지  $0.920\text{g}/\text{cm}^3$  범위의 밀도 및 약 90 내지 100 범위의 VI를 갖는, 윤활유 첨가제 농축물.

## 명세서

### 기술분야

<1> 본 발명은 성능 첨가제(performance additives)를 함유하는 배합 윤활제를 생산하는데 사용되는 윤활제 기유(base oil)/기제원료(base stock)에 관한 것이다.

### 배경기술

<2> 탄화수소 기유는 성능 첨가제를 용해시키는 능력에 영향을 주는 다른 용해력 특징을 갖는다. 고 파라핀계 탄화수소 기유(낮은 수준의 방향성을 갖는 것)는 낮은 내지는 불충분한 첨가제 용해도 특징을 갖는 것으로 알려져 있다. 예컨대, 이러한 낮은 용해력의 탄화수소 기유는, 100% 이소파라핀계이고 본질적으로 0% 방향족 화합물 함량을 갖는 폴리알파 올레핀(PAO)을 포함한다. 유사하게, 왁스 이성체화물 기유/기제원료, 특히 종종 가스액화(Gas-to-Liquids: GTL) 윤활제 기유/기제원료로 불리우는 가스소 이성체화된 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch: F-T) 윤활제 액체는 매우 고 파라핀계이고 본질적으로 0% 방향족 화합물 함량을 갖는다. 결과적으로, 이러한 왁스 이성체화물 기유는 낮은 용해력 및 불충분한 첨가제 용해도 성능을 가질 것으로 예상되고, 이는 실제로 그러한 것으로 밝혀졌다.

<3> 상기 문제를 해결하기 위하여, 상기 낮은 용해력의 기유/기제원료에 방향족 화합물-함유 스트림을 단순히 첨가하면 상기 기유의 용해력 부족이 일률적으로 해결될 것이고 이러한 용해력 개선은 각 구성성분의 고유 용해력(아닐린 점으로 표기됨)에 근거하는 고작 일차함수 관계일 것으로 예상하였다.

<4> 윤활제 기유/기제원료의 용해력은 전통적으로 아닐린 점에 의해 측정되고, 아닐린 점의 차이는 윤활제 기유/기제원료의 용해력의 차이를 나타내며, 결과적으로 성능 첨가제의 가용화능을 반영한다. 아닐린 점이 감소할수록 용해도 성능은 증가한다.

<5> 최근, PAO와 같은 고 파라핀계 기유가 전형적으로 공-기유(co-base oil)(예: 아마이드, 에스테르, 카복시, 카본 일, 에테르, 방향족, 또는 첨가제를 용제화시킬 수 있는 다른 화학 작용기를 함유하는 하이드로카빌 오일)와 함께 사용되어서, 가공된 윤활제 또는 기능성 유체에서 적절한 첨가제 용해도를 제공한다.

<6> PAO와 유사하게, 고 파라핀계 GTL 유형 왁스-유도된 기유가, 마찬가지로, 광유(I군 유형)를 포함할 수 있는 하이드로카빌 공-기유, 예컨대 방향족 화합물-함유 공-기유와 배합되어 사용되곤 하였다. 특히, GTL 유형 왁스-유도된 기유/I군 광유의 배합물은 실질적인 경제적 이점을 가질 수 있는데, 배합 윤활제 조성물 또는 기능성 유체에서 유용할 수 있는 보다 저렴한 기유 혼합물이 될 수 있다.

<7> 공-기유로 광유를 사용하는 이점은 가용성, 비용, 품질 관리, 양 등의 측면에서 쉽게 이해된다.

<8> US 2004/0094453호는 (a) 100℃에서 약  $2\text{mm}^2/\text{s}$  이상,  $3\text{mm}^2/\text{s}$  미만의 동적 점도를 특징으로 하는 F-T 유도된 증류물 분액을 회수하는 단계, 및 (b) 전술한 F-T 유도된 증류물 분액을, I군 기유, II군 기유, III군 기유 또는 전술한 통상적인 기유중 임의의 둘 또는 셋의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 석유-유도된 기유와 블렌딩

하는 단계를 포함하여서 약  $3\text{mm}^2/\text{s}$  이상의 점도를 갖는 블렌드 윤활제 기유를 생성시키는, 윤활제 기유 블렌드의 생성 방법을 제시한다. 상기 문헌에서, 600 중성유 및 중질 중성유와 혼합된 F-T 유도된 기유를 포함하는 배합 윤활제가 제공된다.  $100^\circ\text{C}$ 에서 약  $2.5\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도(KV)를 갖는 F-T 유도된 기유가 또한 브라이트 스톡(bright stock)과 결합되어서 블렌딩된 기유를 생성시키지만, 이러한 블렌드는 배합 오일을 생성시키기 위해 첨가되지 않는다. 이러한 블렌드의 점도, VI, 유동점,  $-25^\circ\text{C}$ 에서의 CCS, TGA 노악(Noack) 만이 보고되어 있다.

<9> WO 2004/053030호는 고 점도 지수의 기유/기제원료를 사용하여 낮은 브룩필드(Brookfield) 점도를 갖는 기능성 유체에 관한 것이다. 이러한 고 점도 지수를 갖는 하나의 기유/기제원료가 F-T 왁스 공급원료로부터 제조되는 것으로 기재된 인벤션 오일 비(Invention Oil B)로 밝혀져 있다. 상기 F-T 왁스 기유는 비교용 기제원료와 50/50 기준으로 결합되어 첨가된다. WO 2004/053030호의 표 4로부터 명확히 알 수 있듯이, 첨가제 11.379부피% 만을 비교용 기제원료에 첨가하여 제조된 배합 윤활제가  $100^\circ\text{C}$ 에서 단지  $7.614\text{mm}^2/\text{s}$ 의 점도를 갖는 블렌드를 생성시키고, 상기 수치는 비교용 기제원료가 브라이트 스톡인 경우에 예상된 수치보다 훨씬 낮기 때문에, 비교용 기제원료는 브라이트 스톡이 아니다.

<10> 미국특허 제6,627,779호는 고 파라핀계 윤활제 기제원료 약 99중량% 내지 약 50중량% 및 알킬 방향족 화합물, 알킬 사이클로파라핀 또는 이들의 혼합물 약 1중량% 내지 약 50중량%를 포함하는 블렌딩된 윤활제 기유에 관한 것이다. F-T 유도된 윤활제 기제원료와 같은 고 파라핀계 기제원료는 전형적으로 불충분한 첨가제 용해도를 갖는다. 이러한 결함을 해결하기 위하여, 상기 기제원료는 일반적으로 합성 에스테르와 같은 다양한 공-용제와 혼합된다. 그러나, 합성 에스테르는 고가이고, 따라서 생성된 블렌드도 고가이다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 미국특허 제6,627,779호는 알킬 방향족 화합물, 알킬 사이클로파라핀 또는 이들의 혼합물 약 1중량% 내지 약 50중량%를 고 파라핀계 F-T 윤활제 기유에 첨가하여서 다른 특징중에서도 기유의 용해력 특성을 개선시키는 것을 교시하고 있다.

### 발명의 상세한 설명

<12> 하나 이상의 가수소 탈왁스물(hydrodewaxate) 및/또는 가수소 이성체화물(hydroisomerate) 기제원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)를 포함하는 기유의 용해력은 상기 원료(들)가 고 점도 광유 원료로 이루어진 군으로부터 선택된 I군 기제원료, 바람직하게는 브라이트 스톡과 배합될 때에 비-일차 함수로 개선된다는 것이 밝혀졌다.

<13> 하나 이상의 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기제원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 및 고 점도 광유 원료(들), 바람직하게는 브라이트 스톡의 결합물을 포함하는 기유의 용해력은, 동일한 고 점도 광유 원료, 바람직하게는 브라이트 스톡과 동일한 배합 비로 배합된 PAO 기유/기제원료에 의해 증명된 것보다 더 크게 개선된다.

<14> 제 1 양태에서, 본 발명은 고 점도 광유 기유/기제원료로 이루어진 군으로부터 선택된 I군 기유/기제원료, 바람직하게는 브라이트 스톡과 배합된, 하나 이상의 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기제원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)를 포함하는 윤활제 기유에 관한 것이다.

<15> 또 다른 양태에서, 본 발명은 고 점도 광유 원료로 이루어진 군으로부터 선택된 I군 기유/기제원료, 바람직하게는 브라이트 스톡을, 하나 이상의 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기제원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)를 포함하는 기유에 첨가하여서 상기 기유의 용해력을 개선시키는 방법에 관한 것이다.

<16> 또 다른 양태에서, 본 발명은 고 점도 광유 원료(들)로 이루어진 군으로부터 선택된 I군 기유/기제원료(들), 바람직하게는 브라이트 스톡과 배합된, 하나 이상의 가수소탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기제원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)를 포함하는 기유를 포함하고 소량의 하나 이상의 성능 개선 첨가제를 함유하는 윤활유 배합물에 관한 것이다.

<17> 또 다른 양태에서, 본 발명은 고 점도 광유 원료로 이루어진 군으로부터 선택된 I군 기유/기제원료(들), 바람직하게는 브라이트 스톡과 배합된, 하나 이상의 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기제원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)를 포함하는 윤활유 기유에 하나 이상의 성능 개선 첨가제를 첨가하여, 윤활유 배합물을 제조하는 방법



에 관한 것이다.

- <18> 또 다른 양태에서, 본 발명은 고 점도 광유 원료로 이루어진 군으로부터 선택된 I군 기유/기제원료(들), 바람직하게는 브라이트 스톡과 배합된, 하나 이상의 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기제원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)를 포함하는, 윤활제 기유의 용해량(dissolving quantity)으로 하나 이상의 성능 개선 첨가제를 포함하는 첨가제 농축물에 관한 것이다.
- <19> 또 다른 양태에서, 본 발명은 고 점도 광유 원료로 이루어진 군으로부터 선택된 I군 기유/기제원료(들), 바람직하게는 브라이트 스톡과 배합된, 하나 이상의 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기제원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)를 포함하는 윤활제의 사용 및/또는 하나 이상의 성능 첨가제를 추가로 함유하는 상기 윤활제의 사용에 의한 윤활을 필요로 하는 기계, 장비 등의 윤활에 관한 것이다.
- <20> 놀랍게도, 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기제원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기유/기제원료(들) 및/또는 기유(들)의 용해력, 특히 GTL 왁스 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기제원료(들) 및/또는 기유(들)의 용해력은, 브라이트 스톡 자체의 아닐린 점이 이것이 첨가되어지는 전술한 기유의 아닐린 점보다 훨씬 높다고 판단될 때에, I군 고 점도 광유 원료(들), 바람직하게는 브라이트 스톡을 상기 기유에 첨가함으로써 아닐린 점의 개선(즉, 감소)에 의해 나타나는 바와 같이 개선될 수 있다. 예컨대, 상기 오일 혼합물의 아닐린 점이 혼합물을 구성하는 오일 구성성분의 아닐린 점보다 낮다거나 I군 고 점도 광유 원료(들), 바람직하게는 브라이트 스톡이 전술한 기유/기제원료(들)의 아닐린 점을 낮추고 용해력 특성을 증가시키는데 사용될 수 있다는 것이 예상되지 않았다.
- <21> 아닐린 점(ASTM D611에 따름)은 윤활제 유체의 용해력의 매우 민감한 척도이다. 아닐린 점은 0.1℃까지 측정되는 온도로 기록된다. 0.4 내지 0.5℃ 정도의 아닐린 점 차이는 유의미한 것으로 판단되고, 윤활제 첨가제의 혼화성, 예컨대 최대 첨가제 농도, 및 하나 이상의 첨가제를 함유하는 윤활제 조성물의 투명성에 실제적인 영향을 미칠 수 있다.
- <22> 본 발명의 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기제원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들) 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)는 0 내지 측정가능한 양의 황, 질소 및/또는 산소를 함유하는 고 유동점 하이드로카빌 공급원료 물질의 변형(transformation)으로부터 유도된 윤활 점성을 갖는 유체이다. 본원에서 이용되는 기제원료 및 기유로 (하나 이상의 공정 단계를 거쳐) 변형시키기 위한 적합한 공급 물질인 고 유동점 하이드로카빌 공급원료 물질은 주로 선형 탄화수소 분자 단편으로 구성된 탄화수소 물질이 우세하며, 적합한 공급 물질은 ASTM 방법 D97에 의해 측정될 때, 약 30℃ 보다 높은 유동점, 바람직하게는 약 50℃ 보다 높은 유동점, 더욱 바람직하게는 약 60℃ 보다 높은 유동점, 더 더욱 바람직하게는 약 70℃ 보다 높은 유동점을 갖고, 일부 경우에는 더 더욱 바람직하게 약 80℃ 보다 높은 유동점을 갖는다.
- <23> 한 양태는 노말 파라핀, 분지형 파라핀, 사이클로파라핀 또는 이들의 혼합물로 구성된 주로 파라핀계 탄화수소인 고 유동점 공급원료 물질로부터 유도된 왁스 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기유/기제원료에 관한 것이다.
- <24> 바람직한 양태는 피셔-트롭쉬 탄화수소 합성 유형의 공정으로부터 유도된 주로 합성 파라핀계 탄화수소인 고 유동점 물질로부터 유도된 GTL 기유/기제원료(들)에 관한 것이다.
- <25> 보다 바람직한 양태는 분자 결합 및/또는 재배치 화학에 근거한 합성 공정으로부터 유도된 주로 합성 파라핀계 탄화수소인 고 유동점 공급원료 물질로부터 유도된 GTL 왁스 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기유/기제원료(들)에 관한 것이다.
- <26> 보다 더욱 바람직한 양태는 합성 촉매중에 코발트를 사용하는 것을 추가로 포함하는, 피셔-트롭쉬 탄화수소 합성 유형의 공정으로부터 유도된 주로 합성 파라핀계 탄화수소인 고 유동점 물질로부터 유도된 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)에 관한 것이다.
- <27> 본 발명에서 이용되는 기제원료/기유는 하나 이상의 가스액화(GTL) 물질로부터 유도된 기제원료(들) 및/또는 기유(들) 뿐만 아니라, 천연 왁스 또는 왁스성 공급물, 광유 및/또는 비-광유 왁스성 공급원료, 예컨대 슬랙 왁스(slack wax), 천연 왁스 및 왁스성 원료, 예컨대 가스 오일, 왁스성 연료 가수소 분해장치 하부물질(waxy fuels hydrocracker bottoms), 왁스성 라피네이트(raffinate), 가수소 분해물(hydrocrackate), 열 분해물, 또는 기타



광물, 광유, 또는 심지어는 비-석유-유도된 왁스성 물질, 예컨대 석탄 액화 또는 셰일 오일로부터 비롯된 왁스성 물질로부터 유도된 가수소 탈왁스된 또는 가수소 이성체화/통상적인 촉매적(또는 용제) 탈왁스된 기재원료(들) 및/또는 기유(들), 및 상기 기재원료의 혼합물로 이루어진 혼합물을 하나 이상 포함한다.

<28> 본원에서 사용될 때, 하기 용어는 표시된 의미를 갖는다:

<29> a) "왁스" - 실온, 즉 약 15°C 내지 25°C 범위의 온도에서 전형적으로 고체로 존재하고 파라핀계 물질로 주로 이루어진 고 유동점을 갖는 탄화수소 물질;

<30> b) "파라핀계" 물질 - 알케인과 같은 임의의 포화 탄화수소. 파라핀계 물질은 선형 알케인, 분지형 알케인(이소파라핀), 사이클로알케인(사이클로파라핀; 단환 및/또는 다환) 및 분지형 사이클로알케인을 포함할 수 있다;

<31> c) "가수소 가공(hydroprocessing)" - 고온 및 압력하에서, 통상적으로는 촉매의 존재하에 공급원료를 수소와 함께 가열하여서, 덜 바람직한 구성성분을 제거하고/하거나 전환시키고 개선된 생성물을 생성시키는 정제 공정;

<32> d) "가수소 처리(hydrotreating)" - 황- 및/또는 질소-함유 탄화수소를 황 및/또는 질소 함량이 감소된 탄화수소 생성물로 전환시키고 황화수소 및/또는 암모니아를 (각각) 부산물로 발생시키는 촉매적 수소화 공정; 유사하게, 산소-함유 탄화수소도 탄화수소와 물로 환원될 수 있다;

<33> e) "촉매적 탈왁스" - 노말 파라핀 (왁스) 및/또는 왁스성 탄화수소, 예컨대 약한 분지형 이소파라핀이 분해(cracking)/분절화에 의해 저분자량 화합물로 전환되어서 최종 오일 생성물(기재원료 또는 기유)이 목적하는 생성물 유동점을 갖도록 하는 통상적인 촉매적 공정;

<34> f) "가수소 이성체화"(또는 이성체화): 노말 파라핀 (왁스) 및/또는 약한 분지형 이소파라핀이 재배치/이성체화에 의해 분지형 및/또는 보다 많은 분지형 이소파라핀으로 전환되는 촉매적 공정(상기 공정으로부터의 이성체화물은 최종 오일 생성물(기재원료 또는 기유)이 목적하는 생성물 유동점을 갖도록 후속의 부가적인 왁스 제거 단계를 필요로 할 수 있다);

<35> g) "가수소 분해": 수소화가 탄화수소의 분해/분절화를 수반하는 촉매적 공정, 예컨대 중질 탄화수소를 경질 탄화수소로 전환시키거나 방향족 화합물 및/또는 사이클로파라핀(나프텐)을 비-환형 분지형 파라핀으로 전환시키는 공정;

<36> h) "가수소 탈왁스": (예: 셰브론(Chevron)의 아이소디왁싱(ISO DEWAXING: 등록상표) 또는 엑손 모빌 코포레이션(Exxon Mobil Corporation)의 MSDW<sup>TM</sup>) 단일 단계에서 또는 단일 촉매 또는 촉매 혼합물을 사용하여, n-파라핀 및 약한 분지형 이소파라핀의 이성체화/재배치에 의해 왁스를 보다 강한 분지형 이소파라핀으로 전환시키고, 생성된 생성물은 목적하는 생성물 유동점을 충족시키기 위하여 별도의 통상적인 촉매적 또는 용제 탈왁스 단계를 필요로 하지 않는 매우 선택적인 촉매적 공정;

<37> i) "가수소 이성체화물", "이성체화물", "촉매적 탈왁스물" 및 "가수소 탈왁스물"이란 용어는 달리 구체적으로 나타내지 않는 한, 각각의 공정에 의해 생성되는 생성물을 말한다.

<38> 따라서, "가수소 이성체화/촉매적 탈왁스"란 용어는 재배치/이성체화에 의해 노말 파라핀 및/또는 왁스성 탄화수소를 보다 많은 분지형 이소파라핀으로 전환시키고, 이어서 (1) 분해/분절화에 의해 이성체화물에 존재하는 임의의 잔류 n-파라핀 또는 약한 분지형 이소파라핀의 양을 감소시키는 촉매적 탈왁스, 또는 (2) 생성물 유동점을 감소시키기 위해 이성체화물의 추가적인 이성체화 및 매우 선택적인 촉매 탈왁스를 이루는 가수소 탈왁스의 복합 효과를 갖는 촉매적 공정을 지칭하기 위해 사용된다. (또는 용제)라는 용어가 문구에 포함될 때, 기재된 공정은 가수소 이성체화에 이어서, 생성물 유동점을 감소시키기 위하여 가수소 이성체화물로부터 왁스를 물리적으로 분리시키는 용제 탈왁스를 포함한다.

<39> GTL 물질은 수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 물, 메테인, 에테인, 에틸렌, 아세틸렌, 프로페인, 프로필렌, 프로파인, 부테인, 부틸렌 및 부타인과 같은 공급원료로서의 기상 탄소-함유 화합물, 수소-함유 화합물 및/또는 원소로부터 하나 이상의 합성, 결합, 변형, 재배치 및/또는 붕괴/해체 공정을 거쳐 유도되는 물질이다. GTL 기재원료 및/또는 기유는 공급원료로서 보다 단순한 기상 탄소-함유 화합물, 수소-함유 화합물 및/또는 원소로부터 그 자체가 유도된 탄화수소, 예컨대 왁스성 합성 탄화수소로부터 일반적으로 유도된 윤활 점도의 GTL 물질이다. GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들)는, 예컨대, 증류에 의해 합성 GTL 물질로부터 분리/분별되고, 이어서 감소된/낮은 유동점의 윤활유를 생성시키기 위해 널리 알려진 촉매적 탈왁스 공정 또는 용제 탈왁스 공정중 하나인 최종 왁스 가공 단계를 거쳐서 윤활유 비등 범위에서 비등하는 오일; 예컨대 가수소 탈왁스된 또는 가수소 이성

체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 합성 탄화수소를 포함하는 합성 왁스 이성체화물; 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 피서-트롭쉬(F-T) 물질(즉, 탄화수소, 왁스성 탄화수소, 왁스 및 가능한 유사한 산소화물); 바람직하게는 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 F-T 탄화수소, 또는 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 F-T 왁스, 가수소-탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 합성 왁스 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

<40> 100℃에서 약  $4\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도 및 약 130의 점도 지수를 갖는 F-T 왁스를 아이소탈락스시켜서 유도된 GTL 기재원료에 의해 증명되는 바와 같이, GTL 물질로부터 유도된 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들), 특히 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 F-T 물질-유도된 기재원료(들) 및/또는 기유(들), 및 기타 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 왁스-유도된 기재원료(들) 및/또는 기유(들)는 전형적으로 100℃에서 약  $2\text{mm}^2/\text{s}$  내지 약  $50\text{mm}^2/\text{s}$ , 바람직하게는 약  $3\text{mm}^2/\text{s}$  내지 약  $50\text{mm}^2/\text{s}$ , 더욱 바람직하게는 약  $3.5\text{mm}^2/\text{s}$  내지 약  $30\text{mm}^2/\text{s}$ 의 동적 점도를 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직하게, 왁스 처리 공정은 단일 가수소 탈락스 축매를 사용하는 공정에서 실시되는 가수소 탈락스법이다. 본원에서 동적 점도라 함은 ASTM 방법 D445에 의해 이루어진 측정치를 말한다.

<41> GTL 물질로부터 유도된 GTL 기재원료 및/또는 기유, 특히 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 F-T 물질-유도된 기재원료(들) 및/또는 기유(들), 및 기타 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 왁스-유도된 기재원료(들) 및/또는 기유(들)는 본 발명의 기재원료 및/또는 기유 구성성분으로 사용될 수 있으며, 또한 전형적으로 약 -5℃ 이하, 바람직하게는 약 -10℃ 이하, 더욱 바람직하게는 약 -15℃ 이하, 더 더욱 바람직하게는 약 -20℃ 이하의 유동점을 갖는 것을 특징으로 하고, 일부 조건하에서는 약 -25℃ 이하의 유리한 유동점을 가질 수 있고, 약 -30℃ 내지 약 -40℃ 이하의 유용한 유동점을 갖는다. 필요시에, 목적하는 유동점을 이루기 위하여 별도의 탈락스 단계가 실시될 수 있다. 그러나, 본 발명에서, 사용되는 GTL 또는 기타 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 왁스-유도된 기재원료(들) 및/또는 기유는 약 -30℃ 이상, 바람직하게는 약 -25℃ 이상, 더욱 바람직하게는 약 -20℃ 이상의 유동점을 갖는 것이다. 본원에서 유동점이라 함은 ASTM D97 및 유사한 자동화 방법에 의해 이루어진 측정치를 말한다.

<42> GTL 물질로부터 유도된 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들), 특히 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 F-T 물질-유도된 기재원료(들) 및/또는 기유, 및 본 발명에서 사용될 수 있는 기재원료 구성성분인 기타 상기와 같은 왁스-유도된 기재원료(들) 및/또는 기유는 또한 전형적으로 80 이상, 바람직하게는 100 이상, 더욱 바람직하게는 120 이상의 점도 지수를 갖는 것을 특징으로 한다. 부가적으로, 일부 특정한 예에서, 이들 기재원료 및/또는 기유의 점도 지수는 바람직하게는 130 이상, 더욱 바람직하게는 135 이상, 더 더욱 바람직하게는 140 이상일 수 있다. 예컨대, GTL 물질, 바람직하게는 F-T 물질, 특히 F-T 왁스로부터 유도되는 GTL 기재원료(들)는 130 이상의 점도 지수를 갖는다. 본원에서 점도 지수라 함은 ASTM 방법 D2270을 말한다.

<43> 또한, GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들)는 전형적으로 고 파라핀계(>90% 포화물)이고, 비-환형 이소파라핀과 결합된 모노사이클로파라핀 및 멀티사이클로파라핀의 혼합물을 함유할 수 있다. 상기 결합에서 나프텐계(즉, 사이클로파라핀) 함량 비는 이용되는 축매 및 온도에 따라 변한다. 또한, GTL 기재원료 및/또는 기유는 전형적으로 매우 낮은 황 및 질소 함량을 갖고, 일반적으로는 이들 원소 각각을 약 10ppm 미만, 더욱 전형적으로는 약 5ppm 미만으로 함유한다. F-T 물질, 특히 F-T 왁스의 가수소 이성체화/아이소탈락스에 의해 수득된 GTL 기재원료 및/또는 기유의 황 및 질소 함량은 본질적으로 0이다.

<44> 바람직한 양태에서, GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들)는 주로 비-환형 이소파라핀과 단지 소량의 사이클로파라핀으로 이루어진 파라핀계 물질을 포함한다. 이들 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들)는 전형적으로 60중량%보다 많은 비-환형 이소파라핀, 바람직하게는 80중량%보다 많은 비-환형 이소파라핀, 더욱 바람직하게는 85중량%보다 많은 비-환형 이소파라핀, 가장 바람직하게는 90중량%보다 많은 비-환형 이소파라핀으로 이루어진 파라핀계 물질을 포함한다.

<45> GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들), 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 F-T 물질-유도된 기재원료(들), 및 왁스-유도된 가수소 탈락스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈락스된 기재원료(들), 예컨대 왁스 이성체화물 또는 가수소 탈락스물의 유용한 조성물이 예컨대, 미국특허 제6,080,301호, 제6,090,989호 및 제6,165,949호에 인용되어 있다.

- <46> 본 발명에서 사용하기에 적합한 왁스성 공급물로부터 유도된 이러한 기재원료(들) 및/또는 기유(들)는 광유, 비-광유, 비-석유 또는 천연 공급원의 가수소 탈왁스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈왁스된 왁스성 공급원료, 예컨대 가스 오일, 슬랙 왁스, 왁스성 연료 가수소 분해로 하부물질, 탄화수소 라피네이트, 천연 왁스, 가수소 분해물, 열 분해물, 풋 오일(foot oil), 석탄 액화 또는 세일 오일로부터의 왁스, 또는 기타 적합한 광유, 비-광유, 비-석유 또는 천연 공급원료로부터 유도된 왁스성 물질, 탄소수 약 20 이상, 바람직하게는 약 30 이상을 갖는 선형 또는 분지형 하이드로카빌 화합물중 하나 이상과 같은 공급원료, 및 이러한 이성체화물/이소탈왁스물 기재원료 및/또는 기유의 혼합물로부터 유도된 윤활 점성을 갖는 파라핀계 유체이다.
- <47> 슬랙 왁스는 용제 또는 자동냉장 탈왁스법에 의해 F-T 왁스성 오일 또는 석유와 같은 합성 오일을 포함하는 임의의 왁스성 탄화수소 오일로부터 수거된 왁스이다. 용제 탈왁스법은 메틸 에틸 케톤(MEK), 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), MEK/MIBK의 혼합물, MEK와 톨루엔의 혼합물과 같은 냉장된 용제를 이용하는 반면, 자동냉장 탈왁스법은 프로페인 또는 부테인과 같은 가압 액화된 저 비점 탄화수소를 이용한다.
- <48> F-T 왁스성 오일과 같은 합성 왁스성 오일로부터 확보되는 슬랙 왁스(들)는 일반적으로 0의 황- 및/또는 질소-함유 화합물 함량을 갖는다. 석유로부터 확보되는 슬랙 왁스(들)는 황- 및 질소-함유 화합물을 함유할 수 있다. 상기 헤테로원자 화합물은 가수소 이성체화 축매의 후속적인 중독/불활성화를 피하기 위하여 예컨대, 가수소 탈황화(HDS) 및 가수소 탈질소화(HDN)와 같은 가수소 처리(가수소 분해가 아님)에 의해 제거되어야 한다.
- <49> 본원 및 청구의 범위에서 사용될 때, GTL 기재원료 및/또는 기유 및/또는 왁스 이성체화물 기재원료 및/또는 기유란 용어는 GTL 기재원료 및/또는 기유의 개별적인 분액 및/또는 생산 공정에서 수거되는 왁스-유도되는 가수소 탈왁스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈왁스된 기재원료 및/또는 기유의 개별적인 분액, 둘 이상의 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들) 분액 및/또는 왁스-유도된 가수소-탈왁스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈왁스된 기재원료(들) 및/또는 기유(들) 분액(들)의 혼합물 뿐만 아니라, 상기 인용된 범위내의 동적 점도를 나타내는 아령형(dumbbell) 블렌드를 생성하도록 하나 또는 둘 이상의 저 점도 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들) 분액(들) 및/또는 왁스-유도되는 가수소 탈왁스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈왁스된 기재원료(들) 및/또는 기유(들) 분액과 하나 또는 둘 이상의 고 점도 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들) 분액(들) 및/또는 왁스-유도된 가수소 탈왁스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈왁스된 기재원료(들) 및/또는 기유(들) 분액(들)의 혼합물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- <50> 바람직한 양태에서, GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들)이 유도되어지는 GTL 물질은 F-T 물질(즉, 탄화수소, 왁스성 탄화수소, 왁스)이다. 슬러리 F-T 합성 공정은 CO 및 수소로부터 공급물을 합성하기 위해 유리하게 이용될 수 있으며, 특히, 보다 바람직한 고분자량 파라핀을 생산하기 위해 고 슈츠-플로리(Schultz-Flory) 동적 알파를 제공하는 축매적 코발트 구성성분을 포함하는 F-T 축매를 이용하는 것이다. 이 공정은 또한 당업계의 숙련자들에게 널리 알려져 있다.
- <51> F-T 합성 공정에서,  $H_2$ 와 CO의 혼합물을 포함하는 합성 기체는 탄화수소, 바람직하게는 액체 탄화수소로 축매적으로 전환된다. 일산화탄소에 대한 수소의 몰비는 넓게는 약 0.5 내지 4 범위일 수 있으나, 더욱 전형적으로는 약 0.7 내지 2.75의 범위이며, 바람직하게는 약 0.7 내지 2.5 범위이다. 널리 알려진 바와 같이, F-T 합성 공정은 축매가 고정층, 유동층의 형태로 있거나 또는 탄화수소 슬러리 액체중 축매 입자의 슬러리로 있는 공정을 포함한다. F-T 합성 반응에 대한 화학량론적 몰비는 2.0이지만, 당업계의 숙련자들이 알고 있는 화학량론적 비 이외의 비를 사용하는 많은 이유가 있다. 코발트 슬러리 탄화수소 합성 공정에서,  $H_2$  대 CO의 공급 몰비는 전형적으로 약 2.1/1이다.  $H_2$ 와 CO의 혼합물을 포함하는 합성 기체는 슬러리 하부로 발포되어서, 탄화수소를 형성하기에 효과적인 조건에서 슬러리 액체중 미립자 F-T 합성 축매의 존재하에 반응하고, 탄화수소중 일부는 반응 조건에서 일부이며 탄화수소 슬러리 액체를 구성한다. 원심분리와 같은 다른 분리 수단이 이용될 수 있으나, 합성된 탄화수소 액체는 여과와 같은 수단에 의해 축매 입자로부터 여액으로 분리된다. 합성된 탄화수소의 일부는 미반응된 합성 기체 및 다른 기상 반응 생성물과 함께, 탄화수소 합성 반응기 상부에서 증기로 배출된다. 이들 오버헤드(overhead) 탄화수소 증기중 일부는 전형적으로 액체로 응축되고, 탄화수소 액체 여액과 결합된다. 따라서, 여액의 초기 비점은 응축된 탄화수소 증기의 일부가 여액과 결합되었는지 여부에 따라 변할 수 있다. 슬러리 탄화수소 합성 공정 조건은 축매 및 목적 생성물에 따라 다소 변한다. 지지된 코발트 구성성분을 포함하는 축매를 이용하는 슬러리 탄화수소 합성 공정에서 대부분  $C_{5+}$  파라핀(예:  $C_{5+}-C_{200}$ ), 바람직하게는  $C_{10+}$  파라핀을 포함하는 탄화수소를 형성하는데 효과적인 전형적인 조건은 예컨대, 약 320 내지 850°F의 온도, 80 내지 600psi의 압력, 및 축매 부피당 시간당 기상 CO 및  $H_2$  혼합물의 표준 부피(0°C, 1atm)로 표기되는 100

내지 40,000V/hr/V 시간당 기체 공간속도를 포함한다. " $C_{5+}$ "란 용어는 4보다 큰 탄소수를 갖는 탄화수소를 지칭하기 위해 본원에서 사용되지만, 탄소수 5개를 갖는 물질이 존재해야 함을 의미하지는 않는다. 마찬가지로, 탄소수에 대해 인용된 다른 범위는 탄소수 범위의 한계 값을 갖는 탄화수소가 존재해야 한다거나 인용된 범위내의 모든 탄소수가 존재한다는 것을 의미하지 않는다. 탄화수소 합성 반응은 탄화수소 합성동안에, 제한된 수성 기체 이동 반응이 일어나거나 전혀 일어나지 않는 조건, 더욱 바람직하게는 수성 기체 이동 반응이 전혀 일어나지 않는 조건하에서 실시되는 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직한 고분자량 탄화수소를 보다 많이 합성하기 위하여 0.85 이상, 바람직하게는 0.9 이상, 더욱 바람직하게는 0.92 이상의 알파를 수득하는 조건하에서 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 이는 촉매적 코발트 구성성분을 함유하는 촉매를 사용하는 슬러리 공정에서 이루어져 왔다. 당업계의 숙련자들은 알파라 함은 숄츠-플로리 동적 알파를 의미함을 알고 있다. 적합한 F-T 반응 유형의 촉매는 예컨대, Fe, Ni, Co, Ru 및 Re와 같은 하나 이상의 VIII족 촉매적 금속을 포함하지만, 촉매가 코발트 촉매적 구성성분을 포함하는 것이 바람직하다. 한 양태에서, 촉매는 촉매적 유효량의 Co 및 하나 이상의 Re, Ru, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg 및 La를 적합한 무기 지지 물질, 바람직하게는 하나 이상의 내화성 금속 산화물을 포함하는 물질위에 포함한다. Co-함유 촉매에 바람직한 지지물은 특히 티타니아(titania)를 포함한다. 유용한 촉매 및 이들의 제조방법이 알려져 있으며, 예시적이지만 비제한적 예는 예컨대, 미국특허 제4,568,663호, 제4,663,305호, 제4,542,122호, 제4,621,072호 및 제5,545,674호에서 찾을 수 있다.

<52> 전술한 바와 같이, 기체원료(들) 및/또는 기유(들)이 유도되어지는 왁스성 공급물은 광유, 비-광유, 비-석유 또는 다른 천연 공급원으로부터의 왁스 또는 왁스성 공급물, 특히 슬랙 왁스, 또는 GTL 물질, 바람직하게는 F-T 왁스라고 불리우는 F-T 물질이다. F-T 왁스는 바람직하게는 650 내지 750°F 범위의 초기 비점을 갖고, 바람직하게는 1050°F 이상의 종점까지 연속적으로 비등한다. 보다 좁은 컷(cut)의 왁스성 공급물이 가수소 이성체화 동안에 사용될 수도 있다. n-파라핀 왁스성 공급물의 일부가 보다 낮은 비점의 이소파라핀계 물질로 전환된다. 따라서, 윤활유 범위에서 비등하는 이성체화물을 함유하는 이소파라핀을 생산하기 위해서는 충분한 중질 n-파라핀 물질이 있어야 한다. 또한, 촉매적 탈왁스법이 이성체화/아이스탈왁스 이후에 실시되는 경우, 이성체화물/아이스탈왁스물의 일부는 통상적인 촉매적 탈왁스동안에 저 비점 물질로 가수소 분해된다. 따라서, 왁스성 공급물의 말단 비점이 1050°F 이상(1050°F+)인 것이 바람직하다.

<53> 비등 범위가 본원에서 인용될 때, 이는 분액을 분류하는데 이용되는 하한 및/또는 상한 증류 온도를 한정한다. 구체적으로 언급되지 않는한(예컨대, 분액이 연속적으로 비등하거나 전 범위를 구성한다고 명시함으로써), 비등 범위의 설명은 명시된 한도에서의 임의의 물질이 존재해야 할 것을 요구하지 않으며, 이보다는 상기 범위밖에서 비등하는 물질을 배제시킨다.

<54> 왁스성 공급물은 바람직하게는, 실시자에 의해 결정되는 650°F 내지 750°F 사이의 초기 컷, 및 합성을 위해 실시자가 이용하는 촉매 및 공정 변수에 의해 결정되는 바람직하게는 1050°F 이상의 종점을 가지며 탄화수소 합성 공정에 의해 형성된 전체 650°F-750°F+ 분액을 포함한다. 이러한 분액이 본원에서 "650-750°F+ 분액"으로 지칭된다. 이와 대조적으로, "650-750°F- 분액"이라 함은 명시되지 않은 초기 컷 지점, 및 650°F 내지 750°F 사이의 종점을 갖는 분액을 말한다. 왁스성 공급물은 증류 또는 다른 분류 방법에 의해 준비된 전체 분액로서 또는 전체 분액의 하위물로 가공될 수 있다. 또한, 왁스성 공급물은 대부분이 노말 파라핀인 파라핀계 탄화수소를 90% 보다 많이, 일반적으로는 95% 보다 많이, 바람직하게는 98중량% 보다 많이 전형적으로 포함한다. 이는 무시할 정도의 양의 황 및 질소 화합물(예컨대, 각각 1wppm 미만)을 갖고, 산소화물 형태의 산소 2,000wppm 미만, 바람직하게는 1,000wppm 미만, 더욱 바람직하게는 500wppm 미만을 갖는다. 상기 특성을 가지며 본 발명의 공정에 유용한 왁스성 공급물은 앞서 나타난 바와 같이 촉매적 코발트 구성성분을 갖는 촉매와 함께 슬러리 F-T 공정을 이용하여 제조된다.

<55> 왁스성 원료, 예컨대 슬랙 왁스 또는 F-T 왁스로부터 윤활유 기체원료를 제조하는 공정은 가수소 탈왁스 또는 이성체화 공정으로 특징지어질 수 있다. 슬랙 왁스가 공급물로 사용되는 경우, 이들은 후속 단계에서 사용되는 가수소 이성체화 또는 가수소 탈왁스 촉매를 불활성화시킬 수 있는 황- 및 질소-함유 화합물을 감소(촉매 중독 또는 불활성화를 효과적으로 피하는 수준으로) 또는 제거시키는 당업계의 숙련자들에게 이미 널리 알려진 조건하에서 예비 가수소 처리 단계에 적용시킬 필요가 있을 수 있다. F-T 왁스가 사용되는 경우, 상기 예비 처리는 필요하지 않은데, 상기에서 지정한 바와 같이, 상기 왁스는 단지 미량(약 10ppm 미만, 더욱 전형적으로는 약 5ppm 미만 내지 0)의 황 또는 질소 화합물 함량을 갖기 때문이다. 그러나, 일부 가수소 탈왁스 촉매가 공급되는 F-T 왁스는 산소화물 제거를 위한 예비 가수소 처리로부터 유익해질 수 있는 반면, 다른 왁스는 산소화물 처리로부터 유익해질 수 있다. 가수소 이성체화 또는 가수소 탈왁스 공정은 촉매 결합물 또는 단일 촉매 상에서 실시될 수 있다. 전환 온도는 약 500 내지 20,000kPa 범위의 압력에서 약 150°C 내지 약 500°C 범위이다. 상



기 공정은 수소 존재하에 실시될 수 있고, 수소 분압은 약 600 내지 6000kPa 범위이다. 탄화수소 공급원료에 대한 수소의 비(수소 순환 비율)는 전형적으로 약 10 내지 3500nI.I.<sup>-1</sup>(56 내지 19,660SCF/bbl) 범위이고, 공급원료의 공간속도는 전형적으로 약 0.1 내지 20LHSV, 바람직하게는 0.1 내지 10LHSV 범위이다.

<56> 임의의 필요한 가수소 탈질소화 또는 가수소 탈황화에 이어서, 상기 왁스성 공급물로부터 기재원료를 생산하기 위해 사용되는 가수소 가공은 윤활제 가수소분해(LHDC) 촉매와 같은 비정질 가수소 분해/가수소 이성체화 촉매, 예컨대 Co, Mo, Ni, W, Mo 등을 산화물 지지물, 예컨대 알루미늄, 실리카, 실리카/알루미늄 위에 함유하는 촉매, 또는 결정질 가수소 분해/가수소 이성체화 촉매, 바람직하게는 제올라이트 촉매를 이용할 수 있다.

<57> GTL 물질 및/또는 왁스성 물질을 기재원료 및/또는 기유로 가수소 분해, 가수소 탈왁스 또는 가수소 이성체화하기 위한 다른 이성체화 촉매 및 방법이 예컨대, 미국특허 제2,817,693호, 제4,900,407호, 제4,937,399호, 제4,975,177호, 제4,921,594호, 제5,200,382호, 제5,516,740호, 제5,182,248호, 제5,290,426호, 제5,580,442호, 제5,976,351호, 제5,935,417호, 제5,885,438호, 제5,965,475호, 제6,190,532호, 제6,375,830호, 제6,332,974호, 제6,103,099호, 제6,025,305호, 제6,080,301호, 제6,096,940호, 제6,620,312호, 제6,676,827호, 제6,383,366호, 제6,475,960호, 제5,059,299호, 제5,977,425호, 제5,935,416호, 제4,923,588호, 제5,158,671호 및 제4,897,178호; EP 제0324528(B1)호, EP 제0532116(B1)호, EP 제0532118(B1)호, EP 제0537815(B1)호, EP 제0583836(B2)호, EP 제0666894(B2)호, EP 제0668342(B1)호, EP 제0776959(A3)호, WO 97/031693(A1)호, WO 02/064710(A2)호, WO 02/064711(A1)호, WO 02/070627(A2)호, WO 02/070629(A1)호, WO 03/033320(A1)호 뿐만 아니라 영국 특허 제 1,429,494호, 제1,350,257호, 제1,440,230호, 제1,390,359호, WO 99/45085호 및 WO 99/20720호에 기재되어 있다. 특히 바람직한 방법이 유럽특허출원 제 464546호 및 제464547호에 기재되어 있다. F-T 왁스 공급물을 이용하는 방법이 미국특허 제4,594,172호, 제4,943,672호, 제6,046,940호, 제6,475,960호, 제6,103,099호, 제6,332,974호 및 제6,375,830호에 기재되어 있다.

<58> 이소파라핀계 탄화수소 기유를 형성하기 위해 본원에 개시된 n-파라핀 왁스성 공급원료의 전환에 유용한 탄화수소 전환 촉매는 미국특허 제4,906,350호에 개시된 바와 같은 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-12, ZSM-38, ZSM-48, 오프레타이트(offretite), 페리어라이트(ferrierite), 제올라이트 베타, 제올라이트 세타 및 제올라이트 알파와 같은 제올라이트 촉매이다. 이들 촉매는 VIII족 금속, 특히 팔라듐 또는 백금과 결합되어 사용된다. VIII족 금속은 이온 교환과 같은 통상적인 기법에 의해 제올라이트 촉매내로 혼입될 수 있다.

<59> 한 양태에서, 왁스성 공급원료의 전환은 수소 존재하에 Pt/제올라이트 베타 및 Pt/ZSM-23 촉매의 결합물상에서 실시될 수 있다. 또 다른 양태에서, 윤활유 기재원료를 생산하는 방법은 가수소 이성체화, 및 Pt/ZSM-35와 같은 단일 촉매상에서의 탈왁스를 포함한다. 또 다른 양태에서, 왁스성 공급물은 VIII족 금속-적재된 ZSM-48, 바람직하게는 VIII족 귀금속-적재된 ZSM-48, 더욱 바람직하게는 Pt/ZSM-48을 포함하는 가수소 탈왁스 촉매위로 한 단계 또는 두 단계로 공급될 수 있다. 임의의 경우에, 유용한 탄화수소 기유 생성물이 수득될 수 있다. 촉매 ZSM-48이 미국특허 제5,075,269호에 기재되어 있다. 촉매중 VIII족 금속-적재된 ZSM-48 계열, 바람직하게는 ZSM-48위의 백금을 왁스성 공급원료의 가수소 이성체화에서 사용하는 것은 임의의 후속의 별도의 탈왁스 단계의 필요성을 없애주므로 바람직하다.

<60> 필요시에, 탈왁스 단계는 용제 탈왁스, 촉매적 탈왁스 또는 가수소 탈왁스 공정중 하나 이상을 이용하여 이루어질 수 있으며, 탈왁스 이전에 650-750°F- 물질이 고 비점 물질로부터 분리되지 않았다면 존재하는 650-750°F- 물질의 의도된 사용에 따라 전체 가수소 이성체화물 또는 650-750°F+ 분액이 탈왁스될 수 있다. 용제 탈왁스에서, 가수소 이성체화물은 아세톤, 메틸 에틸 케톤(MEK), 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), MEK/MIBK의 혼합물 또는 MEK/톨루엔의 혼합물 등과 같은 냉각된 용제와 접촉될 수 있으며, 더 냉각되어서 보다 높은 유동점 물질을 왁스성 고체로 석출시킬 수 있고, 이는 이어서 라피네이트인 용제-함유 윤활유 분액으로부터 분리된다. 라피네이트는 전형적으로 벗겨진(scraped) 표면 냉각기에서 더 냉각되어서 보다 많은 왁스 고체를 제거한다. 프로페인과 같은 저분자량 탄화수소를 이용하는 자동냉각 탈왁스법이 또한 이용될 수도 있는데, 여기서 가수소 이성체화물이 예컨대 액체 프로페인과 혼합되고, 액체 프로페인중 일부가 증발되며 가수소 이성체화물을 냉각시켜서 왁스를 석출시킨다. 왁스는 여과, 막 분리 또는 원심분리에 의해 라피네이트로부터 분리된다. 이어서, 용제가 라피네이트로부터 스트리핑되고, 이어서 분별되어서 본 발명에서 유용한 바람직한 기재원료를 생성시킨다. 가수소 이성체화물이 적합한 탈왁스 촉매의 존재하에 가수소 이성체화물의 유동점을 낮추는데 효과적인 조건에서 수소와 반응하는 촉매적 탈왁스법이 또한 잘 알려져 있다. 촉매적 탈왁스법은 또한 가수소 이성체화물의 일부를 예컨대 650-750°F-의 비등 범위의 저 비점 물질로 전환시키고, 이는 중질의 650-750°F+ 기재원료 분액으로부터

분리되며, 기제원료 분액은 둘 이상의 기제원료로 분별된다. 저비점 물질의 분리는 650-750°F+ 물질을 목적하는 기제원료로 분별하기 이전에 또는 그 동안에 이루어질 수 있다.

- <61> 가수소 이성체화물의 유동점을 감소시키는 임의의 탈왁스 촉매, 바람직하게는 가수소 이성체화물로부터 높은 수율의 윤활유 기제원료를 제공하는 임의의 탈왁스 촉매가 이용될 수 있다. 이들은 하나 이상의 촉매적 금속 구성성분과 결합될 때 석유 분액을 탈왁스시키는데 유용한 것으로 증명된 형상-선택적인 분자체(molecular sieve)를 포함하며, 예컨대 페리어라이트, 모테나이트, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, ZSM-35, 세타 원(theta one) 또는 톤(TON)으로도 알려진 ZSM-22, 및 SAPO로 알려진 실리코알루미노포스페이트를 포함한다. 예상외로 특히 효과적인 것으로 밝혀진 탈왁스 촉매는 H-모테나이트와 복합된 귀금속, 바람직하게는 Pt를 포함한다. 탈왁스는 고정층, 유동층 또는 슬러리 층에서 촉매를 사용하여 이루어질 수 있다. 전형적인 탈왁스 조건은 약 400 내지 600 °F 범위의 온도, 500 내지 900psig의 압력, 용출형(flow-through) 반응기의 경우 1500 내지 3500 SCF/B의 H<sub>2</sub> 처리 속도, 및 0.1 내지 10, 바람직하게는 0.2 내지 2.0의 LHSV를 포함한다. 탈왁스는 전형적으로 650 내지 750 °F 범위의 초기 비점을 갖는 가수소 이성체화물 40중량% 이하, 바람직하게는 30중량% 이하를, 상기 초기 비점 미만에서 비등하는 물질로 전환시키기 위해 실시된다.
- <62> GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들), 가수소 탈왁스된 또는 가수소 이성체화/촉매적(또는 용제) 탈왁스된 왁스-유도된 기제원료(들) 및/또는 기유(들)는 통상적인 API II군 및 III군 기제원료에 비해 유리한 동적 점도 이점을 갖고, 따라서 본 발명에서 매우 유리하게 사용될 수 있다. 이러한 GTL 기제원료 및/또는 기유는 100°C에서 약 20 내지 50mm<sup>2</sup>/s 이하의 상당히 높은 동적 점도를 가질 수 있는 반면, 이에 비해, 시판되는 II군 기유는 100°C에서 약 15mm<sup>2</sup>/s 이하의 동적 점도를 가질 수 있고, 시판되는 III군 기유는 100°C에서 약 10mm<sup>2</sup>/s 이하의 동적 점도를 가질 수 있다. II군 및 III군 기제원료 및 기유의 보다 제한된 동적 점도 범위에 비해, 본 발명에서 사용되는 GTL 기제원료 및/또는 기유의 보다 높은 동적 점도 범위는 윤활제 조성물의 배합시에 추가적인 유리한 이점을 제공할 수 있다.
- <63> 본 발명에서, 가수소 탈왁스물 또는 가수소 이성체화물/촉매적(또는 용제) 탈왁스물 기제원료(들) 및/또는 기유(들)의 혼합물, GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)의 혼합물, 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기제원료(들) 및/또는 기유(들)의 혼합물이 기유의 전부 또는 일부를 구성할 수 있다.
- <64> GTL 물질 및/또는 왁스성 공급물로부터 유도되는 바람직한 기제원료(들) 및/또는 기유(들)는 주로 파라핀계 조성물을 갖는 것을 특징으로 하며, 높은 포화물 농도, 적은 내지는 0의 황, 적은 내지는 0의 질소, 적은 내지는 0의 방향족 화합물을 갖는 것을 추가의 특징으로 하며, 본질적으로 수-백색(water-white)이다.
- <65> 바람직한 GTL 액체 탄화수소 조성물은, 메틸 수소의 비율로 측정되는 분지 정도(BI), 및 말단기 또는 분지로부터 제거된 4 이상의 탄소인 재발생 메틸렌 탄소(CH<sub>2</sub>≥4)의 비율로 측정되는 분지 근접도가 상기 액체 탄화수소 조성물에 대해 전체적으로 측정될 때 (a) BI-0.5(CH<sub>2</sub>≥4)>15; 및 (b) BI+0.85(CH<sub>2</sub>≥4)<45인 파라핀계 탄화수소 구성성분을 포함하는 것이다.
- <66> 바람직한 GTL 기제원료 및/또는 기유는 필요시에, 방향족 탄화수소 0.1중량% 미만, 질소-함유 화합물 20wppm 미만, 황-함유 화합물 20wppm 미만, 유동점 -18°C 미만, 바람직하게는 -30°C 미만, 바람직한 BI≥25.4 및 (CH<sub>2</sub>≥4)≤22.5를 갖는 것을 추가의 특징으로 할 수 있다. 이들은 평균적으로 370°C+의 공칭 비점을 갖고, 탄소원자 100개당 10개보다 적은 헥실 이상의 분지를 평균적으로 가지며, 평균적으로 탄소원자 100개당 16개보다 많은 메틸 분지를 갖는다. 또한, 이들은 식 DV(-40°C)<2900(100°C에서의 KV)-7000으로 표시되는 바와 같은 -40°C에서 CCS에 의해 측정되는 역학 점도(dynamic viscosity: DV) 및 100°C에서 측정되는 동적 점도의 조합을 특징으로 할 수 있다.
- <67> 또한, 바람직한 GTL 기제원료 및/또는 기유는, GTL 윤활제 기제원료 및/또는 기유가 분지형 파라핀의 혼합물 90% 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 분지형 파라핀의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하며, 이 때 상기 분지형 파라핀은 약 C<sub>20</sub> 내지 약 C<sub>40</sub>의 탄소 체 길이, 약 280 내지 약 562의 분자량, 약 650°F 내지 약 1050°F의 비점 범위를 갖는 파라핀이며, 상기 분지형 파라핀은 4 이하의 알킬 분지를 함유하고, 상기 분지형 파라핀의 유리 탄소 지수는 약 3 이상이다.
- <68> 상기에서, 분지 지수(BI), 분지 근접도(CH<sub>2</sub>≥4) 및 유리 탄소 지수(FCI)는 하기와 같이 결정한다.

- <69> 분지 지수
- <70>  $\text{CDCl}_3$ 중 10% 용액을 이용하여 브루커(Bruker) 360MHz AMX 분광계상에서 359.88MHz  $^1\text{H}$  용액 NMR 스펙트럼을 취득한다. TMS는 내부 화학적 변위 기준이다.  $\text{CDCl}_3$  용제는 7.28에 위치한 피크를 제공한다. 모든 스펙트럼은  $90^\circ$  펄스( $10.9\mu\text{s}$ ), 최장 수소 스핀(spin)-격자 이완 시간( $T_1$ )의 5배 이상인 30초 펄스 지연 시간, 및 우수한 신호 대 잡음비를 확보하기 위하여 120 스캔을 이용하는 정량적인 조건하에서 취득된다.
- <71> H 원자 유형은 하기 영역에 따라 정의된다:
- <72> 방향족 고리상의 수소 9.2 내지 6.2ppm;
- <73> 올레핀계 탄소 원자상의 수소 6.2 내지 4.0ppm;
- <74> 방향족 고리에 대한  $\alpha$ -위치에서 벤질계 수소 4.0 내지 2.1ppm;
- <75> 파라핀계 CH 메틸 수소 2.1 내지 1.4ppm;
- <76> 파라핀계  $\text{CH}_2$  메틸렌 수소 1.4 내지 1.05ppm;
- <77> 파라핀계  $\text{CH}_3$  메틸 수소 1.05 내지 0.5ppm.
- <78> 분지 지수(BI)는 0.5 내지 2.1ppm 범위의 전체 비-벤질계 지방족 수소에 대한 0.5 내지 1.05ppm 범위의 비-벤질계 메틸 수소의 비율의 비로 계산된다.
- <79> 분지 근접도( $\text{CH}_2 \geq 4$ )
- <80>  $\text{CDCl}_3$ 중 10% 용액을 이용하여 브루커(Bruker) 360MHz AMX 분광계상에서  $90.5\text{MHz}^3$  CMR 단일 펄스 및 135 편극 이동에 의한 무왜곡 개선(DEPT) NMR 스펙트럼이 취득된다. TMS는 내부 화학적 변위 기준이다.  $\text{CDCl}_3$  용제는  $^{13}\text{C}$  스펙트럼에서 77.23ppm에 위치한 삼중선(triplet)을 제공한다. 모든 단일 펄스 스펙트럼은  $45^\circ$  펄스( $6.3\mu\text{s}$ ), 샘플의 완전한 이완을 확보하기 위하여 최장 수소 스핀-격자 이완 시간( $T_1$ )의 5배 이상인 60초 펄스 지연 시간, 우수한 신호 대 잡음비를 확보하기 위한 120 스캔, 및 WALTZ-16 양성자 디커플링(decoupling)을 이용하는 정량적인 조건하에서 취득된다.
- <81> C 원자 유형  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  및 CH는 135 DEPT  $^{13}\text{C}$  NMR 실험으로부터 확인된다. 약 29.8ppm에서 모든  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼의 주요  $\text{CH}_2$  공명은 말단기 또는 분지로부터 제거된 4개 이상의 동등한 재발생 메틸렌 탄소( $\text{CH}_2 \geq 4$ ) 때문이다. 분지 유형은 분지 말단의 메틸 탄소, 또는 분지상의 메틸로부터 하나 제거된 메틸렌 탄소에 대한  $^{13}\text{C}$  화학적 변위에 우선적으로 근거하여 결정된다.
- <82> 유리 탄소 지수(FCI)
- <83> FCI는 탄소 단위로 표기되며, 말단 탄소로부터 5번째 이상의 탄소 및 측쇄로부터 4번째 떨어져 있는 이소파라핀 내 탄소수의 측정치이다. 말단 메틸 또는 분지 탄소를 "하나"로 계산하는 경우, FCI의 탄소는 직쇄 말단 메틸 또는 분지 메테인 탄소로부터 5번째 이상의 탄소이다. 이들 탄소는 탄소-13 스펙트럼에서 29.9ppm과 29.6ppm 사이에서 나타난다. 이들은 다음과 같이 측정된다:
- <84> a) 샘플 분자량을 단순히  $14(\text{CH}_2\text{의 화학식량})$ 로 나누어서 윤활유 물질에 대해 충분한 정확도를 갖고 이루어지는 샘플내 분자의 평균 탄소수를 계산하는 단계;
- <85> b) 전체 탄소-13 적분 면적(도표 분할 또는 면적 계산)를 단계 a)로부터의 평균 탄소수로 나누어서 샘플내 탄소당 적분 면적을 취득하는 단계;
- <86> c) 샘플에서 29.9ppm과 29.6ppm 사이의 면적을 측정하는 단계; 및
- <87> d) 단계 b)에서 취득한 탄소당 적분 면적으로 나누어서 FCI를 취득하는 단계.
- <88> 분지 측정은 임의의 푸리에 변환 NMR 분광계를 이용하여 실시될 수 있다. 바람직하게, 측정은 7.0T 이상의 자석을 갖는 분광계를 이용하여 실시된다. 모든 경우에, 방향족 탄소가 존재하지 않음을 질량 분광계, UV 또는



NMR 검사에 의한 확인후에, 스펙트럼 폭은 TMS(테트라메틸실레인) 대비 약 0 내지 80ppm의 포화 탄소 영역으로 제한된다. 클로로포름-d1중 15 내지 25중량%의 용액은 45° 펄스, 이어서 0.8초 획득 시간으로 여기된다. 균일하지 않은 강도 데이터를 최소화하기 위하여, 양성자 디커플링제는 여기 펄스 이전의 10초 지연동안에 및 획득 동안에 허용된다. 전체 실험 시간은 11 내지 80분 범위이다. DEPT 및 APT 순서는 문헌[배리언(Varian) 또는 브루커 작업 메뉴얼]에 기재된 약간의 편차를 가지며 문헌 기재내용에 따라 실시되었다.

<89> DEPT는 편극 이동에 의한 무왜곡 개선이다. DEPT는 제4기(quaternary)를 나타내지 않는다. DEPT 45 순서는 양성자에 결합된 모든 탄소에 대한 신호를 제공한다. DEPT 90은 CH 탄소만을 나타낸다. DEPT 135는 CH 및 CH<sub>3</sub> 상부 및 180° 상 역전된 CH<sub>2</sub>(하부)를 나타낸다. APT는 결합된 양성자 시험(Attached Proton Test)이다. 이는 모든 탄소가 보여지도록 하지만, CH 및 CH<sub>3</sub>가 상향으로 있는 경우에 제4기 및 CH<sub>2</sub>는 하향으로 있다. 모든 분지 메틸이 상응하는 CH를 가져야 하고 메틸은 화학적 변위 및 상에 의해 명백하게 확인되므로 상기 순서가 유용하다. 각 샘플의 분지 특성은 전체 샘플이 이소파라핀계라는 가정을 계산에서 이용하여 C-13 NMR에 의해 결정된다. 오일 샘플에 다양한 양으로 존재할 수 있는 n-파라핀 또는 사이클로파라핀에 대한 보정은 이루어지지 않는다. 사이클로파라핀 함량은 전계 이온화 질량 분광학(FIMS)을 이용하여 측정된다.

<90> GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들), 및 가수소 탈왁스된 또는 가수소 이성체화/축매적(또는 용제) 탈왁스된 왁스 기재원료(들) 및/또는 기유(들), 예컨대 가수소 이성체화된 또는 가수소 탈왁스된 왁스성 합성 탄화수소, 예컨대 피서-트롭쉬 왁스성 탄화수소 기재원료(들) 및/또는 기유(들)가 적은 내지는 0의 황 및 인 함량을 갖는다. 점점 제한되는 환경 규제를 충족시키기 위하여 점점 감소되는 유황 회분, 인 및 황 함량을 갖는 배합 오일을 생산하려는 움직임이 기존 장비 제조업체 및 오일 배합업체들간에 있다. 적은 SAPS 오일로 알려진 상기 오일은 본래 적은 내지는 0의 초기 황 및 인 함량을 갖는 기유의 사용에 좌우된다. 기유로 사용될 때 상기 오일은 첨가제와 배합될 수 있다. 배합에 포함된 첨가제(들)가 황 및/또는 인을 함유하더라도, 생성된 배합 윤활유는 통상적인 광유 기재원료를 사용하여 배합된 윤활유에 비해 보다 적은 또는 적은 SAPS 오일이 된다.

<91> 차량 엔진(스파크 점화 및 압축 점화 둘다)을 위한 적은 SAPS 배합 오일은 황 함량 0.7중량% 이하, 바람직하게는 0.6중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.4중량% 이하, 회분 함량 1.2중량% 이하, 바람직하게는 0.8중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.4중량% 이하, 및 인 함량 0.18중량% 이하, 바람직하게는 0.1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.09중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.08중량% 이하, 일부 경우에는는 더욱 바람직하게 0.05중량% 이하를 갖는다.

<92> 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기재원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들) 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들)는 가수소 탈왁스물 및/또는 가수소 이성체화물 기재원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들) 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들)의 전체 중량을 기준으로 5 내지 100%, 바람직하게는 40 내지 100%, 더욱 바람직하게는 70 내지 100%를 구성할 수 있으며, 이용되는 양은 가공된 윤활제의 필요조건에 따라 실시자가 결정한다.

<93> I군 고 점도 광유 원료(들)는, 고도로 정제되고 탈왁스되며 광물 공급원으로부터 유도되고 90% 미만의 포화물을 가지며 100℃에서 (ASTM D445에 의해) 전형적으로 약 12mm<sup>2</sup>/s 이상, 바람직하게는 약 18mm<sup>2</sup>/s 이상, 더욱 바람직하게는 약 24mm<sup>2</sup>/s 이상, 더 더욱 바람직하게는 약 28mm<sup>2</sup>/s 이상의 동적 점도를 갖는 고 점도 하이드로카빌 윤활유(들)로 이루어진다. 이들은 전형적으로 100℃에서 약 120mm<sup>2</sup>/s, 바람직하게는 약 60mm<sup>2</sup>/s, 더욱 바람직하게는 약 40mm<sup>2</sup>/s의 높은 말단 점도를 갖는다. 이러한 윤활유(들)는 전형적으로 60°F에서 (ASTM D4052에 의해) 약 0.885 내지 0.920g/cm<sup>3</sup>, 바람직하게는 약 0.890 내지 0.915g/cm<sup>3</sup>, 더욱 바람직하게는 약 0.895 내지 0.910g/cm<sup>3</sup> 범위의 밀도를 갖는다. 이들 윤활유는 전형적으로 약 90 내지 100 범위의 점도 지수를 갖는다. 이들 윤활유(들)는 또한 (ASTM D97에 의해) 약 0℃ 이하, 바람직하게는 약 -3℃ 이하, 더욱 바람직하게는 약 -6℃ 이하의 유용한 유동점을 갖는다. 바람직하게, 상기 오일은 브라이트 스톱이다.

<94> 이들의 보다 높은 점도 때문에, 상기 고 점도 I군 광유(들), 특히 브라이트 스톱은 보다 낮은 점도의 기재원료/기유와 결합시에 특히 유용한데, 상기 블렌딩된 오일이 보다 높은 유용한 점도를 달성할 수 있기 때문이다. 상기 블렌딩된 윤활제 조성물의 점도는 고온에서 작동하는 기계 시스템을 윤활시키는데 특히 유용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 윤활제 조성물의 용해력을 개선시키는 동시에 보다 높은 유용한 윤활제 조성물의 점도를 달성하는 독특한 이점을 제공한다.

- <95> 하나 이상의 가수소 탈락스물 및/또는 가수소 이성체화물 기재원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들) 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유와 고 점도 I군 광유를 결합하면 100℃에서 6mm<sup>2</sup>/s 이상, 바람직하게는 7mm<sup>2</sup>/s 이상, 더욱 바람직하게는 8mm<sup>2</sup>/s 이상, 가장 바람직하게는 9mm<sup>2</sup>/s 이상의 동적 점도를 가지며 우수한/개선된 용해력을 갖는 기유를 생산할 수 있다.
- <96> 고 점도 I군 광유가 하나 이상의 가수소 탈락스물 및/또는 가수소 이성체화물 기재원료(들) 및/또는 기유, GTL 기재원료(들) 및/또는 기유 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유에, 하나 이상의 가수소 탈락스물 및/또는 가수소 이성체화물 기재원료(들) 및/또는 기유, GTL 기재원료(들) 및/또는 기유 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기재원료(들) 및 고 점도 I군 광유를 포함하는 기재 원료의 혼합물의 전체 중량을 기준으로 약 1 내지 55중량%, 바람직하게는 약 5 내지 55중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 55중량%, 더 더욱 바람직하게는 약 20 내지 55중량% 범위의 양으로 첨가된다.
- <97> 상기 정의된 기재원료 및/또는 기유의 혼합물은 미국석유회(the American Petroleum Institute)에 의해 정의된 바와 같은 I군, II군, III군, IV군 및/또는 V군 원료와 같은 통상적인 기재원료와 블렌딩될 수 있으며, 상기 혼합물은 임의의 상기 결합물의 대부분, 즉 임의의 상기 기유 결합물의 50중량%를 초과하게, 바람직하게는 60중량%를 초과하게, 더욱 바람직하게는 75중량%를 초과하게 구성한다. 또한, 하나 이상의 가수소 탈락스물 및/또는 가수소 이성체화물 기재원료(들) 및/또는 기유(들), GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들) 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 GTL 기재원료(들) 및/또는 기유(들), 및 고 점도 I군 기유의 혼합물이 하나 이상의 적합한 첨가제의 유효량과 블렌딩되어서 윤활제 조성물을 형성할 수 있다.
- <98> 전형적인 첨가제의 예는 산화 억제제, 산화 방지제, 분산제, 청정제(detergent), 부식 억제제, 방청제, 금속 불활성화제, 내마모제, 극압 첨가제, 항발작제(antiseizure agent), 유동점 강하제, 왁스 개질제, 점도 지수 향상제, 점도 개질제, 점도 지수 향상제, 유체-손실 첨가제, 밀봉제 상용성 제제(seal compatibility agent), 마찰 개질제, 윤활제, 방오제, 발색제, 소포제, 해유화제, 유화제, 압축강화제, 습윤제, 겔화제, 점착제, 착색제 및 기타를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 많은 통상적으로 사용되는 첨가제의 검토를 위해서는 문헌[윤활제 및 관련 제품에서의 클라만(Klamann in Lubricants and Related Products), Verlag Chemie, 플로리다 데이 필드 비치; ISBN 0-89573-177-0]을 참고한다. 또한, 문헌[윤활제 첨가제(Lubricant Additives), 엠.더블유.래니(M.W.Ranney), 노예스 데이터 코퍼레이션(Noyes Data Corporation) 출판, 뉴저지 파크릿지(1973)]도 참고한다.
- <99> 가공된 윤활제는 윤활제 기재원료 또는 기유, 및 하나 이상의 성능 첨가제를 포함한다.
- <100> 윤활유 조성물에서 본 발명과 결합되어 사용되는 성능 첨가제의 유형 및 양은 본원에서 예시로 보여지는 실시예에 의해 제한되지 않는다.
- <101> 내마모 및 극압(EP) 첨가제
- <102> 많은 윤활유는 적절한 내마모 보호를 제공하기 위하여 내마모 및/또는 극압(EP) 첨가제의 존재를 필요로 한다. 예컨대, 엔진 오일 성능에 대한 품질규격은 점점 오일의 개선된 내마모 특성으로 흐르는 경향을 보여주었다. 내마모 및 극압 첨가제는 금속 부품의 마찰 및 마모를 감소시킴으로써 상기 역할을 수행한다.
- <103> 많은 다른 유형의 내마모 첨가제가 있지만, 수십년동안 내연 엔진의 크랭크실 오일을 위한 주요 내마모 첨가제는 금속 알킬티오포스페이트, 더욱 특히는 일차 금속 구성요소가 아연인 금속 다이알킬다이티오포스페이트, 또는 아연 다이알킬다이티오포스페이트(ZDDP)이다. ZDDP 화합물은 일반적으로 식  $Zn[SP(S)(OR^1)(OR^2)]_2$ 을 갖고, 여기서 R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 기, 바람직하게는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 기이다. 이들 알킬 기는 직쇄 또는 분지될 수 있다. ZDDP는 전형적으로 전체 윤활유 조성물의 약 0.4 내지 1.4중량%의 양으로 사용되지만, 종종 그보다 많거나 적은 양이 유리하게 사용될 수 있다.
- <104> 그러나, 상기 첨가제로부터의 인은 촉매적 전환기내의 촉매 및 자동차내의 산소 감지기에 대해 유해한 효과를 갖는 것으로 밝혀졌다. 이러한 효과를 최소화하는 하나의 방법은 ZDDP의 일부 또는 전부를, 인을 함유하지 않은 내마모 첨가제로 대체시키는 것이다.
- <105> 또한, 인을 함유하지 않은 각종 첨가제가 내마모 첨가제로 사용된다. 황화된 올레핀이 내마모 및 EP 첨가제로 유용하다. 황-함유 올레핀은 탄소원자 약 3 내지 30개, 바람직하게는 3 내지 20개를 함유하는 지방족, 아릴지

방족 또는 지환족 올레핀 탄화수소를 포함한 다양한 유기 물질을 황화시켜서 제조될 수 있다. 올레핀계 화합물은 하나 이상의 비-방향족 이중 결합을 함유한다. 이러한 화합물은 식  $R^3R^4C=CR^5R^6$ 으로 정의되며, 여기서  $R^3$  내지  $R^6$  각각은 독립적으로 수소 또는 탄화수소 라디칼이다. 바람직한 탄화수소 라디칼은 알킬 또는 알켄일 라디칼이다.  $R^3$  내지  $R^6$ 중 임의의 2개는 환형 고리를 형성하도록 연결될 수 있다. 황-함유 올레핀 및 이들의 제조 방법에 관한 추가적인 정보는 본원에 참고문헌으로 인용된 미국특허 제4,941,984호에서 찾을 수 있다.

<106> 윤활제 첨가제로서 티오아인산 및 티오아인산 에스테르의 폴리설파이드의 사용이 미국특허 제2,443,264호, 제2,471,115호, 제2,526,497호 및 제2,591,577호에 기재되어 있다. 내마모제, 산화 방지제 및 극압 첨가제로서 포스포로티온일 다이설파이드의 첨가가 미국특허 제3,770,854호에 개시되어 있다. 윤활제에서 내마모 첨가제로서 몰리브덴 화합물(예: 옥시몰리브덴 다이이소프로필-포스포로다이티오에이트 설파이드) 및 아인산 에스테르(예: 다이부틸 하이드로젠 포스파이트)와 결합된 알킬티오카바모일 화합물(예: 비스(다이부틸)티오카바모일)의 사용이 미국특허 제4,501,678호에 개시되어 있다. 미국특허 제4,758,362호는 개선된 내마모 및 극압 특성을 제공하기 위한 카바메이트 첨가제의 사용을 개시하고 있다. 내마모 첨가제로서 티오카바메이트의 사용이 미국특허 제5,693,598호에 개시되어 있다. 몰리브덴-황 알킬 다이티오카바메이트 삼합체 착물( $R=C_8-C_{18}$  알킬)과 같은 티오카바메이트/몰리브덴 착물이 또한 유용한 내마모제이다. 적은 SAP 배합물을 생산하는 것을 목적으로 하는 경우, 상기 물질의 사용 또는 첨가는 최소한으로 유지되어야 한다.

<107> 글리세롤의 에스테르가 내마모제로 사용될 수 있다. 예컨대, 모노-, 다이- 및 트리-올레에이트, 모노-팔미테이트 및 모노-미리스테이트가 사용될 수 있다.

<108> ZDDP가 내마모 특성을 제공하는 다른 조성물과 결합된다. 미국특허 제5,034,141호는 티오다이크산토젠 화합물(예: 옥틸티오다이크산토젠) 및 금속 티오포스페이트(예: ZDDP)의 결합물이 내마모 특성을 개선시킬 수 있다고 개시하고 있다. 미국특허 제5,034,142호는 ZDDP와 결합된 금속 알킬옥시알킬크산테이트(예: 니켈 에톡시에틸크산테이트) 및 다이크산토젠(예: 다이에톡시에틸 다이크산토젠)의 사용이 내마모 특성을 개선시킨다고 개시하고 있다.

<109> 바람직한 내마모 첨가제는 인 및 황 화합물, 예컨대 아연 다이티오포스페이트, 및/또는 황, 질소, 붕소, 몰리브덴 포스포로다이티오에이트, 몰리브덴 다이티오카바메이트 및 헤테로환형을 포함한 다양한 유기-몰리브덴 유도체, 예컨대 다이머캅토티아디아졸, 머캅토벤조티아디아졸, 트리아진 등을 포함하고, 지환족, 아민, 알코올, 에스테르, 다이올, 트리올, 지방 아마이드 등이 이용될 수도 있다. 이러한 첨가제는 약 0.01 내지 6중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 4중량%의 양으로 사용될 수 있다. ZDDP와 같은 화합물은 본 출원에서 개시되고 청구된 화합물에서 나타나는 것보다 유의미하게 적은 제한된 과산화수소 분해능을 제공하고, 따라서 배합물에서 제외될 수 있거나, 또는 보유되더라도 적은 SAP 배합물의 생산을 용이하게 하기 위하여 최소 농도로 유지될 수 있다.

<110> 점도 지수 향상제

<111> 점도 지수 향상제(VI 향상제, 점도 개질제 및 점도 향상제라고도 알려져 있음)는 윤활제에 고온 및 저온 작동성을 제공한다. 상기 첨가제는 승온에서 전단 안정성을 부여하고, 저온에서는 허용가능한 점도를 제공한다.

<112> 적합한 점도 지수 향상제는 고분자량 탄화수소, 폴리에스테르, 및 점도 지수 향상제와 분산제 둘다로 기능하는 점도 지수 향상제 분산제를 포함한다. 이들 중합체의 전형적인 분자량은 약 10,000 내지 1,000,000, 더욱 전형적으로는 약 20,000 내지 500,000, 더 더욱 전형적으로는 약 50,000 내지 200,000이다.

<113> 적합한 점도 지수 향상제의 예는 메타크릴레이트, 부타디엔, 올레핀 또는 알킬화 스티렌의 중합체 및 공중합체이다. 폴리이소부틸렌이 통상적으로 사용되는 점도 지수 향상제이다. 다른 적합한 점도 지수 향상제는 폴리메타크릴레이트(예: 다양한 쇠 길이의 알킬 메타크릴레이트의 공중합체)이며, 이중 일부 배합물은 유동점 강하제로도 작용한다. 다른 적합한 점도 지수 향상제는 에틸렌과 프로필렌의 공중합체, 스티렌과 이소프렌의 수소화 블록 공중합체, 및 폴리아크릴레이트(예: 다양한 쇠 길이의 아크릴레이트의 공중합체)를 포함한다. 구체적인 예는 50,000 내지 200,000 분자량의 스티렌-이소프렌 또는 스티렌-부타디엔계 중합체를 포함한다.

<114> 점도 지수 향상제는 약 0.01 내지 8중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 4중량%의 양으로 사용될 수 있다.

<115> 산화 방지제

<116> 산화방지제는 사용동안에 기유의 산화적 열화를 지연시킨다. 이러한 열화는 금속 표면위의 침전물, 슬러지의 존재 또는 윤활제 점도의 증가를 초래할 수 있다. 당업계의 숙련자들은 윤활유 조성물에서 유용한 각종 산화

억제제를 알고 있다. 예컨대, 문헌[윤활제 및 관련 제품에서의 클라만, 전계서] 및 미국특허 제4,798,684호 및 제5,084,197호를 참고하며, 이들 각각은 본원에 참고문헌으로 인용되어 있다.

<117> 유용한 산화방지제는 장애 페놀(hindered phenol)을 포함한다. 이들 페놀계 산화방지제는 무회(금속을 함유하지 않음) 페놀계 화합물, 또는 일부 페놀계 화합물의 중성 또는 염기성 금속 염일 수 있다. 전형적인 페놀계 산화방지제 화합물은 입체 장애 하이드록시 기를 함유하는 것인 장애 페놀이며, 이들은 하이드록시 기가 서로에 대해 *o*- 또는 *p*-위치에 있는 다이하이드록시 아릴 화합물의 유도체를 포함한다. 전형적인 페놀계 산화방지제는 C<sub>6+</sub> 알킬 기에 의해 치환된 장애 페놀, 및 이들 장애 페놀의 알킬렌 커플링된 유도체를 포함한다. 이러한 유형의 페놀계 물질의 예는 2-*t*-부틸-4-헥틸 페놀; 2-*t*-부틸-4-옥틸 페놀; 2-*t*-부틸-4-도데실 페놀; 2,6-다이-*t*-부틸-4-헥틸 페놀; 2,6-다이-*t*-부틸-4-도데실 페놀; 2-메틸-6-*t*-부틸-4-헥틸 페놀; 및 2-메틸-6-*t*-부틸-4-도데실 페놀이다. 다른 유용한 장애 모노-페놀계 산화방지제는 예컨대, 장애 2,6-다이-알킬-페놀계 프로피온산 에스테르 유도체를 포함할 수 있다. 비스-페놀계 산화방지제는 또한 본 발명과 함께 유리하게 사용될 수도 있다. 오르토-커플링된 페놀의 예는 2,2'-비스(4-헥틸-6-*t*-부틸-페놀); 2,2'-비스(4-옥틸-6-*t*-부틸-페놀); 및 2,2'-비스(4-도데실-6-*t*-부틸-페놀)을 포함한다. 파라-커플링된 비스페놀은 예컨대, 4,4'-비스(2,6-다이-*t*-부틸 페놀) 및 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이-*t*-부틸 페놀)을 포함한다.

<118> 사용될 수 있는 비-페놀계 산화 억제제는 방향족 아민 산화방지제를 포함하며, 이들은 그 자체로 또는 페놀계 화합물과 결합되어 사용될 수 있다. 비-페놀계 산화방지제의 전형적인 예는 식 R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>N(여기서, R<sup>8</sup>은 지방족, 방향족 또는 치환된 방향족 기이고, R<sup>9</sup>는 방향족 또는 치환된 방향족 기이며, R<sup>10</sup>은 H, 알킬, 아릴 또는 R<sup>11</sup>S(O)<sub>x</sub>R<sup>12</sup>이고, R<sup>11</sup>은 알킬렌, 알켄일렌 또는 아르알킬렌 기이며, R<sup>12</sup>는 고급 알킬 기, 알켄일, 아릴 또는 알크아릴 기이고, x는 0, 1 또는 2이다)의 방향족 모노아민과 같은 알킬화된 및 비-알킬화된 방향족 아민을 포함한다. 지방족 기 R<sup>8</sup>은 탄소원자 1 내지 약 20개를 함유할 수 있고, 바람직하게는 탄소원자 약 6 내지 12개를 함유한다. 지방족 기는 포화된 지방족 기이다. 바람직하게, R<sup>8</sup>과 R<sup>9</sup> 둘다는 방향족 또는 치환된 방향족 기이고, 방향족 기는 나프틸과 같은 융합된 고리 방향족 기일 수 있다. 방향족 기 R<sup>8</sup>과 R<sup>9</sup>는 S와 같은 다른 기와 연결될 수 있다.

<119> 전형적인 방향족 아민 산화방지제는 약 6개 이상의 탄소원자의 알킬 치환기를 갖는다. 지방족 기의 예는 헥실, 헥틸, 옥틸, 노닐 및 데실을 포함한다. 일반적으로, 지방족 기는 약 14개 이하의 탄소원자를 함유한다. 본 조성물에 유용한 아민 산화방지제의 일반적인 유형은 다이페닐아민, 페닐 나프틸아민, 페노티아진, 이미도다이벤질 및 다이페닐 페닐렌 다이아민을 포함한다. 둘 이상의 방향족 아민의 혼합물이 또한 유용하다. 중합성 아민 산화방지제가 또한 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 방향족 아민 산화방지제의 구체적인 예는 *p,p'*-다이옥틸 다이페닐아민, *t*-옥틸페닐-알파-나프틸아민, 페닐-알파나프틸아민 및 *p*-옥틸페닐-알파-나프틸아민을 포함한다.

<120> 황화된 알킬 페놀 및 그의 알칼리금속염 또는 알칼리토금속 염이 또한 유용한 산화방지제이다.

<121> 윤활유 조성물에서 사용되는 산화방지제의 또 다른 종류는 유용성(oil-soluble) 구리 화합물이다. 임의의 적합한 유용성 구리 화합물이 윤활유에 블렌딩될 수 있다. 적합한 구리 산화방지제의 예는 구리 다이하이드로카빌티오 또는 다이티오-포스페이트, 및 카복시산의 구리 염(자연 발생 또는 합성)을 포함한다. 다른 적합한 구리 염은 구리 다이티아카바메이트, 설펜에이트, 펜에이트 및 아세틸아세톤에이트를 포함한다. 알켄일 숙신산 또는 무수물로부터 유도된 염기성, 중성 또는 산성 구리 Cu(I) 및/또는 Cu(II) 염이 특히 유용한 것으로 알려져 있다.

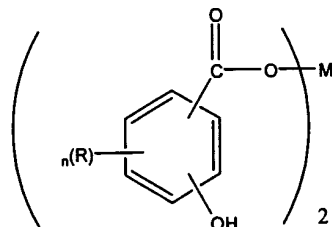
<122> 바람직한 산화방지제는 장애 페놀, 아릴아민을 포함한다. 이들 산화방지제는 유형별로 개별적으로 또는 서로 결합되어 사용될 수 있다. 상기 첨가제는 약 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 1.5중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 1.5중량% 미만, 가장 바람직하게는 0의 양으로 사용될 수 있다.

<123> 청정제

<124> 청정제는 윤활 조성물에서 통상적으로 사용된다. 전형적인 청정제는 분자의 장쇄 소수성 부분, 및 분자의 보다 적은 음이온성 또는 소수성(oleophobic) 친수성 부분을 함유하는 음이온성 물질이다. 청정제의 음이온성 부분은 전형적으로 황산, 카복시산, 아인산, 페놀 또는 이들의 혼합물과 같은 유기산으로부터 유도된다. 상대이온(counterion)은 전형적으로 알칼리토금속 또는 알칼리금속이다.



- <125> 실질적으로 화학량론적인 양의 금속을 함유하는 염이 중성 염으로 기재되며, 0 내지 80의 총 염기 수(TBN, ASTM D2896에 의해 측정됨)를 갖는다. 과량의 금속 화합물(예: 금속 수산화물 또는 산화물)과 산성 기체(예: 이산화탄소)를 반응시켜서 수득되는 다량의 금속 염기를 함유하는 많은 조성물이 과염기화된다. 유용한 청정제는 중성, 약하게 과염기화 또는 강하게 과염기화될 수 있다.
- <126> 적어도 일부 청정제가 과염기화되는 것이 바람직하다. 과염기화된 청정제는 연소 공정에서 생성되는 산성 불순물을 중화시키는 것을 돕고, 오일에 포획된다. 전형적으로, 과염기화된 물질은 당량 기준으로 약 1.05:1 내지 50:1의 청정제의 금속 이온 대 음이온 부분의 비를 갖는다. 더욱 바람직하게, 상기 비는 약 4:1 내지 약 25:1이다. 생성된 청정제는 전형적으로 약 150 이상, 종종 약 250 내지 450 이상의 TBN을 갖는 과염기화된 청정제이다. 바람직하게, 과염기화 양이온은 나트륨, 칼슘 또는 마그네슘이다. 상이한 TBN을 갖는 청정제의 혼합물이 본 발명에서 사용될 수 있다.
- <127> 바람직한 청정제는 설펜에이트, 펜에이트, 카복실레이트, 포스페이트 및 살리실레이트의 알칼리금속염 또는 알칼리토금속염을 포함한다.
- <128> 설펜에이트는 알킬 치환된 방향족 탄화수소를 설펜화시켜서 전형적으로 수득되는 설펜산으로부터 제조될 수 있다. 탄화수소의 예는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 나프탈렌, 바이페닐 및 이들의 할로겐화 유도체(예: 클로로벤젠, 클로로톨루엔 및 클로로나프탈렌)을 알킬화하여서 수득되는 것을 포함한다. 알킬화제는 전형적으로 탄소원자 약 3 내지 70개를 갖는다. 알크아릴 설펜에이트는 전형적으로 탄소원자 약 9 내지 약 80개 이상, 더욱 전형적으로는 약 16 내지 60개를 함유한다.
- <129> 문헌[윤활제 및 관련 제품에서의 클라만, 전계서]은 윤활제에서 청정제 및 분산제로 유용한 다양한 설펜산의 과염기화된 금속 염을 다수 개시하고 있다. 문헌[윤활제 첨가제(Lubricant Additives), 씨.브이.스몰히어(C.V.Smallheer) 및 알.케이.스미쓰(R.K.Smith), 더 레지우스-하일즈 캄파니(the Lezius-Hiles Co.), 오하이오주 클리블랜드(1967)]은 분산제/청정제로 유용한 다수의 과염기화된 설펜에이트를 마찬가지로 개시하고 있다.
- <130> 알칼리토 펜에이트는 또 다른 유용한 청정제 종류이다. 이들 청정제는 알칼리 토금속 수산화물 또는 산화물(예:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ )과 알킬 페놀 또는 황화된 알킬페놀을 반응시켜서 제조될 수 있다. 유용한 알킬 기는 직쇄 또는 분지형  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  알킬 기, 바람직하게는  $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 을 포함한다. 적합한 페놀의 예는 이소부틸페놀, 2-에틸헥실페놀, 노닐페놀, 도데실 페놀 등을 포함한다. 출발 알킬페놀은 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지형인 하나보다 많은 알킬 치환기를 함유할 수 있음을 유념해야 한다. 비-황화된 알킬페놀이 사용될 때, 당업계에 널리 알려진 방법에 의해 황화된 생성물이 수득될 수 있다. 이들 방법은 알킬페놀과 황화제(황원소, 이염화황과 같은 황 할로겐화물 등을 포함)의 혼합물을 가열하는 단계, 이어서 황화된 페놀과 알칼리토금속 염기를 반응시키는 단계를 포함한다.
- <131> 카복시산의 금속 염이 또한 청정제로 유용하다. 이들 카복시산 청정제는 염기성 금속 화합물과 하나 이상의 카복시산을 반응시키고, 상기 반응 생성물로부터 유리수(free water)를 제거하여서 제조될 수 있다. 이들 화합물은 목적하는 TBN 수준을 생산하기 위하여 과염기화될 수 있다. 살리실산으로부터 제조된 청정제가 카복시산으로부터 유도된 청정제의 하나의 바람직한 종류이다. 유용한 살리실레이트는 장쇄 알킬 살리실레이트를 포함한



다. 하나의 유용한 조성물 계열은 식  $\left( \text{C}_6\text{H}_4(\text{R})(\text{OH})\text{C(=O)O} \right)_2 \text{M}$  을 갖고, 여기서 R은 수소 원자, 또는 탄소 원자 1 내지 약 30개를 갖는 알킬 기이고, n은 1 내지 4의 정수이며, M은 알칼리 토금속이다. 바람직한 R 기는  $\text{C}_{11}$  이상, 바람직하게는  $\text{C}_{13}$  이상의 알킬 쇠이다. R은 청정제 기능을 저해하지 않는 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다. M은 바람직하게는 칼슘, 마그네슘 또는 바륨이다. 더욱 바람직하게, M은 칼슘이다.

- <132> 하이드로카빌-치환된 살리실산은 콜베(Kolbe) 반응에 의해 페놀로부터 제조될 수 있다. 이들 화합물의 합성에 대한 추가적인 정보에 대해서는 본원에 참고문헌으로 인용된 미국특허 제3,595,791호를 참고한다. 하이드로카빌-치환된 살리실산의 금속 염은 물 또는 알코올과 같은 극성 용제에서 금속 염을 이중 분해하여서 제조될 수

있다.

- <133> 알칼리토금속 포스페이트가 또한 청정제로 사용된다.
- <134> 청정제는 단순 청정제 또는 하이브리드(hybrid) 또는 작물 청정제로 알려진 것일 수 있다. 후자의 청정제는 별도의 물질을 블렌딩할 필요없이 2개 청정제의 특성을 제공할 수 있다. 예컨대, 미국특허 제6,034,039호를 참고한다.
- <135> 바람직한 청정제는 칼슘 펜에이트, 칼슘 셀폰에이트, 칼슘 살리실레이트, 마그네슘 펜에이트, 마그네슘 셀폰에이트, 마그네슘 살리실레이트 및 다른 관련 구성성분(보레이트화(borated) 청정제 포함)을 포함한다. 전형적으로, 전체 청정제 농도는 약 0.01 내지 약 6.0중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 0.4중량%이다.
- <136> 분산제
- <137> 엔진 작동동안에, 유-불용성 산화 부산물이 생성된다. 분산제는 상기 부산물을 용액중에 유지시키도록 돕고, 따라서 이들이 금속 표면에 침착되는 것을 감소시킨다. 분산제는 무회 또는 회분-형성의 특성을 가질 수 있다. 바람직하게, 분산제는 무회이다. 일명 무회 분산제는 연소시에 실질적으로 회분을 형성하지 않는 유기 물질이다. 예컨대, 비금속-함유 또는 보레이트화 금속-비함유 분산제가 무회로 판단된다. 대조적으로, 상기 검토된 금속-함유 청정제는 연소시에 회분을 형성한다.
- <138> 적합한 분산제는 전형적으로 비교적 고분자량 탄화수소 쇄에 결합된 극성 기를 함유한다. 극성 기는 전형적으로 질소, 산소 또는 인 중 하나 이상의 원소를 함유한다. 전형적인 탄화수소 쇄는 50 내지 400개 탄소원자를 함유한다.
- <139> 화학적으로, 많은 분산제는 펜에이트, 셀폰에이트, 황화된 펜에이트, 살리실레이트, 나프텐에이트, 스테아레이트, 카밤에이트, 티오키밤에이트, 아인산 유도체로 특징지워질 수 있다. 특히 유용한 분산제 종류는 장쇄 치환된 알켄일 숙신산 화합물, 일반적으로는 치환된 숙신산 무수물과 다가 또는 폴리아미노 화합물의 반응에 의해 전형적으로 생성되는 알켄일숙신산 유도체이다. 오일중 용해도를 제공하는 분자의 친유성 부분을 구성하는 장쇄 기는 일반적으로 폴리이소부틸렌 기이다. 이러한 분산제 유형의 많은 예가 시중에 및 문헌에서 잘 알려져 있다. 상기 분산제를 기재하고 있는 예시적인 미국특허는 제3,172,892호, 제3,214,707호, 제3,219,666호, 제3,316,177호, 제3,341,542호, 제3,444,170호, 제3,454,607호, 제3,541,012호, 제3,630,904호, 제3,632,511호, 제3,787,374호 및 제4,234,435호이다. 다른 분산제 유형이 미국특허 제3,036,003호, 제3,200,107호, 제3,254,025호, 제3,275,554호, 제3,438,757호, 제3,454,555호, 제3,565,804호, 제3,413,347호, 제3,697,574호, 제3,725,277호, 제3,725,480호, 제3,726,882호, 제4,454,059호, 제3,329,658호, 제3,449,250호, 제3,519,565호, 제3,666,730호, 제3,687,849호, 제3,702,300호, 제4,100,082호, 제5,705,458호에 기재되어 있다. 분산제의 추가적인 설명은 예컨대, 상기 목적을 위해 참고된 유럽특허출원 제471 071호에서 찾을 수 있다. 진술한 특허 각각은 본원에 참고문헌으로 인용된다.
- <140> 하이드로카빌-치환된 숙신산 화합물은 대중적인 분산제이다. 특히, 탄화수소 치환기에 바람직하게는 탄소원자 50개 이상을 갖는 탄화수소-치환된 숙신산 화합물과 1당량 이상의 알킬렌 아민의 반응에 의해 제조된 숙신이미드, 숙시네이트 에스테르, 또는 숙시네이트 에스테르 아마이드가 특히 유용하다.
- <141> 숙신이미드는 알켄일 숙신산 무수물과 아민의 축합 반응에 의해 형성된다. 몰비는 폴리아민에 따라 다양할 수 있다. 예컨대, 알켄일 숙신산 무수물 대 TEPA의 몰비는 약 1:1 내지 약 5:1로 다양할 수 있다. 대표적인 예가 본원에 참고문헌으로 인용된 미국특허 제3,087,936호, 제3,172,892호, 제3,219,666호, 제3,272,746호, 제3,322,670호, 제3,652,616호 및 제3,948,800호 및 캐나다 특허 제1,094,044호에 나타나 있다.
- <142> 숙시네이트 에스테르는 알켄일 숙신산 무수물과 알코올 또는 폴리올의 축합 반응에 의해 형성된다. 몰비는 사용되는 알코올 또는 폴리올에 따라 다양할 수 있다. 예컨대, 알켄일 숙신산 무수물 및 펜타에리트리톨의 축합 생성물이 유용한 분산제이다.
- <143> 숙시네이트 에스테르 아마이드는 알켄일 숙신산 무수물 및 알칸올 아민의 축합 반응에 의해 형성된다. 예컨대, 적합한 알칸올 아민은 에톡실화 폴리알킬폴리아민, 프로폭실화 폴리알킬폴리아민 및 폴리알킬폴리아민, 예컨대 폴리에틸렌 폴리아민을 포함한다. 한 예는 프로폭실화 헥사메틸렌다이아민이다. 대표적인 예는 본원에 참고문헌으로 인용된 미국특허 제4,426,305호에 나타나 있다.
- <144> 선행 단락에서 사용된 알켄일 숙신산 무수물의 분자량은 전형적으로 800 내지 2,500 범위이다. 상기 생성물은 황, 산소, 포름알데하이드, 카복시산, 예컨대 올레산, 및 보레이트 에스테르 또는 고 보레이트화 분산제와 같은

붕소 화합물과 후속-반응될 수 있다. 분산제는 분산제 반응 생성물 1몰당 붕소 약 0.1 내지 약 5몰에 의해 보레이트화될 수 있다.

<145> 만니히(Mannich) 염기 분산제는 알킬페놀, 포름알데하이드 및 아민의 반응으로부터 제조된다. 본원에서 참고문헌으로 인용된 미국특허 제4,767,551호를 참고한다. 가공 보조제 및 촉매, 예컨대 올레산 및 설폰산이 또한 반응 혼합물의 일부일 수 있다. 알킬페놀의 분자량은 800 내지 2,500범위이다. 대표적인 예가 본원에 참고문헌으로 인용된 미국특허 제3,697,574호, 제3,703,536호, 제3,704,308호, 제3,751,365호, 제3,756,953호, 제3,798,165호 및 제3,803,039호에 나타나 있다.

<146> 본 발명에 유용한 전형적인 고분자량 지방족 산-개질된 만니히 축합 생성물은 고분자량 알킬-치환된 하이드록시 방향족 화합물 또는  $\text{HN(R)}_2$  기-함유 반응물로부터 제조될 수 있다.

<147> 고분자량 알킬-치환된 하이드록시방향족 화합물의 예는 폴리프로필페놀, 폴리부틸페놀 및 다른 폴리알킬페놀이 다. 이들 폴리알킬페놀은  $\text{BF}_3$ 와 같은 알킬화 촉매의 존재하에 페놀을 고분자량 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 다른 폴리알킬렌 화합물에 의해 알킬화하여서 페놀의 벤젠 고리상에 평균 600 내지 100,000 분자량의 알킬 치환기를 제공함으로써 수득될 수 있다.

<148>  $\text{HN(R)}_2$  기-함유 반응물의 예는 알킬렌 폴리아민, 주로 폴리에틸렌 폴리아민이다. 만니히 축합 생성물의 제조에 사용하는데 적합한 하나 이상의  $\text{HN(R)}_2$  기를 함유하는 다른 대표적인 유기 화합물이 널리 알려져 있으며, 모노- 및 다이-아미노 알케인 및 이들의 치환된 유사체, 예컨대 에틸아민 및 다이에탄올 아민; 방향족 다이아민, 예컨대 페닐렌 다이아민, 다이아미노 나프탈렌; 헤테로환형 아민, 예컨대 모폴린, 피롤, 피롤리딘, 이미다졸, 이미다졸리딘 및 피페리딘; 펄라민 및 이들의 치환된 유사체를 포함한다.

<149> 알킬렌 폴리아마이드 반응물의 예는 에틸렌다이아민, 다이에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸렌 펜타아민, 펜타에틸렌 헥사아민, 헥사에틸렌 헵타아민, 헵타에틸렌 옥타아민, 옥타에틸렌 노나아민, 노나에틸렌 데카아민 및 데카에틸렌 운데카민, 및 식  $\text{H}_2\text{N}-(\text{Z}-\text{NH})_n\text{H}$ (여기서, Z는 2가 에틸렌이고, n은 1 내지 10이다)의 전술한 알킬렌 폴리아민에 상응하는 질소 함량을 갖는 상기 아민의 혼합물을 포함한다. 프로필렌 다이아민 및 다이-, 트리-, 테트라-, 펜타-프로필렌 트리-, 테트라-, 펜타- 및 헥사아민과 같은 상응하는 프로필렌 폴리아민이 또한 적합한 반응물이다. 알킬렌 폴리아민은 일반적으로 암모니아 및 다이클로로 알케인과 같은 다이 할로 알케인의 반응에 의해 수득된다. 따라서, 암모니아 2 내지 11몰 및 탄소원자 2 내지 6개를 갖고 다른 탄소에서 염소를 갖는 다이클로로알케인 1 내지 10몰의 반응으로부터 수득된 알킬렌 폴리아민이 적합한 알킬렌 폴리아민 반응물이다.

<150> 본 발명에서 유용한 고분자량 생성물의 제조에 유용한 알데하이드 반응물은 포름알데하이드(또한, 파라포름알데하이드 및 포르말린), 아세트알데하이드 및 알돌( $\beta$ -하이드록시부티르알데하이드)와 같은 지방족 알데하이드를 포함한다. 포름알데하이드 또는 포름알데하이드-수득용 반응물이 바람직하다.

<151> 하이드로카빌-치환된 아민 무회 분산제 첨가제가 당업계의 숙련자들에게 널리 알려져 있다; 예컨대, 본원에 참고문헌으로 인용된 미국특허 제3,275,554호, 제3,438,757호, 제3,565,804호, 제3,755,433호, 제3,822,209호 및 제5,084,197호를 참고한다.

<152> 바람직한 분산제는 모노-숙신이미드, 비스-숙신이미드 및/또는 모노- 및 비스-숙신이미드의 혼합물로부터의 유도체를 비롯한 보레이트화 및 비-보레이트화 숙신이미드를 포함하고, 여기서 하이드로카빌 숙신이미드는 약 500 내지 약 5000의 Mn을 갖는 폴리이소부틸렌과 같은 하이드로카빌렌 기 또는 이러한 하이드로카빌렌 기의 혼합물로부터 유도된다. 다른 바람직한 분산제는 숙신산-에스테르 및 아마이드, 알킬페놀-폴리아민-커플링된 만니히 부가물, 이들의 캡핑된(capped) 유도체 및 다른 관련 구성성분을 포함한다. 이러한 첨가제는 약 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 8중량%의 양으로 사용될 수 있다.

<153> 유동점 강하제

<154> 통상적인 유동점 강하제(유탄유 흐름 개선제로도 알려져 있음)가 필요시에 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 이들 유동점 강하제는 본 발명의 유탄 조성물에 첨가되어서 유체가 흐르거나 유동될 수 있는 최소 온도를 낮출 수 있다. 적합한 유동점 강하제의 예는 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아마이드, 할로파라핀 왁스와 방향족 화합물의 축합 생성물, 비닐 카복실레이트 중합체, 및 다이알킬푸마레이트, 지방산의 비닐 에스테르 및 알릴 비닐 에테르의 삼원공중합체를 포함한다. 미국특허 제1,815,022호, 제2,015,748호, 제



2,191,498호, 제2,387,501호, 제2,655,479호, 제2,666,746호, 제2,721,877호, 제2,721,878호 및 제3,250,715호가 유용한 유동점 강하제 및/또는 그의 제조방법을 기술하고 있다. 이들 참고문헌 각각은 본원에 인용된다. 이러한 첨가제는 약 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 1.5중량%의 양으로 사용될 수 있다.

<155> 부식 억제제

<156> 부식 억제제는 윤활유 조성물과 접촉하는 금속성 부품의 열화를 감소시키기 위해 사용된다. 적합한 부식 억제제는 티아디아졸을 포함한다. 예컨대, 본원에 참고문헌으로 인용된 미국특허 제2,719,125호, 제2,719,126호 및 제 3,087,932호를 참고한다. 이러한 첨가제는 약 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 1.5중량%의 양으로 사용될 수 있다.

<157> 밀봉재 상용성 첨가제

<158> 밀봉재 상용성 제제는 유체에서의 화학적 반응 또는 엘라스토머의 물리적 변화를 야기시킴으로써 엘라스토머성 밀봉재를 팽윤시키는데 도움을 준다. 윤활유에 적합한 밀봉재 상용성 제제는 유기 포스페이트, 방향족 에스테르, 방향족 탄화수소, 에스테르(예: 부틸벤질 프탈레이트) 및 폴리부텐일 숙신산 무수물을 포함한다. 이러한 첨가제는 약 0.01 내지 3중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 2중량%의 양으로 사용될 수 있다.

<159> 소포제

<160> 소포제가 윤활제 조성물에 유리하게 첨가될 수 있다. 이들 제제는 안정한 포움(foam)의 형성을 지연시킨다. 실리콘 및 유기 중합체가 전형적인 소포제이다. 예컨대, 실리콘 오일 또는 폴리다이메틸 실록세인과 같은 폴리실록세인은 소포 특성을 제공한다. 소포제는 시중에서 구입가능하며, 해유화제와 같은 다른 첨가제와 함께 통상적인 소량으로 사용될 수 있다; 일반적으로 결합된 이들 첨가제의 양은 1% 미만이고, 종종 0.1% 미만이다.

<161> 부식 억제제 및 방청 첨가제

<162> 방청 첨가제(또는 부식 억제제)는 윤활된 금속 표면을 물 또는 다른 오염물에 의한 화학적 공격으로부터 보호하는 첨가제이다. 광범위한 이들 물질이 시판중이며, 문헌[윤활제 및 관련 제품에서의 클라만, 전제서]에 언급되어 있다.

<163> 방청 첨가제중 한 유형은 금속 표면을 우선적으로 습윤시켜서 이를 오일 막으로 보호하는 극성 화합물이다. 다른 유형의 방청 첨가제는 유중수형(water-in-oil) 유화액에 물을 혼입시킴으로써 물을 흡수하여서 단지 오일만이 금속 표면과 접하게 한다. 또 다른 유형의 방청 첨가제는 금속에 화학적으로 부착되어서 비-반응성 표면을 생성시킨다. 적합한 첨가제의 예는 아연 다이티오포스페이트, 금속 페놀레이트, 염기성 금속 설펜에이트, 지방산 및 아민을 포함한다. 이러한 첨가제는 약 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 1.5중량%의 양으로 사용될 수 있다.

<164> 마찰 개질제

<165> 마찰 개질제는 이러한 물질(들)을 함유하는 임의의 윤활제 또는 유체에 의해 윤활된 표면의 마찰계수를 변경시킬 수 있는 임의의 물질(들)이다. 마찰 감소제, 윤활제 또는 유질제(oiliness agent)로도 알려진 마찰 개질제, 및 윤활된 표면의 마찰계수를 변경시키는 기유, 배합된 윤활제 조성물 또는 기능성 유체의 능력을 변화시키는 이러한 다른 제제가 필요시에 본 발명의 기유 또는 윤활제 조성물과 결합되어 효과적으로 사용될 수 있다. 마찰계수를 낮추는 마찰 개질제는 본 발명의 기유 및 윤활 조성물과 결합시에 특히 유리하다. 마찰 개질제는 금속-함유 화합물 또는 물질 뿐만 아니라, 무회 화합물 또는 물질, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 금속-함유 마찰 개질제는 금속이 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 전이 그룹 금속을 포함할 수 있는 금속 염 또는 금속-리간드 착물을 포함할 수 있다. 이러한 금속-함유 마찰 개질제는 또한 적은 회분 특징을 가질 수도 있다. 전이 금속은 Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn 및 기타를 포함할 수 있다. 리간드는 알코올, 폴리올, 글리세롤, 부분 에스테르 글리세롤, 티올, 카복실레이트, 카바메이트, 티오카바메이트, 다이티오카바메이트, 포스페이트, 티오포스페이트, 다이티오포스페이트, 아마이드, 이미드, 아민, 티아졸, 티아디아졸, 다이티아졸, 다이아졸, 트리아졸, 및 유효량의 O, N, S 또는 P를 개별적으로 또는 결합하여 함유하는 기타 극성 분자 작용기의 하이드로카빌 유도체를 포함할 수 있다. 특히, 예컨대, Mo-다이티오카바메이트, Mo(DTC), Mo-다이티오포스페이트, Mo(DTP), Mo-아민, Mo(Am), Mo-알코올레이트, Mo-알코올-아마이드 등과 같은 Mo-함유 화합물이 특히 효과적일 수 있다. 미국특허 제5,824,627호, 제6,232,276호, 제6,153,564호, 제6,143,701호, 제6,110,878호, 제 5,837,657호, 제6,010,987호, 제5,906,968호, 제6,734,150호, 제6,730,638호, 제6,689,725호, 제6,569,820호, WO 99/66013호, WO 99/47629호 및 WO 98/26030호를 참고한다.

<166> 무회 마찰 개질제는 또한 유효량의 극성 기, 예컨대 하이드록실-함유 하이드로카빌 기유, 글리세라이드, 부분 글리세라이드, 글리세라이드 유도체 등을 함유하는 윤활제 물질을 포함할 수도 있다. 마찰 개질제에서의 극성 기는 유효량의 O, N, S 또는 P를 개별적으로 또는 결합하여 함유하는 하이드로카빌 기를 포함할 수 있다. 특히 효과적일 수 있는 다른 마찰 개질제는 예컨대 지방산, 지방 알코올, 지방 아마이드, 지방 에스테르, 하이드록실-함유 카복실레이트 및 필적할만한 합성 장쇄 하이드로카빌 산, 알코올, 아마이드, 에스테르, 하이드록시 카복실레이트 등의 염(회분-함유 및 무회 유도체 둘다)을 포함한다. 일부 경우에, 지방 유기산, 지방 아민 및 황화된 지방산이 적합한 마찰 개질제로 사용될 수 있다.

<167> 마찰 개질제의 유용한 농도는 약 0.01중량% 내지 10-15중량% 이상의 범위일 수 있고, 종종 바람직한 범위는 약 0.1중량% 내지 5중량%이다. 몰리브덴-함유 물질의 농도는 종종 Mo 금속 농도의 측면에서 기재된다. Mo의 유리한 농도는 약 10ppm 내지 3000ppm 이상의 범위일 수 있고, 종종 바람직한 범위는 약 20 내지 2000ppm이며, 일부 경우에서 더욱 바람직한 범위는 약 30 내지 1000ppm이다. 모든 유형의 마찰 개질제는 단독으로 또는 본 발명의 물질과의 혼합물로 이용될 수 있다. 종종, 둘 이상의 마찰 개질제의 혼합물, 또는 마찰 개질제(들)와 택일적인 표면 활성 물질(들)의 혼합물이 또한 바람직하다.

<168> 전형적인 첨가제의 양

<169> 윤활유 조성물은 상기에서 검토된 하나 이상의 첨가제를 함유할 때, 첨가제(들)는 의도하는 기능을 수행하기에 충분한 양으로 조성물에 블렌딩된다. 본 발명에 유용한 상기 첨가제의 전형적인 양이 하기 표 1에 나타나 있다.

<170> 첨가제중 다수는 제조업체로부터 운송되며, 배합물에서 일정량의 기유 용제와 함께 사용됨을 유념한다. 따라서, 하기 표에 있는 중량 뿐만 아니라 본 특허출원에서 언급된 다른 양은 활성 성분(즉, 성분의 비-용제 부분)의 양에 관한 것이다. 하기에 표시된 중량%는 윤활유 조성물의 전체 중량을 기준으로 한다.

## 표 1

<171> 다양한 윤활유 구성성분의 전형적인 양

화합물	대략적인 중량%(유용한 범위)	대략적인 중량%(바람직한 범위)
청정제	0.01 내지 6	0.01 내지 4
분산제	0.1 내지 20	0.1 내지 8
마찰 감소제	0.01 내지 5	0.01 내지 1.5
점도 지수 향상제	0.0 내지 40	0.01 내지 30, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 15
보충적인 산화방지제	0.0 내지 5	0.0 내지 1.5
부식 억제제	0.01 내지 5	0.01 내지 1.5
내마모 첨가제	0.01 내지 6	0.01 내지 4
유동점 강하제	0.0 내지 5	0.01 내지 1.5
소포제	0.001 내지 3	0.001 내지 0.15
기유	잔량	잔량

## 실시예

<172> F-T 왁스 이성체화물 GTL 유형의 기유, 구체적으로는 100℃에서 4mm<sup>2</sup>/s 동적 점도를 갖는 GTL4를, 광물-유도된 기유, 구체적으로는 100℃에서 4 내지 32mm<sup>2</sup>/s 범위의 동적 점도를 갖는 I군 유형 광유와 결합하여 PAO, 구체적으로는 100℃에서 4mm<sup>2</sup>/s 동적 점도를 갖는 PAO4와 비교하였다. 기유 특성이 표 2에 기재되어 있다.

<173> 왁스 이성체화물 기유, 구체적으로는 GTL4와 광유의 결합(표 3에 도시됨)을 PAO, 구체적으로는 PAO4와 광유의 결합(표 4에 도시됨)과 비교하였다. GTL/SPN 100, GTL/SPN 600, PAO/SPN 100 및 PAO/SPN 600의 2성분 결합에 서처럼 각각의 아닐린 점 측정에 의해, GTL4/브라이트 스톡(50:50중량%)의 2성분 결합을 PAO4/브라이트 스톡(50:50중량%)의 2성분 결합과 비교하였다. 또한, SPN 100/SPN 600 및 SPN 100/브라이트 스톡의 추가적인 2성분 혼합물을 비교하였다. 순수한 기유 및 50:50중량%의 결합물의 비교가 표 3과 4 및 도 1에 나타나 있다. GTL4/브라이트 스톡(50:50중량%)의 아닐린 점은 GTL4/브라이트 스톡의 혼합물에 대해 예상된 아닐린 점 프로파

일보다 더 낮은 아닐린 점(1.7℃ 더 낮은 아닐린 점)을 가졌다. 더욱 놀랍게도, GTL4/브라이트 스톱(50:50중량%)의 아닐린 점은 PA04/브라이트 스톱(50:50중량%)에 대해 측정된 것보다 더 낮았다(0.5℃ 더 낮은 아닐린 점). 이러한 신규하고도 예상치 못한 결과는 브라이트 스톱과 결합된 GTL이 동일한 브라이트 스톱과 결합된 PA0에 비해 용해력 측면에서 유의하게 개선되었음을 증명한다.

<174>

또한, 본 발명의 가장 큰 예상치 못한 이점이 도 1에 증명되어 있는데, 약 55% 이하의 브라이트 스톱 농도를 함유하는 왁스 이성체화물(GTL4)/브라이트 스톱 결합물이 왁스 이성체화물(GTL4) 또는 브라이트 스톱 단독에 비해 더 낮은 아닐린 점을 가졌다.

## 표 2

<175>

기유 특성

기유	100℃에서 KV (mm <sup>2</sup> /s)	40℃에서 KV (mm <sup>2</sup> /s)	아닐린 점 (℃)	점도 지수	밀도(g/cm <sup>3</sup> )	유동점(℃)
GTL4	3.8	15.3	120.4	143	0.8133	≤-12
PA04	4.0	17.9	120.2	124	0.8192	-54
SPN 100(광유)	4.0	20.2	96.3	95	0.8649	-15
SPN 600(광유)	12.2	115.3	113.4	96	0.8841	-12
브라이트 스톱(광유)	31.8	487.8	123.1	96	0.9017	≤-6

## 표 3

<176>

왁스 이성체화물-광유의 결합: 아닐린 점 성능

실시예	윤활제 기유 조성물(중량%)				측정된 아닐린 점(℃), D611	일차함수 결합에 의해 예측된 아닐린 점(℃)	측정 vs. 예측된 아닐린 점의 차이	100℃에서 KV(mm <sup>2</sup> /s)
	GTL4	SPN100	SPN600	브라이트스톱				
	100				120.4			
		100			96.3			
			100		113.4			
				100	123.1			
A	50	50			108.6	108.4	+0.2	3.9
B	50		50		116.4	116.9	-0.5	6.3
C	50			50	120.1	121.8	-1.7	9.0
D	33.4		33.3	33.3	118.0	119.0	-1.0	9.8
E		50	50		105.2	104.8	+0.4	6.9
F		50		50	110.4	109.7	+0.7	10.4

## 표 4

<177>

PA0-광유의 결합: 아닐린 점 성능

실시예	윤활제 기유 조성물(중량%)				측정된 아닐린 점(℃), D611	일차함수 결합에 의해 예측된 아닐린 점(℃)	측정 vs. 예측된 아닐린 점의 차이
	PA04	SPN100	SPN600	브라이트스톱			
	100				120.2		
		100			96.3		
			100		113.4		
				100	123.1		
G	50	50			108.8	108.2	+0.6
H	50		50		116.0	116.8	-0.8
I	50			50	120.6	121.6	-1.0
J	33.4		33.3	33.3	118.2	118.9	-0.7

D		50	50		105.2	104.8	+0.4
E		50		50	110.4	109.7	+0.7

### 도면의 간단한 설명

<11>

도 1은 PAO/브라이트 스톱 및 왁스 이성체화물/브라이트 스톱의 혼합물의 아닐린 점을 상이한 브라이트 스톱 농도에 대해 표시한 그래프이다.

### 도면

#### 도면1

