



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월12일

(11) 등록번호 10-2109293

(24) 등록일자 2020년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 141/12 (2006.01) C10M 135/10 (2006.01)

C10M 137/10 (2006.01) C10M 139/00 (2006.01)

C10M 141/10 (2006.01) C10M 161/00 (2006.01)

C10N 10/04 (2006.01) C10N 10/12 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10M 141/12 (2013.01)

C10M 135/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7033554

(22) 출원일자(국제) 2017년02월28일

심사청구일자 2019년05월20일

(85) 번역문제출일자 2018년11월20일

(65) 공개번호 10-2019-0005168

(43) 공개일자 2019년01월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/019892

(87) 국제공개번호 WO 2017/192202

국제공개일자 2017년11월09일

(30) 우선권주장

15/147,211 2016년05월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP02990469 A1*

EP1316564 A2

US20140179571 A1

KR1020080068585 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에프톤 케미칼 코퍼레이션

미국 버지니아 23219 리치몬드 500 스프링 스트리트

(72) 발명자

플레처, 크리스틴

미국 23112 버지니아 미들로디언 2616 크래들 힐 코트

람, 윌리엄 와이.

미국 23058 버지니아 글렌 앨런 피.오. 박스 2311

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 타이밍 체인 스트레치 감소를 위한 윤활제 조성물

(57) 요약

본 발명은 엔진에서 타이밍 체인 스트레치를 감소시키는 방법으로서, 다량의 베이스 오일; 및 (a) 적어도 하나의 과염기화 칼슘 계면 활성제, (b) 적어도 하나의 붕산화 분산제, (c) 금속 디알킬 포스페이트 및 (d) 하나 이상의 몰리브덴 화합물을 포함하는 소량의 첨가제 패키지를 포함하는 윤활유 조성물로 상기 타이밍 체인을 윤활시키는 단계를 포함하는 방법을 기재한다. 상기 윤활유 조성물은 TBN 값이 윤활유 조성물 g 당 7.5mg KOH이고, 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 80ppm의 몰리브덴을 갖고, 윤활유 중의 총 칼슘 대 윤활유 조성물 중의 총 몰리브덴에 대한 중량비가 8.4 미만이고; 윤활유 조성물 중의 분산제로부터의 질소 대 윤활유 조성물 중의 총 붕소에 대한 중량비가 2.6 내지 3.0이다.

(52) CPC특허분류

C10M 137/10 (2013.01)

C10M 139/00 (2013.01)

C10M 141/10 (2013.01)

C10M 161/00 (2013.01)

C10M 2205/028 (2013.01)

C10M 2209/086 (2013.01)

C10M 2215/28 (2013.01)

C10M 2217/06 (2013.01)

C10M 2219/044 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

엔진에서 타이밍 체인 스트레치를 감소시키는 방법으로서,

상기 타이밍 체인을 윤활유 조성물로 윤활시키는 단계를 포함하되,

상기 윤활유 조성물은:

다량의 베이스 오일; 및

소량의 첨가제 패키지를 포함하고,

상기 첨가제 패키지는:

a) 상기 윤활유 조성물의 총 중량에 1000 중량 ppm 내지 1800 중량 ppm의 칼슘을 제공하기에 충분한 양의 적어도 하나의 과염기화 칼슘 세정제,

b) 적어도 하나의 붕산화 분산제,

c) 금속 디알킬 디티오포스페이트, 및

d) 적어도 하나의 지용성 폴리브덴 화합물을 포함하며,

상기 윤활유 조성물은 ASTM-2896의 방법을 사용하여 측정시 적어도 7.5 mg KOH/그램 윤활유 조성물의 TBN 값, 및 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 80 ppm의 폴리브덴을 가지며, 상기 윤활유 조성물 중의 총 칼슘 대 상기 윤활유 조성물 중의 총 폴리브덴의 중량비가 8.4 미만이며; 그리고 윤활유 조성물 중의 분산제로부터의 질소 대 윤활유 조성물 중의 총 붕소의 중량비가 2.6 내지 3.0이고, 상기 윤활유 조성물은 216시간 동안 포드 체인 마모 시험에 의해 측정시, 상기 엔진에서 타이밍 체인 스트레치를 0.09% 이하로 감소시킬 수 있는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 베이스 오일은 5W의 SAE 점도 등급을 가지며, 상기 윤활유 조성물은 상기 윤활유 조성물 중의 붕소의 총 ppm 대 상기 윤활유 조성물 중의 총 세정제의 TBN의 비가 45 내지 63인, 방법.

청구항 3

엔진에서 타이밍 체인 스트레치를 감소시키는 방법으로서,

상기 타이밍 체인을 윤활유 조성물로 윤활시키는 단계를 포함하되,

상기 윤활유 조성물은:

다량의 베이스 오일; 및

소량의 첨가제 패키지를 포함하고,

상기 첨가제 패키지는:

a) 상기 윤활유 조성물의 총 중량에 1000 중량 ppm 내지 1800 중량 ppm의 칼슘을 제공하기에 충분한 양의 적어도 하나의 과염기화 칼슘 세정제,

b) 적어도 하나의 붕산화 분산제,

c) 금속 디알킬 디티오포스페이트, 및

d) 적어도 하나의 지용성 폴리브덴 화합물을 포함하고,

상기 윤활유 조성물은 ASTM-2896의 방법을 사용하여 측정시 적어도 7.5 mg KOH/그램 윤활유 조성물의 TBN 값, 및 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 80 ppm의 폴리브덴을 가지며, 상기 윤활유 조성물 중의 총 칼슘 대 상기 윤활유 조성물 중의 총 폴리브덴의 중량비가 8.4 미만이며; 그리고 상기 윤활유 조성물 중의 분산

제로부터의 질소 대 상기 윤활유 조성물 중의 총 붕소의 중량비가 2.6 내지 3.0이고, 상기 윤활유 조성물은 상기 윤활유 조성물 중의 붕소의 총 ppm 대 상기 윤활유 조성물 중의 총 세정제의 TBN의 비가 50 내지 63이고, 상기 윤활유 조성물은 216시간 동안 포드 체인 마모 시험에 의해 측정시, 상기 엔진에서 타이밍 체인 스트레치를 0.09% 이하로 감소시킬 수 있는, 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 윤활유 조성물이 상기 윤활유 조성물 중의 붕소의 총 ppm 대 상기 윤활유 조성물 중의 총 세정제의 TBN의 비가 56 내지 63인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물이 상기 윤활유 조성물 중의 총 붕소 대 상기 윤활유 조성물 중의 총 질소의 중량비가 1.0 미만인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 상기 윤활유 조성물 중의 총 황 대 윤활유 조성물 중의 총 폴리브텐의 중량비가 약 1:1 내지 17:1인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 베이스 오일이 5W-30의 SAE 점도 등급을 가지며, 상기 윤활유 조성물이 150 ppm을 초과하는 총 폴리브텐 함량을 갖는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 1100 ppm 내지 1600 ppm의 칼슘을 상기 윤활유 조성물에 제공하는 양의 과염기화된 칼슘-함유 세정제를 함유하는, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 100 ppm 내지 1000 ppm의 인 함량을 갖는, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 윤활유 조성물 중의 세정제로부터의 ppm 금속 대 윤활유 조성물 중의 붕소 총 ppm의 중량비가 5.7 내지 8.5인, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 상기 윤활유 조성물 중의 세정제로부터의 ppm 금속 대 상기 윤활유 조성물 중의 붕소 총 ppm의 중량비가 5.7 내지 6.5인, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 금속 디알킬 디티오포스페이트가 아연 디알킬 디티오포스페이트이고, 상기 아연 디알킬 디티오포스페이트가 700 ppm 내지 약 900 ppm의 아연을 상기 윤활유 조성물에 전달하는, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 첨가제 패키지가 마그네슘 술포네이트 세정제 및 중성 칼슘 술포네이트 세정제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 세정제를 포함하는, 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 베이스 오일은 0W-16의 점도 등급을 가지고, 상기 윤활유 조성물은 총 붕소 함유량이 적어도 200 ppm이고, 총 폴리브텐 함유량이 적어도 600 ppm이며, 총 황 함유량이 2550 ppm 이하인, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 총 붕소 함량이 310 ppm 이하이고, 상기 윤활유 조성물은 적어도 하나의 비-붕산화 분산제를 포함하는 것인, 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 엔진은 스파크 점화 엔진인, 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 엔진은 스파크 점화 승용차 가솔린 엔진인, 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 윤활유 조성물은 216시간 동안 포드 체인 마모 시험에 의한 측정시, 상기 엔진에서 타이밍 체인 스트레치를 0.05% 이하로 감소시킬 수 있는, 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 첨가제 패키지가 항산화제, 마찰조정제, 유동점 강하제 및 점도 지수 향상제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 20

엔진에서 타이밍 체인 스트레치를 감소시키는 방법으로서,

상기 타이밍 체인을 윤활유 조성물로 윤활시키는 단계를 포함하되:

상기 윤활유 조성물은:

다량의 베이스 오일; 및

소량의 첨가제 패키지를 포함하고,

상기 첨가제 패키지는:

a) 상기 윤활유 조성물의 총 중량에 1000 중량 ppm 내지 1800 중량 ppm의 칼슘을 제공하기에 충분한 양의 적어도 하나의 과염기화된 칼슘 세정제,

b) 올레핀 공중합체, 숙신산 무수물 및 적어도 하나의 폴리아민의 반응 산물인 붕산화 분산제로서, 상기 붕산화 분산제는 (모든 카르복실산 또는 무수물 기가 방향족 고리에 직접 부착된) 방향족 카르복실산, 방향족 폴리카르복실산 또는 방향족 무수물, 및 수 평균 분자량이 500 미만인 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물로 추후-처리되는, 붕산화 분산제,

c) 금속 디알킬 디티오포스페이트, 및

d) 적어도 하나의 지용성 폴리브덴 화합물을 포함하며,

상기 윤활유 조성물은 ASTM-2896의 방법을 사용하여 측정시 상기 윤활유 조성물 g 당 적어도 7.5 mg KOH의 TBN 값, 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 80 ppm의 폴리브덴을 갖고, 상기 윤활유 조성물 중의 총 칼슘 대 윤활유 조성물 중의 총 폴리브덴의 중량비가 8.8 미만이고; 그리고 상기 윤활유 조성물 중의 분산제로부터의 질소 대 상기 윤활유 조성물 중의 총 붕소의 중량비가 2.6 내지 3.0이고, 상기 윤활유 조성물은 216시간 동안 포드 체인 마모 시험에 의해 측정시, 상기 엔진에서 타이밍 체인 스트레치를 0.09% 이하로 감소시킬 수 있는, 방법.

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 윤활유 조성물, 특히 윤활유 첨가제 조성물, 및 윤활 조성물을 사용하여 타이밍 체인 스트레치를 감

소시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 내연 기관에서는 타이밍 체인으로도 알려진 금속 체인이 있을 수 있는데, 이는 베어링 핀, 롤러, 부상, 및 내부 및 외부 플레이트로 구성된다. 이러한 구성 요소에 상당한 하중과 마찰이 가해지기 때문에, 타이밍 체인에서 부식 마모를 포함한 심각한 마모를 일으킬 수 있다. 이 문제를 해결하기 위해, 윤활제를 사용하여 금속과 금속이 접촉하는 가동 부품 간의 마모를 줄인다.
- [0003] 체인 연신 또는 타이밍 체인 스트레치는 마모로 인해 열화된 타이밍 체인이있는 내연 기관에서 발생하는 현상이다. 체인 연신은 주로 핀, 부상 및 측면 플레이트 마모 접촉 계면에서 발생한다. 타이밍 체인 스트레치는 내연 기관의 작동에 심각한 문제를 일으킬 수 있으며, 엔진 성능, 연비 및 배기가스에 영향을 미칠 수 있다.
- [0004] 체인 연신으로 인해 타이밍 체인에 작동 가능하게 연결된 부품이 원하는 타이밍으로부터 이탈을 초래할 수 있다. 이러한 이탈은, 예를 들어 체인이 작동 중에 하나 이상의 스프로킷 사슬 톱니를 건너뛰거나, 또는 캠 페이저(cam phaser)의 조정 가능성을 초과하는 것으로 인해 야기될 수 있다. 이러한 이탈은 밸브 및 점화의 상대적 타이밍을 변경시킬 수 있다. 흡입 밸브 타이밍은 공기 및/또는 연료 혼합물이 실린더 내로 유입될 때 영향을 미친다. 배기 밸브가 적절한 시간에 열리지 않으면 배기 밸브를 통해 가스가 누출되어 전력이 손실될 수 있으므로, 배기 밸브 타이밍은 전력 출력에 영향을 미친다. 또한, 이런 상태에서 불연소 연소 가스가 배기 밸브를 통해 환경으로 배출될 수 있기 때문에 배출 밸브 타이밍이 제거되면, 연소되지 않은 탄화수소 배기가스의 양이 증가할 수 있다.
- [0005] 상이한 베이스 오일들의 디젤 엔진 타이밍 체인의 마모에 미치는 효과는 "Investigation of Lubrication Effect on a Diesel Engine Timing Chain Wear"(Polat, Ozay, M.Sc.)에서 연구되었다 [학위 논문: 이스탄불 기술대학교 과학 기술 연구소 (2008년 1월)]. 이 논문에서는 베이스 오일 선택이 디젤 엔진의 타이밍 체인 마모에 영향을 미칠 수 있다고 결론지었다.
- [0006] 경량 디젤 엔진에서의 타이밍 체인 마모는, 다양한 요인에 기인되는데 그 원인 중 하나는 연삭 마모에 주는 그을음이다 [Li, Shoutian, 등, "Wear in Cummins M-11/EGR Test Engines," Society of Automotive Engineers, Inc. (2001), paper no. 2002-01-1672]. 이 논문에서는 배기 가스 재순환 (EGR) 시스템이 있는 엔진에서 그을음이 라이너, 크로스헤드 및 상부 링 면에 연삭 마모를 일으킨다는 점을 언급한다. 상기 논문에서는 또한 EGR 시스템이 없는 디젤 엔진에서 그을음으로 유발된 마모의 주요 초점은 Cummins M-11의 롤러 핀 마모 및 GM 6.2L 엔진의 크로스헤드 마모에 있다고 언급한다.
- [0007] 가솔린 엔진의 체인 연신은 일반적으로 롤러 핀 마모의 결과이다. 결과적으로, 타이밍 체인 스트레치를 처리하기 위한 종래 기술의 방법은, 전형적으로 마모-방지제의 사용 및 선택에 초점을 둔다. TGD_i 엔진의 사용으로, 그을음은 현재 가솔린 엔진 연소의 부산물이며, 따라서 그와 같은 그을음 생산으로 인한 체인 연신은 이러한 엔진들에서 발생할 수 있다.
- [0008] 타이밍 체인의 신축을 줄이기 위해 현재 가솔린 엔진에 사용되는 윤활제에는, 이러한 첨가제가 타이밍 체인 마모를 줄일 수 있다고 생각되기 때문에, 마모-방지제가 들어 있다. 그러나, 본원의 구현예에서 입증된 바와 같이, 특정의 전형적인 마모-방지제는 타이밍 체인 스트레치를 악화시켰다. 타이밍 체인 스트레치를 초래하는 마모 문제를 극복하기 위해서는, 롤러 핀 마모를 일으키는 롤링 및 슬라이딩 마찰력을 줄이기 위한 솔루션이 필요하다.
- [0009] 일부 경우에, 분산제 및 분산제 점도 지수 향상제가 마모 문제를 해결하는 데 사용되었다. 예를 들어, 미국 특허 제7,572,200 B2호는 체인 및 스프로킷을 포함하는 시스템의 슬라이딩 부분을 10 원자 퍼센트 이하의 수소 함량을 갖는 얇은 경질 탄소 코팅 필름으로 코팅하여 체인 구동 시스템의 마찰 및 마모를 줄이도록 설계된, 윤활제를 사용하는 체인 구동 시스템을 기재하고 있다.
- [0010] 미국 특허 제8,771,119 B2호에는 실온에서 액체인 80 내지 95 질량%의 윤활제 및 실온에서 고체인 5 내지 20 질량%의 왁스를 포함하는 체인용 윤활 조성물이 개시되어 있다. 왁스의 첨가는 보다 우수한 내마모성을 제공하고, 연신 저항성 및 긴 수명을 갖는 체인을 제공한다고 알려져 있다.
- [0011] 미국 특허 제7,053,026 B2호에는 컨베이어 체인 시스템을 윤활하는 방법이 개시되어 있다. 컨베이어 체인은 고온에 노출될 수 있으며, 일반적으로 폴리에스테르계 윤활제가 필요로 한다. 이 특허는 미네랄 오일, 폴리(이소부틸렌) 및 폴리에스테르의 혼합물을 사용하여 체인 마모를 줄이고 체인 표면의 침전물을 최소화하는

데 중점을 두고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 전술한 참고 문헌들은 내연 기관의 타이밍 체인 스트레치를 최소화하기 위한 적절한 해결책을 제공하지 못한다. 예를 들어, 이러한 목적으로 제안된 분산제의 사용은 타이밍 체인 스트레치에 대한 부적절한 보호를 제공하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은 종래의 마모-방지제 또는 분산제의 조합에 의해 제공되는 것보다 체인 연신에서 더 큰 감소를 제공하기 위해, 칼슘 세정제 및 세정제 조합을 사용하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0013] **요약 및 용어**
- [0014] 제1 양태에서, 본 발명은 엔진에서 타이밍 체인 스트레치를 감소시키는 방법에 관한 것으로, 이하의 것들을 함유하는 윤활유 조성물로 상기 타이밍 체인을 윤활시키는 단계를 포함하되,
- [0015] 다량의 베이스 오일; 및
- [0016] 하기의 것들을 포함하는 소량의 첨가제 패키지:
- [0017] a) 적어도 하나의 과염기화된 칼슘 세정제,
- [0018] b) 적어도 하나의 봉산화 분산제,
- [0019] c) 금속 디알킬 디티오포스페이트,
- [0020] d) 하나 이상의 오일 가용성 폴리브텐 화합물,
- [0021] 상기 윤활유 조성물은 ASTM-2896의 방법을 사용하여 측정된 적어도 7.5 mg KOH/윤활유 조성물 g의 TBN 값, 상기 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 80 ppm의 폴리브텐, 윤활유 조성물 중의 총 칼슘 대 윤활유 조성물 중의 총 폴리브텐의 몰비가 8.4 미만이며; 및 윤활 조성물 중의 분산제로부터 질소의 중량비가 윤활유 조성물 중의 총 봉소에 대하여 2.6 내지 3.0이다.
- [0022] 특정 실시예에서, 베이스 오일은 5W의 SAE 점도 등급을 가지며, 윤활유 조성물은 윤활유 조성물 중의 봉소의 총 ppm 대 총 세정제의 TBN의 비가 45 내지 63, 또는 50 내지 63, 또는 56 내지 63이다.
- [0023] 상기 모든 구현예에서, 윤활유 조성물은 윤활유 조성물 중의 총 봉소 대 윤활유 조성물 중의 총 질소의 중량비가 1.0 미만일 수 있다.
- [0024] 전술한 모든 구현예에서, 윤활유 조성물은 윤활유 조성물 중의 총 황 대 윤활유 조성물 중의 총 폴리브텐의 중량비가 약 1:1 내지 17:1일 수 있다.
- [0025] 전술한 구현예 각각에서, 베이스 오일은 5W-30의 SAE 점도 등급을 가질 수 있고, 윤활유 조성물은 150ppm 초과인 폴리브텐 함량을 가질 수 있다.
- [0026] 전술한 모든 구현예에서, 윤활유 조성물은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 과염기화 칼슘-함유 세정제로부터 칼슘을 1000ppm 내지 1800ppm, 또는 1100ppm 내지 1600ppm, 또는 1200 내지 1500ppm 함유한다.
- [0027] 상기 모든 구현예에서, 과염기화된 칼슘 세정제는 윤활유 조성물의 약 0.9 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 2 중량%로 포함된다.
- [0028] 상기 모든 구현예에서, 윤활유는 100-1000ppm, 또는 200-900ppm, 또는 300-800ppm의 인 함량을 가질 수 있다.
- [0029] 상기 모든 구현예에서, 첨가제 패키지는 산화 방지제, 마찰조정제, 유동점 강하제 및 점도 지수 향상제 중에서 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 모든 구현예에서, 윤활유는 윤활유 조성물 중의 세정제로부터의 금속 ppm 대 윤활유 조성물 중의 봉소의 총 ppm의 중량비가, 5.7 내지 8.5 또는 5.7 내지 6.5일 수 있다.
- [0031] 상기 모든 구현예에서, 적어도 하나의 금속 디알킬 디티오포스페이트는 하나 이상의 아연 디알킬 디티오포스페이트일 수 있다.

- [0032] 전술한 구현예 각각에서, 윤활유 조성물은 아연 디알킬 디티오포스페이트에 의해 윤활유에 전달되는 700ppm 내지 900ppm의 Zn 함량을 가질 수 있다.
- [0033] 전술한 모든 구현예에서, 첨가제 패키지는 황산마그네슘 세정제 및 중성 황산칼슘 세정제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 세정제를 포함할 수 있다.
- [0034] 전술한 모든 구현예에서, 첨가제 패키지는 황산마그네슘 세정제를 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 모든 구현예에서, 윤활유 조성물은 310ppm 이하의 붕소 함량을 가질 수 있다.
- [0036] 상기 모든 구현예에서, 윤활유 조성물은 적어도 하나의 비-붕산화 분산제를 포함할 수 있다.
- [0037] 전술한 모든 구현예에서, 엔진은 스파크 점화 엔진 일 수 있다.
- [0038] 전술한 모든 구현예에서, 엔진은 스파크 점화 승용차 가솔린 엔진일 수 있다.
- [0039] 상기 각 구현예에서, 분산제는 올레핀 공중합체와 적어도 하나의 폴리아민의 반응 생성물 또는 올레핀 공중합체와 숙신산 무수물과의 반응 생성물, 및 적어도 하나의 폴리아민을 함유할 수 있으며, 여기서 반응 생성물은 모든 카르복실산 또는 무수물 기가 방향족 고리에 직접 결합된 방향족 카르복실산 또는 방향족 폴리카르복실산 또는 방향족 무수물, 및 수 평균 분자량이 500 미만인 비-방향족 디카르복시산 또는 무수물로 후처리된다.
- [0040] 전술한 구현예들 각각에서, 윤활유 조성물은 적어도 100ppm의 총 몰리브덴 함량을 가질 수 있다.
- [0041] 상기 구현예에서, 베이스 오일은 0W-16의 점도 등급을 가질 수 있고, 윤활유 조성물은 적어도 200ppm의 붕소 함량, 적어도 600ppm의 몰리브덴 함량, 및 약 2550ppm를 초과하지 않는 유황 함량을 가질 수 있다.
- [0042] 상기 모든 구현예에서, 윤활유 조성물은 216 시간에 걸쳐 진행한 포드 체인 마모 시험에 의해 측정시, 엔진에서의 타이밍 체인 스트레치 또는 연신을 0.1% 이하 또는 0.05% 이하로 감소시킬 수 있다.
- [0043] 본 발명의 추가적인 특징 및 장점은 다음의 설명 부분에서 설명될 수 있고, 및/또는 본 발명의 실시예에 의해 알려질 수 있다. 본 개시의 특징 및 이점은 첨부된 청구 범위에서 특별히 지정한 요소 및 조합에 의해 더 실현되고 달성될 수 있다.
- [0044] 전술한 일반적인 설명 및 다음의 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적인 것이며, 청구된 본 발명을 제한하지 않는다는 것을 이해해야 한다.
- [0045] **발명의 상세한 설명**
- [0046] 다음 용어의 정의는 여기에 사용된 특정 용어의 의미를 명확히 하기 위해 제공된다.
- [0047] "오일 조성물", "윤활 조성물", "윤활유 조성물", "윤활유 조성물", "윤활제 조성물", "윤활시키는 조성물", "완전히 구성된 윤활제 조성물", "윤활제", "크랭크케이스 오일", "크랭크케이스 윤활유", "엔진 오일", "엔진 윤활유", "모터오일" 및 "모터 윤활유"라는 용어는 동의어이며, 다량의 베이스 오일과 소량의 첨가제 조성을 포함하는 최종 윤활 산물을 말하는 완전히 호환되는 용어로 간주된다.
- [0048] 본원에서 사용되는 용어 "첨가제 패키지", "첨가제 농축물", "첨가제 조성물", "엔진 오일 첨가제 패키지", "엔진 오일 첨가제 농축물", "크랭크케이스 첨가제 패키지", "크랭크케이스 첨가제 농축물", "첨가제 패키지", "모터오일 농축액"은 동의어이며, 다량의 베이스 오일 저장용 혼합물을 제외한 윤활유 조성물의 부분을 나타내는 완전히 호환되는 용어로 간주된다. 첨가제 패키지는 점도 지수 향상제 또는 유동점 강하제를 포함할 수도 있고, 포함하지 않을 수도 있다.
- [0049] 본원에서 사용되는 용어 "히드로카르빌(hydrocarbyl) 치환기" 또는 "히드로카르빌 기"는 통상의 의미로 사용되며, 이는 당업자에게 잘 알려져있다. 구체적으로, 이는 분자의 나머지에 직접 부착되고 주로 탄화수소 특성을 갖는 탄소 원자를 갖는 그룹을 지칭한다. 히드로카르빌기의 예는 하기의 것들을 포함한다:
- [0050] (a) 탄화수소 치환기, 즉 지방족 (예, 알킬 또는 알케닐), 지환족 (예를 들어, 시클로알킬, 시클로알케닐) 치환기, 및 방향족, 지방족 및 지환족-치환된 방향족 치환기, 뿐만 아니라 고리형 치환기 [여기에서, 고리는 분자의 다른 부분을 통해 완성된다 (예를 들어, 2개의 치환기가 함께 지환족 잔기를 형성함)];
- [0051] (b) 치환된 탄화수소 치환기, 즉, 본원의 내용에서 할로 (특히 클로로 및 플루오로), 히드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토 (예를 들어, 니트로, 니트로소, 아미노, 알킬 아미노 및 술폭시)를 변형시키지 않는 비-탄

화수소기를 함유하는 치환기; 및

- [0052] (c) 헤테로 치환기, 즉, 본원의 내용에서, 주로 탄화수소 특성을 갖지만 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬에서 탄소 이외의 것을 함유하는 치환기. 헤테로 원자는 황, 산소 및 질소를 포함할 수 있으며, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환기를 포함한다. 일반적으로, 2개 이하, 예를 들어 하나 이하의 비-탄화수소 치환기가 히드록카르빌기의 10개의 탄소 원자마다 존재할 것이다; 전형적으로, 탄화수소 그룹에는 비-탄화수소 치환기가 존재하지 않을 것이다.
- [0053] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 명시적으로 달리 서술하지 않는 한, 용어 "중량%"는 열거된 성분이 총 조성물의 중량에 대해 나타내는 백분율을 의미한다.
- [0054] 본원에서 사용된 용어 "용해성", "오일-용해성" 또는 "분산성"은 화합물 또는 첨가제가 가용성, 용해성, 혼화성 또는 모든 비율로 오일 중에 현탁될 수 있음을 나타낼 수 있지만, 필수적이지는 않다. 그러나, 상기 용어는 예를 들어, 오일이 사용되는 환경에서 의도된 효과를 발휘하기에 충분한 정도로 오일에 가용성, 현탁성, 용해성 또는 안정하게 분산성이 있음을 의미한다. 또한, 원한다면 다른 첨가제의 추가 배합은 특정 수준의 첨가제를 더 높은 수준으로 혼입시킬 수 있다.
- [0055] 본원에서 사용된 용어 "TBN"은 ASTM D2896 또는 ASTM D4739의 방법에 의해 측정시 총 염기수 (mg KOH/g 조성물)를 나타내는데 사용된다.
- [0056] 본원에서 사용된 용어 "알킬"은 탄소 원자 약 1 내지 약 100개의 직쇄, 분지쇄, 시클릭 및/또는 치환된 포화 사슬 잔기를 나타낸다.
- [0057] 본원에서 사용된 용어 "알케닐"은 탄소 원자 약 3 내지 약 10개의 직쇄, 분지쇄, 시클릭 및/또는 치환된 불포화 사슬 잔기를 나타낸다.
- [0058] 본원에서 사용된 용어 "아릴"은 알킬, 알케닐, 알킬아릴, 아미노, 히드록시, 알콕시, 할로 치환기 및/또는 질소, 산소 및 황을 포함하나 이에 제한되지 않는 헤테로 원자를 포함할 수 있는 단일 및 다중-고리 방향족 화합물을 지칭한다.
- [0059] 달리 명시되지 않는 한, 모든 백분율은 중량%이며, 모든 ppm 값은 중량 ppm (ppmw)이고, 모든 분자량은 수 평균 분자량이다.
- [0060] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용된 단수 형태 "a", "an" 및 "the"는 문맥상 다르게 지시하지 않는 한 복수 인용체를 포함한다는 것을 알아야 한다. 또한, 용어 "a" (또는 "an"), "하나 이상" 및 "적어도 하나"는 여기서 상호 교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "포함하는(comprising)", "포함하는(including)", "갖는" 및 "로부터 구축된"은 또한 상호 교환적으로 사용될 수 있다.
- [0061] 본원에 개시된 각각의 성분, 화합물, 치환기 또는 매개 변수는 단독으로 또는 본원에 개시된 각각의 모든 다른 성분, 화합물, 치환기 또는 매개 변수 중 하나 이상과 함께 사용하기 위해 개시된 것으로 해석되어야 한다.
- [0062] 본원에 개시된 각각의 성분, 화합물, 치환기 또는 매개 변수에 대한 각각의 양/값 또는 양/값의 범위는 각각의 양/값 또는 양/값의 범위와 함께 개시되는 것으로서 해석되는 것으로 또한 해석되어야 한다. 본원에 개시된 임의의 다른 성분(들), 화합물(들), 치환기(들), 또는 매개 변수(들)에 대해 개시되어 있으며, 2 종 이상의 성분 따라서, 본 명세서에 개시된 치환기(들), 치환기(들) 또는 파라미터는 또한 본 설명의 목적을 위해 서로 조합하여 개시된다.
- [0063] 본원에 개시된 각각의 범위의 각각의 하한은 동일한 성분, 화합물, 치환기 또는 매개 변수에 대해 본원에 개시된 각 범위의 각 상한과 함께 개시되는 것으로서 해석되어야 한다고 또한 이해된다. 따라서, 2개의 범위의 개시는 각 범위의 각각의 하한을 각 범위의 각각의 상한과 조합함으로써 유도된 4개의 범위의 개시로 해석되어야 한다. 3개의 범위의 개시는 각 범위의 각각의 하한을 각 범위의 각각의 상한과 조합함으로써 유도된 9개의 범위의 개시로 해석되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 상세한 설명 또는 구현예에 개시된 성분, 화합물, 치환기 또는 매개 변수의 특정 양/값은, 범위의 하한 또는 상한 중 하나의 개시로 해석되어야 하며, 따라서 동일한 성분, 화합물, 치환기 또는 매개 변수에 대한 범위 또는 특정 양/값은 본원의 다른 곳에서 개시된 화합물, 치환기 또는 매개 변수의 임의의 다른 하한 또는 상한과 조합될 수 있다.
- [0064] 본 명세서의 유틸리티, 구성 요소의 조합 또는 개별 구성 요소는 다양한 형태의 내연 기관에서 타이밍 체인의 유틸리티를 위해 사용하기에 적합할 수 있다. 내연 기관은 가솔린 연료 엔진, 가솔린/바이오연료의 혼합 연료 엔진,

알코올 연료 엔진 또는 가솔린/알코올 혼합 연료 엔진일 수 있다. 가솔린 엔진은 스파크 점화 엔진일 수 있다. 내연 기관은 전기 또는 배터리 전원과 함께 사용될 수도 있다. 이렇게 구성된 엔진을 일반적으로 하이브리드 엔진이라고 한다. 내연 기관은 2-기통, 4-기통 또는 로터리 엔진일 수 있다. 적절한 내연 기관에는 선박 엔진, 항공 피스톤 엔진, 모터사이클, 자동차, 기관차 및 트럭 엔진이 포함된다.

[0065] 내연 기관은 알루미늄-합금, 납, 주석, 구리, 주철, 마그네슘, 세라믹, 스테인레스 스틸, 복합체 및/또는 이들의 혼합물 중 하나 이상의 성분을 함유할 수 있다. 상기 성분들은 예를 들어 다이아몬드-유사 탄소 코팅, 윤활 코팅, 인-함유 코팅, 몰리브덴-함유 코팅, 흑연 코팅, 나노 입자-함유 코팅 및/또는 이들의 혼합물로 코팅될 수 있다. 알루미늄-합금은 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 산화물 또는 다른 세라믹 물질을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 알루미늄-합금은 알루미늄-실리케이트 표면이다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "알루미늄-합금"은 "알루미늄 복합체"와 동의어이고, 알루미늄 및 이의 상세한 구조에 관계없이 현미경 또는 거의 현미경 수준에서 혼합되거나 반응되는 다른 성분을 포함하는 성분 또는 표면을 기술하고자 의도된다. 여기에는 알루미늄 이외의 금속이 포함된 기존의 합금, 뿐만 아니라 세라믹-유사 재료와 같은 비-금속 요소 또는 화합물을 갖는 복합체 또는 합금과 같은 구조가 포함된다.

[0066] 본 발명의 윤활제 조성물은 유황, 인 또는 황산염 회분 (ASTM D-874) 함량에 관계없이 임의의 엔진 윤활제에 적합할 수 있다. 윤활유의 유황 함량은 약 1 중량% 이하, 또는 약 0.8 중량% 이하, 또는 약 0.5 중량% 이하, 또는 약 0.3 중량% 이하일 수 있다. 일 구현예에서, 유황 함량은 약 0.001 중량% 내지 약 0.5 중량%, 또는 약 0.01 중량% 내지 약 0.3 중량% 범위일 수 있다. 인 함량은 약 0.2 중량% 이하, 또는 약 0.1 중량% 이하, 또는 약 0.085 중량% 이하, 또는 약 0.08 중량% 이하, 또는 약 0.06 중량% 이하, 또는 약 0.055 중량% 이하, 또는 약 0.05 중량% 이하일 수 있다.

[0067] 일 구현예에서, 본 발명의 윤활제 조성물의 인 함량은 약 100 ppm 내지 약 1000 ppm, 또는 약 325 ppm 내지 약 850 ppm일 수 있다. 총 황산염 회분은 약 2 중량% 이하, 또는 약 1.5 중량% 이하, 또는 약 1.1 중량% 이하, 또는 약 1 중량% 이하, 또는 약 0.8 중량% 이하, 또는 약 0.5 중량% 이하일 수 있다. 일 구현예에서, 황산염 회분은 약 0.05 중량% 내지 약 0.9 중량%, 또는 약 0.1 중량% 또는 약 0.2 중량% 내지 약 0.45 중량%일 수 있다. 다른 구현예에서, 유황 함량은 약 0.4 중량% 이하일 수 있고, 인 함량은 약 0.08 중량% 이하일 수 있고, 황산염 회분은 약 1 중량% 이하일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 유황 함량은 약 0.3 중량% 이하일 수 있고, 인 함량은 약 0.05 중량% 이하이며, 황산염 회분은 약 0.8 중량% 이하일 수 있다.

[0068] 일 구현예에서 윤활유 조성물은 또한 예를 들어 엔진의 크랭크케이스의 윤활을 위해 엔진 오일로서 사용하기에 적합하다. 다른 실시예에서, 윤활유 조성물은 (i) 약 0.5 중량% 이하의 유황 함량, (ii) 약 0.1 중량% 이하의 인 함량, 및 (iii) 약 1.5 중량%의 황산화 회분 함량 이하이다.

[0069] 일부 실시예에서, 윤활유 조성물은 선박 엔진에 동력을 공급하는데 사용되는 연료의 높은 유황 함량, 및 해양에 적합한 엔진 오일에 요구되는 높은 TBN (예를 들어, 해양에 적합한 엔진 오일에서 약 40 TBN 이상)을 포함하나 이에 한정되지는 않는 하나 이상의 이유로, 2-기통 또는 4-기통 선박용 디젤 내연 기관에 적합하지 않다.

[0070] 일부 실시예에서, 윤활유 조성물은 유황 함량이 약 1 내지 약 5%인 연료와 같은 저황 연료로 동력을 공급받는 엔진에 사용하기에 적합하다. 고속도로 차량 연료에는 약 15ppm의 유황 (또는 약 0.0015%의 유황)이 함유되어 있다.

[0071] 또한, 본 명세서의 윤활제는 ILSAC GF-3, GF-4, GF-5, GF-6, PC-11, CI-4, CJ-4, ACEA A2/B2, A3/B3, A5/B5, C1, C2, C3, C4, E4/E6/E7/E9, Euro 5/6, Jaso DL-1, Low SAPS, Mid SAPS, 또는 장비 제조업체의 사양, 예컨대 DexosTM 1, DexosTM 2, MB-승인 229.51/229.31, VW 502.00, 503.00/503.01, 504.00, 505.00, 506.00/506.01, 507.00, BMW 롱라이프-04, 포르쉐 C30, 푸조 시트로엥 자동차 B71 2290, 포드 WSS-M2C153-H, WSS-M2C930-A, WSS-M2C945-A, WSS-M2C913A, WSS-M2C913-B, WSS-M2C913-C, GM 6094-M, 크라이슬러 MS-6395, 또는 임의의 과거 또는 미래 PCMO 또는 HDD 사양은 본 명세서에 언급되지 않았다. 승용차 모터오일 (PCMO) 분야의 일부 구현예에서, 최종 유체 내의 인의 양은 1000ppm 이하 또는 900ppm 이하 또는 800ppm 이하이다.

[0072] 다른 하드웨어는 공개된 윤활제와 함께 사용하기에 적합하지 않을 수 있다. "기능성 유체"는 트랙터 유압 유체, 자동 변속기 유체를 포함하는 동력 변속기 유체, 무단 변속기 유체 및 수동 변속기 유체, 트랙터 유압 유체를 포함하는 유압 유체, 일부의 기어 오일, 파워 스티어링 유체, 풍력 터빈에 사용되는 유체, 압축기, 일부 산업용 유체 및 동력 전달 장치 구성품과 관련된 유체를 포함하는 다양한 유체를 포함하는 용어이다. 예를 들어, 자동 변속기 유체와 같은 이들 유체의 각 부류 내에는, 현저하게 상이한 기능적 특징을 갖는 유체에 대한 필요성을

제기하는 상이한 설계를 갖는 다양한 변속기로 인해 상이한 유형의 다양한 유체가 존재한다는 점에 유의해야 한다. 이것은 전원을 생성하거나 전달하는데 사용되지 않는 "윤활유"라는 용어와 대조된다.

[0073] 기능성 유체가 자동 변속기 유체일 때, 자동 변속기 유체는 클러치 판이 동력을 전달하기에 충분한 마찰을 가져야 한다. 그러나 유체의 마찰 계수는 작동 중에 유체가 가열됨에 따라 온도 영향으로 인해 감소하는 경향이 있다. 트랙터 유압 유체 또는 자동 변속기 유체는 고온에서 높은 마찰 계수를 유지하는 것이 중요하며 그렇지 않으면 브레이크 시스템 또는 자동 변속기가 작동하지 않을 수 있다. 이는 본 발명의 윤활유의 기능이 아니다.

[0074] 트랙터 유체, 및 예를 들어 STUO (Super Tractor UnIVersal Oils) 또는 UTTO (UnIVersal Tractor Transmission Oils)는 변속기, 차동 장치, 최종-구동 유성 기어, 습식 브레이크 및 유압 성능과 엔진 오일의 성능을 조합할 수 있다. UTTO 또는 STUO 유체를 구성하는데 사용되는 많은 첨가제는 기능면에서 유사하지만, 제대로 혼합되지 않으면 해로운 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 일부 마모-방지제 및 극압 첨가제는 유압 펌프의 구리 부품에서 매우 심하게 부식될 수 있다. 가솔린 또는 디젤 엔진 성능에 사용되는 세정제 및 분산제는 습식 브레이크 성능에 해로울 수 있다. 습식 제동 소음을 줄이는데 특유한 마찰조정제는, 오일 성능에 필요한 열 안정성이 부족할 수 있다. 기능성, 트랙터 또는 윤활 여부와 상관없이, 이러한 각 유체는 특이적이고 엄격한 제조업체의 요구 사항을 충족시키도록 설계되었다.

[0075] 본 발명은 일 구현예에서 엔진에서 타이밍 체인 스트레치를 감소시키는 방법을 제공하며, 이 방법은 상기 타이밍 체인을 이하의 것들을 포함하는 윤활유 조성물로 윤활시키는 단계로서,

[0076] 다량의 베이스 오일; 및

[0077] 하기의 것들을 포함하는 소량의 첨가제 패키지:

[0078] a) 적어도 하나의 과염기화된 칼슘 세정제,

[0079] b) 적어도 하나의 봉산화 분산제,

[0080] c) 금속 디알킬 디티오포스페이트;

[0081] d) 적어도 하나의 오일 가용성 폴리브덴 화합물.

[0082] 본 발명의 구현예는 공기 유입, 알코올 연료 적합성, 항산화, 마모-방지 성능, 바이오 연료 상용성, 발포 감소, 특성, 연비, 침적 감소, 사전 점화 방지, 녹 방지 및 내수성, 뿐만 아니라 타이밍 체인 연신 또는 스트레치, 슬러지 및/또는 그을음 분산성과 마찰 감소와 같은 특성의 개선을 제공할 수 있다.

[0083] 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 윤활유는 하기에 상세히 기술된 바와 같은 첨가제를 적절한 베이스 오일 제제에 첨가함으로써 구성될 수 있다. 첨가제는 하나 이상의 첨가제 패키지 (또는 농축물)의 형태로 베이스 오일과 조합될 수 있거나, 대안적으로 베이스 오일과 개별적으로 결합될 수 있다. 완전히 구성된 윤활유는 첨가된 첨가제 및 각각의 비율에 기초하여 향상된 성능 특성을 나타낼 수 있다. 본 발명의 방법에 유용한 윤활유의 조성물의 세부 사항은 하기에 제시된다.

[0084] 베이스 오일

[0085] 본 발명의 윤활유 조성물에 사용되는 베이스 오일은 미국 석유 연구소(American Petroleum Institute, API) 베이스 오일 상호 교환성 가이드라인에 명시된 바와 같은 그룹 I-V의 베이스 오일 중 어느 하나로부터 선택될 수 있다. 5가지 베이스 오일 그룹은 다음과 같다:

[0086] [베이스 오일 그룹]

표 1

베이스 오일 카테고리	황 (%)		포화도 (%)	점도 지수
그룹 I	> 0.03	및/또는	< 90	80 ~ 120
그룹 II	≤ 0.03	및	≥ 90	80 ~ 120
그룹 III	≤ 0.03	및	≥ 90	≥ 120
그룹 IV	모든 폴리알파올레핀 (PAOs)			

그룹 V	그룹 I, II, III 또는 IV 에 포함되지 않은 다른 모든 것들			
------	--	--	--	--

- [0088] 그룹 I, II 및 III은 미네랄 오일 공정 저장용이다. 그룹 IV 베이스 오일은 올레핀계 불포화 탄화수소의 중합 반응에 의해 생성되는 진정한 합성 분자 종을 포함한다. 많은 그룹 V 베이스 오일은 또한 진정한 합성 산물이며, 디에스테르, 폴리올 에스테르, 폴리알킬렌 글리콜, 알킬화 방향족, 폴리포스페이트 에스테르, 폴리비닐 에테르 및/또는 폴리페닐 에테르 등을 포함할 수 있지만, 또한 식물성 기름과 같은 천연 생성 오일일 수도 있다. 그룹 III 베이스 오일은 미네랄 오일에서 유래하지만, 이러한 유체가 겪게 되는 엄격한 처리로 인해 물리적 특성이 PAO와 같은 일부 진정한 합성물과 매우 유사하다는 점에 유의해야 한다. 따라서, III족 베이스 오일로부터 파생된 오일은 업계에서 합성 유체로 언급될 수 있다.
- [0089] 윤활유 조성물에 사용되는 베이스 오일은 미네랄 오일, 동물성 오일, 식물성 오일, 합성 오일 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 적합한 오일은 수소 첨가 분해, 수소 첨가, 수소화 마무리 반응, 미정제, 정제 및 재정제된 오일 및 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다.
- [0090] 비정제 오일은 추가의 정제 처리 여부에 관계없이, 천연 또는 미네랄 또는 합성 원료에서 추출한 것이다. 정제 오일은 하나 이상의 정제 단계에서 처리된다는 점을 제외하고는 비정제 오일과 유사하며, 하나 이상의 특성이 향상된다. 적합한 정제 기술의 예는 용매 추출, 2차 증류, 산 또는 염기 추출, 여과, 삼출(percolation) 등이다. 식용 품질로 정제된 오일은 유용할 수도 있고 유용하지 않을 수도 있다. 식용유는 또한 백색 오일이라고도 할 수 있다. 일부 실시예에서, 윤활제 조성물은 식용 또는 백색 오일을 함유하지 않는다.
- [0091] 재정제된 오일은 또한 재생 또는 재처리된 오일로 알려져있다. 이들 오일은 동일하거나 유사한 공정을 사용하여 정제 오일과 유사하게 수득된다. 종종 이러한 오일은 사용된 첨가제 및 오일 분해 제품의 제거를 목표로 하는 기술로 추가 처리된다.
- [0092] 미네랄 오일은 시추 또는 동식물 또는 이들의 혼합물에 의해 얻어진 오일을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이러한 오일은 피마자유, 라드 오일, 올리브 오일, 땅콩유, 옥수수유, 대두유 및 아마인유 뿐만 아니라 미네랄 윤활유, 예컨대 액상 석유 오일 및 용제-파라핀형, 나프텐형 또는 혼합 파라핀-나프텐형의 미네랄 윤활유를 제공한다. 이러한 오일은 원한다면 부분적으로 또는 완전히 수소화할 수 있다. 석탄 또는 셰일에서 뽑은 오일도 유용할 수 있다.
- [0093] 유용한 합성 윤활유는 중합, 올리고머화 또는 혼성 중합 올레핀 (예를 들어, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌이소부틸렌 공중합체)과 같은 탄화수소 오일; 폴리(1-데센), 폴리(1-옥텐), 1-데센, 예컨대 폴리(1-헥센)의 삼량체 또는 올리고머, α -올레핀으로 종종 지칭되는 물질 및 이들의 혼합물; 알킬벤젠 (예를 들어, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 디노닐벤젠, 디-(2-에틸헥실)-벤젠); 폴리페닐 (예를 들어, 비페닐, 테르페닐, 알킬화 폴리페닐); 디페닐알칸, 알킬화 디페닐알칸, 알킬화 디페닐 에테르 및 알킬화 디페닐 술폰드 및 이들의 유도체, 유사체 및 동족체 또는 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다. 폴리알파올레핀은 전형적으로 수소화된 물질이다.
- [0094] 다른 합성 윤활유에는 폴리올 에스테르, 디에스테르, 인-함유 산의 액상 에스테르 (예를 들어, 트리크레실 포스페이트, 트리옥틸포스페이트 및 데칸포스폰산의 디에틸 에스테르) 또는 중합성 테트라히드로푸란이 포함된다. 합성 오일은 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 반응에 의해 제조될 수 있으며, 전형적으로 수소이성질체화된 피셔-트로프쉬 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 일 구현예에서, 오일은 피셔-트로프쉬 가스-대-액체 합성 절차, 뿐만 아니라 다른 가스-대-액체 오일에 의해 제조될 수 있다.
- [0095] 존재하는 윤활 점도의 오일의 양은, 100 중량%로부터, 점도 지수 향상제(들) 및/또는 유동점 강하제(들) 및/또는 다른 상부 처리 첨가제를 포함하는 성능 첨가제들의 양의 합을 뺀 후의 잔여량일 수 있다. 예를 들어, 완성된 유체에 존재할 수 있는 윤활 점도의 오일은 약 50 중량% 초과, 약 60 중량% 초과, 약 70 중량% 초과, 약 80 중량% 이상, 약 85 중량% 초과, 또는 약 90 중량% 초과일 수 있다.
- [0096] 특정 실시예에서, 베이스 오일의 특정 선택은 체인 스트레치 또는 신장을 감소시키는데 유리한 결과를 제공할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시예에서, SAE 점도 등급이 0W 또는 5W인 베이스 오일을 선택하는 것이 바람직할 수 있다. 특정 실시예에서, 0W-16 또는 5W-30의 SAE 점도 등급을 갖는 베이스 오일을 선택함으로써 이점을 얻을 수 있다.

- [0097] 세정제
- [0098] 본 발명의 윤활제 조성물은 하나 이상의 과염기화된 황산칼슘 세정제를 함유한다. 적어도 하나의 과염화물 황산칼슘은 적합한 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 술폰산 및/또는 이들의 염으로부터 유도될 수 있다. 일반적으로 이러한 아미노산은 화학식 $R(SO_3H)_n$ 및 $(R')_x(SO_3H)_y$ 에 의해 나타나며, R은 아세틸렌 불포화가 없는 지방족 또는 지방족-지환된 지환족 기이고, 최대 60개 탄소 원자를 갖고; n은 1 이상으로, 일반적으로 1 내지 3의 범위이고; R'는 아세틸렌 불포화 가 없고 (통상 알킬 또는 알케닐) 약 4 내지 약 60개의 탄소 원자를 갖는 지방족 기이고; T는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 나프탈렌, 안트라센, 비페닐 등과 같은 방향족 탄화수소 또는 피리딘, 인돌, 이소인돌 등과 같은 헤테로사이클릭 화합물로부터 유도될 수 있는 사이클릭 핵이다. 보통 T는 예컨대 벤젠 또는 나프탈렌과 같은 방향족 탄화수소 핵이며; x 및 y는 분자당 약 1 내지 4의 평균값을 가지며, 가장 일반적으로 평균은 약 1이다. 이러한 산의 예로는 석유 술폰산, 파라핀 왁스 술폰산, 왁스-지환된 시클로헥실 술폰산, 세틸시클로헥실 술폰산, 왁스-지환된 방향족 술폰산, 마호가니 술폰산, 테트리소부틸렌 술폰산, 테트라아미렌 술폰산 등이 있다. 가장 바람직하게는, 과염기화된 칼슘염은 알킬벤젠 술폰산과 같은 알킬아릴 술폰산으로부터 형성된다. 방향족 고리 상에 존재하는 알킬기는 전형적으로 약 8 내지 약 40개의 탄소 원자를 함유한다. 과염기성 조성물 1g당 적어도 약 150 밀리그램의 KOH의 총 염기수를 갖는 적합한 과염기화된 황산칼슘은, 다수의 공급자로부터 상업 물품으로 구매 가능하다. 이러한 재료 중 하나는 조성물의 그램 당 약 300mg KOH의 공칭 TBN을 갖는 HiTEC® 611 첨가제 (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)이다.
- [0099] 윤활유 조성물은 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로, 과염기화된 칼슘-함유 세정제에 의해 제공되는 칼슘을 약 1000ppm 내지 약 1800ppm, 또는 약 1100ppm 내지 약 1600ppm, 또는 약 1200ppm 내지 약 1500ppm 함유할 수 있다. 또한, 일부 실시예에서, 모든 공급원으로부터의 윤활유 조성물 중의 칼슘의 총량은 약 1000ppm 내지 약 1800ppm일 수 있다. 일부 실시예에서, 과염기화된 칼슘 세정제는 윤활유 조성물의 약 0.9 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 2 중량%를 포함할 수 있다.
- [0100] 본 발명의 윤활유 조성물은 선택적으로 하나 이상의 추가의 세정제를 포함할 수 있다. 하나 이상의 추가의 세정제는 바람직하게는 황산마그네슘 세정제 및 중성 황산칼슘 세정제로부터 선택된다. 일부 실시예에서, 추가의 세정제는 황산마그네슘 세정제이다.
- [0101] 세정제 성분은 선택적으로 또한 적어도 하나의 산성 유기 화합물의 하나 이상의 다른 과염기화된 칼슘염을 포함할 수 있다. 이들은 과염소산 칼슘 페네이트, 과염기화 칼슘 황 함유 페네이트, 과염기화 칼슘 칼리사레이트, 과염소화 칼슘 살리사레이트, 과염기화 칼슘 살리실레이트, 과염소화 칼슘 카르복실산, 과염소화 칼슘 인산, 과염소화 칼슘 모노-및/또는 디-티오인산, 과염소화 칼슘 알킬 페놀, 과염기화 칼슘 황 결합 알킬 페놀 화합물 및 과염소화 칼슘 메틸렌 가교 페놀을 포함한다.
- [0102] 용어 "과염기화된(overbased)"은 술폰산염, 카복실산 염 및 페네이트의 금속염과 같은 금속염에 관한 것이며, 여기에서 존재하는 금속의 양은 화학양론적 양을 초과한다. 이러한 염은 100 %를 초과하는 전환율을 가질 수 있다 (즉, 이들은 산을 "정상", "중성"염으로 전환시키는데 필요한 이론량의 금속을 100% 초과로 포함할 수 있다). MR로 약칭되는 표현인 "금속비"은 과염기화된 염 중의 금속의 화학 당량 대 알려진 화학 반응성 및 화학량론에 따른 중성염의 금속의 총 화학 당량의 총 비를 지칭하는데 사용된다. 보통 또는 중성염에서는 금속비가 하나이며, 과염기성 염에서는 MR이 1보다 크다. 1보다 큰 MR을 갖는 염은 일반적으로 과염기화, 과다염기화(hyperbased) 또는 초염기화(superbased)로 지칭되며, 유기 황산, 카르복실산 또는 페놀의 염일 수 있다.
- [0103] 과염기화된 염에서의 금속의 실제 화학양론적 과량은 사용된 물질, 사용된 반응 및 사용된 공정 조건에 따라 상당히 변화할 수 있는데, 예를 들어 약 0.1 당량 내지 약 50 당량 이상이 될 수 있다. 일반적으로 말하면, 윤활유 조성물에 유용한 과염기화된 칼슘염은 과염기화된 재료의 각각의 당량에 대해 약 1.1 내지 약 40 당량, 보다 바람직하게는 약 1.5 내지 약 30, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 25 당량의 칼슘을 함유한다.
- [0104] 과염기화된 칼슘 페네이트는 전형적으로 방향족 고리가 오일에 안정적으로 용해되거나 또는 적어도 안정하게 분산될 수 있게 하는 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 기 (일반적으로 1 내지 2)으로 치환된 칼슘 알킬페이트 및/또는 칼슘 알케닐페이트를 과염기화함으로써 형성된다. 방향족 고리상의 알킬 또는 알케닐 치환기는 전형적으로 약 6개 이상의 탄소 원자를 함유하고, 500개 이상의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 바람직한 치환기는 트리에틸알루미늄과 같은 알루미늄 알킬, 또는 올레핀 이량체, 삼량체, 사량체 및/또는 펜타머와 같은 올레핀 올리고머상의 에틸렌의 왁스 분해 또는 사슬 성장에 의해 형성되는 알파-올레핀으로부터 유도된다. 그러나, 고급 고분자는 폴리프로펜, 폴리이소부텐, 폴리 및 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체와 같은 공중합체도 또한 칼슘 페네이트

가 생성되는 치환된 페놀을 형성하기 위한 원료 물질로서 유용하다. 대부분의 경우, 페네이트는 약 6 내지 약 50개의 탄소 원자의 범위를 갖는 알킬 또는 알케닐 치환기를 가질 것이다. 페놀성 고리는 또한 메틸, 에틸, 이소프로필, 부틸 등의 치환기와 같은 단쇄 치환기를 추가로 함유할 수 있다. 마찬가지로, 페네이트는 카테콜, 레조르시놀 또는 하이드로퀴논과 같은 폴리히드록시 방향족 화합물의 유도체일 수 있다.

[0105] 과염기화 황화 칼슘 페네이트는, 치환된 페놀 일염화황, 이염화황 또는 원소 황과 반응시킴으로써, 상기 기재된 치환된 페놀로부터 형성될 수 있다. 페놀:황 화합물의 몰비는 일반적으로 약 1:0.5 내지 약 1:1.5 또는 그 이상의 범위이다. 약 60 내지 약 200℃ 범위의 반응 온도가 통상적으로 사용된다. 일반적으로, 황화 페네이트 중의 페놀:황 기의 몰비는 약 2:1 내지 약 1:2 범위이다.

[0106] 윤활유 조성물에 사용될 수 있는 적합한 과염기화된 카르복실산은 과염기화된 지방족 카르복실산, 과염기화된 지환족 카르복실산, 과염기화된 방향족 카르복실산 및 과염기화된 헤테로사이클릭 카르복실산을 포함한다. 이러한 산은 모노카르복실산 또는 폴리카르복실산일 수 있으며, 주요한 요건은 윤활유에 가용성 또는 적어도 안정하게 분산 가능한 충분한 사슬 길이를 갖는다는 것이다. 따라서, 산은 일반적으로 약 8 내지 약 50개, 바람직하게는 약 12 내지 약 30개의 탄소 원자를 함유하지만, 알킬- 또는 알케닐-치환된 숙신산과 같은 특정 산은 분자당 평균 최대 500개 또는 그 이상의 탄소 원자를 가질 수 있다. 산은 보통 아세틸렌 불포화가 없다. 예를 들면 리놀레산, 카프르산, 리놀레산, 올레산, 스테아르산, 라우르산, 리시놀레산, 운데실산, 팔미톨레산, 2-에틸헥산산, 미리스탄산, 이소스테아르산, 베헨산, 펠라르곤산, 프로필렌 사량체-치환 숙신산, 이소부텐 삼량체-치환 숙신산, 옥틸시클로펜탄 카르복실산, 스테아릴-옥타히드로인덴카르복실산, 톨유산, 로진산, GPC 수 평균 분자량이 200 내지 1500의 범위인 폴리부텐으로부터 유도된 폴리부테닐 숙신산, 왁스의 산화로부터 형성된 산 및 유사한 산을 포함한다.

[0107] 본 발명의 첨가제 패키지 및 윤활제 조성물은 또한 칼슘 세정제 이외의 하나 이상의 추가의 과염기성 세정제를 포함할 수 있다. 적합한 추가의 과염기성 세정제는 과염기화된 마그네슘 페네이트, 과염기화된 마그네슘 황 함유 페네이트, 과염기화된 황산마그네슘, 과염기화된 마그네슘 칼리사레이트, 과염기화된 마그네슘 살리사레이트, 과염기화된 마그네슘 살리실레이트, 과염기화된 마그네슘 카르복실산, 과염기화된 마그네슘 인산, 과염기화된 마그네슘 모노- 및/또는 디-티오인산, 과염기화 알킬 페놀, 과염기화된 마그네슘 황 결합 알킬 페놀 화합물, 또는 과염기화된 마그네슘 메틸렌 가교 페놀을 포함한다. 바람직한 과염기화된 마그네슘염은 이의 그램 당 약 300 밀리그램 이상의 총 염기수, 가장 바람직하게는 이의 그램 당 약 350 내지 약 500 밀리그램의 범위의 총 염기수를 갖는 과염기화된 마그네슘 알킬벤젠 설포네이트 세정제 조성물이다. 이러한 조성물은 불활성 희석제, 통상적으로 미네랄 오일 희석제로 형성되기 때문에, 총 염기수는 희석제 및 세정제 조성물에 함유될 수 있는 임의의 다른 물질 (예를 들어, 촉진제 등)을 포함하는 총 조성물의 염기성을 반영한다.

[0108] 과염기성 세정제는 1.1:1 또는 2:1 또는 4:1 또는 5:1 또는 7:1 또는 10:1의 금속 대 기질의 비를 가질 수 있다.

[0109] 본 발명의 윤활제 조성물은 또한 선택적으로 하나 이상의 중성 또는 저염기성 세정제 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 저염기성 세정제는 TBN이 0 초과 150mg KOH/g 조성물 미만인 세정제이다.

[0110] 적합한 저염기성 칼슘 알킬벤젠 설포네이트 세정제 조성물, 가장 바람직하게는 저 염기성 칼슘 프로필렌-유도 알킬아릴 설포네이트는 알킬벤젠 술폰산의 알칼리 또는 알칼리토금속 염을 제조하고, 필요하다면, 그 염을 소량의 과염기화 (overbasing)가 발생하도록 이산화탄소와 같은 산성 물질의 작용에 대한 산화물, 수산화물 또는 알콜레이트와 같은 알칼리 또는 알칼리토금속 염기를 포함한다. 상기 제어된 과염기화는 물론 상기 조성물의 목적하는 총 염기수가 달성되는 금속염기의 양을 제외하고는 전술한 과염기화와 동일한 방식으로 동일한 물질을 사용하여 수행될 수 있다. 전술한 유형의 적절한 저염기성 물질은 상업 물품으로 구매 가능하다. HiTEC® 614 첨가제 (Ethyl Petroleum Additives, Inc.)는 상업적으로 이용 가능한 알킬벤젠 술폰산 칼슘의 좋은 예이다. 저염기 칼슘 황화 알킬 페네이트는 또한 본 개시 내용의 조성물에 적합한 성분이다.

[0111] 윤활유 조성물에 존재할 수 있는 세정제의 총량은 약 0 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 8 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 4 중량% 중량%, 또는 약 4 중량% 내지 약 8 중량%이다.

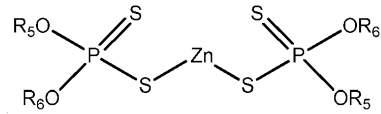
[0112] 마모-방지제

[0113] 본 발명의 윤활유 조성물은 하나 이상의 금속 디알킬 디티오포스페이트 마모-방지제를 함유한다. 디알킬 디티오포스페이트 염의 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알루미늄, 납, 주석, 몰리브덴, 망간, 니켈, 구리, 티타늄 또는 아연일 수 있다. 특히 유용한 금속 디알킬 디티오포스페이트 염은 아연 디알킬 디티오포스페이트일 수

있다.

[0114] 아연 디알킬 디티오포스페이트 (ZDDP)은 디알킬 디티오인산의 지용성 염이고 다음 식으로 나타낼 수 있다:

[0115]



[0116]

식 중, R₅ 및 R₆은 동일하거나 상이한 알킬 및/또는 탄소 원자 1 내지 18, 또는 2 내지 12개의 탄소 원자, 또는 2-8개의 탄소 원자를 함유하는 사이클로알킬기일 수 있다. 따라서, 알킬 및/또는 시클로알킬기는 예컨대 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, sec-부틸, 아밀, n-헥실, i-헥실, n-옥틸, 데실, 도데실, 옥타데실, 2-에틸헥실, 시클로헥실, 메틸시클로펜틸, 프로페닐 또는 부테닐이다.

[0117]

디알킬 디티오포스페이트 금속염은 공지된 기술에 따라 일반적으로 하나 이상의 알코올의 반응에 의해 디알킬 디티오인산 (DDPA)을 먼저 제조한 다음, 형성된 DDPA를 금속 화합물로 중화시켜 제조할 수 있다. 금속염을 제조하기 위해, 염기성 또는 중성 금속 화합물이 사용될 수 있지만, 산화물, 수산화물 및 탄산염이 가장 일반적으로 사용된다. 성분 (i)의 아연 디알킬 디티오포스페이트는 일반적으로 미국 특허 제7,368,596호에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0118]

일부 실시예에서, 하나 이상의 금속 디알킬 디티오포스페이트 염은 윤활유 중에 약 100 내지 약 1000ppm의 인, 또는 약 200 내지 약 1000ppm의 인, 또는 약 300 내지 약 900ppm의 인, 또는 약 400 내지 약 800ppm의 인, 또는 약 550 내지 약 700ppm의 인을 제공하기에 충분한 양으로 윤활유 중에 존재할 수 있다.

[0119]

일부 실시예에서, 금속 디알킬 디티오포스페이트 염은 아연 디알킬 디티오포스페이트(ZDDP)일 수 있다. 일부 구현 양태에서, 첨가제 패키지는 2종 이상의 금속 디알킬 디티오포스페이트 염을 포함할 수 있고, 하나, 둘 또는 모두가 ZDDP이다. 아연 디알킬 디티오포스페이트는 약 700ppm 내지 약 900ppm의 아연을 윤활유 조성물에 전달할 수 있다.

[0120]

본 발명의 윤활유 조성물은 또한 선택적으로 하나 이상의 추가적인 마모-방지제를 함유할 수 있다. 적합한 추가의 마모-방지제의 예는 금속 티오포스페이트; 인산에스테르 또는 그의 염; 포스페이트 에스테르(들); 아인산염; 인-함유 카르복실 에스테르, 에테르 또는 아마이드; 황화 올레핀; 티오카르바메이트 에스테르, 알킬렌 결합 티오카르바메이트 및 비스(S-알킬 디티오카르바밀) 디설파이드를 포함하는 티오카르바메이트-함유 화합물; 및 이들의 혼합물을 포함하되, 이에 제한되지 않는다. 인-함유 마모-방지제는 유럽 특허 제612,839호에 보다 충분히 기술되어 있다. 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알루미늄, 납, 주석, 몰리브덴, 망간, 니켈, 구리, 티타늄 또는 아연일 수 있다.

[0121]

적합한 추가의 마모-방지제의 추가 예는 티타늄 화합물, 타르타르산 염, 타르트림이드, 인 화합물의 지용성 아민염, 황화 올레핀, 포스파이트 (예컨대, 디부틸 포스파이트), 포스포네이트, 티오카르바메이트-함유 화합물, 예컨대 티오카르바메이트 에스테르, 티오카르바메이트 아마이드, 티오카르바미드 에테르, 알킬렌 결합 티오카르바메이트 및 비스(S-알킬 디티오카르바밀)디설파이드를 포함한다. 타르트레이트 또는 타트림이드는 알킬 에스테르기를 함유할 수 있으며, 여기서 알킬 그룹상의 탄소 원자의 합은 8 이상일 수 있다. 마모-방지제는 일 구현예에서 시트레이트를 포함할 수 있다.

[0122]

마모-방지제는 윤활유 조성물의 약 0.2 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%의 범위로 포함된다.

[0123]

분산제

[0124]

본 발명의 윤활유 조성물은 적어도 하나의 분산화 분산제를 포함한다. 바람직하게는, 윤활유 조성물 중의 하나 이상의 분산화 분산제의 양은 윤활유 중의 분소의 총 ppm을 전달하기에 충분하여, 세정제로부터의 ppm 금속 대 윤활유 중의 분소의 총 ppm의 증량비가 약 5.7 내지 약 8.5 또는 약 5.7 내지 약 6.5이 되도록 제공한다.

[0125]

분산화 분산제는 무회분 분산제일 수 있다. 전형적인 무회분 분산제는 N-치환된 장쇄 알케닐 숙신이미드를 포함한다. N-치환된 장쇄 알케닐 숙신이미드의 예로는 폴리이소부틸렌 치환기의 수 평균 분자량이 약 350 내지 약 50,000, 또는 약 5,000 또는 약 3,000인 폴리이소부틸렌 숙신이미드가 포함된다. 숙신이미드 분산제 및 그의 제조 방법은 예를 들어 미국 특허 제7,897,696호, 제4,234,435호에 개시되어있다. 폴리올레핀은 약 2 내지 약 16 개, 또는 약 2 내지 약 8개, 또는 약 2 내지 약 6개의 탄소 원자를 함유하는 중합 가능한 단량체로부터 제조될

수 있다. 숙신이미드 분산제는 전형적으로 폴리아민, 전형적으로 폴리(에틸렌 아민)으로부터 형성된 이미드이다.

- [0126] 일 실시예에서, 윤활유 조성물은 약 350 내지 약 50,000, 또는 약 5000 또는 약 3000의 수 평균 분자량을 갖는 폴리이소부틸렌으로부터 유도된 하나 이상의 분산화된 폴리이소부틸렌 숙신이미드 분산제를 포함한다. 분산화 폴리이소부틸렌 숙신이미드는 단독으로 또는 다른 분산제와 함께 사용될 수 있다.
- [0127] 일부 구현예에서, 폴리이소부틸렌은, 포함되는 경우 말단 이중 결합의 함량이 50 몰% 초과, 60 몰% 초과, 70 몰% 초과, 80 몰% 초과 또는 90 몰% 초과일 수 있다. 이러한 PIB는 반응성이 높은 PIB ("HR-PIB")라고도 한다. 약 800 내지 약 5000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 HR-PIB는 본 발명의 구현예에서 사용하기에 적합하다. 통상적인 PIB는 전형적으로 말단 이중 결합의 함량이 50 몰% 미만, 40 몰% 미만, 30 몰% 미만, 20 몰% 미만 또는 10 몰% 미만이다.
- [0128] 약 900 내지 약 3000 범위의 수 평균 분자량을 갖는 HR-PIB가 적합할 수 있다. 이러한 HR-PIB는 상업적으로 구매 가능하거나, Boerzel 등의 미국 특허 제4,152,499호 및 Gateau, et al.의 미국 특허 제5,739,355호에 기재된 바와 같이, 삼불화붕소와 같은 비-염소화 촉매의 존재하에 이소부텐의 중합에 의해 합성될 수 있다. 전술한 열적 그룹 이동 반응(thermal ene) 반응에서 사용되는 경우, HR-PIB는 증가된 반응성으로 인해 반응에서보다 높은 전환율 뿐만 아니라 침전물 형성량을 감소시킬 수 있다. 적절한 방법은 미국 특허 제 7,897,696 호에 기재되어 있다.
- [0129] 분산화 분산제는 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물 ("PIBSA")로부터 유도될 수 있다. PIBSA는 중합체 당 평균 약 1.0 내지 약 2.0 숙신산 잔기를 가질 수 있다.
- [0130] 일 구현예에서, 윤활유 조성물은 적어도 하나의 분산화 분산제를 포함하며, 분산제는 올레핀 공중합체와 하나 이상의 폴리아민의 반응 생성물, 또는 올레핀 공중합체와 숙신산 무수물과의 반응 생성물이다. PIBSA:폴리아민의 비는 1:1 내지 10:1, 바람직하게는 1:1 내지 5:1, 또는 4:3 내지 3:1 또는 4:3 내지 2:1일 수 있다. 특히 유용한 분산제는 폴리스티렌을 보정 기준으로 사용하여 GPC로 측정시 약 500 내지 5000 범위의 수평균 분자량 (Mn)을 갖는 PIBSA의 폴리이소부테닐 기, 및 (B) 일반식 $H_2N(CH_2)_m-[NH(CH_2)_n]_N-NH_2$ 를 갖는 폴리아민을 포함하며, 여기에서 m은 2 내지 4의 범위이고, n은 1 내지 2의 범위에 있다.
- [0131] 보론화 이외에, 분산제는 방향족 카르복실산, 방향족 폴리카르복실산, 또는 모든 카르복실산 또는 무수물 기가 방향족 고리에 직접 부착된 방향족 무수물로 후처리될 수 있다. 이러한 카복실-함유 방향족 화합물은 1,8-나프탈렌산 또는 무수물 및 1,2-나프탈렌디카르복실산 또는 무수물, 2,3-나프탈렌디카르복실산 또는 무수물, 나프탈렌-1,4-다이카르복실산, 나프탈렌-2,6-다이카르복실산, 프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 1,2,4-벤젠 트리카르복실산 무수물, 2,3-피리딘 다이카르복실산 또는 무수물, 3,4-피리딘 다이카르복실산 또는 무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 또는 무수물, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 무수물, 피렌 디카르복실산 또는 무수물 등을 들 수 있다. 폴리아민 1몰당 반응된 후-처리 성분의 몰은 약 0.1:1 내지 약 2:1의 범위일 수 있다. 반응 혼합물 중의 폴리아민에 대한 후-처리 성분의 전형적인 몰비는 약 0.2:1 내지 약 2:1의 범위일 수 있다. 사용될 수 있는 후-처리 성분 대 폴리아민의 또 다른 몰비는 0.25:1 내지 약 1.5:1의 범위일 수 있다. 후-처리 성분은 약 140°C 내지 약 180°C 범위의 온도에서 다른 성분과 반응할 수 있다.
- [0132] 대안으로, 또는 이전 단락에서 기술한 후-처리에 추가하여, 분산화 분산제는 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물로 후-처리될 수 있다. 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물은 수 평균 분자량이 500 미만일 수 있다. 적합한 카르복실산 또는 그의 무수물은 아세트산 또는 무수물, 옥살산 및 무수물, 말론산 및 무수물, 숙신산 및 무수물, 알케닐 숙신산 및 무수물, 글루타르산 및 무수물, 아디프산 및 무수물, 피멜산 및 무수물, 수메르산 및 무수물, 아젤라 산 및 무수물, 세바스산 및 무수물, 말레산 및 무수물, 푸마르산 및 무수물, 타르타르산 및 무수물, 글리콜 산 및 무수물, 1,2,3,6-테트라히드로나프탈산 및 무수물 등을 포함한다.
- [0133] 비-방향족 카르복실산 또는 무수물은 폴리아민 1몰당 약 0.1 내지 약 2.5 몰 범위의 폴리아민과의 몰비로 반응한다. 전형적으로, 사용된 비-방향족 카르복실산 또는 무수물의 양은 폴리아민 내의 2급 아미노 기의 수에 비례할 것이다. 따라서, 성분 B 중의 2급 아미노기 당 약 0.2 내지 약 2.0 몰의 비-방향족 카르복실산 또는 무수물은 다른 성분과 반응하여, 본 발명의 구현예에 따른 분산제를 제공할 수 있다. 사용될 수 있는 비-방향족 카르복실산 또는 무수물 대 폴리아민의 또 다른 몰비는 폴리아민 1몰당 0.25:1 내지 1.5:1 몰의 범위일 수 있다. 비-방향족 카르복실산 또는 무수물은 약 140 내지 약 180 °C 범위의 온도에서 다른 성분들과 반응할 수 있다.
- [0134] 후-처리 단계는 올레핀 공중합체와 숙신산 무수물 및 하나 이상의 폴리아민의 반응이 완료될 때 수행될 수

있다. 특정 구현예에서, 봉산화 분산제는 말레산 무수물 및/또는 나프탈렌 무수물로 후-처리되며, 이러한 실시예에서, 윤활유 조성물은 적어도 80ppm 또는 적어도 100ppm 또는 적어도 150ppm의 몰리브덴 함량을 가질 수 있다

- [0135] 알케닐 또는 알킬 숙신산 무수물의 % 활성은 크로마토그래피 기술을 사용하여 결정할 수 있다. 이 방법은 미국 특허 제5,334,321호의 컬럼 5 및 6에 기재되어 있다. 폴리올레핀의 퍼센트 전환율은 미국 특허 제5,334,321호의 컬럼 5 및 6의 수식을 사용하여 % 활성제로부터 계산된다.
- [0136] 일 실시예에서, 봉산화 분산제는 폴리알파올레핀(PAO) 숙신산 무수물로부터 유도될 수 있다.
- [0137] 일 실시예에서, 봉산화 분산제는 올레핀 말레산 무수물 공중합체로부터 유도될 수 있다. 예로서, 봉산화 분산제는 폴리-PBSA로 기술될 수 있다.
- [0138] 일 실시예에서, 봉산화 분산제는 에틸렌-프로필렌 공중합체에 그래프트된 무수물로부터 유도될 수 있다.
- [0139] 봉산화 분산제로서 사용하기 적합한 분산제의 한 부류는 봉산화된 만니히 염기일 수 있다. 만니히 염기는 고분자량, 알킬 치환된 페놀, 폴리알킬렌 폴리아민 및 포름 알데히드와 같은 알데히드의 축합에 의해 형성된 물질이다. 만니히 염기는 미국 특허 제3,634,515호에보다 상세히 기술되어있다.
- [0140] 적당한 부류의 봉산화 분산제는 또한 고분자량 에스테르 또는 반 에스테르 아미드를 포함할 수 있다.
- [0141] 적합한 봉산화 분산제는 임의의 다양한 제제와의 반응에 의해 통상적인 방법에 의해 후-처리될 수 있다. 이들 중, 우레아, 티오우레아, 디머캅토디아디아졸, 이황화탄소, 알데히드, 케톤, 카르복실산, 탄화수소-치환된 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 니트릴, 에폭시드, 카르보네이트, 시클릭 카르보네이트, 힌더드페놀 에스테르 및 인화합물이 있다. 미국 특허 제7,645,726호; 제7,214,649호; 및 제8,048,831호에는 적절한 후-처리 화합물 및 방법이 기재되어있다.
- [0142] 봉산화 분산제를 봉산화하기 위해 사용된 후-처리 이외에, 봉산화 분산제는 또한 상이한 특성을 개선시키거나 부여하기 위해 고안된 다양한 후-처리로 후-처리되거나 추가 후-처리될 수 있다. 이러한 후-처리는 미국 특허 제5,241,003호의 27-29 컬럼에 요약된 것들을 포함한다.
- [0143] 상기 처리는 무기 인산 또는 무수화물 (미국 특허 제3,403,102호 및 제4,648,980호); 유기인 화합물 (예를 들어, 미국 특허 제3,502,677호); 인 펜타설파이드; 이미 상기에서 언급한 화합물과 같은 붕소 화합물 (예를 들어, 미국 특허 제3,178,663호 및 제4,652,387호); 카르복실산, 폴리카르복실산, 무수물 및/또는 산 할라이드 (예를 들어, 미국 특허 제3,708,522호 및 제4,948,386호); 에폭사이드 폴리에폭사이드 또는 티오에폭사이드 (예를 들어, 미국 특허 제3,859,318호 및 제5,026,495호); 알데히드 또는 케톤 (예를 들어, 미국 특허 제3,458,530호); 이황화탄소 (예를 들어, 미국 특허 제3,256,185호); 글리시돌 (예를 들어, 미국 특허 제4,617,137호); 우레아, 티오우레아 또는 구아니딘 (예를 들어, 미국 특허 제3,312,619호; 제3,865,813호; 영국 특허 GB 1,065,595); 유기 술폰산 (예를 들어, 미국 특허 제3,189,544호 및 영국 특허 제2,140,811호); 알케닐 시안화물 (예를 들어, 미국 특허 제3,278,550호 및 제3,366,569호); 디케텐 (예를 들어, 미국 특허 제3,546,243호); 디이소시아네이트 (예를 들어, 미국 특허 제3,573,205호); 알칸술포 (예를 들어, 미국 특허 제3,749,695호); 1,3-디카르보닐 화합물 (예를 들어, 미국 특허 제4,579,675호); 알콕시화된 알코올 또는 페놀의 설페이트 (예를 들어, 미국 특허 제3,954,639호); 사이클릭 락톤 (예를 들어, 미국 특허 제4,617,138호; 제4,645,515호; 제4,668,246호; 제4,963,275호; 및 제4,971,711호); 사이클릭 카보네이트 또는 티오카보네이트 선형 모노카보네이트 또는 폴리카보네이트 또는 클로로포르메이트 (예컨대, 제4,612,132호; 제4,647,390호; 제4,648,886호; 제4,670,170호); 질소-함유 카르복실산 (예를 들어, 미국 특허 제4,971,598호 및 영국 특허 GB 2,140,811); 히드록시-보호된 클로로디카르보닐옥시 화합물 (예를 들어, 제4,614,522호); 락탐, 티오락탐, 티오 락톤 또는 디티오락톤 (예를 들어, 미국 특허 제4,614,603호 및 제4,666,460호); 사이클릭 카보네이트 또는 티오카보네이트, 선형 모노 카보네이트 또는 폴리카보네이트 또는 클로로포르메이트 (예를 들어, 제4,612,132호; 제4,647,390호; 제4,646,860호; 및 제4,670,170호); 질소-함유 카르복실산 (예를 들어, 미국 특허 제4,971,598호 및 영국 특허 제 GB 2,440,811호); 히드록시-보호된 클로로디카르보닐옥시 화합물 (예를 들어, 미국 특허 제4,614,522호); 락탐, 티오락탐, 티오락톤 또는 디티오락톤 (예를 들어, 미국 특허 제4,614,603호 및 제4,666,460호); 사이클릭 카르바메이트, 사이클릭 티오카르바메이트 또는 사이클릭 디티오카르바메이트 (예를 들어, 미국 특허 제4,663,062호 및 제4,666,459호); 히드록시 지방족 카르복실산 (예를 들어, 미국 특허 제4,482,464호; 제4,521,318호; 제4,713,189호); 산화제 (예를 들어, 미국 특허 제4,379,064호); 인 펜타설파이드와 폴리알킬렌 폴리아민의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제3,185,647호); 카르복실산 또는 알데히드 또는 케톤

과 황 또는 염화 황의 조합 (예를 들어, 미국 특허 3,390,086호; 3,470,098호); 히드라진과 이황화탄소의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제3,519,564 호); 알데히드와 페놀의 조합 (예를 들어, 미국 특허 3,649,229호; 5,030,249호; 5,039,307호); 디티오인산의 알데히드와 0-디에스테르의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제3,865,740 호); 히드록시 지방족 카르복실산과 봉산의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제4,554,086호); 히드록시지방족 카르복실산, 이어서 포름 알데히드와 페놀의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제4,636,322호); 히드록시지방족 카르복실산 및 이어서 지방족 디카르복실산의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제4,663,064호); 포름 알데히드와 페놀, 그리고 나서 글리콜 산의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제4,699,724호); 히드록시 지방족 카르복실산 또는 옥살산 및 그 다음에 디이소시아네이트의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제4,713,191호); 무기산 또는 인의 무수물 또는 이들의 일부 또는 전체 황 유사체 및 봉소 화합물 (예를 들어, 미국 특허 제4,857,214 호);

[0144] 유기 이산 이후 불포화 지방산 및 이후 니트로소방향족 아민, 및 선택적으로 봉소 화합물 이후 글리콜화제의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제4,973,412호); 알데히드와 트리아졸의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제4,963,278 호); 및 알데히드와 트리아졸, 그리고 봉소 화합물의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제4,981,492호); 고리형 락톤 및 봉소 화합물의 조합 (예를 들어, 미국 특허 제4,963,275호).

[0145] 적합한 봉산화 분산제의 TBN은 오일-불포화 기준으로 약 10 내지 약 65 mg KOH/g 조성물로할 수 있으며, 이는 약 50% 희석 오일을 함유하는 분산제 샘플 내에서 측정된 경우의 약 5 내지 약 30 mg KOH/g 조성물의 TBN에 필적한다. .

[0146] 봉산화 분산제는 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 20 중량% 이하를 제공하기에 충분한 양으로 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 봉산화 분산제의 다른 양은 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 3 중량% 내지 약 10 중량% 또는 약 1 중량% 내지 약 6 중량%, 또는 약 7 중량% 내지 약 12 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 일부 실시예에서, 윤활유 조성물은 혼합된 분산제 시스템을 사용한다. 임의의 원하는 비율의 단일 유형 또는 둘 이상의 유형의 분산제의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0147] 윤활제 조성물은 선택적으로 추가로 하나 이상의 분산제 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 추가의 분산제는 상기 논의된 임의의 하나 이상의 봉산화 분산제의 봉산화되지 않은 형태로부터 선택될 수 있다. 일부 실시예에서, 총 분산제는 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 이하를 구성할 수 있다. 사용될 수 있는 총 분산제의 다른 양은 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 3 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 6 중량%, 또는 약 7 중량% 내지 약 12 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0148] 윤활유 조성물 중의 분산제로부터의 질소와 윤활유 조성물 중의 총 봉소의 중량비는 약 2.6 내지 약 3.0이다.

[0149] 몰리브덴-함유 성분

[0150] 본 발명의 윤활유 조성물은 하나 이상의 몰리브덴-함유 화합물을 함유한다. 오일-용해성 몰리브덴 화합물은 마모-방지제, 항산화제, 마찰조정제 또는 이들의 혼합물의 기능적 성능을 가질 수 있다. 지용성 몰리브덴 화합물은 디티오카르바미산 몰리브덴, 디알킬 디티오인산 몰리브덴, 디티오포스핀산 몰리브덴, 몰리브덴 화합물의 아민염, 몰리브덴 잔테이트, 몰리브덴 티오잔테이트, 황화 몰리브덴, 카르복실산 몰리브덴, 몰리브덴 알콕시드, 삼핵 유기 몰리브덴 화합물 및/또는 이들의 혼합물을 포함한다. 황화몰리브덴은 이황화몰리브덴을 포함한다. 이황화 몰리브덴은 안정한 분산액의 형태일 수 있다. 일 구현예에서, 지용성 몰리브덴 화합물은 몰리브덴 디티오카르바메이트, 디알킬 디티오인산 몰리브덴, 몰리브덴 화합물의 아민염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일 구현예에서, 오일-용해성 몰리브덴 화합물은 몰리브덴 디티오카르바메이트일 수 있다.

[0151] 사용될 수 있는 몰리브덴 화합물의 적합한 예에는 R. T. Vanderbilt Co., Ltd.사로부터의 Molyvan™ 822, Molyvan™ A, Molyvan 2000™ 및 Molyvan 855™, 및 Adeka Corporation 사로부터 Sakura-Lube™ S-165, S-200, S-300, S-310G, S-525, S-600, S-700 및 S-710의 상품명 하에 시판 상업용 물질, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 적합한 몰리브덴 성분은 미국 특허 제5,650,381호; US RE 37,363 E1; US RE 38,929 E1; 및 미국 RE 40,595 E1에 기술되어 있다.

[0152] 또한, 몰리브덴 화합물은 산성 몰리브덴 화합물일 수 있다. 몰리브덴산, 암모늄 몰리브데이트, 몰리브덴산 나트륨, 몰리브덴산 칼륨 및 기타 알칼리 금속 몰리브덴산염 및 기타 몰리브덴 염, 예를 들어 수소 나트륨 몰리브덴산염, MoOC14, MoO2Br2, Mo2O3Cl6, 몰리브덴 트리옥사이드 또는 유사한 산성 몰리브덴 화합물이 포함된다. 대안적으로, 조성물은 예를 들어 미국 특허 제4,263,152호; 제4,285,822호; 제4,283,295호; 제4,272,387호; 제

4,265,773호; 제4,261,843호; 제4,259,195호 및 제4,259,194호; 및 WO 94/06897에 기재되어있는 바와 같이, 염기성 질소 화합물의 몰리브덴/황 복합체에 의해 몰리브덴을 제공할 수 있다.

[0153] 적합한 유기 몰리브덴 화합물의 다른 부류는 화학식 Mo_3SkLnQz 및 3핵 몰리브덴 화합물 및 이들의 혼합물이고, S가 유허를 나타내고, L이 화합물을 용해시키도록 충분한 수의 탄소 원자를 갖는 유기 그룹을 갖는 독립적으로 선택된 리간드를 나타내거나, n은 1 내지 4이고, k는 4 내지 7이고, Q는 물, 아민, 알콜, 포스핀 및 에테르와 같은 중성 전자 공여성 화합물의 군으로부터 선택되고, z는 0 내지 5의 범위이다. 비-화학적 양론적 값을 포함한다. 적어도 25개의 탄소 원자, 적어도 30개의 탄소 원자 또는 적어도 35개의 탄소 원자와 같은, 모든 리간드의 유기기 중에 적어도 21개의 총 탄소 원자가 존재할 수 있다. 추가의 적합한 몰리브덴 화합물은 미국 특허 제 6,723,685 호에 기술되어있다.

[0154] 오일-용해성 몰리브덴 화합물은 윤활유 조성물에 대해 몰리브덴을 약 80ppm 내지 약 2000ppm, 약 150ppm 내지 약 800ppm, 약 100ppm 내지 약 600ppm, 약 150ppm 내지 약 550ppm의 몰리브덴을 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 다른 구현예에서, 몰리브덴 화합물은 윤활유 조성물에 약 100ppm 내지 약 1000ppm, 또는 약 150ppm 내지 약 600ppm의 몰리브덴을 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 본 발명의 특정 구현예에서, 윤활유 조성물은 베이스 오일이 0W-16의 점도 등급, 200ppm 이상의 붕소 함량 및 2550 이하의 유허 함량을 가질 때 600ppm 이상의 몰리브덴을 함유할 수 있다. 본 발명의 일부 실시예에서, 윤활유 조성물은 80ppm 초과 몰리브덴을 함유하고 윤활유 조성물 중의 붕소 대 질소의 중량비가 1.0 미만이다.

[0155] 윤활유 조성

[0156] 일 구현예에서, 본 발명의 방법에 사용되는 윤활유 조성물은, 윤활유 조성물이 ASTM-2896의 방법을 사용하여 결정될 때 적어도 7.5mg KOH/g 윤활유 조성물의 TBN 값, 윤활유 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 80ppm의 몰리브덴을 갖고, 윤활유 조성물 중의 총 칼슘 대 윤활유 조성물 중의 총 몰리브덴의 중량비가 8.4 미만이고, 윤활유 조성물 중의 분산제로부터 질소의 중량비 대 윤활유 조성물 중의 총 붕소의 중량비가 에 대하여 2.6 내지 3.0이다.

[0157] 본 발명의 일부 실시예에서, 윤활유 조성물은 윤활유 조성물 중의 총 황 대 윤활유 조성물 중의 총 몰리브덴의 중량비가 약 1:1 내지 약 17:1, 또는 약 4:1 내지 약 17:1이다.

[0158] 일부 실시예에서, 윤활유 조성물은 310ppm 이하의 붕소 함량을 가질 수 있다.

[0159] 본 발명의 특정 구현예에서, 윤활유 조성물은 윤활유 조성물 1g 당 7.5mgKOH 이상의 TBN 값을 갖는다.

[0160] 본 발명의 특정 구현예에서, 윤활유 조성물의 베이스 오일 성분은 5W의 SAE 점도 등급을 가질 수 있고, 윤활유 조성물은 윤활유 조성물 중의 붕소 총 ppm 대 윤활유 조성물 중의 총 세정제의 TBN의 비가 약 45 내지 약 63, 또는 약 50 내지 약 63 또는 약 56 내지 약 63이다.

[0161] 일부 실시예에서, 윤활유 조성물의 베이스 오일 성분은 5W-30의 점도 등급을 가질 수 있고, 윤활유 조성물은 150ppm을 초과하는 몰리브덴 함량을 갖는다.

[0162] 윤활유 조성물은 윤활유 조성물 중의 총 붕소 대 윤활유 조성물 중의 총 질소의 중량비가 1.0 미만일 수 있다.

[0163] 발명의 특정한 다른 구현예에서, 상기 분산제는, 올레핀 공중합체와 적어도 하나의 폴리아민의 반응 생성물 또는 올레핀 공중합체와 숙신산의 반응 생성, 및 적어도 하나의 폴리아민을 함유할 수 있고, 상기 반응 생성물은 방향족 폴리카르복실산, 또는 모든 카르복실산 또는 무수물 기가 방향족 고리에 직접 부착된 방향족 카르복실산, 방향족 폴리카르복실산 또는 방향족 무수물 및 수 평균 분자량 500 미만을 갖는 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물로 후-처리된다.

[0164] 본 발명의 특정 구현예에서, 베이스 오일은 0W-16의 점도 등급을 가지며, 윤활유 조성물은 적어도 200ppm의 총 붕소 함량, 600ppm 이상의 총 몰리브덴 함량 및 총 유허 함량 약 2550ppm 이하이다.

[0165] 유허 조성물은 20 질량% 미만 또는 15 질량% 미만 또는 13 질량% 미만의 노아크(Noack) 휘발성을 가질 수 있다.

[0166] 선택적 첨가제

[0167] 산화 방지제

[0168] 본 발명의 윤활유 조성물은 또한 선택적으로 하나 이상의 산화 방지제를 함유할 수 있다. 산화 방지 화합물은 공지되어 있고, 예를 들면, 페네이트, 페네이트 술폰드, 황화 올레핀, 인황화 테르펜, 황화 에스테르, 방향족

아민, 알킬화 디페닐 아민 (예를 들어, 노닐 디페닐 아민, 디노닐 디페닐 아민, 옥틸 디페닐 아민, 디옥틸 디페닐 아민), 페닐-알파-나프틸 아민, 알킬화 페닐-알파-나프틸 아민, 힌더드 비방향족 아민, 페놀, 힌더드 페놀, 오일-용해성 폴리브덴 화합물, 거대분자 산화 방지제 또는 이들의 혼합물이다. 항산화 화합물은 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0169] 힌더드 페놀계 산화 방지제는 입체 장애 기로서 제2급 부틸 및/또는 제3급 부틸기를 함유할 수 있다. 페놀 기는 히드로카르빌기 및/또는 제2 방향족기에 연결된 가교기로 더 치환될 수 있다. 적당한 힌더드 페놀계 산화 방지제의 예로는 2,6-디-tert-부틸 페놀, 4-메틸-2,6-디-tert-부틸 페놀, 4-에틸-2,6-디-tert-부틸 페놀, 4-프로필-2,6-디-tert-부틸 페놀 또는 4-부틸-2,6-디-tert-부틸 페놀, 또는 4-도데실-2,6-디-tert-부틸 페놀이다. 일 실시예에서, 힌더드 페놀 항산화제는 에스테르일 수 있으며, 예를 들어, BASF로부터 구매 가능한 Irganox™ L-135 또는 2,6-디-tert-부틸 페놀 및 알킬 아크릴레이트로부터 유도된 부가 생성물을 포함할 수 있으며, 알킬기는 약 1 내지 약 18 개, 또는 약 2 내지 약 12 개, 또는 약 2 내지 약 8 개, 또는 약 2 내지 약 6 개 또는 약 4 개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 또 다른 시판되는 힌더드 페놀계 산화 방지제는 에스테르일 수 있고, Albemarle사에서 제조한 Ethanox™ 4716을 포함할 수 있다.

[0170] 유용한 항산화제는 디아릴아민 및 고분자량 페놀을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 윤활유 조성물은 디아릴아민 및 고분자량 페놀의 혼합물을 함유할 수 있어, 각각의 항산화제는 윤활유 조성물의 최종 중량에 기초하여 약 5 중량% 이하를 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 일 실시예에서, 산화 방지제는 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 약 0.3 내지 약 1.5 중량%의 디아릴아민 및 약 0.4 내지 약 2.5 중량%의 고분자량 페놀의 혼합물일 수 있다.

[0171] 황화 올레핀을 형성하기 위해 황화될 수 있는 적합한 올레핀의 예는 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 폴리이소부틸렌, 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥텐, 노넨, 데센, 운데센, 도데센, 트리데센, 테트라데센, 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 노나데센, 에이코센 또는 이들의 혼합물이다. 하나의 양태에서, 헥사데센, 헵타데센, 옥타데센, 노나데센, 에이코센 또는 이들의 혼합물 및 이들의 이량체, 삼량체 및 사량체가 특히 유용한 올레핀이다. 대안적으로, 올레핀은 1,3-부타디엔과 같은 디엔 및 부틸 아크릴레이트와 같은 불포화 에스테르의 딜스-알더 (Diels-Alder) 부가물일 수 있다.

[0172] 황화 올레핀의 또 다른 부류는 황화 지방산 및 그 에스테르를 포함한다. 지방산은 종종 식물성 오일 또는 동물성 오일로부터 얻어지며, 전형적으로 약 4 내지 약 22개의 탄소 원자를 함유한다. 적합한 지방산 및 이들의 에스테르의 예는 트리글리 세라이드, 올레산, 리놀레산, 팔미톨레산 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 종종, 지방산은 라드 오일, 톨유, 땅콩유, 대두유, 면실유, 해바라기씨 유 또는 이들의 혼합물로부터 얻어진다. 지방산 및/또는 에스테르는 α-올레핀과 같은 올레핀과 혼합될 수 있다.

[0173] 하나 이상의 항산화제(들)은 약 0 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 범위로 존재할 수 있다.

[0174] 극압 첨가제(Extreme Pressure Agent)

[0175] 또한 윤활유 조성물은 하나 이상의 극압 첨가제를 선택적으로 함유할 수 있다. 오일에 용해되는 극압(EP) 첨가제에는 황 및 클로로황-함유 EP 제, 염화 탄화수소 EP제 및 인 EP 제제가 포함된다. 이러한 EP 제제의 예로는 염소화된 왁스; 유기 황화물 및 폴리설파이드, 예컨대 디벤질디설파이드, 비스(클로로벤질)디설파이드, 디부틸 테트라설파이드, 올레산의 황화 메틸 에스테르, 황화 알킬페놀, 황화 디펜 텐, 황화 테르펜 및 황화 딜스-알더 부가물; 인 황화 탄화수소, 예컨대 황화 인과 테레빈 또는 메틸올레에이트의 반응 생성물; 디히드로카르빌 및 트리히드로카르빌포스파이트와 같은 인 에스테르, 예컨대 디부틸포스파이트, 디헵틸포스파이트, 디시클로헥실 포스파이트, 펜틸페닐 포스파이트; 디펜틸페닐 포스파이트, 트리데실 포스파이트, 디스테아릴포스파이트, 및 폴리프로필렌 치환 페닐포스파이트; 금속 티오카르바메이트, 예를 들어 아연 디옥틸 디티오카르바메이트 및 바륨 헵틸 페놀 이산; 알킬 및 디알킬 인산의 아민염, 예를 들어 디알킬 디티오인산과 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물의 아민염; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0176] 마찰조정제

[0177] 또한, 윤활유 조성물은 하나 이상의 마찰조정제를 선택적으로 함유할 수 있다. 적절한 마찰조정제는 금속 함유 및 금속-함유 마찰조정제를 포함할 수 있으며, 이미다졸린, 아미드, 아민, 숙신이미드, 알콕시화 아민, 알콕시화 에테르 아민, 아민 옥사이드, 아미도아민, 니트릴, 베타인, 4급 아민, 이민, 아민염, 아민 구아닌, 알카노아미드, 포스포네이트, 금속-함유 화합물, 글리세롤 에스테르, 황화 지방족 화합물 및 올레핀, 해바라기유 기타

천연 발생 식물 또는 동물유, 디카르복실산 에스테르, 폴리올 및 하나 또는 그 이상의 카르복실산의 에스테르 또는 부분 에스테르를 포함한다.

[0178] 적합한 마찰조정제는 직쇄, 분지쇄 또는 방향족 히드로카르빌기 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 히드로카르빌기를 함유할 수 있으며, 포화 또는 불포화일 수 있다. 히드로카르빌기는 탄소 및 수소, 또는 황 또는 산소와 같은 헤테로 원자로 구성될 수 있다. 히드로카르빌기는 약 12 내지 약 25개의 탄소 원자의 범위일 수 있다. 일부 구현예에서, 마찰조정제는 장쇄 지방산 에스테르일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 장쇄 지방산 에스테르는 모노-에스테르, 또는 디-에스테르, 또는 (트리)글리세라이드일 수 있다. 마찰조정제는 장쇄 지방 아미드, 장쇄 지방 에스테르, 장쇄 지방 에폭시드 유도체 또는 장쇄 이미다졸린일 수 있다.

[0179] 다른 적합한 마찰조정제는 유기 무회 (무금속) 무-질소 유기 마찰 조정제를 포함할 수 있다. 이러한 마찰조정제는 카르복실산 및 무수물을 알칸올과 반응시킴으로써 형성된 에스테르를 포함할 수 있으며, 일반적으로 친유성 탄화수소 사슬에 공유 결합된 극성 말단기 (예를 들어, 카르복실 또는 히드록실)를 포함한다. 유기 무 회분 무-질소 마찰조정제의 예는 일반적으로 올레산의 모노-, 디- 및 트리-에스테르를 함유할 수 있는 글리세롤 모노올레이트(GMO)로 알려져있다. 다른 적절한 마찰조정제는 미국 특허 제6,723,685호에 기술되어있다.

[0180] 아민계 마찰조정제는 아민 또는 폴리아민을 포함할 수 있다. 상기 화합물은 선형, 포화 또는 불포화의 히드로카르빌기 또는 이들의 혼합물을 가질 수 있고 약 12 내지 약 25개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 적합한 마찰 조정제의 다른 예는 알콕시화 아민 및 알콕시화 에테르 아민을 포함한다. 상기 화합물은 선형, 포화, 불포화 또는 이들의 혼합물인 히드로카르빌기를 가질 수 있다. 이들은 약 12 내지 약 25개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 예로는 에톡시화 아민 및 에톡시화 에테르 아민이 포함된다.

[0181] 아민 및 아미드는 그 자체로 또는 붕소 화합물, 예를 들어 산화붕소, 붕소 할라이드, 메타보레이트, 붕산 또는 모노-, 디- 또는 트리-알킬 보레이트와의 부가 생성물 또는 반응 생성물의 형태로 사용될 수 있다. 다른 적절한 마찰조정제는 미국 특허 제 6,300,291 호에 기술되어있다.

[0182] 마찰조정제는 선택적으로 약 0 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.01 중량% 내지 약 8 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 4 중량%의 범위로 존재할 수 있다.

[0183] 붕소-함유 화합물

[0184] 본 발명의 윤활유 조성물은 선택적으로 상기 논의된 붕산화 분산제 이외의 하나 이상의 붕소-함유 화합물을 함유할 수 있다.

[0185] 보론-함유 화합물의 예로는 보레이트 에스테르, 붕산화된 지방산 아민, 붕산화된 에폭사이드 및 붕산화된 세정제가 포함된다.

[0186] 추가의 붕소-함유 화합물은, 존재한다면, 약 8 중량% 이하, 약 0.01 중량% 내지 약 7 중량%, 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0187] 티타늄 함유 화합물

[0188] 본 발명의 윤활유 조성물에 사용될 수 있는 다른 부류의 선택적인 첨가제는 오일-용해성 티타늄 화합물이다. 오일-용해성 티타늄 화합물은 마모-방지제, 마찰조정제, 항산화제, 침전물 제어 첨가제 또는 이들 기능 중 하나 이상으로 작용할 수 있다. 일 실시예에서, 지용성 티타늄 화합물은 티타늄 (IV) 알콕시드일 수 있다. 티타늄 알콕사이드는 1가 알콜, 폴리올, 또는 이들의 혼합물로 형성될 수 있다. 일가 알콕시드는 2 내지 16 개, 또는 3 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 일 실시예에서, 티타늄 알콕사이드는 티타늄 (IV) 이소프로폭사이드일 수 있다. 일 실시예에서, 티타늄 알콕사이드는 티타늄 (IV) 2-에틸 헥소사이드일 수 있다. 일 실시예에서, 티탄 화합물은 1,2-디올 또는 폴리올의 알콕시드일 수 있다. 일 실시예에서, 1,2-디올은 글리세롤의 지방산 모노-에스테르, 예컨대 올레산을 포함한다. 일 실시예에서, 오일-용해성 티타늄 화합물은 티타늄 카르복실레이트일 수 있다. 일 실시예에서 티타늄 (IV) 카르복실레이트는 네오데칸산 티탄일 수 있다.

[0189] 일 실시예에서, 지용성 티타늄 화합물은 0 중량% 내지 1500 중량 ppm의 티타늄, 또는 약 10 중량 ppm 내지 500 중량 ppm의 티타늄, 또는 약 25 중량 ppm 내지 약 150 중량 ppm의 티타늄을 제공하는 양으로 윤활유 조성물에 존재할 수 있다.

[0190] 점도 지수 개선제

[0191] 또한 윤활유 조성물은 하나 이상의 점도 지수 향상제를 선택적으로 함유할 수 있다. 적합한 점도 지수 향상제는

폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리이소부텐, 수소화 스티렌-이소프렌 중합체, 스티렌/말레산 에스테르 공중합체, 수소화 스티렌/부타디엔 공중합체, 수소화 이소프렌 중합체, 알파-올레핀 말레산 무수물 공중합체, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알킬 스티렌, 수소화 알케닐 아릴 공액 디엔 공중합체 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 점도 지수 향상제는 스타 폴리머를 포함할 수 있으며, 적합한 예는 미국 공개 번호 제20120101017A1 호에 기술되어있다.

[0192] 본 발명의 윤활유 조성물은 또한 선택적으로 점도 지수 향상제 이외에, 또는 점도 지수 향상제 대신에, 하나 이상의 분산제 점도 지수 향상제를 함유할 수 있다. 적합한 점도 지수 향상제는 관능화된 폴리올레핀, 예를 들어 (말레산 무수물과 같은) 아실화제 및 아민의 반응 생성물로 관능화된 에틸렌-프로필렌 공중합체; 아민으로 관능화된 폴리메타크릴레이트, 또는 아민과 반응한 에스테르화 말레산 무수물-스티렌 공중합체를 포함한다.

[0193] 점도 지수 향상제 및/또는 분산제 점도 지수 향상제의 총량은 윤활유 조성물의 약 0 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 12 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0194] 기타 선택적 첨가제

[0195] 다른 첨가제는 윤활 유체에 요구되는 하나 이상의 기능을 수행하도록 선택될 수 있다. 또한, 언급된 첨가제 중 하나 이상은 다기능일 수 있으며, 본 명세서에서 규정된 기능에 추가로 또는 기능 이외의 기능을 제공할 수 있다.

[0196] 본 발명에 따른 윤활유 조성물은 선택적으로 다른 성능 첨가제를 포함할 수 있다. 다른 성능 첨가제는 본 개시의 특정 첨가제 이외에, 및/또는 금속 불활성화제, 점도 지수 향상제, 세정제, 무회 TBN 부스터, 마찰 조정제, 마모-방지제, 부식 방지제, 방청제, 분산제, 분산제 점도 지수 개선제, 극압제, 항산화제, 발포 억제제, 유화제, 항유화제, 유동점 강하제, 밀봉 팽창제 및 이들의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 전형적으로, 완전히 구성된 윤활유는 하나 이상의 이들 성능 첨가제를 함유할 것이다.

[0197] 적합한 금속 불활성화제는 벤조트리아졸 (전형적으로 톨릴트리아졸), 디머캡토티아디아졸 유도체, 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤조이미다졸 또는 2-알킬 디티오벤조티아졸의 유도체; 에틸아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 선택적으로 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하는 소포체; 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 (에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 중합체를 포함하는 유화제; 말레산 무수물-스티렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴 아미드의 에스테르를 포함하는 유동점 강하제.

[0198] 적합한 발포 억제제는 실록산과 같은 실리콘-계 화합물을 포함한다.

[0199] 적합한 유동점 강하제는 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 유동점 강하제는 약 0 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 0.5 중량%, 또는 약 0.02 중량% 내지 약 0.04 중량%를 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다 윤활유 조성물의 최종 중량에 따라 달라진다.

[0200] 적합한 방청제는 철 금속 표면의 부식을 억제하는 성질을 갖는 단일 화합물 또는 화합물의 혼합물일 수 있다. 본 발명에서 유용한 녹 방지제의 비 제한적인 예는 2-에틸헥산산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 베헨산 및 세로트산과 같은 오일-용해성 고분자량 유기산, 뿐만 아니라 톨유 지방산, 올레산 및 리놀레산으로부터 제조된 것과 같은 이량체 및 삼량체산을 포함하는 오일-용해성 폴리카르복실산을 포함한다. 다른 적합한 부식 억제제는 약 600 내지 약 3000의 분자량 범위의 장쇄 알파, 오메가-디카르복실산, 및 알케닐 그룹이 약 10개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알케닐 숙신산, 예컨대 테트라프로페닐 숙신산, 테트라데세닐 숙신산, 및 헥사데세닐 숙신산을 포함한다. 또 다른 유용한 유형의 산성 부식 억제제는 폴리글리콜과 같은 알콜과 알케닐 기에 약 8 내지 약 24개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 숙신산의 하프 에스테르이다. 이러한 알케닐 숙신산의 상응하는 하프 아마이드 또한 유용하다. 유용한 방청제는 고분자량 유기산이다. 일부 실시예에서, 윤활유에는 방청제가 없다.

[0201] 녹 방지제는, 존재한다면, 약 0 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 3 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%의 양으로 제공될 수 있는 양으로 사용될 수 있다. 이는 윤활유 조성물의 최종 중량을 기준으로 %이다.

[0202] 일반적으로, 적절한 윤활제는 표 2 에 열거된 범위의 첨가제 성분을 포함할 수 있다.

표 2

[0203]

구성 요소	중량% (적합한 구현예)	중량% (적합한 구현예)
분산제(들)	0.1-10.0	1.0-8.0
산화 방지제(들)	0.1-5.0	0.01-3.0
세정제(들)	0.1 ~ 15.0	0.2-8.0
무회(asless) TBN 부스터(들)	0.0-1.0	0.0-0.5
부식 억제제(들)	0.0-5.0	0.0-2.0
금속 디히드로카르빌 디티오포스페이트(들)	0.1 ~ 6.0	0.1-4.0
무-회분 화합물(들)	0.0-6.0	0.0-4.0
소포제(들)	0.0-5.0	0.001-0.15
마모-방지제(들)	0.0-1.0	0.0-0.8
유동점 강하제	0.0-5.0	0.01-1.5
점도 지수 향상제	0.0-20.0	0.25-12.0
마찰조정제	0.01-5.0	0.05-2.0
베이스 오일	잔여	잔여
합계	100	100

[0204]

상기 각 성분의 백분율은 최종 윤활유 조성물의 중량을 기준으로 각 성분의 중량%를 나타낸다. 윤활유 조성물의 나머지는 하나 이상의 베이스 오일로 구성된다.

[0205]

본원에 기술된 조성물을 구성하는데 사용되는 첨가제는 개별적으로 또는 다양한 서브-조합으로 기재 오일에 블렌딩될 수 있다. 그러나, 첨가제 농축물 (즉, 첨가제 및 탄화수소 용매와 같은 희석제)를 사용하여 모든 성분을 동시에 블렌딩하는 것이 적당할 수 있다.

[0206]

본 발명의 특정 구현예에서, 윤활유 조성물을 사용하는 방법은 216 시간에 걸쳐 포드 체인 마모 시험에 의해 측정될 때 1% 이하 또는 0.05 % 이하로 타이밍 체인 스트레치를 감소시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 특정 구현예에서, 엔진은 스파크 점화 엔진, 보다 구체적으로는 스파크 점화 퍼센티지 가솔린 차 엔진이다.

[0207]

본 발명은 또한 스파크 점화 엔진 또는 스파크 점화 승용차 엔진과 같은 엔진의 타이밍 체인의 타이밍 체인 스트레치 또는 신장을 감소시키는 전술한 윤활유 조성물의 사용을 고려한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0208]

실시예

[0209]

하기 실시예는 본 발명의 방법 및 조성물을 설명하기 위한 것이지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 당업계에서 통상적으로 접하며 당해 기술 분야의 당업자에게 자명한 다양한 조건 및 매개 변수의 다른 적절한 수정 및 개조는 본 개시의 범위 내에 있다.

[0210]

과염기화 황산칼슘과 아연 디알킬 디티오포스페이트(ZDDP)가 체인 스트레치에 미치는 영향을 결정하기 위해 일련의 시험이 실시되었다. 타이밍 체인의 작동은 아래에서 더 자세히 설명하는 포드 체인 마모 시험에 의해 시뮬레이션되었다.

[0211]

각각의 윤활유 조성물은 다량의 베이스 오일 및 염기 DI 패키지가 윤활유 조성물의 약 8 내지 약 12 중량%를 제공하는 기재 통상의 분산제 억제제 (DI) 패키지를 함유하였다. 베이스 DI 패키지는 표 3 에 기재된 바와 같은 통상적인 양의 분산제(들), 마모-방지제 첨가제(들), 항산화제(들), 마찰조정제(들) 및 유동점 강하제(들)를 함유하였다. 다량의 베이스 오일은 윤활유 조성물 중에 약 78 내지 약 87 중량%의 양으로 존재하였다. 변경된 구성 요소는 아래의 예 및 표에 설명되어 있다. 나열된 모든 값은 명시적으로 달리 서술하지 않는 한, 윤활유 조성물의 구성 성분(즉, 활성 성분 + 희석 오일이 있는 경우)의 중량%로 표시된다.

표 3

[0212]

DI 패키지의 구성 요소	중량%
산화 방지제(들)	0.5 ~ 2.5
금속 디히드로카르빌 디티오포스페이트를 포함한 마모-방지제(들)	0.0 ~ 5.0

세정제(들)*	0.0
분산제(들)	2.0 ~ 6.0
마찰 조정제(들)	0.05 내지 1.25
유동점 강하제(들)	0.05 내지 0.5
점도 지수 향상제(들)	0.25 ~ 9.0

[0213] * 세정제 및 몰리브데넘은 이하의 실험들에서 가변되어, 기재의 목적에서 상기 계면활정제 양은 0으로 설정된다.

[0214] **비교예 1**

[0215] 마모의 영향이 타이밍 체인의 체인 스트레치에 얼마나 큰 영향을 미치는지 이해하기 위해, 윤활제에 포함된 세정제 또는 마모 방지 첨가제 없이 대조 샘플을 수행했습니다. 이 샘플은 5W-20의 점도 등급을 가지며 과염기화된 황산칼슘, 황산마그네슘 또는 ZDDP를 함유하지 않는 첨가제 패키지를 함유한 베이스 오일 87.92 중량% 함유하였다. 첨가제 패키지는 1.4 중량%의 황산화제, 0.23 중량%의 마찰조정제, 0.2 중량%의 유동점 강하제, 몰리브덴 화합물로부터의 80ppm의 몰리브덴, 및 4.9 중량%의 점도 지수 향상제를 윤활유에 전달하였다.

[0216] **비교예 2**

[0217] 비교예 2는 첨가제 패키지가 ZDDP 마모-방지제로부터 850 ppm의 Zn 및 790 ppm의 인을 부가적으로 전달하는 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방식으로 수행되었다.

[0218] **비교예 3**

[0219] 비교예 3은 첨가제 패키지가 과염기화된 황산칼슘 세정제로부터 2300 ppm의 Ca를 추가적으로 전달하는 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방식으로 수행되었다.

[0220] **비교예 4**

[0221] 비교예 4는 첨가제 패키지가 과염기화된 황산칼슘 세정제로부터 3500ppm의 Ca, 몰리브덴 화합물로부터 72ppm의 몰리브덴 및 ZDDP 마모-방지제로부터의 820ppm의 Zn 및 690ppm의 인을 추가로 전달한다는 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방식으로 수행되었다.

[0222] **비교예 5**

[0223] 비교예 5는 비교예 4와 유사한 방식으로 수행되어 과염기화된 황산칼슘 세정제와 체인 스트레치에 대한 효과 사이에 상관관계가 있는지를 결정 하였다. 이 샘플은 5W-30의 점도 등급을 가지며, 윤활유의 조성은 ICP 분석에 의해 결정된다. 표 4 는 CE-5의 조성을 제공한다.

표 4

[0224]

비교예 5	
9.85	100℃에서의 동점도 (mm ² /초)
2097	칼슘 (ppmw)
7	마그네슘 (ppmw)
72	몰리브덴 (ppmw)
700	인 (ppmw)
810	아연 (ppmw)
58.16	40℃에서의 동점도 (mm ² /초)
217	붕소 (ppmw)
18	실리콘 (ppmw)

[0225] 비교예 1 내지 2의 윤활유는 포드 체인 마모 시험을 사용하여 144시간의 시험 지속 시간을 사용하여 시험되었고, 비교예 3 내지 5의 윤활유는 144시간 및 216시간의 지속 시간을 사용하여 시험되고, 체인이 체인 스트레치에 대해 시험되었다.

[0226] **포드 체인 마모 시험**

[0227] 포드 체인 마모 시험은 엔진의 타이밍 체인 스트레치를 평가하는 방법이다. 포드 체인 마모 시험은 2012 포드

2.0 리터 EcoBoost TGD_i 4기통 엔진을 사용한다. 엔진은 2 단계 시험에서 저온 및 보통 주행 온도에서, 저속 내지 중속으로 주행되었다. 시험주기는 8시간의 휴식 기간(break-in period)과 216시간의 주기적 시험 조건으로 구성된다. 타이밍 체인은 휴식 시간 후에 측정되며, 이 측정은 시험 종료 체인 연신 계산을 위한 기준 측정으로 사용된다. 이 시험의 1단계는 저속, 저 부하 및 저온에서 풍부한 연소 사이클로 작동한다. 단계 2는 화학량론적 조건을 사용하여 중간 속도, 중간 정도의 하중 및 중간 온도에서 작동한다. 1단계와 2단계 사이에, 온도, 속도 및 부하는 지정된 속도로 증가한다.

[0228] 비교 실시예에 대한 시험 기간은 144시간, 및 경우에 따라 216시간으로 측정되었다. 모든 발명 예는 216시간의 시험 기간을 사용하여 시험되었다.

[0229] 그 결과를 하기 표 5 에 나타내었다.

표 5

비교예	CE-1	CE-2	CE-3	CE-4	CE-5
점도 등급	5W-20	5W-20	5W-20	5W-20	5W-30
윤활 조성물 중의 총 Ca (ppm)	0	0	2140	3360	2097
윤활 조성물 중의 총 Zn (ppm)	0	850	0	760	728
황 (ppm) 대 폴리브텐 (ppm) 비율	9.5	29.6	13.4	37.3	34.4
44시간 이상의 체인 스트레치 (%)	0.18	0.13	0.05	0.05	0.06

[0231] 비교예 1 내지 5는 ZDDP 마모-방지제의 첨가만으로 기준 조성물에 비해 체인 스트레치의 감소를 제공하고, 과염기화된 황산칼슘 세정제의 첨가는 기준 조성물 및 ZDDP-함유 조성물에 비해 체인 스트레치에서 훨씬 더 큰 감소를 제공함을 보여준다 및 을 포함한다. 비교예 4 및 5는 과염기성 황산칼슘 세정제를 첨가하는 효과가 순전히 부가적이 아닐 수 있음을 보여준다. CE-5는 매우 다량의 칼슘을 함유하고 있어 황과 폴리브텐의 비율이 높고, 체인 스트레치의 양이 용인될 수 없으므로 바람직하지 않다.

[0232] 추가 시험은 포트 체인 마모 시험을 사용하여 완전히 구성된 오일을 사용하여 수행되어, 체인 스트레치에서 폴리브텐과 분산화 분산제의 효과를 비교하였다.

[0233] 비교예 6

[0234] 비교예 6은 기준 시험으로서 GF-5 상업용 엔진 오일을 사용하였다. 엔진 오일은 5W-30 점도 등급 베이스 오일과 첨가제 패키지의 혼합물로 제조되었다. 첨가제 패키지는 황산칼슘 세정제로부터 1380ppm의 Ca, 황산마그네슘 세정제로부터 340ppm의 Mg, ZDDP 마모-방지제로부터의 Zn 850ppm, 폴리브텐 160ppm 및 분산제로부터 310ppm의 붕소를 전달했다. 첨가제 패키지는 0.2 중량%의 유동점 강하제, 5.2 중량%의 분산제, 0.32 중량%의 마찰조정제, 8.6 중량%의 점도 지수 향상제, 1.4 중량%의 항산화제, 및 1.12 중량%의 ZDDP 마모-방지제를 엔진 오일에 전달하였다.

[0235] 비교예 7

[0236] 비교예 7은 과염기화된 황산칼슘 세정제로부터 1430ppm의 Ca, 황산마그네슘 세정제로부터 420ppm의 Mg, 및 분산제로부터의 270ppm의 붕소를 전달하도록 개질된 첨가제 패키지를 함유하는 비교예 6의 GF-5 상업용 엔진 오일을 사용하였다. 또한, 변형된 첨가제 패키지는 4.7 중량%의 분산제, 7.5 중량%의 점도 지수 향상제, 및 1.25 중량%의 산화 방지제를 엔진 오일에 전달하였다.

[0237] 본 발명의 실시예 1

[0238] 본 발명의 실시예 1은 80.74 중량%의 5W-30 점도 등급 베이스 오일 및 첨가제 패키지인 윤활유 조성물을 사용하였다. 첨가제 패키지는 황산칼슘 세정제로부터 1200ppm의 Ca, 황산마그네슘 세정제로부터 470ppm의 Mg, ZDDP 마모-방지제로부터의 710ppm의 Zn, 폴리브텐 170ppm 및 분산제로부터의 붕소 290ppm을 전달했다. 첨가제 패키지는 또한 0.5 중량%의 유동점 강하제, 5.04 중량%의 분산제, 0.4 중량%의 마찰조정제, 8.6 중량%의 점도 지수 향상제, 0.94 중량%의 ZDDP 항균제-마모-방지제 및 1.3 중량%의 항산화제를 윤활유 조성물에 전달하였다.

[0239] 본 발명의 실시예 2

[0240] 본 발명의 실시예 2는 81.2 중량%의 5W-30 점도 등급 베이스 오일 및 첨가제 패키지 인 윤활유 조성물을 사용하

었다. 첨가제 패키지는 과량의 황산칼슘 세정제로부터 1430ppm의 Ca, 황산마그네슘 세정제로부터 420ppm의 Mg, ZDDP 마모-방지제로부터 850ppm의 아연, 240ppm의 몰리브덴 및 분산제로부터의 310ppm의 붕소를 전달한다. 첨가제 패키지는 0.2 중량%의 유동점 강하제, 5.5 중량%의 분산제, 0.5 중량%의 마찰조정제, 8 중량%의 점도 지수 향상제 및 1.4 중량%의 황산화제를 윤활유 조성물에 전달한다.

[0241] 본 발명의 실시예 3

[0242] 실시예 3은 첨가제 패키지가 황산마그네슘 세정제로부터 330ppm의 Mg만을 전달하는 것을 제외하고는, 본 발명의 실시예 2와 유사한 방식으로 수행되었다.

[0243] 실시예 1 내지 3의 윤활유는 포드 체인 마모 시험을 사용하여 216 시간의 시험 기간 동안 시험된 다음, 체인 체인에 대해 시험하였다. 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

예	CE-5 *	CE-6	CE-7	IE-1	IE-2	IE-3
점도 등급	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30	5W-30
과염기화 황산칼슘 세정제로부터의 Ca (ppm)	-	1380	1430	1200	1430	1430
황산마그네슘 세정제로부터의 Mg (ppm)	-	340	420	470	420	330
분산제로부터의 B (ppm)	-	310	270	290	310	310
Mo (ppm)	70	160	160	170	240	240
ZDDP로부터의 Zn (ppm)	-	850	850	710	850	850
황의 ppm	34.4	16.8	11.8	9.9	7.9	11.3
ppm의 몰리브덴						
분산제로부터의 질소 ppm	-	2.6	2.7	2.7	2.8	2.8
붕소 ppm	-	63.2	49.0	58.2	56.3	63.0
총 세정제로부터의 TBN	-	8.6	8.9	7.1	6.0	6.0
과염기화 및 중성/저염기화 세정제로부터의 칼슘 ppm	-					
Mo ppm	-	5.5	6.9	5.8	6.0	5.7
세정제로부터의 총 금속 ppm	-					
붕소 ppm	7.1	7.5	7.9	7.5	8.2	7.6
총 윤활 조성물의 TBN ¹	0.10	0.12	0.10	0.09	0.09	0.07
216 시간 이상의 체인 스트레치 (%)						

[0245] 1. TBN은 ASTM-D2896의 방법을 사용하여 계산하였고, mgKOH/g 조성으로 주어졌다.

[0246] * 표 4 를 참조할 것.

[0247] 비교 실시예 5-7 및 발명 실시예 1-3은 ZDDP, 마그네슘 세정제 및 칼슘 세정제의 추가 존재시, 다량의 몰리브덴 및 분산제로부터의 붕소의 조합의 존재가 체인 스트레치를 감소시킨다는 것을 보여준다. 또한, 이들 실시예는 감소된 체인 연신을 제공하는 조성물이 계산치 TBN가 7.5-8.2 mg KOH/g 조성물이고, ppm 황 대 ppm 몰리브덴의 비가 7.9-11.3이고, 분산제로부터의 ppm 질소 대 윤활유 조성물 중의 ppm 붕소의 비가 2.7-2.8이고, 세정제로부터의 ppm 총 금속 대 윤활유 조성물 중의 ppm 붕소의 비가 5.7-6.0이고, 총 붕소 ppm 대 총 세정제로부터 도입된 TBN의 비가 56.3-63.0인 것을 밝혔다. 또한, 몰리브덴 함량이 160ppm을 초과하는 윤활유의 경우, 과염기성 및 중성/저염기성 세정제로부터의 총 칼슘 ppm 대 ppm 몰리브덴의 비가 6.0-8.9이었다.

[0248] 추가 시험은 0W-16 점도 등급 베이스 오일에서 구성된 다양한 첨가제의 효과를 비교하기 위해 포드 체인 마모 시험을 사용하여 완전히 구성된 오일을 사용하여 수행되었다.

[0249] **비교예 8**

[0250] 비교예 8은 85.35 중량%의 점도 등급 0W-16의 윤활유 조성물 및 첨가제 패키지를 사용하였다. 첨가제 패키지는 과량의 황산칼슘 세정제로부터 1430ppm의 Ca, 황산마그네슘 세정제로부터 340ppm의 Mg, ZDDP 마모-방지제로부터 Zn 850ppm, Mo 240ppm 및 분산제로부터 붕소 200ppm을 전달했다. 첨가제 패키지는 유동점 강하제 0.2 중량%, 분산제 3.9 중량%, 마찰조정제 0.52 중량%, 점도 지수 향상제 4.7 중량% 및 황산화제 1.4 중량%를 윤활유 조성물에 전달하였다.

[0251] **본 발명의 실시예 4**

[0252] 본 발명의 실시예 4는 0W-16 점도 등급 베이스 오일 및 과염기화된 황산칼슘로부터 1430ppm의 Ca, 황산마그네슘 세정제로부터 370ppm의 Mg, ZDDP 마모-방지제로부터 850ppm의 Zn, 마찰조정제로부터 600ppm의 Mo 및 분산제로부터 310ppm의 붕소를 전달하는 첨가제 패키지의 혼합물인 윤활유 조성물을 사용하였다. 첨가제 패키지는 0.2 중량%의 유동점 강하제, 5.24 중량%의 분산제, 0.8 중량%의 마찰조정제, 6 중량%의 폴리말레산 무수물 점도 지수 향상제, 1.4 중량%의 황산화제, 및 1.12 중량%의 ZDDP 마모-방지제를 윤활유 조성물에 전달하였다.

[0253] 상기 윤활유를 216시간 동안 시험 한 후에 얻어진 포드 체인 마모 시험 결과를 표 7에 나타내었다. 관찰된 체인 스트레치는 정상 ZDDP 마모-방지제 또는 분산제를 함유하는 윤활제와 비교하여, 과염기화된 칼슘 세정제, 분산화 분산제 및 폴리브덴 함량을 함유하는 윤활제로 윤활된 타이밍 체인의 경우 현저히 낮았다.

표 7

[0254]

예	CE-5 *	CE-8	IE-4
점도 등급	5W-30	0W-16	0W-16
과염기화 황산칼슘 세정제로부터의 Ca (ppm)	-	1430	1430
분산제로부터의 B (ppm)	-	200	310
Mo (ppm)	70	240	600
ZDDP로부터의 Zn (ppm)	-	850	850
ppm 유허의 ppm 폴리브덴	34.4	11.3	4.2
ppm 분산제에서 질소의 ppm 붕소	-	3.1	2.8
합계 ppm 칼슘 합계 ppm 폴리브덴	27.6	6.0	2.4
ppm 붕소 총 계면활성제에서 TBN	-	40.3	58.4
ppm 계면활성제의 총 금속 함량 ppm 붕소	-	8.9	5.8
총 윤활 조성물의 TBN ¹	7.1	7.2	8.0
216시간 이상의 체인 스트레치 (%)	0.10	0.11	0.07

[0255] 1. TBN는 ASTM-D2896의 방법을 사용하여 계산되었고, KOH/조성물 g으로 제시되었다.

[0256] * 표 4를 참조할 것.

[0257] 이러한 결과는 분산제로부터의 ppm 질소 대 붕소의 ppm의 비가 3.0 미만에서보다 양호한 체인 스트레치 결과를 제공한다는 것을 나타낸다. 또한, 양호한 체인 스트레치 결과를 얻기 위해서는 7.5 mg KOH/g 조성보다 큰 총 윤활유 조성물 TBN이 필요하였다. 이들 예는 또한 양호한 체인 스트레치 결과를 얻기 위해 42.2를 초과하는 총 세정제로부터 TBN에 대한 ppm 붕소의 비를 갖는 것이 중요하다는 것을 나타낸다.

[0258] **본 발명의 실시예 5**

[0259] 본 발명의 실시예 5는 5W-30 점도 등급 베이스 오일 및 과염기화된 황산칼슘로부터 1370ppm의 Ca, 황산마그네슘

세정제로부터의 370ppm의 Mg, ZDDP 마모-방지제로부터의 850ppm의 Zn, 마찰조정제로부터의 160ppm의 Mo 및 분산제로부터의 310ppm의 B를 전달한 첨가제 패키지의 혼합물인 윤활유 조성물을 사용하였다. 첨가제 패키지는 0.2 중량%의 유동점 강하제, 5.24 중량%의 올레핀 공중합체와 숙신산 무수물 및 하나 이상의 폴리아민의 반응 생성물인 봉산화 분산제(여기서 봉산화 분산제는 모든 카르복실산 또는 무수물 기가 방향족 고리에 직접 부착된 방향족 카르복실산, 방향족 폴리카르복실산, 또는 방향족 무수물과, 수 평균 분자량이 500 미만인 비-방향족 디카르복실산 또는 무수물로 후-처리됨), 0.8 중량%의 마찰조정제, 6 중량%의 폴리말레산 무수물 점도 지수 향상제, 1.4 중량%의 항산화제 및 1.12 중량%의 ZDDP 마모-방지제를 윤활유 조성물에 전달하였다.

[0260] 상기 윤활유에 대해 얻어진 포드 체인 마모 시험 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8

[0261]

예	CE-5 *	CE-6	IE-5
점도 등급	5W-30	5W-30	5W-30
과염기화 황산칼슘 세정제로부터의 Ca (ppm)	-	1380	1370
분산제로부터의 B (ppm)	-	310	310
Mo (ppm)	70	160	160
ZDDP로부터의 Zn (ppm)	-	850	850
ppm 유허의 ppm 폴리브덴	34.4	16.8	16.8
ppm 분산제에서 질소의 ppm 붕소	-	2.6	2.6
합계 ppm 칼슘 합계 ppm 폴리브덴	27.6	8.6	8.6
붕소 ppm	-	63.2	63.2
총 세정제로부터의 TBN	-	-	-
세정제로부터의 총 금속 ppm	-	5.5	5.5
붕소 ppm	-	-	-
총 윤활 조성물의 TBN ¹	7.1	7.5	7.5
216 시간 이상의 체인 스트레치 (%)	0.10	0.12	0.04

[0262] 1. TBN는 ASTM-D2896의 방법을 사용하여 계산되었고, KOH/조성물 g으로 제시되었다.

[0263] * 표 4를 참조할 것.

[0264] 본 발명의 실시예 5에 체인 스트레치 감소의 상당한 개선이 나타나있다.

[0265] 본 개시의 다른 실시예는 명세서의 고려 및 본 명세서에 개시된 실시예의 실시로부터 당업자에게 명백할 것이다. 명세서 및 청구 범위 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, "a" 및/또는 "an"은 하나 이상을 나타낼 수 있다. 달리 지시되지 않는 한, 명세서 및 특허 청구 범위에서 사용되는 성분의 양, 분자량, 퍼센트, 비율, 반응 조건 등과 같은 성질을 나타내는 모든 숫자는 "약"이라는 용어의 존재 여부에도 불구하고, 모든 경우에서 용어 "약"에 의해 변형되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 달리 지시되지 않는 한, 명세서 및 청구 범위에 기재된 수치 파라미터는 본 개시 내용에 의해 획득하고자 하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 적어도, 청구 범위의 균등론의 적용을 제한하려는 시도는 아니며, 각 수치 매개 변수는 적어도 보고된 유효 자릿수의 수와 일반적인 반올림 기술을 적용하여 해석되어야 한다. 본 개시의 넓은 범위를 설명하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 실시예에 기재된 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나 모든 수치는 본질적으로 각각의 시험 측정에서 발견된 표준 이탈로 인해 필연적으로 발생하는 특정 오류를 포함한다. 본 명세서 및 실시예는 단지 예시적인 것으로 간주되고, 본 발명의 진정한 범위 및 사상은 다음의 청구 범위에 의해 표시된다.

[0266] 전술한 실시예들은 실제로 상당한 변형을 허용한다. 따라서, 실시예들은 위에서 설명된 특정 예시들로 제한되도

록 의도되지 않는다. 오히려, 전술한 실시예들은 법률 문제로서 이용 가능한 그의 당량을 포함하여 첨부된 청구 범위의 사상 및 범위 내에 있다.

[0267] 특허권자는 공개된 임의의 실시예를 일반에게 공개하고자 하지 않으며, 개시된 수정 또는 변경이 문자적으로 청구항의 범위 내에 들어가지 않는 한, 이들은 당량의 교시에 따라 일부분으로 간주된다.

[0268] 본원에 인용된 모든 특허 및 공보는 그 총가 본원에 참고 문헌으로 인용된다.