

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0111268 (43) 공개일자 2010년10월14일
(51) Int. Cl. <i>C10M 161/00</i> (2006.01) <i>C10M 169/04</i> (2006.01) <i>C10N 30/04</i> (2006.01) <i>C10N 30/06</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-7012133 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월02일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2010년06월01일 (86) 국제출원번호 PCT/FR2008/001668 (87) 국제공개번호 WO 2009/101276 국제공개일자 2009년08월20일 (30) 우선권주장 0708423 2007년12월03일 프랑스(FR)		(71) 출원인 토탈 라피나주 마케팅 프랑스 에프-92800 뷔도 꾸르 미셀레 24 (72) 발명자 오비올스, 제로메 프랑스 에프-69007 리옹, 뤼 빅토르 라그레인지, 22 피돌, 루디빈 프랑스 에프-94230 카샹, 10 플레이스 오바레 (뒷면에 계속) (74) 대리인 서원호

전체 청구항 수 : 총 29 항

#### (54) 적은 회분량을 가지는 사행정 엔진용 윤활 조성물

#### (57) 요약

본 발명은 낮은 회재량을 가지는 사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활 조성물에 관한 것으로서,

a) API 분류에 따른 그룹 I-V 오일, 바람직하게 그룹 III 또는 IV 오일에서, 선택된 하나 이상의 기재오일(base oil),

b) 폴리이소부텐(polyisobutene; PIB) 유형의 중합화합물의 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물과 선택적으로 혼합되는, 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)가 75 내지 3,000 cSt인, 중 PAO(heavy PAO)에서 선택된 적어도 하나의 화합물 (b), 및

c) 화학식  $R(OH)_m (COOR'(OH)_p)_n$ 의 적어도 하나의 에스테르; 를 포함하며,

상기 m은 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 상기 n은 1 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고, 상기 p는 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 또한 합 p+m은 0 이상이며, 상기 R 및 상기 R'은 각각, 하나 이상의 방향족 그룹으로 선택적으로 치환되고, 1 내지 30 탄소 원자를 포함하는, 포화 또는 불포화, 선형 또는 분기형의 탄화수소 그룹, 및 그 보레이트화된(borated) 유도체를 나타내고,

상기 조성물은 ASTM D874 표준에 따라 측정된 황산화분(sulfated ash)의 함량이 0.5% 이하이며, ASTM D5185 표준에 따른 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2%미만이다.

(72) 발명자

**사블레, 제인-마크**

프랑스 에프-69360 터네이, 1 임팩스 데 콤비 졸리

**로제스 데 푸르삭, 이사벨레**

프랑스 에프-69003 리옹, 루 알프레드 데 비그니

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

낮은 회재량을 가지는 사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활 조성물로서,

- a) API 분류에 따른 그룹 I-V 오일, 바람직하게 그룹 III 또는 IV 오일에서, 선택된 하나 이상의 기제오일(base oil),
- b) 폴리이소부텐(polyisobutene; PIB) 유형의 중합화합물의 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물과 선택적으로 혼합되는, 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)가 75 내지 3,000 cSt인, 중 PAO(heavy PAO)에서 선택된 적어도 하나의 화합물 (b), 및
- c) 화학식  $R(OH)_m (COOR'(OH)_p)_n$ 의 적어도 하나의 에스테르; 를 포함하며,

상기 m은 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 상기 n은 1 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고, 상기 p는 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 또한 합  $p+m$ 는 0 이상이며, 상기 R 및 상기 R'은 각각, 하나 이상의 방향족 그룹으로 선택적으로 치환되고, 1 내지 30 탄소 원자를 포함하는, 포화 또는 불포화, 선형 또는 분기형의 탄화수소 그룹, 및 그 보레이트화된(borated) 유도체를 나타내고,

상기 조성물은 ASTM D874 표준에 따라 측정된 황산화분(sulfated ash)의 함량이 0.5% 이하이며, ASTM D5185 표준에 따른 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2%미만인, 윤활 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에스테르(c)는 상기 R 그룹에 속하는 적어도 하나의 수산화기(OH기)가 없고, 상기 OH 기는 상기 R 그룹이 결합하는 에스테르 작용기의 CO 작용기의 탄소에 대하여 알파 또는 감마 위치에 위치하고 및/또는

상기 R' 그룹에 속하는 적어도 하나의 수산화기(OH 기)가 없고, 상기 OH 기는 R 그룹'이 결합하는 에스테르 작용기의 COO 작용기의 산소에 대하여 베타, 감마 또는 델타 위치에 위치하는, 윤활 조성물.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 에스테르(c)의 상기 R' 그룹은  $C_1-C_{10}$ , 바람직하게는  $C_2-C_6$  그룹을 나타내는, 윤활 조성물.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 p는 0 이상이며,

상기 에스테르(c)의 상기 R 그룹은  $C_8-C_{25}$ , 바람직하게는  $C_{12}-C_{18}$  그룹을 나타내는, 윤활 조성물.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

적어도 하나의 상기 에스테르(c)는 글리세롤 모노에스테르(glycerol monoester) 또는 글리세롤 디에스테르(glycerol diester)에서 선택되고, 바람직하게 글리세롤 모노올레이트(glycerol monooleate), 글리세롤 스테아레이트(glycerol stearate) 또는 글리세롤 이소스테아레이트(glycerol isostearate) 및 그들의 보레이트화된(borated) 유도체에서 선택되는, 윤활 조성물.

### 청구항 6

제3항에 있어서,

상기 n은 1 내지 4의 정수이고 상기 에스테르(c)의 상기 R 그룹은 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, 바람직하게 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 그룹을 나타내는, 윤활 조성물.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

적어도 하나의 상기 에스테르(c)는 시트레이트(citrate), 타르타레이트(tartrate), 말레이트(malate), 락테이트(lactate), 만델레이트(mandelate), 글리콜레이트(glycolate), 하이드록시프로피오네이트(hydroxypropionate), 하이드록시글루타레이트(hydroxyglutarate) 또는 그들의 보레이트화된(borated) 유도체에서 선택되는, 윤활 조성물.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 M111FE 테스트에서 측정하여 적어도 2.5%의 최소 연료 절감(minimum fuel savings)을 이끌어 내고 유럽 자동차 제조자 협회(European Automobile Manufacturers' Association)에서 규정한 ACEA-C1 표준(specification)을 충족하는, 윤활 조성물.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 ASTM D445 표준에 의해 측정된, 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)가 5.6 내지 16.3cSt, 바람직하게 9.3 내지 12.5cSt인, 윤활 조성물.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 SAEJ300 분류에 따르면 5W30 등급(grade)인, 윤활 조성물.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 130 이상, 바람직하게는 150 이상, 더 바람직하게는 160 이상의 점도 지수 VI를 가지는, 윤활 조성물.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재 오일(base oil) 또는 상기 기재 오일(base oil)의 혼합물 (a)은 상기 조성물의 적어도 70중량%인, 윤활 조성물.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재 오일(base oil) 또는 기재 오일(base oil)의 혼합물은

- 상기 윤활 조성물의 전체 중량에 기초하여, 적어도 60중량%의 하나 이상의 그룹 III 기재 오일(base oil) 및
- 상기 윤활 조성물의 전체 중량에 기초하여, 적어도 10중량%의 하나 이상의 그룹 IV 기재 오일(base oil)을 포함하는, 윤활 조성물.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 중 PAO(heavy PAO) 그룹에서 선택되는 화합물 (b) 및 PIB 유형의 중합화합물 그룹에서 선택되는

화합물 (b)을 포함하는, 윤활 조성물.

#### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 0.1 내지 6%, 바람직하게 2 내지 4%의 적어도 하나의 화합물 (b) 및 0.1 내지 2.5%, 바람직하게 0.5 내지 1.5%의 적어도 하나의 화합물 (c)를 포함하는, 윤활 조성물.

#### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 아민 포스페이트(amine phosphate)와 선택적으로 결합되는, 징크 디티오포스페이트(zinc dithiophosphate) 유형의 적어도 하나의 내마모성 화합물(anti-wear compound)을 포함하는, 윤활 조성물.

#### 청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 1% 이하, 바람직하게는 0.5% 이하의 징크 디티오포스페이트(zinc dithiophosphate) 유형의 적어도 하나의 내마모성 화합물(anti-wear compound)을 포함하는, 윤활 조성물.

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 아민 포스페이트(amine phosphate) 유형의 첨가제를 포함하지 않는, 윤활 조성물.

#### 청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 물리브텐 마찰력 개질제(friction-modifying additive)를 포함하지 않는, 윤활 조성물.

#### 청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 적어도 하나의 산화방지제 화합물(antioxidant compound), 바람직하게 무회분(ashless), 바람직하게 페놀 또는 아민화된(aminated) 유형의 적어도 하나의 산화방지제 화합물(antioxidant compound)을 포함하는, 윤활 조성물.

#### 청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 0.01 내지 5%의 하나 이상의 산화방지 첨가제(antioxidant additive)를 포함하는, 윤활 조성물.

#### 청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 ASTM D-2896 표준에 따라 결정된, 윤활제 그램당 8밀리그램 칼륨 이하의, 바람직하게는 윤활제 그램당 6.5밀리그램의 칼륨 이하의 BN을 가지는, 윤활 조성물.

#### 청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 고분자 에스테르(polymeric ester), 올레핀 공중합체(olefin copolymer; OCP), 스틸렌, 부타디엔 또는 이소프렌의 단일중합체(homopolymer) 또는 공중합체, 및 폴리메타크릴레이트(polymethacrylates; PMA)에서 선택된, 0 내지 3%, 바람직하게는 0 내지 2.5%의 VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)를 포함하는, 윤활 조성물.

#### 청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 윤활 조성물의 제조방법으로서,

기재 오일(base oil) 또는 기재 오일(base oil) 혼합물 (a)에, 적어도 하나의 화합물 (b) 및 적어도 하나의 화합물 (c)를 포함하는 첨가제 패키지를 희석하며,

VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)가 선택적으로 추가되는, 윤활 조성물의 제조방법.

#### 청구항 25

제24항에 있어서,

상기 첨가제 패키지는 윤활 조성물의 10~30중량%, 바람직하게는 15~20중량%가 되도록 희석되며,

상기 VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)는 윤활 조성물의 0~3중량%인, 윤활 조성물의 제조방법.

#### 청구항 26

ASTM D874 표준에 따라 측정된 황산화분(sulfated ash)의 함량이 0.5% 이하이며, ASTM D5185 표준에 따른 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2%미만인 사행정 엔진(four-stroke engine) 윤활제용 첨가제 패키지로서,

- 적어도 하나의 화합물 (b), 선택적으로 PIB와 혼합되는 중 PAO(heavy PAO);
- 적어도 하나의 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c);
- 선택적으로, 내마모제(anti-wear additive) 및 극압 첨가제(extreme pressure additive), 마찰저감제(friction modifiers), 세정제(detergent), 산화방지제(antioxidant), 과염기화된 세정제(overbased detergent) 또는 과염기화되지 않은 세정제, 유동점 저감제(flow point lowering additive), 분산제(dispersant), 소포제(anti-foam additive), 증점제(thickener), 점도 지수 향상 중합체(polymers enhancing the viscosity index)를 포함하는, 첨가제 패키지.

#### 청구항 27

제26항에 있어서,

상기 첨가제 패키지는

- 0.5~30중량%, 바람직하게 10~25중량%의 적어도 하나의 화합물 (b), 선택적으로 PIB와 혼합되는 중 PAO(heavy PAO);
- 0.5~15중량%, 바람직하게 2.75~8.75중량%의 적어도 하나의 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c)를 포함하는, 첨가제 패키지.

#### 청구항 28

사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활제로서의 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 윤활 조성물의 사용.

#### 청구항 29

ASTM D874 표준에 따라 측정된 황산화분(sulfated ash)의 함량이 0.5% 이하이며, ASTM D5185 표준에 따른 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2%미만인 사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활 조성물을 제조하기 위한 마찰력 개질제(friction-modifying agent)로서의 화학식  $R(OH)_m(COOR'(OH)_p)_n$ 의 적어도 하나의 에스테르의 사용으로,

상기 m은 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 상기 n은 1 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고, 상기 p는 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 또한 합 p+m은 0 이상이며, 상기 R 및 상기 R'은 각각, 하나 이상의 방향족 그룹으로 선택적으로 치환되고, 1 내지 30 탄소 원자를 포함하는, 포화 또는 불포화, 선형 또는 분기형의 탄화수소 그룹, 및 그 보레이트화된(borated) 유도체를 나타내는,

에스테르의 사용.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 양호한 세정성(detergency property)을 가지고, 연료를 절약할 수 있는, 적은 회분량(low ash content)을 가지는 사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활 조성물과 관한 것으로, 적어도 하나의 수산화된(hydroxylated) 또는 유도(derived) 에스테르를 포함한다.

### 배경기술

[0002] 환경 문제 때문에, 오염물질 방출의 감소 및 차량 연료의 절약을 위해 점점 노력하고 있다. 엔진 윤활제의 본질은 이런 현상에 영향을 받는다.

[0003] 한편, 마찰을 감소시키는 윤활제의 거동은 연료 소비에 영향을 줄 것이다. 이것은 단독으로 또는 점도 지수(viscosity index)를 향상시키는 중합체 및 마찰력 개질제(friction-modifying additive)와 조합하여, 윤활 기재(lubricating base)의 질에 영향을 주는 것으로, 윤활제에 《친환경 연료(fuel eco)》 특성을 제공한다.

[0004] 반면, 일부의 엔진 윤활제에 의하여 연료가 희석되기 때문에, 연소 후의 차량 배기 가스에서 윤활제의 특정 구성요소를 발견할 수 있을 것이다. 이 구성요소, 특히 특정 첨가제는 차량에 설치된 후-처리 시스템(post-treatment system)을 손상시킬 수 있는 황(sulfur), 인(phosphorus), 황산화물(sulfated ash)을 생성할 수도 있다. 회분(ash)은 입자 필터에 해를 끼칠 수 있고 인은 촉매 시스템(catalytic system)에 독으로 작용한다.

[0005] 그러므로, 엔진 적용에서, 윤활 기재(lubricating base) 또는 첨가제의 선택에 따라, 윤활제 조성물(formulation)을 적응시키기 위해 노력해야 한다. 자동차 엔진에 있어서, 특히 유럽 자동차 제조자 협회(European Automobile Manufacturers' Association)에 의한, 특정 표준(specification)을 준수하기 위해, 특히 적은 회분량(low ash content)(소위 "low saps") ACEA-C4 또는 (소위 "low saps" 및 "fuel eco") ACEA-C1 표준(specification)을 준수하기 위해 특별히 제조되는 윤활제를 사용하는 것이 바람직하다. 이 표준(specification)은 "황산화물(sulfated ash), 황 및 인"에 "low saps"를 지정한 부분에서, 윤활제에 (금속이 존재할 때 생성되는) 황산화물(sulfated ash), 황 및 인의 함량을 제한할 것을 요구한다.

[0006] 이 성분은 현재 대부분 사용되는 기재 오일(base oil) 및 첨가제에 존재하기 때문에 높은 수준의 필요한 성능을 유지하면서 엔진 윤활제에서 회분(ash), 황 및 인의 수준을 낮추는 것은 어렵다.

[0007] 따라서, 이차 산화물과 연소 생성물을 제거(dissolution)하여 금속 부품의 표면에 침전하는 것을 방지하는, 엔진 오일 조성물의 핵심 화합물인, 세정첨가제(detergent additive)는, 회분(ash)을 생성하는 금속염을 포함한다. 이들은 일반적으로 과염기화된(overbased) 칼슘, 과염기화된(overbased) 마그네슘, 칼슘, 마그네슘 등과 같은 알칼리토류(earth alkaline) 금속의 설포네이트(sulfonate), 페네이트(phenate), 살리실레이트(salicylate)를 포함한다.

[0008] 엔진 부품을 충분히 세척하면서, 회분(ash) 함량을 줄이기 위한 윤활제에서 세정제(detergent) 함량을 낮추기 위해서, 최소의 침전물을 형성하는 윤활제의 다른 화합물의 용량을 조절할 필요가 있다.

[0009] 세정제(detergent) 함량을 감소함에도 양호한 세정성을 유지하고, 양호한 친환경 연료(fuel eco) 성질을 가지는, 적은 회분량(low ash content) 윤활제를 얻기 위해, 특정한 독특한(unconventional) 광유계 기재 오일(mineral base oil) 또는 합성 기재(base)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0010] 이들 기재(base)는 종래의 기재(base)와 비교하여 향상된 온도 저항성 및 산화방지성의 이점을 가지며, 이는 침전물 형성을 최소화한다. 그로 인하여 세정제(detergent)를 가지는 윤활제의 처리 수준은 낮추고 회분량도 낮출 수도 있다.

[0011] 이들 기재는 본래 높은 점도 지수 VI를 가져서 양호한 친환경 연료(fuel eco) 성질을 가지는 윤활제를 유도하고, 그로 인하여 윤활제에서 침전물을 생성하는, VI를 향상시키는 중합체(polymers enhancing VI)의 양을 제한할 수도 있다.

[0012] 또한, 수소화처리(hydrotreatment)를 많이 하고, 합성 기재(base)는 황이 없기(sulfur-free) 때문에, 독특한(unconventional) 무기 기재(mineral base)의 황 함량은 표준 무기 기재(mineral base)에 비해 더 적어, ACEA

표준(specification)에 의해 부과된 황 제한 함량의 준수를 촉진한다.

- [0013] 미국석유허회(American Petroleum Institute; API)의 분류에 따르면, "독특한(unconventional) 무기 기재(mineral base)"는 높은 점도 지수 VI(전형적으로 130 이상)를 가지는, 그룹 III의 기재(base)를 의미하며, 일반적으로 《그룹 III+ 기재(base)》, 또는 GTL(Gas to Liquid) 과정에서 유래된 기재(base)로 지정된다.
- [0014] 소위 그룹 III+의 독특한(unconventional) 무기 기재(mineral base)는 차가운 성질(cold property)을 향상시키고, 휘발성을 줄이고, 130 이상으로 점도 지수 VI가 증가하도록 제조된다.
- [0015] 이들은 수소첨가분해(hydrocracking) 처리에서 유래한 잔유물에서 제조되며, 가능하게 왁스 또는 Gatsch petrolatum이 첨가될 수 있으며, 많은 촉매 탈파라핀화(deparaffinization) 될 수 있는, 하이드로-이소머화된(hydro-isomerized) 기재(base)이다. 다음의 설명에서, 그리고 어떤 표준(specification) 없이, 용어 《그룹 III 기재(base)》는 API 분류에 따른 모든 유형의 그룹 III 무기 기재(mineral base)를 지시하며, 반면 용어 "독특한(unconventional) 그룹 III 기재(base)" 또는 "그룹 III 기재(base)"는 VI가 130 이상인 그룹 III 기재(base)를 나타낸다.
- [0016] 합성 기재(base)의 예로서, 폴리알파올레핀(polyalphaolefin; PAO), 에스테르 및 폴리 인터널 올레핀(poly internal olefin)(각각 API 분류에 따라 그룹 IV, V 및 VI)를 들 수 있다.
- [0017] 그들의 이점에도, 상술한 기재(base)는 많은 그룹 III+의 복잡한 정제 작업 및 그룹 IV 및 V의 합성이 요구되며, 이는 가격 및 가용성에 영향을 미친다.
- [0018] 본 발명은 사행정 엔진(four-stroke engine)용 low saps 및 친환경 연료의 윤활 조성물에 관한 것으로, 증가된 수의 윤활 기재(base)를 사용할 수 있고, 종래의 그룹 III 기재(base)를 포함하는 첨가제 시스템(additivation system)을 포함한다.

### 발명의 내용

- [0019] 본 발명의 목적은 사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활 조성물을 제공하는 것으로, 본질적으로 최소의 회분(ash), 황 및 인을 제공하고 사행정 엔진용 윤활제에서 사용되는 표준 첨가제를 전체 또는 일부 대신할 수 있는, 첨가제를 포함하며, 첨가제를 서로 조합하여, 적은 또는 매우 적은 함량의 회분(ash), 황 및 인으로, 상기 윤활 조성물이 최적의 세정성 및 친환경 연료의 특성을 유지할 수 있다. 윤활제의 세정성의 《유지》 또는 《향상》이라 함은 일정한 세정제 함량에서, 윤활제의 다른 구성요소에 의해 침전물의 형성을 최소화하는 것, 특히 고온 침전물(high temperature deposit)의 형성을 최소화하는 것을 의미한다.
- [0020] 본 발명에 따른 조성물은 사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활 조성물로서, 다음을 포함한다:
- [0021] a) API 분류에 따른 그룹 I-V 오일에서, 바람직하게 그룹 III 또는 IV 오일에서, 선택된 하나 이상의 기재오일(base oil),
- [0022] b) 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)가 75 내지 3,000 cSt인, 중 PAO(heavy PAO)에서 선택된 적어도 하나의 화합물 (b); 폴리이소부텐(polyisobutene; PIB) 유형의 중합화합물의 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물과의 선택적인 한 혼합물에서 또는 그 혼합물들 중에서 선택되는 적어도 하나의 화합물 (b), 및
- [0023] c) 화학식  $R(OH)_m (COOR'(OH)_p)_n$ 의 적어도 하나의 에스테르로서, m은 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, n은 1 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고, p는 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 또한 합  $p+m$ 은 0 이상이며, R 및 R'은 각각, 하나 이상의 방향족 그룹으로 선택적으로 치환되고, 1 내지 30 탄소 원자를 포함하는, 포화 또는 불포화, 선형 또는 분기형의 탄화수소 그룹, 및 그 보레이트화된(borated) 유도체를 나타내고;
- [0024] 상기 조성물은 ASTM D874 표준에 따라 측정된 황산회분(sulfated ash)의 함량이 0.5% 이하이며, ASTM D5185 표준에 따른 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2%미만이다.
- [0025] 바람직한 구체예에 따르면, 에스테르(c)는 R 그룹에 속하는 적어도 하나의 수산화기(OH기)가 없고, 상기 OH 기는 R 그룹이 결합하는 에스테르 작용기의 CO 작용기의 탄소에 대하여 알파, 베타 또는 감마 위치에 위치하고 및 /또는 R' 그룹에 속하는 적어도 하나의 수산화기(OH 기)가 없고, 상기 OH 기는 R 그룹'이 결합하는 에스테르 작용기의 COO 작용기의 산소에 대하여 베타, 감마 또는 델타 위치에 위치한다.



- [0026] 바람직하게, 에스테르(c)의 R' 그룹은 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, 바람직하게는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 그룹을 나타낸다.
- [0027] 일 구체예에 따르면, p는 0 이상이며, 에스테르(c)의 R 그룹은 C<sub>8</sub>-C<sub>25</sub>, 바람직하게는 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 그룹을 나타낸다.
- [0028] 바람직하게, 적어도 하나의 에스테르(c)는 글리세롤 모노에스테르(glycerol monoester) 또는 글리세롤 디에스테르(glycerol diester)에서 선택되고, 바람직하게 글리세롤 모노올레이트(glycerol monooleate), 글리세롤 스테아레이트(glycerol stearate) 또는 글리세롤 이소스테아레이트(glycerol isostearate) 및 그들의 보레이트화된(borated) 유도체에서 선택될 것이다.
- [0029] 일 구체예에 따르면, n은 1 내지 4의 정수이고 에스테르(c)의 R 그룹은 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, 바람직하게 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 그룹을 나타낸다.
- [0030] 바람직하게, 적어도 하나의 에스테르(c)는 시트레이트(citrate), 타르타레이트(tartrate), 말레이트(malate), 락테이트(lactate), 만델레이트(mandelate), 글리콜레이트(glycolate), 하이드록시프로피오네이트(hydroxypropionate), 하이드록시글루타레이트(hydroxyglutarate) 또는 그들의 보레이트화된(borated) 유도체에서 선택된다.
- [0031] 본 발명에 따른 조성물은 M111FE 테스트에서 측정하여 적어도 2.5%의 최소 연료 절감(minimum fuel savings)을 이끌어 내고 유럽 자동차 제조자 협회(European Automobile Manufacturers' Association)에서 규정한 ACEA-C1 표준(specification)을 충족한다.
- [0032] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 ASTM D445 표준에 의해 측정된, 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)가 5.6 내지 16.3cSt, 바람직하게 9.3 내지 12.5cSt이다.
- [0033] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 SAEJ300 분류에 따르면 5W30 등급(grade)이다.
- [0034] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 130 이상, 바람직하게는 150 이상, 더 바람직하게는 160 이상의 점도 지수 VI를 가진다.
- [0035] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물에서, 기재 오일(base oil) 또는 기재 오일(base oil)의 혼합물 (a)은 상기 조성물의 적어도 70중량%이다.
- [0036] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물에서, 기재 오일(base oil) 또는 기재 오일(base oil)의 혼합물은 다음을 포함한다;
- [0037] - 윤활제의 전체 중량에 기초하여, 적어도 60중량%의 하나 이상의 그룹 III 기재 오일(base oil)
- [0038] - 윤활제의 전체 중량에 기초하여, 적어도 10중량%의 하나 이상의 그룹 IV 기재 오일(base oil).
- [0039] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 중 PAO(heavy PAO) 그룹에서 선택되는 화합물 (b) 및 PIB 유형의 중합화합물 그룹에서 선택되는 화합물 (b)을 포함한다.
- [0040] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 0.1 내지 6%, 바람직하게 2 내지 4%의 적어도 하나의 화합물 (b) 및 0.1 내지 2.5%, 바람직하게 0.5 내지 1.5%의 적어도 하나의 화합물 (c)를 포함한다.
- [0041] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 아민 포스페이트(amine phosphate)와 결합가능한, 징크 디티오포스페이트(zinc dithiophosphate) 유형의 적어도 하나의 내마모성 화합물(anti-wear compound)을 포함한다.
- [0042] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 1% 이하, 바람직하게는 0.5% 이하의 징크 디티오포스페이트(zinc dithiophosphate) 유형의 적어도 하나의 내마모성 화합물(anti-wear compound)을 포함한다.
- [0043] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 아민 포스페이트(amine phosphate) 유형의 어떤 첨가제도 없다.
- [0044] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 어떤 물리브덴 마찰력 개질제(friction-modifying additive)도 없다.
- [0045] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 적어도 하나의 산화방지제 화합물(antioxidant compound), 바람직하게 무회분(ashless), 바람직하게 페놀 또는 아민화된(aminated) 유형의 적어도 하나의 산화방지제 화합물(antioxidant compound)을 포함한다.
- [0046] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 0.01 내지 5%의 하나 이상의 산화방지 첨가제(antioxidant additive)를 포함한다.

- [0047] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 ASTM D-2896 표준에 따라 결정된, 윤활제 그램당 8밀리그램 칼륨 이하의, 바람직하게는 윤활제 그램당 6.5밀리그램의 칼륨 이하의 BN을 가진다.
- [0048] 바람직한 구체예에 따르면, 조성물은 고분자 에스테르(polymeric ester), 올레핀 공중합체(olefin copolymer; OCP), 스티렌, 부타디엔 또는 이소프렌의 단일중합체(homopolymer) 또는 공중합체, 및 폴리메타크릴레이트(polymethacrylates; PMA)에서 선택된, 0 내지 3%, 바람직하게는 0 내지 2.5%의 VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)를 포함한다.
- [0049] 다른 목적에 따르면, 본 발명은 기재 오일(base oil) 또는 기재 오일(base oil) 혼합물 (a)에, 적어도 하나의 화합물 (b) 및 적어도 하나의 화합물 (c)를 포함하는 첨가제 패키지를 희석하여 본 발명에 따른 조성물을 만드는 방법에 관한 것으로, 하나의 VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)가 선택적으로 추가된다.
- [0050] 바람직한 구체예에 따르면, 첨가제 패키지는 윤활 조성물의 10~30중량%, 바람직하게는 15~20중량%가 되도록 희석되며, VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)는 윤활 조성물의 0~3중량%이다.
- [0051] 다른 목적에 따르면, 본 발명은 ASTM D874 표준에 따라 측정된 황산화분(sulfated ash)의 함량이 0.5% 이하이며, ASTM D5185 표준에 따른 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2%미만인 사행정 엔진(four-stroke engine) 윤활제용 첨가제 패키지에 관한 것으로, 다음을 포함한다:
- [0052] - 적어도 하나의 화합물 (b), 선택적으로 PIB와 혼합되는 중 PAO(heavy PAO);
- [0053] - 적어도 하나의 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c);
- [0054] - 선택적으로, 내마모제(anti-wear additive) 및 극압 첨가제(extreme pressure additive), 마찰저감제(friction modifiers), 세정제(detergent), 산화방지제(antioxidant), 과염기화된 세정제(overbased detergent) 또는 과염기화되지 않은 세정제, 유동점 저감제(flow point lowering additive), 분산제(dispersant), 소포제(anti-foam additive), 증점제(thickener), 점도 지수 향상 중합체(polymers enhancing the viscosity index).
- [0055] 바람직하게, 첨가제 패키지는 다음을 포함한다:
- [0056] - 0.5~30중량%, 바람직하게 10~25중량%의 적어도 하나의 화합물 (b), 선택적으로 PIB와 혼합되는 중 PAO(heavy PAO);
- [0057] - 0.5~15중량%, 바람직하게 2.75~8.75중량%의 적어도 하나의 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c).
- [0058] 다른 목적에 따르면, 본 발명은 사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활제로서의 본 발명에 따른 조성물의 사용에 관한 것이다.
- [0059] 또 다른 목적에 따르면, 본 발명은 ASTM D874 표준에 따라 측정된 황산화분(sulfated ash)의 함량이 0.5% 이하이며, ASTM D5185 표준에 따른 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2%미만인 사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활 조성물을 제조하기 위한 마찰력 개질제(friction-modifying agent)로서, 화학식  $R(OH)_m(COOR'(OH)_p)_n$ 의 적어도 하나의 에스테르의 사용에 관한 것으로서, m은 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, n은 1 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고, p는 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 또한 합  $p+m$ 는 0 이상이며, R 및 R'은 각각, 하나 이상의 방향족 그룹으로 선택적으로 치환되고, 1 내지 30 탄소 원자를 포함하는, 포화 또는 불포화, 선형 또는 분기형의 탄화수소 그룹, 및 그 보레이트화된(borated) 유도체를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0060] 본 발명에 따른 사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활 조성물은 ASTM D874 표준에 따라 측정된 0.5% 이하의 황산화분(sulfated ash), ASTM D5185 표준에 따른 측정된 500ppm 이하의 인 및 ASTM D5185 표준에 따라 측정된 0.2%미만의 황을 포함한다.
- [0061] 바람직하게, 본 발명에 따른 조성물은 경차(lightweight vehicle)용 가솔린과 디젤 엔진 오일을 위한 유럽 자동차 제조자 협회(European Automobile Manufacturers' Association)에서 정립된 표준(specification)에 따르면, ACEA C4, 바람직하게는 ACEA-C1 유형이다.
- [0062] 하기의 표 1은 이들 표준(specification)에 의해 요구되는 황, 인, 황산 회분의 함량, 및 연료 절감의 측면에서

의 성능을 나타낸다.

표 1

[0063]

	ACEA-C1	ACEA-C2	ACEA-C3	ACEA-C4
최대 황산 회분 함량 (%) (ASTM D874)	0.5%	0.8%	0.8%	0.5%
최대 황 함량 (%) (ASTM D4294)	0.2%	0.32%	0.3%	0.2%
최대 인 함량 (ASTM D5185)	500ppm	900ppm	900ppm	500ppm
(M111FE, CEC L54-T-96 엔진 테스트에서 측정된) 최소 연료 절감	2.5%	2.5%	1%	1 %

[0064]

구체화에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 0.3% 이하의, 바람직하게 0.25% 이하의 황산화물(sulfated ash), 300ppm 이하의, 바람직하게 200ppm 이하의 인을 포함한다.

[0065]

1) 기재 오일(base oil) 또는 기재 오일(base oil)의 혼합물 (a)

[0066]

본 발명에 따른 윤활 조성물은 일반적으로 윤활 조성물의 적어도 50중량%, 일반적으로 70중량% 이상, 또는 90중량% 이상의, 하나 이상의 기재 오일(base oil)을 포함한다.

[0067]

본 발명에 따른 조성물에서 이용되는 기재 오일(base oil)은 단독으로 또는 혼합물로, 하기 표 2에 요약되는 것과 같은, API 분류에서 규정한 그룹 I-V의 광유(oil of mineral origin) 또는 합성 오일 (또는 ATIEL 분류에 따른 동등물)일 수 있다.

표 2

[0068]

	포화 성분 함량	황 함량	점도 지수
그룹 I: 광유(Mineral oil)	< 90 %	> 0.03 %	80 ≤VI < 120
그룹 II: 수소첨가분해된 오일	≥90 %	≤0.03 %	80 ≤VI < 120
그룹 III: 수소첨가분해된 또는 하이드로이소머화된(hydro-isomerized) 오일	≥90 %	≤0.03 %	≥120
그룹 IV	PAOs: 폴리알파올레핀(Polyalphaolefin)		
그룹 V	에스테르 및 그룹 I-IV 기재에 포함하지 않는 다른 기재		

[0069]

이들 오일은 식물성 오일, 동물성 오일 또는 광유일 수 있다. 본 발명에 따른 광유계 기재 오일(mineral base oil)은 원유를 상압 증류(atmospheric distillation) 또는 진공 증류(*in vacuo* distillation)한 후, 용매 추출(extraction by a solvent), 탈아스팔트화(deasphalting), 용매로의 탈왁스화(dewaxing with a solvent), 수소처리(hydrotreating), 수소첨가분해(hydrocracking) 및 하이드로-이소머화(hydro-isomerization), 하이드로피니싱(hydrofinishing) 등과 같은 정제 작업에 의해 얻어진 모든 유형의 기재(base)를 포함한다.

[0070]

본 발명에 따른 조성물의 기재 오일(base oil)은 또한 카르복시산(carboxylic acid) 및 알코올의 특정 에스테르와 같은 합성 오일 또는 폴리알파올레핀(polyalphaolefin)일 수도 있다. 기재 오일(base oil)로 이용된 폴리알파올레핀(polyalphaolefin)은 (옥텐(octene), 데켄(decene) 등과 같은) 4 내지 32 탄소 원자를 가지며 100℃에서의 점도가 1.5 내지 15cSt인 모노머(monomer)에서 얻을 수 있으며, 본 발명에 따른 조성물에 존재하는 중 폴리알파올레핀(heavy polyalphaolefin) (b)와 구별된다. 그들의 무게 평균 분자량(weight average molecular weight)은 전형적으로 250 내지 3,000이다.

[0071]

합성 오일과 광유의 혼합물이 또한 이용될 수도 있다.

[0072]

ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황의 함량이 0.2% 미만이고, 점성 등급(grade) 및 점도 또는 VI의 값이 사행정 엔진 오일로서 사용할 수 있는 조성물을 얻을 수 있도록 그 양 및 그 본성을 조정할 수 없더라도, 본 발명에 따른 조성물을 생성하기 위한 그런 기재 오일(base oil) 및 그의 사용에 아무 제한도 없다.

- [0073] 바람직하게 본 발명에 따른 조성물은 ASTM D445 표준에 의해 측정된 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)가 5.6 내지 16.3cSt, (등급(grade) SAE 20, 30 및 40), 바람직하게, 9.3 내지 12.5cSt, (등급(grade) 30)이다. 특히 바람직한 구체예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 SAEJ300 분류에 따라 등급(grade) 5W30이다.
- [0074] 본 발명에 따른 조성물은 또한 바람직하게는 130 이상, 바람직하게는 150, 더 바람직하게는 160 이상의 점도 지수 VI를 가진다.
- [0075] 윤활제의 황 함량은 주로 사용된 기재 오일(base oil)의 황 함량에 작용하여 영향을 받는다: 이는 그룹 III의 광유, 및 무황(sulfur-free) 합성 기재, 바람직하게는 그룹 IV의 광유 또는 그 혼합물과 같은 0.3% 미만의 황 함량을 가지는 기재 오일(base oil)을 사용하는 이유이다.
- [0076] 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 적어도 70%의 기재 오일(base oil), 전형적으로 적어도 60중량%의 하나 이상의 그룹 III 기재 오일(base oil) 및 적어도 10중량%의 하나 이상의 그룹 IV 기재 오일(base oil)을 포함할 수도 있다.
- [0077] **2) 화합물 (b): 《중(heavy)》 폴리알파올레핀(polyalphaolefins; PAOs) 또는 폴리이소부텐(polyisobutenes; PIBs).**
- [0078] 본 발명에 따른 조성물에 들어가는 《점성을 가지는》 《중(heavy)》 폴리알파올레핀(polyalphaolefin; PAO) 유형 또는 폴리알파올레핀(polyalphaolefin)의 화합물 (b)는 ASTM D445에 따라 측정된 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)가 75 내지 3,000cSt, 바람직하게는 150 내지 1,500cSt, 더 바람직하게는 300 내지 1,200cSt인, PAOs에서 선택된다.
- [0079] 그들의 수평균 분자량(number average molecular weight) Mn는 바람직하게 2,500 이상이며, 전형적으로 3,000 내지 20,000, 바람직하게는 3,000 내지 10,000이고, 더 바람직하게는 3,000 내지 7,000이다.
- [0080] 그들의 무게 평균 분자량(weight average molecular weight) Mw는 약 4,000 내지 50,000이고, 그들의 다분산지수(polydispersity index) Mw/Mn는 약 1.1 내지 5 이상이다.
- [0081] 이런 폴리알파올레핀(polyalphaolefin)은 예를 들면 옥텐(octene), 데센(decene), 도데센(dodecene), 테트라데센(tetradecene), 헥사데센(hexadecene) 등과 같은 모노머(monomer) 단독이나 다른 올레핀과 혼합된 모노머에서 얻어진다.
- [0082] 폴리알파올레핀은 본 발명에 따른 조성물에서 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수도 있다.
- [0083] 본 발명에 따른 조성물에 들어가는 폴리이소부텐(polyisobutene; PIB) 유형의 화합물 (b)는 오일에 녹는 액체 중합화합물(liquid polymeric compound)이다. 폴리이소부텐의 무게 분자량(weight molecular weight) Mw는 전형적으로 800 이상이며, 전형적으로 800 내지 8,000, 일반적으로 1,500 내지 7,000이다. 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)는 바람직하게 1,000 내지 6,000 cSt이다(ASTM D445).
- [0084] 전형적으로, 본 발명에 따른 PIBs의 무게 평균 분자량(weight average molecular weight)은 2,000 내지 5,000이며, 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)는 3,000 내지 4,500cSt이다.
- [0085] 조성물은 상술한 PIB 유형의 중합 화합물의 그룹에서 선택된 적어도 하나의 화합물과 선택적으로 혼합된, 상술한 중 PAO(heavy PAO)의 그룹에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함할 수도 있다.
- [0086] 단독으로 또는 혼합물로서, 이 화합물 (b)는 종래의 기재(base)로 만든 엔진 윤활제에 일반적으로 존재하는 첨가제를 생성하는 VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)를 완전히 또는 부분적으로 대체한다. 그러므로 화합물 (b)는 세정제(detergent) 함량을 낮출 수 있다. 그러나, 찬 성질(cold behavior)이 나쁘기 때문에, 친환경성 연료(fuel eco)의 성능은 약간 떨어진다.
- [0087] **3) 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c)**
- [0088] 조성물은 화학식  $R(OH)_m (COOR' (OH)_p)_n$ 의 적어도 하나의 에스테르를 더 포함하며, m은 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, n은 1 내지 8의 정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이고, p는 0 내지 8의

정수, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 또한 합  $p+m$ 는 0 이상이며, R 및 R'은 각각, 하나 이상의 방향족 그룹으로 선택적으로 치환되고, 1 내지 30 탄소 원자를 포함하는, 포화 또는 불포화, 선형 또는 분기형의 탄화수소 그룹, 및 그 보레이트화된(borated) 유도체를 나타낸다.

[0089] 바람직한 구체예에 따르면, 에스테르(c)는 R 그룹에 속하는 적어도 하나의 수산화기(OH 기)가 없고, 상기 OH 기는 R 그룹이 결합하는 에스테르 작용기의 CO 작용기의 탄소에 대하여 알파, 베타 또는 감마 위치에 위치하고 및/또는 R' 그룹에 속하는 적어도 하나의 수산화기(OH 기)가 없고, 상기 OH 기는 R 그룹'이 결합하는 에스테르 작용기의 COO 작용기의 산소에 대하여 베타, 감마 또는 델타 위치에 위치한다.

[0090] 바람직하게, 에스테르(c)의 R' 그룹은 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, 바람직하게는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 그룹을 나타낸다.

[0091] 바람직하게, 에스테르(c)의 R 그룹은 C<sub>8</sub>-C<sub>25</sub>, 바람직하게는 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 그룹을 나타낸다.

[0092] 일 구체예에 따르면, p는 0 이상이며, 에스테르(c)의 R 그룹은 C<sub>8</sub>-C<sub>25</sub>, 바람직하게는 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 그룹을 나타낸다.

[0093] 다른 구체예에 따르면, n는 1 내지 4의 정수이며, 에스테르(c)의 R 그룹은 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 그룹을 나타낸다.

[0094] 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c)는 글리세롤 모노올레이트(glycerol monooleate), 글리세롤 스테아레이트(glycerol stearate) 또는 글리세롤 이소스테아레이트(glycerol isostearate)와 같은 글리세롤 및 그들의 보레이트화된(borated) 유도체에서 얻은 모노에스테르(glycerol monoester) 또는 디에스테르(diester)에서 선택될 수도 있다.

[0095] 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c)는 시트레이트(citrate), 타르타레이트(tartrate), 말레이트(malate), 락테이트(lactate), 만델레이트(mandelate), 글리콜레이트(glycolate), 하이드록시프로피오네이트(hydroxypropionate), 하이드록시글루타레이트(hydroxyglutarate) 또는 그들의 보레이트화된(borated) 유도체에서 선택될 수 있다.

[0096] 놀랍게도, 본 출원인은, 화합물 (b)와 조합하여 화합물 (c)을 사용해서, 비록 세정제(detergent) 함량이 적당히 남아 있더라도, 종래의 기재(base)에서, 양호한 친환경 연료(fuel eco) 성능 및 양호한 세정성(detergency property)을 가지는 엔진 윤활제를 제조할 수 있다는 것을 알아내었다. 양호한 세정성(detergency property)을 유지하는 친환경 연료(fuel eco), low saps 엔진 윤활제를 얻는다.

[0097] 본 발명에 따른 조성물은 예를 들면 0.1 내지 6%의, 바람직하게 2 내지 4%의 적어도 하나의 화합물 (b) 및 0.1 내지 2.5%, 바람직하게 0.5 내지 1.5%의 적어도 하나의 화합물 (c)를 포함할 수도 있다.

[0098] 본 발명에 따른 화학식 R(OH)<sub>m</sub> (COOR' (OH)<sub>p</sub>)<sub>n</sub>의 에스테르는 기술분야의 기술자에게 공지된 방법에 따라 제조되며, 특히 화학식 R(OH)<sub>m</sub>(COOH)<sub>n</sub>의 카르복시산(carboxylic acid)과 화학식 R' (OH)<sub>p</sub>의 알코올을 반응시키고, R, R 및 m, n은 상기에서 정의한 것과 같다.

#### [0099] 4) 다른 첨가제

[0100] 본 발명에 따른 조성물은 사행정(four-stroke) 엔진 오일로 사용하기 위한 모든 유형의 적당한 첨가제를 더 포함할 수도 있다. 이들 첨가제는 따로 첨가되고, 및/또는 사행정 엔진(four-stroke engine)용 상용의 윤활제의 제제에서 사용되는 첨가제 패키지에 포함될 수도 있고, 그 성능 수준은 기술분야의 숙련자에게 공지된 ACEA(European Automobile Manufacturers' Association) 및/또는 API(American Petroleum Institute)에서 정의된다.

[0101] 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 내마모제(anti-wear additive)와 극압 첨가제(extreme pressure additive), 마찰저감제(friction modifiers), 산화방지제(antioxidant), 과염기화된 세정제(overbased detergent) 또는 과염기화되지 않은 세정제, 점도 지수 향상 중합체(polymers enhancing the viscosity index), 유동점 향상제(flow point enhancer), 분산제(dispersant), 소포제(anti-foam additive), 증점제(thickener) 등을 제한하지 않는 방식으로 포함할 수도 있다.

[0102] 내마모제(anti-wear additive)와 극압 첨가제(extreme pressure additive)는 표면에 흡착되는 보호 피막을 형성해서 마찰 표면을 보호한다. 현재 가장 많이 사용되는 것은 징크 디티오포스페이트(zinc dithiophosphate) 또



는 DTPZn이다. 다양한 인, 황, 질소, 염소 및 붕소 화합물을 또한 이 카테고리에 속한다.

- [0103] 다양한 내마모제(anti-wear additive)가 존재하지만, 엔진 오일에서 가장 많이 사용되는 카테고리는 금속 알킬 티오포스페이트(metal alkylthiophosphate) 특히 징크 알킬티오포스페이트(zinc alkylthiophosphate), 더 특히 징크 디알킬디티오포스페이트(zinc dialkyldithiophosphate) 또는 DTPZn와 같은 인-황 첨가제(phosphorus-sulfur additive)의 카테고리이다. 바람직한 화합물은 화학식  $Zn((SP(S)(OR1)(OR2))_2$ 이며, R1 및 R2는 바람직하게 1 내지 18의 탄소 원자를 포함하는 알킬 그룹이다. DTPZn는 전형적으로 엔진 오일에서 약 0.1-2중량%의 수준으로 존재한다.
- [0104] 아민 포스페이트(amine phosphate) 또한 내마모제(anti-wear additive)로서 이용된다.
- [0105] 그러나, 이들 첨가제에 의해 제공되는 인은 자동차의 촉매 시스템에서 독으로 작용하며 그들은 또한 회분(ash)을 제공한다. 폴리설파이드(polysulfide), 특히 황-함유 올레핀(sulfur-containing olefin) 등과 같은, 인을 제공하지 않는 첨가제로 부분적으로 대체하여 이들의 영향을 최소화할 수도 있다.
- [0106] 윤활 조성물에, 또한 회분(ash)을 생성하는, 금속 디티오카바메이트(metal dithiocarbamate), 특히 몰리브덴 디티오카바메이트(molybdenum dithiocarbamate) 등과 같은 질소-함유(nitrogen-containing) 및 황-함유(sulfur-containing) 유형의 내마모제(anti-wear additive) 및 극압 첨가제(extreme pressure additive)가 또한 포함된다.
- [0107] 글리세롤 에스테르 또한 내마모제(anti-wear additive)이다. 예로서, 모노올레이트(monooleate), 디올레이트(dioleate) 및 트리올레이트(trioleate), 모노팔미테이트(monopalmitate) 및 모노미리스테이트(monomyristate)를 언급할 수도 있다.
- [0108] 내마모제(anti-wear additive) 및 극압 첨가제(extreme pressure additive)는 0.01 내지 6%, 바람직하게 0.01 내지 4%의 수준으로 엔진 윤활제 조성물에 존재한다.
- [0109] 본 발명에 따른 조성물에서, 수산화된(hydroxylated) 에스테르 또는 폴리알코올(polyalcohol) 에스테르(c)가 존재하여, 사행정(four-stroke) 엔진 오일로의 사용과 양립가능한 성능을 유지하면서, 예를 들면 ACEA-C와 ACEA-C2 표준(specification)에 양립가능한, 낮은 함량의 황산화물(sulfated ash), 황, 인을 이루도록, 황-함유(sulfur-containing) 첨가제, 인/황-함유(phosphorus/sulfur-containing) 첨가제, 질소-함유(nitrogen-containing) 첨가제 및 황-함유 첨가제, 포스페이트의 양을 제한할 수 있다.
- [0110] 본 발명에 따른 윤활 조성물은 ASTM D874에 따라 측정된 전체 황산화물(sulfated ash) 함량이 0.5% 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 인 함량이 500ppm 미만이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2% 미만과 양립가능한 양으로, DTPZn 및/또는 다른 내마모제(anti-wear additive)와 극압 첨가제(extreme pressure additive)를 포함할 수도 있다.
- [0111] 윤활 조성물은 1중량%, 바람직하게는 0.5중량% 이하의 DTPZn 함량을 포함한다. 윤활 조성물은 또한 아민 포스페이트(amine phosphate) 등과 같은 인을 제공하는 첨가제가 없다(0중량%).
- [0112] 사행정(four-stroke) 엔진용 윤활 조성물에 포함되는 마찰저감제(friction modifiers)는 금속 성분 또는 다른 무회분(ashless) 화합물을 제공하는 화합물일 수도 있다. 몰리브덴 설파이드(molybdenum sulfide), 그래파이트(graphite) 또는 PTFE와 같은 고체 화합물도 있다.
- [0113] 예를 들면 금속 화합물은 Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn 등과 같은 전이 금속의 복합물이며, 그 리간드(ligand)는 산소, 질소, 황 또는 인 원자를 포함하는 탄화수소 화합물일 수도 있다. 특히, 몰리브덴 디티오카바메이트(molybdenum dithiocarbamate), 몰리브덴 디티오포스페이트(molybdenum dithiophosphate) 등과 같은 몰리브덴을 포함하는 화합물(molybdenum containing compound)이 특히 효과적이다.
- [0114] 무회분(ashless) 마찰저감제(friction modifiers)의 예로서, 지방 알코올(fatty alcohol), 지방산(fatty acid), 에스테르, 지방 아민(fatty amine)을 들 수 있다.
- [0115] 마찰력 개질제(friction-modifying additive)는 일반적으로 엔진 윤활제에 0.01 내지 5%, 바람직하게 0.01 내지 1.5%의 수준으로 존재한다.
- [0116] 본 발명에 따른 조성물에서, 수산화된(hydroxylated) 에스테르 또는 폴리알코올(polyalcohol) 에스테르(c)가 존재하여, 사행정(four-stroke) 엔진 오일로의 사용과 양립가능한 성능을 유지하면서, 예를 들면 ACEA-C1와 ACEA-C4 표준(specification)에 양립가능한, 특히 ACEA-C1 표준(specification)에 포함되도록, 친환경 연료(fuel

eco) 또는 연료 절감 성질에 양립가능한, 낮은 함량의 황산화분(sulfated ash), 황, 인의 함량에 도달하도록, 황산화분(sulfated ash), 황, 인을 제공하는 마찰력 개질제(friction-modifying additive)의 양을 제한할 수 있다.

[0117] 본 발명에 따른 조성물은 몰리브덴 마찰저감제(friction modifiers) 등과 같은, 회분(ash)을 제공하는 마찰저감제(friction modifiers)가 없을 수도 있다.

[0118] 그러나 본 발명에 따른 윤활 조성물은 ASTM D874에 따라 측정된 전체 황산화분(sulfated ash) 함량이 0.5% 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2% 이하에 양립가능한 양으로, 마찰력 개질제(friction modifying additive)를 포함할 수도 있다.

[0119] 산화방지제(antioxidant)는 사용중인 오일의 저하(degradation)를 지연하며, 그 저하(degradation)는 침전물의 형성, 슬러지(sludge)의 존재, 또는 오일 점도의 증가로 표현될 수도 있다. 산화방지제는 라디칼 억제제 또는 하이드로퍼옥사이드-파괴제(hydroperoxide-destroying agent)로서 작용한다. 페놀 유형의 아민화된 산화방지제(aminated antioxidant)가 현재 가장 많이 사용되는 산화방지제(antioxidant)이다. 인-황 첨가제(phosphorus-sulfur additive) 등과 같은, 이런 첨가제 중 일부는 회분(ash)을 생성할 수도 있다.

[0120] 페놀 산화방지제(antioxidant)는 무회분(ashless)일 수도 있고, 또는 다른 것은 중성 또는 염기성 금속염의 형태일 수도 있다. 전형적으로, 예를 들면 2개의 수산기 그룹이 서로에 관하여 오쏘(ortho) 또는 파라(para) 위치에 있을 때, 또는 페놀이 마지막 6 탄소 원자에 포함하는 알킬기로 치환될 때, 이들은 입체 장애(sterically hindered) 수산기를 포함하는 화합물이다.

[0121] 아민화된(aminated) 화합물은 페놀 화합물과 조합하여 이용될 수도 있는, 다른 종류의 산화방지제(antioxidant)이다. 전형적인 예는 화학식  $R_8R_9R_{10}N$ 의 방향족 아민으로,  $R_8$ 은 지방족 그룹 또는 선택적으로 치환된 방향족 그룹이고,  $R_9$ 는 선택적으로 치환된 방향족 그룹이며,  $R_{10}$ 은 수소, 또는 알킬기 또는 아릴기 또는 화학식  $R_{11}S(O)_xR_{12}$ 의 그룹이며,  $R_{11}$ 은 알킬렌(alkylene), 알케닐렌(alkenylene), 또는 아랄킬렌(aralkylene) 그룹이며, x는 0, 1 또는 2이다.

[0122] 황화된 알킬페놀(sulfurized alkylphenol) 또는 그들의 알칼리금속염 및 알칼리토금속염이 또한 산화방지제(antioxidant)로 이용된다.

[0123] 또 다른 종류의 산화방지제(antioxidant)로서, 구리 티오포스페이트(copper thiophosphates) 또는 구리 디티오포스페이트(copper dithiophosphates), 카르복시산(carboxylic acid)의 구리염, 구리 디티오키아마이트(dithiocarbamate), 구리 설포네이트(sulfonate), 구리 페네이트(phenate), 구리 아세틸아세토네이트(acetylacetonate) 등과 같은 오일에 녹는 구리 화합물이다. 숙신산(succinic acid) 또는 무수물(anhydride)의 구리(I) 염 및 구리(II) 염이 사용된다.

[0124] 단독으로 또는 혼합물에서, 이런 화합물은 전형적으로 0.1 내지 5중량%의 양으로 사행정(four-stroke) 엔진용 윤활 조성물에 존재한다.

[0125] 본 발명에 따른 윤활 조성물은 ASTM D874에 따라 측정된 전체 황산화분(sulfated ash) 함량이 0.5% 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2% 미만에 양립가능한 양으로, 기술분야에서 공지된 모든 유형의 산화방지제(antioxidant)를 포함할 수도 있다. 무회분(ashless) 산화방지제(antioxidant)가 바람직하다.

[0126] 세정제(detergent)는 이차 산화물과 연소 생성물을 분해하여 금속 부품 표면에서의 침전물의 형성을 감소시킨다. 본 발명에 따른 윤활 조성물에 사용된 세정제(detergent)는 기술분야에서 공지된 것이다.

[0127] 윤활 조성물에서 통용되는 세정제(detergent)는 전형적으로 친지성(lipophilic) 탄화수소 장쇄 및 친수성(hydrophilic) 헤드를 포함하는 음이온 화합물이다. 결합하는 양이온은 전형적으로 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 금속 양이온이다.

[0128] 세정제(detergent)는 페네이트(phenate) 염뿐만 아니라 카르복시산(carboxylic acid), 설포네이트(sulfonate), 살리실레이트(salicylate) 및 나프테네이트(naphthenate)의 알칼리금속염 및 알칼리토금속염에서 선택된다.

[0129] 알칼리토금속 및 알칼리금속은 바람직하게 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨이다.

[0130] 이런 금속염은 거의 화학량론적 양(stoichiometric amount)으로 또는 초과하여(화학량론적 양(stoichiometric

amount) 이상의 양으로 금속을 포함할 수도 있다. 후자의 경우, 소위 과염기화된 세정제(overbased detergent)로 취급되고 있다.

- [0131] 세정제(detergent)에 과염기화된(overbased) 특성을 제공하는 과잉 금속은 오일에 녹을 수 없는 금속염으로 존재하며, 그 예로서 카보네이트(carbonate), 하이드록사이드(hydroxide), 옥살레이트(oxalate), 아세테이트(acetate), 글루타메이트(glutamate)를 들 수 있으며, 바람직하게 카보네이트(carbonate)이다.
- [0132] 동일한 과염기화된 세정제(overbased detergent)에서, 이 불용해성 염의 금속은 오일에 녹는 세정제(detergent)의 금속과 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. 그런 금속은 칼슘, 마그네슘, 나트륨 또는 바륨에서 바람직하게 선택된다.
- [0133] 따라서 과염기화된 세정제(overbased detergent)는 오일에 녹는 금속염으로 세정제(detergent)에 의해 윤활 조성물의 현탁액에 불잡힌 불용해성 금속염으로 이루어진 미셀(micelle)로 나타난다.
- [0134] 이 미셀(micelle)은 하나 이상의 세정제(detergent) 유형에 의해 안정된 하나 이상의 유형의 불용해성 금속염을 포함할 수도 있다.
- [0135] 단일 유형의 세정제(detergent)-용해성 금속염을 포함하는 과염기화된 세정제(overbased detergent)는 일반적으로 후자 세정제(detergent)의 소수성 사슬의 본질에서 지명될 것이다.
- [0136] 따라서, 그들은 이런 세정제가 각각 살리실레이트(salicylate), 설포네이트(sulfonate) 또는 나프테네이트(naphthenate)인 것에 따라 페네이트(phenate), 살리실레이트(salicylate), 설포네이트(sulfonate), 나프테네이트(naphthenate) 유형이라고 할 것이다.
- [0137] 미셀(micelle)이 그들의 소수성(hydrophobic) 체인의 본질에 의해 서로 다른, 여러 유형의 세정제(detergent)를 포함하면, 과염기화된 세정제(overbased detergent)를 혼합 유형(mixed type)이라 할 것이다.
- [0138] 본 발명에 따른 윤활 조성물(lubricating composition)은 중성, 또는 과염기화된(overbased) 또는 강하게 과염기화된(strongly overbased), 기술분야에서 공지된 모든 유형의 세정제(detergent)를 포함할 수도 있다.
- [0139] 세정제(detergent)의 다소 과염기화된(overbased) 특성은 ASTM D2896 표준에 따라 측정된, BN(base number)에 의해 특징화되며, 그램당 KOH의 mg으로 표현된다. 중성(neutral) 과염기화된 세정제(overbased detergent)는 0 내지 80의 BN을 가진다. 과염기화된 세정제(overbased detergent) 자체는 전형적으로 약 150 이상의, 또는 250 또는 450 이상의 BN 값을 가진다. 세정제(detergent)를 포함하는 윤활 조성물의 BN은 ASTM D2896 표준에 따라 측정되며 윤활제 그램당 KOH의 mg으로 표현된다.
- [0140] 연소에서 유래하고 오일에서 발견되는 특정 산성 불순물을 중성화시키도록, 엔진용 윤활 조성물에 적어도 일부의 과염기화된(overbased) 형태의 세정제(detergent)를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0141] 이는 이런 화합물이 회분(ash)을 생성하는 금속염을 포함하지만, 본 발명에 따라 적은 회분량(low ash content)을 가지는 윤활제 조성물이 양호한 세정성(detergency property)을 유지하도록, 현저하게 과염기화된 세정제(overbased detergent) 양을 조정하는 경우이다.
- [0142] 따라서, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 ASTM D2896 표준에 따라 측정한 전체 황산화회분(sulfated ash) 함량이 0.5% 이하와 양립가능한 양으로, 기술분야의 숙려자에게 공지된, 중성 또는 과염기화된(overbased) 또는 강하게 과염기화된(strongly overbased) 모든 유형의 세정제(detergent)를 포함할 수도 있다.
- [0143] 바람직하게, 본 발명에 따른 윤활 조성물에 포함된 과염기화된 세정제(overbased detergent) 양은, ASTM D2896 표준에 따라 측정된, 상기 조성물의 BN이 윤활제 그램당 8mg의 KOH 이하, 바람직하게는 6.5 이하, 더 바람직하게는 3 내지 6이 되도록 조정된다.
- [0144] 점도-향상 중합체(viscosity-enhancing polymer)로, 현저한 범용(multigrade) 오일에 있어, 고온에서의 최소 점도뿐만 아니라 양호한 저온강도(cold strength)를 보장할 수도 있다. 이런 화합물을 윤활 조성물에 첨가하여, 윤활 조성물에 양호한 친환경 연료(fuel eco) 또는 연료 절감 성질을 제공하는 점도 지수(VI) 값을 달성할 수 있다.
- [0145] 따라서, 본 발명에 따른 윤활 조성물은 ASTM D2270에 의해 측정된, VI 값은 130 이상, 바람직하게는 150 이상, 더 바람직하게는 160 이상이다.
- [0146] 예를 들면, 이런 화합물은 고분자 에스테르(polymeric ester), 올레핀 공중합체(olefin copolymers; OCPs), 스



틸렌, 부타디엔 또는 이소프렌의 단일중합체 또는 공중합체, 폴리메타크릴레이트(polymethacrylates; PMAs)로 형성될 것일 수 있다. 이런 화합물은 사행정 엔진(four-stroke engine)용 윤활 조성물에서 약 0 내지 40중량%, 바람직하게는 0.01 내지 15중량%의 수준으로 존재한다.

[0147] 그러나 이런 화합물은 침전물 형성이라는 단점을 가지며, 현저하게 친환경 연료(fuel eco) 조성물에서 그들의 존재로 인하여 ACEA C1 또는 ACEA C2 유형의 두 low saps 및 친환경 연료(fuel eco) 표준(specification)을 충족할 수 없고, 회분(ash)을 생성하는 윤활제 내의 세정제 함량을 증가시킨다. 본 발명에 따른 윤활제에서, VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)의 전체 또는 일부를 대체하여, 그리고 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c)와 조합하여, PIB (b)와 선택적으로 혼합된 중 POA(heavy PAO)가 존재하면, 세정제(detergent) 처리 수준을 감소시킬 수 있어서, 적은 회분량(low ash content)을 달성할 수도 있다.

[0148] 그로 인하여 연료 절감(fuel-saving) 성질 및 저하되지 않은(non-degraded) 세정성 성능을 가지는 low saps 엔진 윤활제를 얻는다.

[0149] 본 발명에 따른 윤활 조성물은 약 0.0 내지 10중량%의 VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)를 포함할 수도 있다.

[0150] 바람직하게, 본 발명에 따른 조성물은 예를 들면 고분자 에스테르(polymeric ester), 올레핀 공중합체(olefin copolymers; OCPs), 스틸렌, 부타디엔 또는 이소프렌의 단일중합체 또는 공중합체, 폴리메타크릴레이트(polymethacrylates; PMAs)에서 선택되는, 침전물을 생성하는, 바람직하게 많아야 3중량%의, 바람직하게는 많아야 2.5%의 VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)를 포함하며, 또는 VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)를 포함하지 않는다.

[0151] 유동점 저하 첨가제(flow point lowering additive)는 파라핀 결정의 형성을 감소시켜서, 오일의 찬 성질을 향상시킨다. 이런 유동점 저하 첨가제(Flow point lowering additive)의 예로서, 알킬 폴리메타크릴레이트(alkyl polymethacrylate), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리아릴아미드(polyarylamide), 폴리알킬페놀(polyalkylphenol), 폴리알킬나프탈렌(polyalkylnaphthalene), 알킬화된 폴리스티렌(alkylated polystyrene) 등을 들 수 있다.

[0152] 숙신이미드(succinimide), PIB(polyisobutene) 숙신이미드(succinimide), 마니쉬 염기(Mannich base) 등과 같은 분산제(dispersant)는 엔진 오일을 이용할 때 형성되는 이차 산화 생성물에 의해 형성된 불용해성 고체 오염 물질을 현탁액에 불잡아서 제거하는 것을 보장한다.

[0153] 본 발명에 따른 윤활 조성물을 제조하기 위해, 화합물 (b), 중 PAO(heavy PAO) 및/또는 PIB, 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c)가 개별 화합물로서 첨가될 수도 있다.

[0154] 첨가제의 전부나 일부는 농축물의 일부 또는 기재 오일(base oil) 또는 기재 오일(base oil)의 혼합물 (a)에서 희석되는 첨가제 패키지일 수도 있다. 따라서, 일부 첨가제는 패키지 또는 다른 것을 통해 개별적으로 첨가될 수도 있다. VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)는 특히 패키지와 별도로 추가될 수도 있다.

[0155] 본 발명의 목적은 그런 제조방법을 제공하는 것으로, 이때 첨가제 패키지가 윤활 조성물의 10~30중량%, 바람직하게 15~20중량%에 도달하도록 희석되고, VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)는 윤활 조성물의 0~3중량%이다.

[0156] 본 발명의 목적은 또한 ASTM D874 표준에 따라 측정된 황산화분(sulfated ash)의 함량이 0.5% 이하이며, ASTM D5185 표준에 따른 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2%미만인, 사행정(four-stroke) 엔진 윤활제용 첨가제 패키지를 제공하는 것으로, 다음을 포함한다:

[0157] - 적어도 하나의 화합물 (b), 선택적으로 PIB와 혼합되는 중 PAO(heavy PAO);

[0158] - 적어도 하나의 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c);

[0159] - 선택적으로, 내마모제(anti-wear additive)와 극압 첨가제(extreme pressure additive), 마찰저감제(friction modifiers), 세정제(detergent), 산화방지제(antioxidant), 과염기화된 세정제(overbased detergent) 또는 과염기화되지 않은 세정제, 유동점 저감제(flow point lowering additive), 분산제(dispersant), 소포제(anti-foam additive), 증점제(thickener), 점도 지수 향상 중합체(polymers enhancing the viscosity index).

[0160] 바람직하게, 본 발명에 따른 첨가제 패키지는 다음을 포함한다:

- [0161] - 0.5 내지 30중량%, 바람직하게 10 내지 25중량%의 적어도 하나의 화합물 (b), 선택적으로 PIB와 혼합되는 중 PAO(heavy PAO);
- [0162] - 0.5 내지 15중량%, 바람직하게 2.75 내지 8.75중량%의 적어도 하나의 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c).
- [0163] 본 발명의 다른 목적은 사행정(four-stroke) 디젤 또는 가솔린 엔진용, 특히 경차(lightweight vehicle) 엔진 용 윤활제로서, 상술한 윤활 조성물의 사용에 관한 것이다.
- [0164] 마지막으로, 본 발명은 ASTM D874 표준에 따라 측정된 황산화분(sulfated ash)의 함량이 0.5% 이하이며, ASTM D5185 표준에 따른 측정된 인 함량이 500ppm 이하이고, ASTM D5185 표준에 따라 측정된 황 함량이 0.2%미만인 사행정 엔진(four-stroke engine) 윤활 조성물을 제조하기 위한 마찰력 개질제(friction-modifying agent)로서의 수산화된(hydroxylated) 에스테르(c)의 사용에 관한 것이다.
- [0165] 당연히, 본 발명은 기술하고 설명된 예 및 구체예로 제한되지 않지만, 기술분야의 당업자가 접근 가능한 많은 대안은 포함한다.

[0166] **실시예 1: PIBs(b')와 중 PAO(heavy PAO) (b)에 의한 세정성 성질의 향상**

[0167] 조성물 및 제조방법의 설명.

[0168] 조성물을 표 3에 기술한다.

[0169] 조성물 A는 OCP 유형의 VI-향상 중합체를 포함하는 5W30 등급(grade)의 참조 조성물이다.

[0170] 조성물 B, C 및 D에서, 참조 A에 대하여 VI-향상 OCP 중합체의 일부를 PIBs 또는 중 PAO(heavy PAO)로 대체하였다.

**표 3**

[0171] 조성물 및 성질

	A	B	C	D
기재 오일 Gr IV, 질량%	15.00	14.98	14.48	15.13
기재 오일 Gr III, KV 100℃= 5cSt, 질량%	22.84	22.81	22.05	23.04
기재 오일 Gr III, KV 100℃= 4.3cSt, 질량%	40.00	39.95	38.62	40.36
VI-향상 OCP 중합체, 질량%	8.70	7.30	6.88	4.00
중 PAO, KV 100℃ =1,000mm <sup>2</sup> /s, (Exxon Mobil사의 Spectrasyn Ultra 1000), 질량%				4.00
PIB(Innovene- Ineos Oligomers사의 Indopol H2100), 질량%		1.50		
PIB(Innovene- Ineos Oligomers사의 Indopol H100), 질량%			4.50	
인, ppm, ASTM D5185	500	500	500	500
황, ppm, ASTM D5185	1800	1800	1800	1800
황화 회분(Sulfated ashes), 질량%	0.5	0.5	0.5	0.5
TBN(mg KOH/g) ASTM D2896	4.6	4.6	4.6	4.6
KV 100 mm <sup>2</sup> /s, ASTM D445	12	11.94	11.97	

[0172]

[0173] VI-향상 OCP 중합체를 중 PAO(heavy PAO) 및 PIBs(본 발명에 따른 화합물 b 및 b')으로 대체한 영향을 조사하기 위해, 오일 A, B, C 및 D에 2개의 실험실 세정성 시험을 실행하였다.

[0174] MCT 마이크로코킹(Microcoking) 시험:

- [0175] MCT(Micro Coking Test)는 뜨거운 표면(코킹)에서의 침전물-형성 경향을 평가하는 시험이다.
- [0176] 테스트 조건은 다음과 같다:
- [0177] ***MCT(GFC Lu-27-A-03 v.2 표준에 따름)***
- [0178] - 60  $\mu$ L의 오일(+ 소포제 10ppm)
- [0179] - 지속시간: 90분
- [0180] - 버킷(bucket)을 포함하는 1~2% 만큼 기울어진 플레이트
- [0181] - 230 내지 280℃의 온도 구배(temperature gradient)
- [0182] - 플레이트의 니스(varnish)의 스코어링(scoring): 소위 "스퀘어의 분할(division of squares) (/10)" 방법 2.
- [0183]
- [0184] **ECBT 시험**
- [0185] ECBT(Elf Coking Bench Test)는 코킹 벤치에서의 고온 강도(heat strength)의 시험이다. 그것은 크랭크실에서  
의 오일 분출과 함께 퍼지는 고열로 엔진 피스톤을 자극한다. 윤활제가 아주 뜨거운 표면에 도달하면, 바뀌어서  
침전물이 생성된다. 이 시험으로, 오일의 저항의 측정을 변경하여 얻은 뿐만 아니라 피스톤의 상부  
부분(크라운, 제1 오목부 및 피스톤 바닥)에 형성된 침전물의 본질에 접근할 수 있다. MCT와 비교하면, 이 시험  
은 동적이다. 이 시험에 대한 설명은 암스테르담에서, 3월 29~30일에 개최된, Proceedings of the Motorship  
Marine Propulsion Conference 2000에서 JP. Roman에 의한, "The relevance of laboratory tests in  
simulating field performance"을 참조할 수도 있다.
- [0186] **ECBT 테스트 조건**
- [0187] 약 400g의 오일.
- [0188] 지속시간: 다른 온도에서 1시간 스위프(sweep)
- [0189] 온도: 290, 300 및 310℃
- [0190] 알루미늄 비커
- [0191] 냉각 도중 마지막 스위프(sweep) 없음
- [0192] 알루미늄 비커(/100)의 스위프된(swept) 영역의 스코어링(scoring)
- [0193] **F9Q 세정성 엔진 시험**
- [0194] 다음의 조건 하에서, F9Q 엔진 시험으로 세정성 성질을 평가한다:
- [0195] - 1.9 리터 일반적인 레일 디젤 엔진
- [0196] - 시간 96 시간
- [0197] - 전부하(full load)에서 4,000rpm
- [0198] - 피스톤 폴링(fouling)의 스코어링(scoring) (니스(varnish)/탄소/전체(global))
- [0199] 표 4는 오일 A, B, C 및 D에서 얻어진 세정성 시험의 결과를 나타낸다. 세트 세정제(detergent) 함량(세트 TB  
N)에서의, PIBs 또는 중 PAO(heavy PAO)가 OCP 중합체를 부분적으로 대체하는, 오일 B, C, D,의 세정성능은  
OCP만 포함하는, 참조 오일 A보다 우수하다.

[0200]

세정성 시험

	참조	PIB	PIB	중 PAO
	A	B	C	D
<b>실험실 세정성 시험</b>				
MCT (av. merit/10) 스코어 2	8.0	8.5	8.5	8.6
ECBT, 1hr@290℃ (스코어/100)	34.3	50.4	38	36.6
ECBT, 1hr@300℃	19.5	32.4	23.9	22.5
ECBT, 1hr@310℃	16	22.5	22.9	16.9
<b>F9Q 세정성 엔진 테스트</b>				
탄소 스코어 /10	8.2			8.4
니스(Varnish) 스코어 /10	4.9			5.3
전체 스코어/100	59.4			62.2

[0201]

실시예 2: PIB (b)의 존재시 FM 트리에틸 시트레이트 (c)에 의한 친환경 연료(fuel eco) 성질의 향상.

[0202]

조성물 및 제조방법의 설명:

[0203]

조성물 A'는 아주 낮은 회분(ash), 황 및 인 함량을 가지는, 5W30 등급(grade)의 참조 조성물로서, 참조 A와 다른 VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)를 가진다. A' 오일의 성질뿐만 아니라 질량 조성물을 표 3에 나타낸다. 조성물 B'는 조성물 A'에 1 질량%의 트리에틸 시트레이트(triethyl citrate)를 첨가하여 제조하였다.

[0204]

친환경 연료(fuel eco) 성질:

[0205]

오일 A'와 B'의 친환경 연료(fuel eco) 성질을 laboratory friction test Cameron Plint으로 측정하였다. 이 실험실 테스트는 M111FE(CEC L54-T-96 표준) 엔진 시험과 상관된다. 시험 벤치는 시험할 오일에 침지된 편평한 실린더 마찰계(tribometer)로 이루어져 있다. 가변 수직력을 가열한 평면에 적용하고 결과 마찰력을 측정한다. M111FE(CEC L54-T-96 표준) 엔진 시험에서 참조 오일에 대해 얻은 결과와 비교해서, 시험한 오일로 절감한 연료를 산출할 수 있다.

[0206]

하기의 표 5에 보고된 결과는 트리에틸 시트레이트(triethyl citrate)를 추가하여 유도된 친환경 연료(fuel eco) 성질에 있어서의 향상을 나타낸다.

표 5

[0207]

	A'	B'
Gr III, KV 100 °C = 4 cSt, 질량%	50.00	49.50
Gr III, KV 100 °C = 6 cSt, 질량%	20.00	19.80
기재 오일 Gr IV, PAO KV 100 °C = 4 cSt, 질량%	10.00	9.90
VI-향상 중합체(hydrogenated isoprene-styrene), 질량%	6.50	6.43
트리에틸 시트레이트(a), 질량%	-	0.99
PIB (b), 질량%	2.00	1.98
인, ppm	183	181
황, 질량%	0.053	0.052
황화 회분(Sulfated ashes), 질량 %	0.23	0.23
TBN (mg KOH/g) ASTM D2896	3.43	3.40
TBN (mg KOH/g) ASTM D4739	2.53	2.50
KV 100 mm <sup>2</sup> /s	11.89	11.89
Cameron Plint (fuel savings %)	1.75	2.02

[0208]

실시예 3: 중 PAO(heavy PAO) (b) + 트리에틸 시트레이트(triethyl citrate) (c) 조합 및 중 PAO(heavy PAO) (b) + 글리세롤 모노이소스테아레이트(glycerol monoisostearate) (c) 조합에 의한 친환경 연료(fuel eco) 성질 및 세정성의 향상.

[0209]

조성물 및 제조방법의 설명:

- [0210] 조성물 E는 VI-향상 OCP 중합체 및 분산제(dispersant), 세정제(detergent) (약하고 그리고 강하게 과염기화된(overbased) 칼슘 설포네이트(sulfonate) 및 페네이트(phenate)), DTPZn, 마찰저감제(friction modifiers), 아민화된(aminated) 페놀 산화방지제(antioxidant), 소포제(anti-foam additive), 유동점 저하제(flow point lowering agent)을 포함하는, 첨가제 패키지를 포함하는, 등급(grade) 5W30의 참조 조성물이다.
- [0211] 조성물 F, G 및 H에서, 참조 E와 비교하여, VI-향상 OCP 중합체의 일부를 SpectraSyn Ultra 1000이라는 이름의 Exxon Mobil사의, 100℃에서의 동점도(kinematic viscosity)가 1,000mm<sup>2</sup>/s인, 중 PAO(heavy PAO)로 대체된다.
- [0212] 조성물 G 및 H는 본 발명에 따른 조성물로서, VI-향상 중합체(VI-enhancing polymer)가 이 동일한 중 PAO(heavy PAO) ((b) 화합물)로 일부 대체되고, 1중량%의 화합물 (c), 트리에틸 시트레이트(triethyl citrate) 및 글리세롤 모노이소스테아레이트(glycerol monoisostearate)를 각각 더 포함한다.
- [0213] 조성물 E, F, G, H의 조성물(질량%) 및 물리 화학적인 성질을 표 6에 나타낸다.
- [0214] 《친환경 연료(fuel eco)》 또는 연료 절감(fuel-saving) 성질:
- [0215] 조성물 E, F, G, H의 《친환경 연료(fuel eco)》 또는 연료 절감(fuel-saving) 성질을 M111FE 엔진 시험과 Cameron Plint laboratory test으로 평가하였다.
- [0216] 세정성 성질은 280℃에서 시행된 ECBT 시험에 의해 평가되었다.
- [0217] 그 결과를 표 7에 분류한다.
- [0218] 친환경 연료(fuel eco) 엔진 시험 M111FE (CEC L54-T-96 표준)의 조건:
- [0219] 100kW의 2L 가솔린 엔진
- [0220] urban character을 가지는 견인력을 나타내는 주기:
- [0221] - 750 내지 3,070 rpm의 엔진 속도
- [0222] - 0 내지 49KW의 파워
- [0223] - 20 내지 75℃의 오일 온도
- [0224] 등급(grade) 15W40 (RL191)의 참조 오일과 비교하여 측정된 연료 절감.
- [0225] Cameron Plint fuel eco laboratory friction test의 조건:
- [0226] 이 실험실 테스트는 M111FE(CEC L54-T-96 표준) 엔진 시험과 상관된다. 시험 벤치는 시험할 오일에 침지된 편평한 실린더 마찰계(tribometer)로 이루어져 있다. 가변 수직력을 가열한 평면에 적용하고 결과 마찰력을 측정한다. M111FE(CEC L54-T-96 표준) 엔진 시험에서 참조 오일에 대해 얻은 결과와 비교해서, 시험한 오일로 절감한 연료를 산출할 수 있다.

표 6

[0227]	E(참조)	F	G	H
기재 오일:				
Gr IV PAO, KV 100℃ = 6 cSt	15.20%	15.20%	15.05%	15.05%
Gr III, KV 100℃ = 6 cSt	14.90%	14.80%	14.65%	14.65%
Gr III KV 100℃ = 4 cSt	50.80%	50.80%	50.30%	50.30%
전체 기재 오일	80.90%	80.80%	80.00%	80.00%
OCP 중합체	5.10 %	2.20%	2.20%	2.20%
중 PAOs, KV at 100℃ 1000 mm <sup>2</sup> /s, Spectrasyn 1000		3.00%	3.00%	3.00%
글리세롤 모노이소스테아레이트			1.00%	
트리에틸 시트레이트				1.00%

다음에 포함하는 첨가제 패키지: 약하게 그리고 강하게 과염기화된 세정제(overbased detergent); 아민화된(aminated) 및 페놀 무회분(ashless) 산화방지제, 숙신이미드(succinimide) 분산제(dispersant), DTPZn 포함하는 아민 포스페이트 내마모제	13.80 %	13.80 %	13.80%	13.80 %
유동점 저하제	0.50 %	0.50 %	0.50 %	0.50 %
황화된 회분(Sulfated ashes)*	0.20%	0.20%	0.20%	0.20%
인** (ppm)	0.50 %	0.50 %	0.50 %	0.50 %
% 황 ***	509 ppm	509 ppm	500 ppm	500 ppm
TBN mgKOH/g ASTM D2896	0.128%	0.128%	0.128%	0.128%
KV at 100 °C, in mm <sup>2</sup> /s ASTM D445	5.95	5.95	5.95	5.95
KV at 40 °C, in mm <sup>2</sup> /s ASTM D445	9.96	9.94	10.04	9.952
VI	57.65	57.81	57.99	56.64
	160	159	161	164

\*ASTM D874 측정, \*\* ASTM D5185 측정, \*\*\* ASTM D5185 측정.

표 7

조성물	E (참조)	F	G	H
<b>세정성</b>				
ECBT 280°C	25.90	34.20	36.90	35.30
<b>연료 절감 FE</b>				
Cameron Plint (fuel savings %)	1.97	1.78	2.38	2.04
M 111 FE (fuel savings %)	2.57	1.90	2.19	2.50

세정성 결과:

조성물 F에서, 중 PAO(heavy PAO)으로 OCP를 일부 대체하여, 침전물의 형성은 최소화될 수도 있고, 그러므로 일정한 세정제(detergent) 처리 수준을 가지는, 참조 E와 비교하여, 세정성 성질이 향상될 수도 있다. 수산화된(hydroxylated) 에스테르를 추가하는 것은 아무 영향이 없으며 양호한 세정성 성능이 유지된다.

친환경 연료(fuel eco) 결과:

중 PAO(heavy PAO)로 VI-향상 OCP 유형 중합체를 일부 대체하여 세정성에 긍정적인 영향을 주나(ECBT 280°C에서 25.30에서 34.20으로 변경), 그러나 친환경 연료(fuel eco) 성질에는 부정적인 효과를 주었다(Cameron Plint test에서 1.97에서 1.78로 변경 및 M111FE 엔진 시험에서 2.57에서 1.90로 변경). 조성물 G와 H에서 수산화된(hydroxylated) 에스테르를 추가해서, 친환경 연료(fuel eco) 성질 저하를 보상하고 심지어 참조에 비하여 향상될 수도 있다.