(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0156905
(43) 공개일자 2023년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 125/24 (2006.01) *C10M 137/08* (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10M 125/24 (2013.01)
C10M 137/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7029272
(22) 출원일자(국제) 2022년03월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년08월28일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2022/052373
(87) 국제공개번호 WO 2022/195502
국제공개일자 2022년09월22일
(30) 우선권주장
63/162,418 2021년03월17일 미국(US)

(71) 출원인
셰브런 오로나이트 컴퍼니 엘엘씨
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(72) 발명자
넬슨, 케니스 디.
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
무어, 조나단 에이.
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **폴리인산염 첨가제를 내포하는 윤활제**

(57) 요 약

윤활유 조성물이 설명된다. 상기 조성물은 다량의 윤활 점도 기유 및 폴리인산염 기반 분산액을 포함한다. 상기 분산액은 폴리인산암모늄 및 분산제를 포함한다.

(52) CPC특허분류
C10M 169/04 (2013.01)
C10M 2203/1025 (2013.01)
C10M 2207/021 (2013.01)
C10M 2207/023 (2013.01)
C10M 2207/126 (2013.01)
C10M 2207/282 (2013.01)
C10M 2215/064 (2013.01)
C10M 2215/28 (2013.01)
C10M 2219/044 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

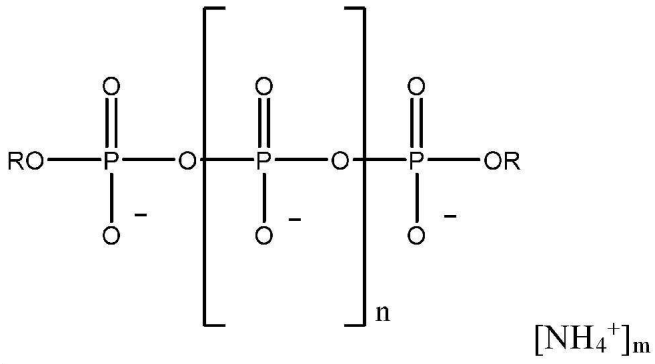
윤활유 조성물로서:

다량의 윤활 점도 기유; 그리고

폴리인산암모늄 및 분산제를 포함하는 폴리인산염 기반 분산액을 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리인산암모늄은 아래의 구조를 갖고:



여기서 R은 독립적으로 수소 또는 히드로카르빌 기이고, n은 1 내지 1000 범위의 정수이고, m은 n+2인, 윤활유 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 분산제는 계면활성제인, 윤활유 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 분산제는 스테아르산염, 벤젠술폰산염, 포스파티딜콜린, 알케닐 숙신산염, 올레산염, 또는 지방 알코올인, 윤활유 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 항산화제, 분산제, 마모방지제, 세정제, 녹방지제, 탈연무제, 유화파괴제, 마찰 조정제, 금속 불활성화제, 유동점 강하제, 점도 조절제, 기포방지제, 조용매, 포장 상용화제, 부식억제제, 염료, 또는 극압제를 추가로 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 아연 디티오포스페이트를 추가로 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 7

윤활유 조성물로서:

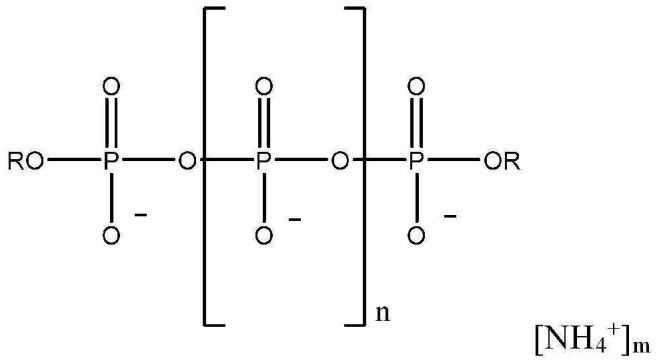
다량의 윤활 점도 기유;

폴리인산암모늄; 그리고

분산제를 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리인산암모늄은 아래의 구조를 갖고:



여기서 R은 독립적으로 수소 또는 히드로카르빌 기이고, n은 1 내지 1000 범위의 정수이고, m은 n+2인, 윤활유 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 분산제는 계면활성제인, 윤활유 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 분산제는 스테아르산염, 벤젠술폰산염, 포스파티딜콜린, 알케닐 숙신산염, 올레산염, 또는 지방 알코올인, 윤활유 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서, 항산화제, 분산제, 마모방지제, 세정제, 녹방지제, 탈연무제, 유화파괴제, 마찰 조정제, 금속 불활성화제, 유동점 강하제, 점도 조절제, 기포방지제, 조용매, 포장 상용화제, 부식억제제, 염료, 또는 극압제를 추가로 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 12

제7항에 있어서, 아연 디티오포스페이트를 추가로 포함하는, 윤활유 조성물.

청구항 13

내연 기관을 작동시키는 방법으로서, 상기 방법은

다음을 포함하는 윤활유로 기관을 윤활하는 단계를 포함하는, 방법:

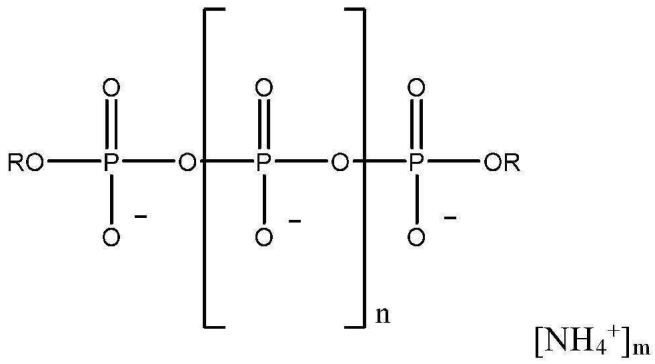
다량의 윤활 점도 기유;

폴리인산암모늄; 그리고

분산제.

청구항 14

제13항에 있어서, 폴리인산암모늄은 아래의 구조를 갖고:



여기서 R은 독립적으로 수소 또는 히드로카르빌 기이고, n은 1 내지 1000 범위의 정수이고, m은 n+2인, 방법.

청구항 15

제7항에 있어서, 분산제는 계면활성제인, 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 분산제는 스테아르산염, 벤젠술폰산염, 포스파티딜콜린, 알케닐 숙신산염, 올레산염, 또는 지방 알코올인, 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 윤활유 조성물은 항산화제, 분산제, 마모방지제, 세정제, 녹방지제, 탈연무제, 유화파괴제, 마찰 조정제, 금속 불활성화제, 유동점 강하제, 점도 조절제, 기포방지제, 조용매, 포장 상용화제, 부식억제제, 염료, 또는 극압제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 윤활유 조성물은 아연 디티오포스페이트를 추가로 포함하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **기술 분야**

[0002] 본원 발명은 윤활유 첨가제 조성물 및 이를 내포하는 윤활유 조성물에 관계한다. 더 구체적으로, 본원 발명은 감소된 수준의 회분을 생성하는 폴리인산염 기반 마모방지제를 제공한다.

배 경 기 술

[0003] **배경**

[0004] 기존의 마모방지제(예를 들면, 아연 디티오포스페이트)는 종종 기관에서 금속 간 접촉 위험을 줄이기 위해 윤활유에 이용된다. 하지만 금속 내포 윤활유 첨가제가 있는 상태에서 기관 연소는 회분을 생성할 수 있다.

[0005] 회분이 축적되면 기관 미립자 필터 막힘을 비롯한 여러 가지 잘 알려진 문제가 발생하여 연비 저하와 같은 불리한 결과를 초래한다. 이런 이유로, 기존의 윤활유 첨가제에 비해 회분을 적게 생성하거나 무회분인 새로운 윤활유 첨가제를 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] **요약**

[0007] 한 가지 양상에서, 다량의 윤활 점도 기유; 및 폴리인산암모늄 및 분산제를 포함하는 폴리인산염 기반 분산액을 포함하는 윤활유 조성물이 제공된다.

[0008] 다른 양상에서, 다량의 윤활 점도 기유; 폴리인산암모늄; 및 분산제를 포함하는 윤활유 조성물이 제공된다.

[0009] 추가 양상에서, 내연 기관을 작동시키는 방법이 제공되는데, 상기 방법은 다량의 윤활 점도 기유; 폴리인산암모늄; 및 분산제를 포함하는 윤활유로 기관을 윤활하는 단계를 포함한다.

과제의 해결 수단

[0010] **상세한 설명**

[0011] 도입

[0012] 본 명세서에서, 아래의 단어 및 표현이 이용되면 또는 이용될 때, 아래에 기술된 의미를 갖는다.

[0013] 용어 "유용성"은 소정의 첨가제에 대해 원하는 수준의 활성 또는 성능을 제공하는 데 필요한 양이 윤활 점도의 오일에 용해, 분산 또는 현탁됨으로써 혼입될 수 있다는 것을 의미한다. 일반적으로, 이것은 적어도 0.001 중량%의 첨가제가 윤활유 조성물에 혼입될 수 있다는 것을 의미한다. 용어 "연료 가용성"은 연료에 용해, 분산 또는 현탁된 첨가제에 대한 유사한 표현이다.

[0014] "소량"은 언급된 첨가제에 대해, 그리고 첨가제의 활성 성분으로 간주되는 조성물의 총 중량에 대해 표현된, 조성물의 약 50 wt% 미만을 의미한다.

[0015] "대량"은 언급된 첨가제에 대해, 그리고 첨가제의 활성 성분으로 간주되는 조성물의 총 중량에 대해 표현된, 조성물의 약 50 wt% 초과를 의미한다.

[0016] "기관" 또는 "연소 기관"은 연소실에서 연료의 연소가 발생하는 열기관이다. "내연 기관"은 밀폐된 공간("연소실")에서 연료의 연소가 발생하는 열기관이다. "스파크 점화 기관"은 연소가, 일반적으로 스파크 플러그에서 나오는 스파크에 의해 점화되는 열기관이다. 이것은 "압축-점화 기관", 전형적으로 디젤 기관과 대조되는데, 여기서는 연료의 분사와 함께 압축으로부터 생성된 열이 외부 스파크 없이 연소를 개시하는 데 충분하다.

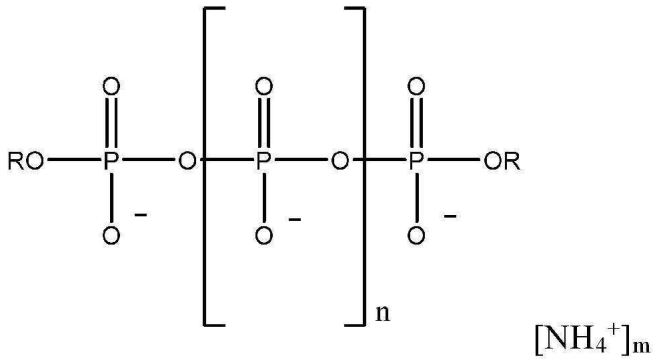
[0017] 본원 발명은 다량의 윤활 점도 기유 및 폴리인산염 마모방지제를 포함하는 윤활유 조성물을 제공한다. 폴리인산염은 고도의 극성 구조로 인해, 오일에 쉽게 용해되지 않는다. 따라서, 본원 발명은 오일에 폴리인산염 기반 분산액을 형성하기 위해 폴리인산염 마모방지제를 혼입하는 분산제를 추가로 제공한다. 일반적으로, 폴리인산염 기반 분산액의 유용성은 윤활유 유체에서 분산액의 균질도에 의존할 것이다. 분산액에서 균질도는 폴리인산염 기반 분산액의 혼탁도와 상관될 수 있다.

[0018] 폴리인산염 기반 분산액

[0019] 본원 발명의 폴리인산염 기반 분산액은 폴리인산암모늄 및 분산제를 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리인산염 분산액은 금속이 없을 수 있거나(즉, 총 윤활유 조성물 기준으로 약 2 ppm 미만), 실질적으로 금속이 없을 수 있거나(즉, 총 윤활유 조성물 기준으로 약 50 ppm 미만), 아연이 없을 수 있거나(즉, 총 윤활유 조성물 기준으로 약 2 ppm 미만), 또는 실질적으로 아연이 없을 수 있다(즉, 총 윤활유 조성물 기준으로 약 50 ppm 미만). 결과적으로, 본원 발명의 폴리인산염 기반 분산액은 금속계 마모방지제에 비해 회분이 없거나("무회분") 또는 회분이 적을 것이다.

[0020] 일부 구체예에서, 폴리인산염 기반 분산액은 아연 디티오포스페이트(이차 ZnDTP)와 같은 금속계 마모방지제와 조합으로 이용될 수 있다. 일부 구체예에서, 아연 디티오포스페이트는 약 0.01 wt% 내지 15 wt%로 존재한다.

[0021] 한 구체예에 따라서, 폴리인산암모늄은 아래의 일반화된 구조 I을 갖고:



[0022]

[0023] 구조 I

[0024] 여기서 R은 독립적으로 수소 또는 히드로카르빌 기이고, n은 1 내지 1000 범위의 정수이고, m은 n+2이다.

[0025] 폴리인산암모늄이 전형적으로 윤활유 매체에서 불용성이기 때문에, 분산제에 혼합하여 폴리인산염을 오일에 분산액으로서 혼입하는 것이 유익하다.

[0026] 분산제는 윤활유 조성물에 폴리인산암모늄을 분산 또는 분포시킬 수 있는 임의의 분자일 수 있다. 분산제는 전형적으로 친수성 말단 및 소수성 말단 둘 모두를 갖는 긴 양친매성 분자이다. 분산제는 윤활유 조성물에서 유제와 같은 응집체 구조를 형성할 수 있다.

[0027] 이용된 분산제의 양은 전형적으로 안정적인 분산액을 야기하는 최소량이다. 특히, 금속 분산제(예를 들면, 금속 세정제)는 회분 생성을 유발할 수 있다. 이들 분산제는 총 성분 용적의 약 6%를 초과하지 않아야 한다. 총 계면활성제는 총 성분 용적의 약 20%를 초과하지 않아야 한다.

[0028] 본원 발명에 적합한 분산제는 스테아르산염, 벤젠술폰산염, 포스파티딜콜린, 알케닐 숙신산염, 올레산염, 지방 알코올, 알케닐 숙신이미드 등과 같은 공지된 유기 계면활성제를 포함한다.

[0029] 본원 발명의 폴리인산염 기반 분산액은 임의의 적합한 수단에 의해 제조될 수 있다. 다음은 수산화암모늄 및 인산의 수용액 또는 인산암모늄의 수용액의 유중수 유제를 탈수시킴으로써 분산액을 획득하는 방법을 설명한다. 이상적으로는 수산화암모늄 대 인산의 전하 몰 비율이 1:1인 용액이 제조된다.

[0030] 이후, 상기 용액이 중성 오일, 분산제 및 임의적으로 세정제의 조합에 첨가되고 고전단 믹서(예를 들면, 블렌더)로 혼합되어 유제가 형성된다. 생성된 유제는 부분적인 탈수를 위해 가열(140℃)된다. 유제의 탈수 동안, 104℃ 내지 108℃에서 수분이 빠르게 제거될 것이다.

[0031] 그 후, 거의 모든 공정 용수가 제거되었다. 이 시기 이후에 제거되는 추가의 물은 수화된 인산염 올리고머의 탈수일 수 있다. 110℃ 내지 120℃ 사이에서, 혼탁한 유제가 투명해지기 시작하고, 이후 130℃ 내지 140℃ 사이에서 다시 혼탁해진다. 이 시점에서 생성물은 바람직한 탈수 수준에 도달하였고 열로부터 즉시 제거되어야 한다.

[0032] 냉각된 생성물은 실온에서, 분산된 폴리인산암모늄으로부터 약 6.5 wt%의 인을 내포하는 투명하고 균질한 혼합물로 되돌아갈 것이다.

[0033] 윤활유 조성물

[0034] 본원 발명의 폴리인산염 분산액은 윤활유에서 첨가제로서 유용하다. 윤활유 조성물 중 본원 발명의 분산액의 농도는 윤활유 조성물의 총 중량 기준으로 0.01 내지 15 wt%(예를 들면, 0.1 내지 10 wt%, 0.2 내지 5.0 wt%, 0.5 내지 2.0 wt%) 범위일 수 있다.

[0035] 윤활 점도의 오일(때때로 "베이스 스톡" 또는 "기유"로서 지칭됨)은 윤활유의 주요 액체 성분이며, 여기에 예를 들면 최종 윤활제(또는 윤활제 조성물)을 생성하기 위해 첨가제 및 가능한 다른 오일이 혼합된다. 농축물을 제조할 뿐만 아니라 이로부터 윤활유 조성물을 제조하는 데 유용한 기유는 천연(식물성, 동물성 또는 광물성) 및 합성 윤활유 및 이들의 혼합물에서 선택될 수 있다.

[0036] 본 명세서에서 베이스 스톡 및 기유에 대한 정의는 American Petroleum Institute (API) Publication 1509 Annex E ("API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine

Oils," December 2016)에서 발견된 것과 동일하다. 그룹 I 베이스 스톡은 90% 미만의 포화물 및/또는 0.03% 초과의 황을 내포하고 표 E-1에 명시된 시험 방법을 이용하여 80 이상 및 120 미만의 점도 지수를 갖는다. 그룹 II 베이스 스톡은 90% 이상의 포화물 및 0.03% 이하의 황을 내포하고 표 E-1에 명시된 시험 방법을 이용하여 80 이상 및 120 미만의 점도 지수를 갖는다. 그룹 III 베이스 스톡은 90% 이상의 포화물 및 0.03% 이하의 황을 내포하고 표 E-1에 명시된 시험 방법을 이용하여 120 이상의 점도 지수를 갖는다. 그룹 IV 베이스 스톡은 폴리알파올레핀(PAO)이다. 그룹 V 베이스 스톡에는 그룹 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않은 다른 모든 베이스 스톡이 포함된다.

[0037] 천연 오일은 동물성 오일, 식물성 오일(예를 들면, 피마자유 및 라드 오일) 및 광물성 오일을 포함한다. 열 산화 안정성이 좋은 동물성 오일과 식물성 오일이 이용될 수 있다. 천연 오일 중에서 광물성 오일이 바람직하다. 광물성 오일은 그들의 원유 공급원에 따라, 예를 들면 그들이 파라핀계, 나프텐계, 또는 혼합 파라핀-나프텐계인지의 여부에 따라 매우 다양하다. 석탄이나 셰일에서 유래된 오일도 유용하다. 천연 오일은 또한, 그들의 생산 및 정제에 이용된 방법에 따라, 예를 들면 그들의 증류 범위 및 그들이 직류이거나 또는 크래킹되거나, 수소화정제되거나 또는 용제 추출되는지의 여부에 따라 다양하다.

[0038] 합성 오일에는 탄화수소 오일이 포함된다. 탄화수소 오일은 중합화된 올레핀 및 공중합된 올레핀(예를 들면, 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌 이소부틸렌 공중합체, 에틸렌-올레핀 공중합체 및 에틸렌-알파올레핀 공중합체)과 같은 오일을 포함한다. 폴리알파올레핀(PAO) 오일 베이스 스톡은 통상적으로 이용되는 합성 탄화수소 오일이다. 예로서, C_8 내지 C_{14} 올레핀, 예를 들면 C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14} 올레핀 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 PAO가 활용될 수 있다.

[0039] 기유로서 이용하기 위한 다른 유용한 유체는 고성능 특성을 제공하기 위해, 바람직하게는 촉매에 의해 처리되거나 또는 합성된 비전통적인 또는 변칙적인 베이스 스톡을 포함한다.

[0040] 비전통적인 또는 변칙적인 베이스 스톡/기유에는 하나 이상의 지티엘(Gas-to-Liquids, GTL) 물질에서 유래된 베이스 스톡(들)뿐만 아니라 천연 왁스 또는 왁스성 공급물에서 유래된 아이소머레이트/아이소데왁세이트 베이스 스톡(들), 광물성 및 또는 비-광물성 오일 왁스성 공급물 스톡 예컨대 조랍, 천연 왁스, 그리고 왁스성 스톡 예컨대 경유, 왁스성 연료 수소첨가분해로 하부물, 왁스성 라피네이트, 수소첨가분해물, 열 분해물, 또는 다른 무기물, 광물성 오일, 또는 심지어 비-석유계 유분 유래된 왁스성 물질 예컨대 석탄 액화 또는 셰일 오일로부터 제공된 왁스성 물질의 혼합물, 그리고 이런 베이스 스톡의 혼합물 중에서 하나 이상을 포함한다.

[0041] 본원 발명의 윤활유 조성물에 이용하기 위한 기유는 API 그룹 I, 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV 및 그룹 V 오일, 그리고 이들의 혼합물, 바람직하게는 API 그룹 II, 그룹 III, 그룹 IV 및 그룹 V 오일, 그리고 이들의 혼합물, 더 바람직하게는 탁월한 휘발성, 안정성, 점도 및 청정 특성으로 인해 그룹 III 내지 그룹 V 기유에 해당하는 다양한 오일 중 임의의 것이다.

[0042] 전형적으로, 기유는 2.5 내지 20 mm^2/s(예를 들면, 3 내지 12 mm^2/s, 4 내지 10 mm^2/s, 또는 4.5 내지 8 mm^2/s)의 범위 내에서 100 ℃(ASTM D445)에서 동적 점도를 가질 것이다.

[0043] 본 윤활유 조성물은 또한, 이들 첨가제가 분산되거나 용해되는 완성된 윤활유 조성물을 제공하기 위해 보조 기능을 부여하기 위한 전통적인 윤활 첨가제를 내포할 수 있다. 예를 들면, 윤활유 조성물은 항산화제, 무회분 분산제, 마모방지제, 금속 세정제와 같은 세정제, 녹방지제, 탈연무제, 유화파괴제, 마찰 조정제, 금속 불활성화제, 유동점 강하제, 점도 조절제, 기포방지제, 조용매, 포장 상용화제, 부식억제제, 염료, 극압제 등, 그리고 이들의 혼합물과 혼합될 수 있다. 다양한 첨가제가 알려져 있고 상업적으로 가용하다. 이들 첨가제, 또는 이들의 유사 화합물은 통상의 블렌딩 절차에 의해 본원 발명의 윤활유 조성물의 제조에 이용될 수 있다.

[0044] 전술한 첨가제 각각은 이용될 때, 원하는 특성을 윤활제에 부여하기 위한 기능적 효과량으로 이용된다. 따라서, 예를 들면, 첨가제가 무회분 분산제인 경우, 이러한 무회분 분산제의 기능적 효과량은 원하는 분산 특성을 윤활제에 부여하는 데 충분한 양일 것이다. 일반적으로, 이용될 때 이들 첨가제 각각의 농도는 달리 명시되지 않으면, 약 0.001 내지 약 20 wt%, 예를 들면 약 0.01 내지 약 10 wt% 범위일 수 있다.

[0045] 아래의 예시적인 실시예는 비제한적인 것으로 의도된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] **실시예**

[0047] 폴리인산염 분산액 1

[0048] 1.5 시간에 걸쳐 139℃로 가열함에 의한 수성 인산암모늄의 수중유 유제의 탈수에 의해, 폴리인산암모늄을 내포하는 분산액이 준비되었다.

[0049] 인산암모늄이 완전히 용해될 때까지 510.8g의 DI 물과 250.8의 인산암모늄의 혼합물을 교반하고 80℃로 가열함으로써, 수용액이 2 리터 유리 비이커에서 준비되었다.

[0050] 540.3g의 Exxon 150 중성 오일, 1100 amu의 분자량을 갖는 120.54g의 알케닐 숙신산염 및 51.26g의 중성 술폰산염을 내포하는 오일 상에 수성 상을 서서히 첨가함으로써, 수중유 유제가 제조되었다.

[0051] 수성 층을 천천히 첨가함에 따라서, 용액이 고전단 믹서를 이용하여 활발하게 혼합되어 혼탁한 유제가 형성되었다. 이후, 유제가 기계적 교반기, 온도 제어된 열판 및 질소 스윕 라인이 장착된 4L 비이커에서 부분적으로 탈수되었다.

[0052] 폴리인산염 분산액 2

[0053] 인산암모늄 용액 대신에 동몰량의 인산 및 수산화암모늄이 이용된 점을 제외하고, 폴리인산 분산액 1에서 설명된 단계에 따라 분산된 폴리인산염 성분이 제조되었다.

[0054] 폴리인산염 분산액 3

[0055] 중성 술폰산염이 제외된 점을 제외하고, 폴리인산염 분산액 1에서 설명된 단계에 따라 분산된 폴리인산염 성분이 제조되었다. 본 실시예는 4.26%의 인을 내포하였다. TBN은 128 mgKOH/g이었다.

[0056] 폴리인산염 분산액 4

[0057] 중성 술폰산염 대신에 2-에틸 헥산올이 첨가된 점을 제외하고, 폴리인산염 분산액 1에서 설명된 단계에 따라 분산된 폴리인산염 성분이 제조되었다.

[0058] 폴리인산염 분산액 1-4는 모두 <100 NTU(네펠로법 탁도 단위)를 나타냈는데, 이것은 안정적인 현탁액이 형성되었음을 암시하였다.

[0059] 이들 폴리인산염 분산액은 표 1에서 요약된 바와 같은 비교 실시예 및 실시예를 형성하기 위해 다양한 처리율로 그룹 II 파라핀계 기유에 첨가되었다.

[0060] 비교 실시예 1은 마모방지 첨가제가 없는 그룹 II 파라핀계 기유이다.

[0061] 비교 실시예 2는 1 wt%의 상업적으로 가용한 이차 아연 디알킬디티오포스페이트를 포함하는 그룹 II 파라핀계 기유이다.

[0062] 실시예 1A는 0.125 wt%의 폴리인산염 분산액 1을 포함하는 그룹 II 파라핀계 기유이다.

[0063] 실시예 1B는 0.25 wt%의 폴리인산염 분산액 1을 포함하는 그룹 II 파라핀계 기유이다.

[0064] 실시예 1C는 0.5 wt%의 폴리인산염 분산액 1을 포함하는 그룹 II 파라핀계 기유이다.

[0065] 실시예 1D는 1.0 wt%의 폴리인산염 분산액 1을 포함하는 그룹 II 파라핀계 기유이다.

[0066] 실시예 2는 1.0 wt%의 폴리인산염 분산액 2를 포함하는 그룹 II 파라핀계 기유 중성 오일이다.

[0067] 실시예 3은 1.0 wt%의 폴리인산염 분산액 3을 포함하는 그룹 II 파라핀계 기유 중성 오일이다.

[0068] 실시예 4는 1.0 wt%의 폴리인산염 분산액 4를 포함하는 그룹 II 파라핀계 기유이다.

[0069] MTM을 통한 전기 접촉 저항(ECR) 계측

[0070] 비교 실시예 1과 2 및 실시예 1-4는 영국 런던 소재의 PCS Instruments Ltd., 소형 견인 기계(MTM) 마찰계를 이용하여 평가되었다. MTM 마찰계는 핀 대신에 PCS Instruments의 52100 강철 연마 디스크 및 Falex Corporation의 52100 강철 0.25 인치 고정 볼 베어링을 이용하여 디스크 모드에서 핀으로 작동하도록 설정되었다. 시험은 100℃에서 40분 동안 7 뉴턴 하중에서 200mm/s의 슬라이딩 속도로 수행되었고, 그 이후에 0.1 뉴턴 하중 및 2000mm/s의 슬라이딩 속도에서 5 분의 시운전 기간이 뒤따랐다.

[0071] 마모예방 윤활유 필름의 형성은 전기 접촉 저항(ECR)에 의해 계측될 수 있다. ECR(Electrical Contact Resistance, 전기 접촉 저항)은 표준 MTM 시스템의 추가 기능이다. 전기 저항은 디스크와 상부 시편(볼, 핀 또

는 롤러) 사이에서 계측된다.

[0072] 볼에 전위가 가해진다. 상부 시편이 하부 시편(디스크)으로부터 완전히 분리될 때, ECR 판독값은 100%가 될 것이다. 이들 시편 사이에 직접적인 금속 간 접촉이 이루어질 때, 이러한 접촉은 단락되고 ECR 판독값은 0%가 될 것이다. 100%의 판독값은 오일의 완전한 절연 필름이 형성되었음을 나타낸다. 최대 ECR 값 및 100% ECR에 도달하는 데 필요한 시간(윤활유 필름의 형성을 나타냄) 또한 표 1에서 보고된다.

[0073] 첨가제를 내포하지 않는 비교 실시예 1은 100% ECR에 도달하지 못하였다. 유사하게, 폴리인산암모늄 분산액을 매우 적은 양으로 내포하는 구체예 1A는 100% ECR에 도달하지 못하였다. 실시예 1B-1D 및 실시예 2-4는 모두 비교적 짧은 시간 내에 100% ECR에 도달하였고, 특히 실시예 1D 및 2는 동일한 양의 상업적으로 가용한 ZnDTP 마모방지 첨가제를 내포하는 비교 실시예 2와 동등한 필름 형성 성능을 나타냈다.

[0074] 표 1

표 1

[0075]

조성(wt%)	비교 실시예 1	비교 실시예 2	실시예 1A	실시예 1B	실시예 1C	실시예 1D	실시예 2	실시예 3	실시예 4
이차 ZnDTP	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0
폴리인산염 1	0	0	0.125	0.25	0.5	1.0	0	0	0
폴리인산염 2	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0
폴리인산염 3	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0
폴리인산염 4	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0
최대 ECR	20	100	0	100	100	100	100	100	100
100% ECR에 도달하는 시간(초)	해당 없음	<100	해당 없음	500	500	<100	<100	620	910

[0076] 기준 제형 A

[0077] 기준 제형 A는 SAE 5W-30 점도 등급 윤활유 제형을 획득하기 위해 아래의 성분을 함께 블렌딩함으로써 제조되었다.

[0078] (a) 붕산화 및 비붕산화 숙신이미드 분산제의 혼합물;

[0079] (b) 마그네슘 술폰산염 세정제;

[0080] (c) 칼슘 석탄산염 및 칼슘 술폰산염;

[0081] (d) 알킬화 디페닐아민 및 부자유 페놀 항산화제;

[0082] (e) 몰리브덴 숙신이미드 항산화제;

[0083] (f) 통상적인 양의 유동점 강하제, 점도 지수 개선제 및 지포제; 그리고

[0084] (g) 나머지 그룹 II 기유의 혼합물.

[0085] 비교 실시예 3

[0086] 비교 실시예 3은 1.03 wt%의 상업적으로 가용한 이차 아연 디알킬디티오포스페이트(ZnDTP)의 첨가와 함께, 기준 제형 A를 이용하여 제형화되었다.

[0087] 실시예 5

[0088] 실시예 5는 0.77 wt%의 상업적으로 가용한 이차 ZnDTP 및 0.31 wt%의 실시예 1의 폴리인산암모늄 분산액의 첨가와 함께, 기준 제형 A를 이용하여 제형화되었다.

[0089] 실시예 6

[0090] 실시예 6은 0.52 wt%의 상업적으로 가용한 이차 ZnDTP 및 0.625 wt%의 실시예 1의 폴리인산암모늄 분산액의 첨가와 함께, 기준 제형 A를 이용하여 제형화되었다.

[0091] 실시예 7

[0092] 실시예 7은 0.26 wt%의 상업적으로 가용한 이차 ZnDTP 및 0.94 wt%의 실시예 1의 폴리인산암모늄 분산액의 첨가와 함께, 기준 제형 A를 이용하여 제형화되었다.

[0093] 실시예 8

[0094] 실시예 8은 1.25 wt%의 실시예 1의 폴리인산암모늄 분산액의 첨가와 함께, 기준 제형 A를 이용하여 제형화되었다.

[0095] 소형 견인 기계(MTM) 평가

[0096] 비교 실시예 3 및 실시예 5-8의 윤활유 조성물은 영국 런던 소재의 PCS Instruments Ltd., 소형 견인 기계(MTM) 마찰계를 이용하여 평가되었다. MTM 마찰계는 핀 대신에 PCS Instruments의 52100 강철 연마 디스크 및 Falex Corporation의 52100 강철 0.25 인치 고정 볼 베어링을 이용하여 디스크 모드에서 핀으로 작동하도록 설정되었다. 시험은 100℃에서 40분 동안 7 뉴턴 하중에서 200mm/s의 슬라이딩 속도로 수행되었고, 그 이후에 0.1 뉴턴 하중 및 2000mm/s의 슬라이딩 속도에서 5 분의 시운전 기간이 뒤따랐다. 표 2에서 시험 결과는 기존의 방법에 의해 광학현미경으로 계측될 때 볼 베어링에서 발생된 마모 흔적을 보여준다. 4번의 시험 수행으로부터 평균 마모 흔적이 보고된다.

[0097] 표 2

표 2

[0098]

조성(wt%)	비교 실시예 3	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
이차 ZnDTP	1.03	0.77	0.52	0.26	0.00
폴리인산염 1	0	0.31	0.625	0.94	1.25
인 함량(ppm)	740	740	740	740	740
아연 함량(ppm)	810	610	410	200	0
황산 회분(wt%)	0.95	0.92	0.9	0.87	0.85
평균 마모 흔적(μm)	615	517	454	433	500

[0099] 상기 표 2에 나타나 있는 바와 같이, 동일한 인계 처리율에서 무회분 폴리인산암모늄 분산액을 내포하는 실시예 5-8은 기존의 ZnDTP 첨가제를 내포하는 비교 실시예 3에 비하여 우수한 마모방지 성능을 나타낸다. 더 중요하게는, 실시예 5-8은 비교 실시예 3보다 낮은 수준의 황산 회분을 내포한다. 실시예 8은 아연을 내포하지 않고, 그리고 이어서 비교 실시예 3에 비해 감소된 수준의 황산 회분을 내포한다.

[0100] 기준 제형 B

[0101] 기준 제형 B는 SAE 5W-30 점도 등급 윤활유 제형을 획득하기 위해 아래의 성분을 함께 블렌딩함으로써 제조되었다:

[0102] (a) 숙신이미드 분산제;

[0103] (b) 칼슘 석탄산염 및 칼슘 술폰산염;

[0104] (c) 알킬화 디페닐아민 항산화제;

[0105] (d) 통상적인 양의 유동점 강하제, 점도 지수 개선제 및 지포제; 그리고

[0106] (e) 나머지 그룹 III 기유의 혼합물.

[0107] 비교 실시예 4

[0108] 비교 실시예 4는 아연 디알킬디티오포스페이트(ZnDTP) 없이, 기준 제형 B를 이용하여 제형화되었다.

[0109] 비교 실시예 5

[0110] 0.17 wt%의 이차 아연 디알킬디티오포스페이트의 첨가와 함께, 기준 제형 B에서와 동일한 첨가제, 기유 및 처리율을 내포하는 윤활유 제형이 형성되었다.

[0111] 비교 실시예 6

[0112] 0.43 wt%의 이차 아연 디알킬디티오포스페이트의 첨가와 함께, 기준 제형 B에서와 동일한 첨가제, 기유 및 처리율을 내포하는 윤활유 제형이 형성되었다.

[0113] 실시예 9

[0114] 0.47 wt%의 실시예 1의 폴리인산암모늄 분산액의 첨가와 함께, 기준 제형 B에서와 동일한 첨가제, 기유 및 처리율을 내포하는 윤활유 제형이 형성되었다.

[0115] 시퀀스 IVA 스크리너 시험

[0116] 비교 실시예 4-6 및 실시예 9는 시퀀스 IVA 시험(ASTM D 6891)의 수정된 버전에서 밸브 트레인 마모에 대해 평가되었다.

[0117] 수정된 시퀀스 IVA 스크리너 시험은 오버헤드 캠샤프트 기관에서 캠샤프트 로브 마모를 방지하는 윤활유의 성능을 평가한다. 더 구체적으로, 이러한 시험은 오버헤드 밸브 트레인 및 슬라이딩 캔 팔로워가 장착된 스파크 점화 기관의 캠샤프트 로브 마모를 제어하는 크랭크케이스 오일의 능력을 계측한다. 이러한 시험은 택시, 소형 배달 트럭 또는 통근 차량에 대한 서비스를 시뮬레이션하기 위한 것이다.

[0118] 시퀀스 IVA 스크리너 시험 방법은 25 시간 주기의 2 세트를 수반하는 50 시간 시험이다. 1회 주기는 40℃에서 25 시간 동안, 그 이후에 100℃에서 25 시간 동안 실행된다. 무연 "Haltermann KA24E Green" 연료가 이용된다. 텍스트 고정부는 KA24E Nissan 2.4 리터, 수냉식, 연료 분사식 기관, 4기통 직렬, 2개의 흡기 밸브가 있는 오버헤드 캠샤프트, 그리고 실린더당 1개의 배기 밸브이다.

[0119] 평균 캠 마모(7 위치 평균, μm) 값은 아래의 표 3에 보고된다.

[0120] 표 3

표 3

[0121]

성분(wt%)	비교 실시예 4	비교 실시예 5	비교 실시예 6	실시예 9
ZnDTP	0	0.17	0.42	0
인산암모늄 분산액	0	0	0	0.47
인(ppm)	0	123	310	310
아연(ppm)	0	135	338	0
황산 회분(wt%)	0.71	0.73	0.75	0.71
평균 캠 마모(μm)	186.54	127.88	35.37	18.41

[0122] 비교 실시예 4는 마모방지 첨가제를 내포하지 않으며 높은 평균 캠 마모를 나타낸다. 비교 실시예 5 및 6은 ZnDTP로 인해 더 낮은 캠 마모를 나타내지만 더 높은 수준의 황산 회분을 나타낸다. 대조적으로, 실시예 9는 ZnDTP를 내포하는 제형보다 우수한 마모방지 성능을 나타낼 뿐만 아니라 더 낮은 수준의 회분을 갖는다.

[0123] 임의의 우선권 문서 및/또는 시험 절차를 비롯하여, 본원에서 설명된 모든 문서는 그들이 본 문서와 불일치하지 않는 범위 내에서 본원에서 참조로서 편입된다. 앞서 말한 일반적인 설명 및 특정한 구체예에서 알 수 있는 바와 같이, 본원 발명의 형태가 예시되고 설명되었지만, 본원 발명의 사상과 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변형이 만들어질 수 있다. 따라서, 본원 발명은 그것에 의해 제한되는 것으로 의도되지 않는다.

[0124] 유사하게, 용어 "포함하는"은 용어 "내포하는"과 동의인 것으로 간주된다. 마찬가지로 조성물, 요소 또는 요소의 군의 앞에 이행 관용구 "포함하는"이 올 때는 언제든지, 이행 관용구 "본질적으로 구성되는", "구성되는", "구성되는 군에서 선택되는", 또는 "이다"가 조성물, 요소 또는 요소들의 열거에 선행하는 동일한 조성물 또는 요소의 군이 또한 예기되고 그 반대의 경우도 마찬가지인 것으로 이해된다.

[0125] 본원에서 이용된 바와 같이, 용어 "a" 및 "the"는 단수뿐만 아니라 복수를 포괄하는 것으로 이해된다.

[0126] 다양한 용어가 앞서 규정되었다. 청구범위에서 이용된 용어가 상기에서 규정되지 않는 범위에서, 당업자는 적어도 하나의 인쇄 출판물 또는 허여된 특허에 반영된 용어에 부여한 가장 넓은 정의가 주어져야 한다. 또한, 본 출원에 인용된 모든 특허, 시험 절차 및 기타 문서는 이러한 공개가 본 출원과 불일치하지 않는 범위에서, 그리고 이런 편입이 허용되는 모든 관할권에 대해 온전히 참조로서 편입된다.

[0127] 본 개시의 전술한 설명은 본 개시를 예시하고 설명한다. 추가적으로, 본 개시는 바람직한 구체예만을 도시하고

설명하지만, 위에서 언급한 바와 같이, 본 개시는 다양한 다른 조합, 변형 및 환경에서 이용될 수 있고, 그리고 상기 교시 및/또는 관련 분야의 기술 또는 지식에 상응하는, 본원에서 표현된 바와 같은 개념의 범위 내에서 수정 또는 변형될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 전술한 내용이 본원 발명의 구체예에 관한 것이지만, 본원 발명의 다른 구체예 및 추가 구체예가 본원 발명의 기본 범위를 벗어나지 않으면서 고안될 수 있으며, 본원 발명의 범위는 아래의 청구범위에 의해 결정된다.

[0128] 전술한 구체예는 또한 그것을 실행하는 것으로 알려진 최상의 모드를 설명하고 당업자가 이러한 또는 다른 구체예에서, 그리고 특정 애플리케이션 또는 용도에 의해 요구되는 다양한 변형과 함께 이러한 개시 내용을 활용할 수 있도록 하기 위한 것으로 의도된다. 따라서, 상기 설명은 이것을 본원에서 개시된 형태로 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 첨부된 청구범위는 대안적인 구체예를 포함하는 것으로 해석되도록 의도된다.