



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월17일
(11) 등록번호 10-2192012
(24) 등록일자 2020년12월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10L 1/22 (2006.01) C07C 211/63 (2006.01)
C07C 217/08 (2006.01) C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/224 (2006.01) C10L 1/238 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01) C10L 1/2387 (2006.01)
C10L 10/06 (2006.01) C10L 10/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10L 1/221 (2013.01)
C07C 211/63 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7012436
(22) 출원일자(국제) 2013년10월22일
심사청구일자 2018년10월16일
- (85) 번역문제출일자 2015년05월12일
(65) 공개번호 10-2015-0074038
(43) 공개일자 2015년07월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/066135
(87) 국제공개번호 WO 2014/066361
국제공개일자 2014년05월01일
- (30) 우선권주장
61/717,161 2012년10월23일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US20080207826 A1
W02011095819 A1
US05254138 A
- (73) 특허권자
더루우브리콜코오폰레이션
미합중국오하이오주44092-2298위클리프레이크랜드
드부라바아드29400
- (72) 발명자
부시, 제임스 에이치.
미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드
부울러바드 29400
바버, 로버트, 에이치.
영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인차

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김경미

(54) 발명의 명칭 저분자량 불이익이 없는 디젤 청정제

(57) 요약

본 발명의 조성물은 4차 암모늄 염 청정제 및 디젤 인젝터 침전물을 감소시키고 디젤 인젝터에 존재하는 침전물을 제거하거나 청소하기 위해 연료 조성물에 사용되는 상기 4차 암모늄 염 청정제의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07C 217/08 (2013.01)
C10L 1/2222 (2013.01)
C10L 1/2225 (2013.01)
C10L 1/224 (2013.01)
C10L 1/238 (2013.01)
C10L 1/2383 (2013.01)
C10L 1/2387 (2013.01)
C10L 10/06 (2020.05)
C10L 10/18 (2013.01)

(72) 발명자

모어턴, 데이비드 제이.

영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88

그린필드, 한나

영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88

스티븐슨, 폴 알.

영국 벨퍼 더비 디이56 1큐엔 피.오. 박스 88

아터스, 데이비드 씨.

미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 부
울러바드 29400

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 디젤 연료; 및 (B) 제1 4차 암모늄 염을 함유하는 디젤 연료 조성물을 디젤 엔진에 공급하는 단계를 포함하여, 내부 디젤 인젝터 침전물의 생성을 최소화하면서 추가로 기존 내부 디젤 인젝터 침전물의 수준을 감소시키는 방법으로서,

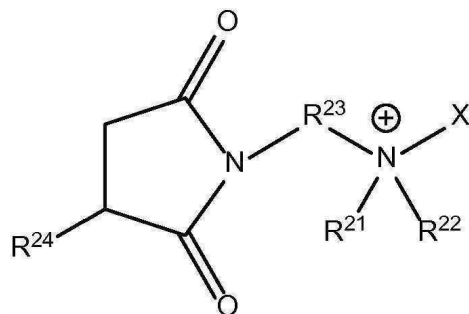
상기 제1 4차 암모늄 염은 하기 a)와 b)의 반응 산물을 포함하는 것이고:

a) (i) 적어도 하나의 3차 아미노 기, 및

(ii) 수평균 분자량이 100 내지 500인 탄화수소 유래의 하이드로카르빌-치환체를 함유하는 화합물; 및

b) 화합물 (a)의 상기 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제;

상기 제1 4차 암모늄 염은 하기 화학식으로 표시되는 양이온을 갖는 것이고:



여기서,

R^{21} 은 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고;

R^{22} 은 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며;

R^{23} 은 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌렌 기이고;

R^{24} 은 탄소 원자 7 내지 36개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며;

X는 4차화제 유래의 기인,

방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 4차 암모늄 염의 적어도 하나의 3차 아미노 기 및 적어도 하나의 하이드로카르빌 치환체를 함유하는 상기 화합물인 성분 a)가,

(I) a)ii)의 상기 하이드로카르빌-치환체로 치환된 아실화제와 상기 아실화제와 축합할 수 있는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물과의 축합 산물로서, 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 축합 산물;

(II) a)ii)의 상기 하이드로카르빌-치환체로 치환된 아민으로서, 상기 하이드로카르빌-치환체가 폴리알켄 치환체이고 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 아민;

(III) a)ii)의 적어도 하나의 상기 하이드로카르빌-치환체와 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 화합물로서, 상기 하이드로카르빌-치환체가 폴리에스테르 그룹인 화합물;

(IV) a)ii)의 적어도 하나의 상기 하이드로카르빌-치환체 및 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 화합물로서, 상기 하이드로카르빌-치환체가 폴리에테르 그룹인 화합물; 또는

(V) 이들의 임의의 배합물을 함유하는 것인,
방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 4차 암모늄 염의 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 상기 화합물인 성분 a)가 하이드로카르빌-치환된 아실화제와 산소 또는 질소 원자 함유 화합물과의 축합 산물을 포함하고 추가로 적어도 하나의 3차 아미노 기를 포함하고,

상기 하이드로카르빌-치환된 아실화제가 폴리이소부틸렌 석신산 무수물이고, 상기 산소 또는 질소 원자 함유 화합물이 디메틸 에탄올아민, 디에틸 에탄올아민, N,N-디메틸-아미노프로필아민, N,N-디에틸아미노프로필아민, N,N-디메틸-아미노에틸아민 및 N,N-디에틸아미노에틸아민인,

방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 4차 암모늄 염의 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 상기 화합물인 성분 a)가 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 폴리알켄-치환된 아민을 함유하고;

상기 폴리알켄-치환된 아민의 상기 폴리알켄 치환체가 수평균 분자량이 150 내지 500인 폴리이소부틸렌에서 유래되는 것인,

방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 디젤 연료 조성물이 추가로 제2 4차 암모늄 염을 함유하고,

상기 제2 4차 암모늄 염이,

a) (i) 적어도 하나의 3차 아미노 기, 및

(ii) 수평균 분자량이 500 내지 5000인 탄화수소 유래의 하이드로카르빌-치환체를 함유하는 화합물; 및

b) 상기 화합물 (a)의 상기 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물을 함유하는 것인,

방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 디젤 연료가 30 ppm 이하의 황을 갖는 초저 황 디젤 연료인, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 제1 4차 암모늄 염이 10 ppm 내지 500 ppm으로 존재하는 것인, 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 디젤 엔진이 고압 커먼레일 디젤 인젝터를 함유하는 것인, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 디젤 연료가 추가로 톨유 지방산을 함유하는 것인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 조성물은 4차 암모늄 염 청정제 및 디젤 인젝터 침전물을 감소시키고 디젤 인젝터(injector) 상의 기존 침전물을 제거하거나 청소하기 위해 연료 조성물에 사용되는 상기 4차 암모늄 염 청정제의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액체 연료가 엔진 작동 동안 분해할 수 있고 침전물을 형성할 수 있는 성분들을 함유한다는 것은 잘 알려져 있다. 이러한 침전물은 연료의 불완전 연소를 야기하여 배출물을 증가시키고 연비를 악화시킬 수 있다. 청정제와 같은 연료 첨가제는 액체 연료에서 침전물의 형성을 억제하거나 최소화하는 것을 돕는 것으로 잘 알려진 첨가제이다. 엔진의 지속적인 발전의 동역학 및 역학으로서, 이러한 엔진의 발전에 발맞추기 위해 연료의 요건들을 발전시켜야 한다. 예를 들어, 오늘날 엔진은 허용오차가 더 작고 압축 또는 연소 챔버로의 연료 분사를 향상시키기 위해 더 고압에서 작동하는 인젝터 시스템을 보유한다. 이러한 새로운 엔진들에서 침전물 방지 및 침전물 감소는 오늘날 엔진이 최적으로 작동하는데 중요해지고 있다. 청정제와 같은 연료 첨가제 기술의 발전은 연료가 이러한 엔진 발전에 발맞출 수 있게 했다. 따라서, 오늘날의 엔진의 최적 작동을 조성하기 위해 액체 연료에 허용가능한 성능을 제공할 수 있는 청정제가 필요한 실정이다.

[0003] US 5,000,792는 폴리하이드록시카르복시산 2부를 디알킬렌트리아민 1부와 반응시켜 수득할 수 있는 폴리에스테르아민 청정제를 개시한다.

[0004] US 4,171,959는 석신이미드의 4차 암모늄 염을 함유하는 모터(motor) 연료 조성물을 개시한다. 4차 암모늄 염은 할라이드, 설포네이트 또는 카르복실레이트의 반대이온을 보유한다.

[0005] US 4,338,206 및 US 4,326,973은 암모늄 이온이 복소환형(heterocyclic) 방향족(피리디늄 이온)인 석신이미드의 4차 암모늄 염을 함유하는 연료 조성물을 개시한다.

[0006] US 4,108,858은 피리디늄 염에 의해 염이 된 Mw 800 내지 1400인 C2 내지 C4 폴리올레핀을 함유하는 연료 또는 윤활유 조성물을 개시한다.

[0007] US 5,254,138은 폴리아미노 하이드록시알킬 4차 암모늄 염과 폴리알킬 석신산 무수물의 반응 산물을 함유하는 연료 조성물을 개시한다.

[0008] US 4,056,531은 트리에틸렌디아민에 결합된 Mw 350 내지 3000인 탄화수소의 4차 암모늄 염을 함유하는 윤활유 또는 연료를 개시한다. 4차 암모늄 염 반대이온은 할라이드, 포스페이트, 알킬포스페이트, 디알킬포스페이트, 보레이트, 알킬보레이트, 니트라이트, 니트레이트, 카보네이트, 바이카보네이트, 알카노에이트 및 0,0-디알킬디티오포스페이트 중에서 선택된다.

[0009] US 4,248,719는 모노카르복시산 에스테르와 석신이미드의 4차 암모늄 염을 함유하는 연료 또는 윤활유를 개시한다. US 4,248,719는 저 황 연료, 유동화제(fluidiser)의 존재 등을 교시하거나, 암시하거나 또는 달리 개시하는 바가 없다. 실시예 1은 아민으로서 DMAPA를 이용한 폴리이소부틸렌 석신이미드를 교시한다. 이 석신이미드는 그

다음 살리실레이트와 반응한다.

- [0010] US 4,253,980 및 US 4,306,070은 에스테르-락톤의 4차 암모늄 염을 함유하는 연료 조성물을 개시한다.
- [0011] US 3,778,371은 Mw가 350 내지 3000인 탄화수소의 4차 암모늄 염을 함유하는 윤활유 또는 연료를 개시하며; 4차 질소에 대한 나머지 기는 C1 내지 C20 알킬, C2 내지 C8 하이드록시알킬, C2 내지 C20 알케닐 또는 환형 기로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.
- [0012] US 2011/0302828(Fang et al., 2011년 12월 15일 공개)은 수평균분자량이 500 내지 10,000인 디젤 연료 첨가제를 함유하고, 25wt% 이하의 첨가제는 분자량이 400 이하인 디젤 연료 조성물을 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 따라서, 본 발명은 침전물 형성을 감소, 최소화 및 억제시켜 최적의 엔진 작동, 즉 연비 향상, 우수한 차량 운전성, 배출물 감소 및 더 낮은 엔진 유지비를 조성한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 내연기관에 연료를 공급하는 방법으로서,
- [0015] A. 상기 기관에
- [0016] I. 실온에서 액체인 연료; 및
- [0017] II. (a) (i) 적어도 하나의 3차 아미노 기 및 (ii) 수평균분자량이 약 100 내지 약 500인 하이드로카르빌-치환체를 함유하는 화합물; 및
- [0018] (b) 상기 (a)(i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제(quaternizing agent)의 반응 산물을 함유하는 4차 암모늄 염을 공급하는 것을 포함하고, 상기 4차화제가 디알킬 설페이트, 벤질 할라이드, 하이드로카르빌 치환된 카보네이트; 하이드로카르빌 에폭사이드, 산과 배합(combination)된 하이드로카르빌 에폭사이드, 또는 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법을 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 4차 암모늄 염을 함유하는 조성물로서, 이 4차 암모늄 염이
- [0020] (a) (i) 적어도 하나의 3차 아미노 기 및 (ii) 수평균분자량이 약 100 내지 약 500인 하이드로카르빌-치환체를 함유하는 화합물; 및
- [0021] (b) 상기 (a)(i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물을 함유하는 조성물을 제공한다.
- [0022] 상기 조성물은 추가로 4차 암모늄 염을 함유할 수 있고, 이 4차 암모늄 염은
- [0023] (a) (i) 적어도 하나의 3차 아미노 기 및 (ii) 수평균분자량이 약 500 내지 약 5000인 탄화수소 유래의 하이드로카르빌-치환체를 함유하는 화합물; 및
- [0024] (b) 화합물 (a)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물을 함유한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 다양한 바람직한 특징 및 양태들은 이하에 비제한적 예시로서 설명될 것이다.
- [0026] 본 발명은 4차 암모늄 염, 이 4차 암모늄 염을 포함하는 연료 조성물, 및 이 연료 조성물로 내연기관을 작동시키는 방법을 수반한다. 본 발명의 조성물 및 방법은 엔진에 침전물의 형성을 최소화, 감소 및 억제하여, 연료 소비를 감소시키고, 운전성을 촉진하고, 차량 유지비를 감소시키며 배출량을 감소시켜 최적 엔진 작동을 가능하게 한다.
- [0027] 연료
- [0028] 본 발명의 조성물은 실온에서 액체이고 엔진에 연료를 공급하는데 유용한 연료를 함유할 수 있다. 연료는 보통 주위 조건, 예컨대 실온(20 내지 30℃)에서 액체이다. 연료는 탄화수소 연료, 비탄화수소 연료 또는 이의 혼합물일 수 있다. 탄화수소 연료는 ASTM 규격 D4814에 정의된 바와 같은 가솔린 또는 ASTM 규격 D975에 정의된 바

와 같은 디젤 연료를 포함하는 석유 증류물일 수 있다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 연료는 가솔린이고, 다른 양태들에 따르면, 연료는 가연(lead) 가솔린 또는 무연(nonlead) 가솔린이다. 본 발명의 다른 양태에 따르면, 연료는 디젤 연료이다. 탄화수소 연료는 기액법에 의해 제조된 탄화수소일 수 있고, 예컨대 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch)법과 같은 방법에 의해 제조된 탄화수소를 포함한다. 비탄화수소 연료는 종종 함산소물(oxygenate)이라고도 불리는 산소 함유 조성물일 수 있으며, 예컨대 알코올, 에테르, 케톤, 카르복시산의 에스테르, 니트로알칸 또는 이의 혼합물을 포함한다. 비탄화수소 연료는 예컨대 메탄올, 에탄올, 메틸 t-부틸 에테르, 메틸 에틸 케톤, 식물과 동물 유래의 에스테르교환된 오일 및/또는 지방, 예컨대 평지씨 메틸 에스테르 및 대두 메틸 에스테르, 및 니트로메탄을 포함할 수 있다. 탄화수소 연료 및 비탄화수소 연료의 혼합물은 예컨대 가솔린과 메탄올 및/또는 에탄올, 디젤 연료와 에탄올, 및 디젤 연료와 에스테르교환된 식물 오일, 예컨대 평지씨 메틸 에스테르를 포함할 수 있다. 본 발명의 한 양태에 따르면, 액체 연료는 탄화수소 연료, 비탄화수소 연료 또는 이의 혼합물에 유화된 물의 유탁액(emulsion)이다. 본 발명의 여러 양태들에 따르면, 연료는 황 함량이 중량 기준으로 5000ppm 이하, 1000ppm 이하, 300ppm 이하, 200ppm 이하, 30ppm 이하, 또는 10ppm 이하일 수 있다. 다른 양태에 따르면, 연료는 황 함량이 중량 기준으로 1 내지 100ppm일 수 있다. 한 양태에 따르면, 연료는 약 0ppm 내지 약 1000ppm, 약 0 내지 약 500ppm, 약 0 내지 약 100ppm, 약 0 내지 약 50ppm, 약 0 내지 약 25ppm, 약 0 내지 약 10ppm, 또는 약 0 내지 5ppm의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 이의 혼합물을 함유한다. 다른 양태에 따르면, 연료는 1 내지 10중량ppm의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 이의 혼합물을 함유한다. 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 이의 혼합물을 함유하는 연료는 침전물을 형성시키는 경향이 커서, 커먼레일 인젝터(common rail injector)를 오염시키거나 막히게 한다는 것은 당업계에 잘 알려져 있다. 본 발명의 연료는 연료 조성물에 주요 양으로, 일반적으로 50중량% 이상으로 존재하고, 다른 양태에 따르면 90중량% 이상, 95중량% 이상, 99.5중량% 이상 또는 99.8중량% 이상으로 존재한다.

[0029] 4차 암모늄 염

[0030] 본 발명의 4차 암모늄 염은 (i) 적어도 하나의 3차 아미노 기 및 수평균분자량이 약 100 내지 약 500, 또는 100 내지 약 450, 150 내지 약 400, 또는 200 내지 약 350인 탄화수소 유래의 하이드로카르빌-치환체를 함유하는 화합물과 (ii) 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물을 포함한다.

[0031] 수평균분자량이 약 100 내지 약 500, 또는 100 내지 약 450, 150 내지 약 400, 또는 200 내지 약 350인 하이드로카르빌-치환체는 예컨대 폴리올레핀, 폴리알켄 또는 에스테르 또는 폴리에스테르일 수 있다. 따라서, 하이드로카르빌-치환체를 함유하는 4차 암모늄 염의 예로는 예컨대 (i) (a) 하이드로카르빌-치환된 아실화제와 이 아실화제에 축합할 수 있는 산소 또는 질소 원자를 보유하는 화합물의 축합 산물로, 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 축합 산물; (b) 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 폴리알켄-치환된 아민; 및 (c) 적어도 하나의 하이드록시 기를 함유하는 지방 카르복시산과, 이 산과 축합할 수 있고 3차 아미노 기를 함유하는 산소 또는 질소 함유 화합물과의 반응 산물인 폴리에스테르를 포함할 수 있는 적어도 하나의 화합물과 (ii) 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제와의 반응 산물을 포함할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 4차 암모늄 염은 (i) 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 화합물; 및 (ii) 이 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물을 포함한다.

[0033] 4차 암모늄 염의 예로는 예컨대 (i) (d) 하이드로카르빌-치환된 페놀, 알데하이드 및 아민에서 유래되고 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 마니히 반응 산물, (e) 3차 아민 작용기를 보유하는 비-4차화된 아미드 및/또는 에스테르 청정제를 포함할 수 있는 적어도 하나의 화합물; 및 (ii) 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물을 포함할 수 있다.

[0034] 4차화제는 디알킬 설페이트, 벤질 할라이드, 하이드로카르빌 치환된 카보네이트, 및 하이드로카르빌 에폭사이드를 포함할 수 있고, 이 중 임의의 화합물은 산과 함께 사용될 수 있다.

[0035] 이하에 더 상세히 설명된 성분 (i)(a) 내지 (i)(e)의 화합물은 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하고, 알킬화 단계 후 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하도록 알킬화될 수 있는 화합물을 포함한다.

[0036] 4차 암모늄 염 및 이를 제조하는 방법의 예는 미국 특허 4,253,980; 3,778,371; 4,171,959; 4,326,973; 4,338,206; 및 5,254,138에 기술되어 있다.

[0037] 4차 암모늄 염은 반응 완결된 즉시 제거되거나 제거되지 않을 수 있는 용매의 존재 하에 제조될 수 있다. 적당한 용매로는 비제한적으로 희석 오일, 석유 나프타 및 특정 알코올을 포함한다. 한 양태에서, 이러한 알코올은 적어도 2개의 탄소 원자, 다른 양태에 따르면 적어도 4개, 적어도 6개 또는 적어도 8개 탄소 원자를 함유한다.

다른 양태에 따르면, 본 발명의 용매는 2 내지 20개의 탄소 원자, 4 내지 16개의 탄소 원자, 6 내지 12개의 탄소 원자, 8 내지 10개의 탄소 원자 또는 단지 8개의 탄소 원자를 함유한다. 이러한 알코올들은 종종 2-(C₁₋₄ 알킬) 치환체, 즉 메틸, 에틸 또는 프로필이나 부틸의 임의의 이성질체를 보유한다. 적당한 알코올의 예로는 2-프로필헵탄올, 2-메틸데칸올, 2-에틸헵탄올, 2-에틸헥산올, 2-에틸노난올, 2-프로필헵탄올, 2-부틸헵탄올, 2-부틸옥탄올, 이소옥탄올, 도데칸올, 사이클로헥산올, 메탄올, 에탄올, 프로판-1-올, 2-메틸프로판-2-올, 2-메틸프로판-1-올, 부탄-1-올, 부탄-2-올, 펜탄올 및 이의 이성질체, 및 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 용매는 2-에틸헥산올, 2-에틸 노난올, 2-메틸헵탄올 또는 이의 배합물이다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 용매는 2-에틸헥산올을 포함한다.

[0038] 적당한 4차 암모늄 염의 다양한 양태들은 본원에 기술되며, 본 발명은 이들 중 어느 하나 또는 이의 배합물의 용도를 살펴본다.

[0039] 석신이미드 4차 암모늄 염

[0040] 한 양태에 따르면, 4차 염 청정제는 (i)(a) 하이드로카르빌-치환된 아실화제와 이 아실화제와 축합할 수 있는 산소 또는 질소 원자를 보유한 화합물의 축합 산물로서, 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 축합 산물; 및 (ii) 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물을 함유한다.

[0041] 본 발명에 유용한 하이드로카르빌 치환된 아실화제는 단쇄 탄화수소, 일반적으로 폴리올레핀과 일불포화된 (monounsaturated) 카르복시산 또는 이의 유도체와의 반응 산물을 포함한다.

[0042] 적당한 일불포화된 카르복시산 또는 이의 유도체로는 (i) α, β-일불포화 C₄ 내지 C₁₀ 디카르복시산, 예컨대 푸마르산, 이타콘산, 말레산; (ii) (i)의 유도체, 예컨대 (i)의 무수물 또는 C₁ 내지 C₅ 알코올 유래의 모노에스테르 또는 디에스테르; (iii) α, β-일불포화된 C₃ 내지 C₁₀ 모노카르복시산, 예컨대 아크릴산 및 메타크릴산; 또는 (iv) (iii)의 유도체, 예컨대 (iii)의 C₁ 내지 C₅ 알코올 유래의 에스테르를 포함한다.

[0043] 하이드로카르빌 치환된 아실화제를 제조하는데 사용하기 위한 단쇄 탄화수소는 수평균분자량이 약 100 내지 약 500, 또는 100 내지 약 450, 150 내지 약 400, 또는 200 내지 약 350인 것일 수 있다. 적당한 탄화수소로는 하기 화학식 I로 표시되는 올레핀계 결합을 함유하는 임의의 화합물을 포함한다:

[0044] 화학식 (I)

[0045]
$$(R^1)(R^2)C=C(R^3)(CH(R^4)(R^5))$$

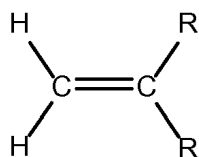
[0046] 여기서, R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵ 각각은 독립적으로 수소 또는 탄화수소계 기이다. 일부 양태에 따르면, R³, R⁴ 또는 R⁵ 중 적어도 하나는 약 36개 이하의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소계 기이다.

[0047] 폴리올레핀 또는 올레핀 중합체라고 기술할 수도 있는 이러한 단쇄 탄화수소는 전술한 일불포화된 카르복시산 및 유도체와 반응하여, 본 발명의 질소-함유 청정제를 제조하는데 사용된 하이드로카르빌 치환된 아실화제를 제조한다. 적당한 올레핀 중합체로는 C₂ 내지 C₂₀, 또는 C₂ 내지 C₅ 모노올레핀을 주요 물량으로 함유하는 중합체를 포함한다. 이러한 올레핀으로는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 펜텐, 옥텐-1, 또는 스티렌을 포함한다. 중합체는 단독중합체, 예컨대 폴리이소부틸렌은 물론, 이러한 올레핀의 2 이상의 공중합체일 수 있다. 적당한 공중합체는 에틸렌과 프로필렌의 공중합체, 부틸렌과 이소부틸렌의 공중합체, 및 프로필렌과 이소부틸렌의 공중합체를 포함한다. 다른 적당한 공중합체는 물 기준으로 소량의 공중합체 단량체, 예컨대 1 내지 10mol%가 C₄ 내지 C₁₈ 디올레핀인 것을 포함한다. 이러한 공중합체는 이소부틸렌과 부타디엔의 공중합체; 및 에틸렌, 프로필렌 및 1,4-헥사디엔의 공중합체를 포함한다.

[0048] 한 양태에 따르면, 상기 제시된 화학식 (I)의 -R 기들 중 적어도 하나는 폴리부텐, 즉 1-부텐, 2-부텐 및 이소부틸렌을 비롯한 C₄ 올레핀의 중합체에서 유래된다. C₄ 중합체는 폴리이소부틸렌을 포함한다. 다른 양태에 따르면, 화학식 I의 -R 기들 중 적어도 하나는 에틸렌-알과 올레핀 중합체, 예컨대 에틸렌-프로필렌-디엔 중합체에서 유래된다. 에틸렌-알과 올레핀 공중합체 및 에틸렌-저급 올레핀-디엔 삼원중합체를 기술하고 있는 문헌의 예로는 미국 특허 3,598,738; 4,026,809; 4,032,700; 4,137,185; 4,156,061; 4,320,019; 4,357,250; 4,658,078; 4,668,834; 4,937,299; 및 5,324,800을 포함한다.

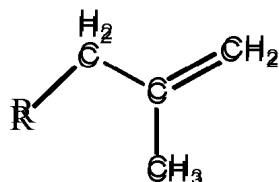
[0049] 다른 양태에 따르면, 화학식 (I)의 올레핀 결합은 주로 하기 화학식 (II)로 표시되는 비닐리텐 기이고; 일부 양태에 따르면 하기 화학식 (III)일 수 있다:

[0050] 화학식 (II)



[0051]

[0052] 화학식 (III)



[0053]

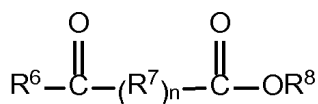
[0054] 상기 식들에서, 각 R은 하이드로카르빌 기이다.

[0055] 한 양태에 따르면, 화학식 (I)의 비닐리텐 함량은 적어도 30mol% 비닐리텐 기, 적어도 50mol% 비닐리텐 기 또는 적어도 70mol% 비닐리텐 기를 함유할 수 있다. 이러한 물질 및 제조방법은 미국 특허 5,071,919; 5,137,978; 5,137,980; 5,286,823; 5,408,018; 6,562,913; 6,683,138; 7,037,999; 및 미국 공개출원 2004/0176552A1; 2005/0137363; 및 2006/0079652A1에 기술되어 있다. 이러한 산물들은 BASF에서 상표명 GLISSOPAL™ 및 텍사스 페트로케미컬 엘피에서 상표명 TPC 1105™ 및 TPC 595™로서 입수할 수 있다.

[0056] 일불포화된 카르복시산 반응물과 화학식 (I) 화합물의 반응으로부터 하이드로카르빌 치환된 아실화제를 제조하는 방법은 당업계에 잘 알려져 있고, 미국 특허 3,361,673; 3,401,118; 3,087,436; 3,172,892; 3,272,746; 3,215,707; 3,231,587; 3,912,764; 4,110,349; 4,234,435; 6,077,909; 및 6,165,235에 개시되어 있다.

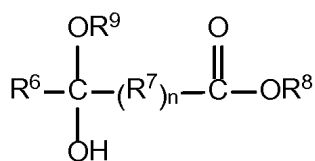
[0057] 다른 양태에 따르면, 하이드로카르빌 치환된 아실화제는 화학식 (I)로 표시되는 화합물과 하기 화학식 (IV) 및 (V)로 표시되는 적어도 하나의 카르복시 반응물의 반응으로부터 제조될 수 있다:

[0058] 화학식 (IV)



[0059]

[0060] 화학식 (V)



[0061]

[0062] 상기 식들에서, 각 R⁶, R⁸ 및 R⁹는 독립적으로 H 또는 하이드로카르빌 기이고, R⁷은 2가 하이드로카르빌렌 기이며, n은 0 또는 1이다. 이러한 화합물 및 이를 제조하는 방법은 미국 특허 5,739,356; 5,777,142; 5,786,490; 5,856,524; 6,020,500; 및 6,114,547에 개시되어 있다.

[0063] 또 다른 양태에 따르면, 하이드로카르빌 치환된 아실화제는 화학식 (I)로 표시되는 임의의 화합물과 화학식 (IV) 또는 화학식 (V)로 표시되는 임의의 화합물과의 반응으로부터 제조될 수 있고, 이 반응은 적어도 하나의 알데하이드 또는 케톤의 존재 하에 수행된다. 적당한 알데하이드는 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부티르알데하이드, 이소부티르알데하이드, 펜타날, 헥사날, 헵트알데하이드, 옥타날, 벤즈알데하이드, 뿐만 아니라 그 이상의 알데하이드를 포함한다. 다른 알데하이드, 예컨대 디알데하이드, 특히 글리옥살이 유용하지만, 모노알데하이드가 일반적으로 바람직하다. 한 양태에 따르면, 알데하이드는 종종 포르말린이라 불

리는 수용액으로 공급될 수 있으나, 파라포름알데하이드라 불리는 중합체 형태로 더 흔히 사용되는 포름알데하이드이다. 파라포름알데하이드는 포름알데하이드의 반응성 증가물 및/또는 급원으로 생각된다. 다른 반응성 증가물로는 수화물 또는 환형 삼량체를 포함한다. 적당한 케톤으로는 아세톤, 부타논, 메틸 에틸 케톤, 뿐만 아니라 다른 케톤을 포함한다. 일부 양태들에 따르면, 케톤의 두 하이드로카르빌 기 중 하나는 메틸 기이다. 2 이상의 알데하이드 및/또는 케톤의 혼합물도 유용하다. 이러한 하이드로카르빌 치환된 아실화제 및 이를 제조하는 방법은 미국 특허 5,840,920; 6,147,036; 및 6,207,839에 개시되어 있다.

[0064] 다른 양태에 따르면, 하이드로카르빌 치환된 아실화제는 메틸렌 비스-페놀 알칸산 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 화합물은 (i) 화학식 (VI) R_m-Ar-Z_c 의 방향족 화합물과 (ii) 전술한 화학식 (IV) 및 (V)의 화합물과 같은 적어도 하나의 카르복시 반응물과의 축합 산물일 수 있고, 상기 화학식 (VI)에서, 각 R은 독립적으로 하이드로카르빌 기이고; m은 0 또는 1 내지 6 이하의 정수이며, 단 치환에 이용할 수 있는 해당 Ar 기의 원자가 수를 초과하지 않아야 하며; Ar은 5 내지 30개의 탄소 원자와 0 내지 3개의 선택적 치환체, 예컨대 아미노, 하이드록시- 또는 알킬- 폴리옥시알킬, 니트로, 아미노알킬 및 카르복시 기, 또는 이러한 선택적 치환체들 중 2 이상의 배합물을 함유하는 방향족 기 또는 모이어티이고; Z는 독립적으로 -OH, -O-, 저급 알콕시 기, 또는 $-(OR^{10})_bOR^{11}$ 이고, 여기서 각 R^{10} 은 독립적으로 2가 하이드로카르빌 기이고, b는 1 내지 30의 수이고, R^{11} 은 -H 또는 하이드로카르빌 기이고; c는 1 내지 3 범위의 수이다.

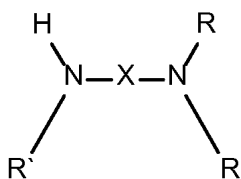
[0065] 한 양태에 따르면, 방향족 모이어티 상의 적어도 하나의 하이드로카르빌 기는 폴리부텐에서 유래된다. 한 양태에 따르면, 전술한 하이드로카르빌 기의 급원은 알루미늄 트리클로라이드 또는 보론 트리플루오라이드와 같은 루이스산 촉매의 존재 하에 이소부틸렌의 중합에 의해 수득되는 폴리부텐이다. 이러한 화합물 및 이를 제조하는 방법은 미국 특허 3,954,808; 5,336,278; 5,458,793; 5,620,949; 5,827,805 및 6,001,781에 개시되어 있다.

[0066] 다른 양태에 따르면, 경우에 따라 유기 설폰산, 헤테로폴리산 및 무기 산과 같은 산성 촉매의 존재 하에, (i)과 (ii)의 반응은 적어도 하나의 알데하이드 또는 케톤의 존재 하에 수행할 수 있다. 이러한 양태에 이용된 알데하이드 또는 케톤 반응물은 전술한 것과 같다. 이러한 화합물 및 이를 제조하는 방법은 미국 특허 5,620,949에 개시되어 있다. 적당한 하이드로카르빌 치환된 아실화제를 제조하는 또 다른 방법은 미국 특허 5,912,213; 5,851,966; 및 5,885,944에서 찾아볼 수 있다.

[0067] 석신이미드 4차 암모늄 염 청정제는 전술한 하이드로카르빌 치환된 아실화제를 이 아실화제와 축합할 수 있는 산소 또는 질소 원자를 보유한 화합물과 반응시킴으로써 유래된다. 한 양태에 따르면, 적당한 화합물은 하이드로카르빌 치환된 아실화제가 4차화 시에 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하기만 한다면, 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하거나, 또는 3차 아미노 기를 함유할 때까지 알킬화될 수 있다.

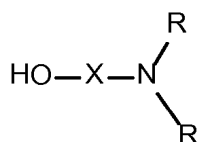
[0068] 한 양태에 따르면, 이 화합물은 하기 화학식 (VII) 및 (VIII) 중 하나로 표시될 수 있다:

[0069] 화학식 (VII)



[0070]

[0071] 화학식 (VIII)



[0072]

[0073] 상기 화학식 (VII) 및 (VIII) 둘 모두에서, 각 X는 독립적으로 탄소 원자 1 내지 4개를 함유하는 알킬렌 기이고; 각 R은 독립적으로 하이드로카르빌 기이며; R'는 수소 또는 하이드로카르빌 기이다.

[0074] 적당한 화합물로는 비제한적으로 1-아미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)피페리딘, 1-(3-아미노프로필)-2-피페콜린, 1-메틸(4-메틸아미노)피페리딘, 1-아미노-2,6-디메틸피페리딘, 4-(1-피롤리디

닐)피페리딘, 1-(2-아미노에틸)피롤리딘, 2-(2-아미노에틸)-1-메틸피롤리딘, N,N-디에틸에틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디부틸에틸렌디아민, N,N,N'-트리메틸에틸렌디아민, N,N-디메틸-N'-에틸에틸렌디아민, N,N-디에틸-N'-메틸에틸렌디아민, N,N,N'-트리에틸에틸렌디아민, 3-디메틸아미노프로필아민, 3-디에틸아미노프로필아민, 3-디부틸아미노프로필아민, N,N,N'-트리메틸-1,3-프로판디아민, N,N,2,2-테트라메틸-1,3-프로판디아민, 2-아미노-5-디에틸아미노펜탄, N,N,N',N'-테트라에틸디에틸렌트리아민, 3,3'-디아미노-N-메틸디프로필아민, 3,3'-이미노비스(N,N-디메틸프로필아민), 또는 이의 혼합물을 포함한다. 일부 양태에 따르면, 사용된 아민은 3-디메틸아미노프로필아민, 3-디에틸아미노프로필아민, 1-(2-아미노에틸)피롤리딘, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸프로필렌디아민 또는 이의 배합물을 포함한다.

[0075] 적당한 화합물은 추가로 아미노알킬 치환된 복소환형 화합물, 예컨대 1-(3-아미노프로필)이미다졸 및 4-(3-아미노프로필)모르폴린, 1-(2-아미노에틸)피페리딘, 3,3'-디아미노-N-메틸디프로필아민, 3,3'-아미노비스(N,N-디메틸프로필아민)을 포함한다. 이들은 상기 목록에 언급되어 있다.

[0076] 아실화제와 축합할 수 있고 3차 아미노 기도 보유하는 또 다른 질소 또는 산소 함유 화합물로는 알칸올아민, 예컨대 비제한적으로 트리에탄올아민, 트리메탄올아민, N,N-디메틸아미노프로판올, N,N-디에틸아미노프로판올, N,N-디에틸아미노부탄올, N,N,N-트리스(하이드록시에틸)아민 및 N,N,N-트리스(하이드록시메틸)아민을 포함한다.

[0077] 본 발명의 석신이미드 4차 암모늄 염 청정제는 전술한 반응 산물(하이드로카르빌-치환된 아실화제와, 이 아실화제와 축합할 수 있고 추가로 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물과의 반응 산물)을 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제와 배합하여 제조한다. 적당한 4차화제는 이하에 더 상세히 논의되고 있다. 일부 양태에 따르면, 이 제법은 전술한 바와 같은 용매의 존재 하에 또는 무용매 하에 수행될 수 있다. 비제한적 예로서, 석신이미드 4차 암모늄 염의 제법은 이하에 제공된다.

[0078] 일부 양태들에 따르면, 본 발명의 조성물은 전술한 석신이미드 4차 암모늄 염이 실질적으로 없거나, 또는 전혀 없는 것이다.

[0079] 폴리알켄-치환된 아민 4차 암모늄 염

[0080] 한 양태에 따르면, 4차 암모늄 염은 (i)(b) 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 하이드로카르빌-치환된 아민; 및 (ii) 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물이며, 여기서 하이드로카르빌 치환체는 수평균분자량이 약 100 내지 약 500, 100 내지 450, 150 내지 400 또는 200 내지 350 인 폴리알켄-치환체이다.

[0081] 적당한 폴리알켄-치환된 아민은 올레핀 중합체와 아민, 예컨대 암모니아, 모노아민, 폴리아민 또는 이의 혼합물로부터 유래될 수 있다. 이 아민은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 적당한 폴리알켄-치환된 아민 또는 이들이 유래되는 아민은 폴리알켄-치환된 아민이 4차화 시에 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하기만 한다면, 3차 아미노 기를 함유하거나 또는 3차 아미노 기를 함유할 때까지 알킬화될 수 있다.

[0082] 폴리알켄-치환된 아민을 제조하는 1가지 방법은 미국 특허 3,275,554; 3,438,757; 3,454,555; 3,565,804; 3,755,433; 및 3,822,289에 개시된 바와 같이 할로겐화된 올레핀 중합체를 아민과 반응시키는 것을 수반한다. 폴리알켄-치환된 아민의 또 다른 제조방법은 미국 특허 5,567,845 및 5,496,383에 개시된 바와 같이, 폴리아민과 하이드로-포르밀화된 올레핀을 반응시키고, 이 반응 산물을 수소화하는 것을 수반한다. 폴리알켄-치환된 아민을 제조하는 또 다른 방법은 미국 특허 5,350,429에 개시된 바와 같이, 폴리알켄을 촉매의 존재 또는 부재하에 통상적인 에폭시화 시약을 이용하여 대응하는 에폭사이드로 변환시키고, 이 에폭사이드를 환원적 아민화 조건 하에 아민 또는 암모니아와 반응시켜 폴리알켄 치환된 아민으로 변환시키는 것을 수반한다. 폴리알켄-치환된 아민을 제조하는 또 다른 방법은 미국 특허 5,492,641에 개시된 바와 같이, 아민을 니트릴과 반응시켜 제조한 β-아미노니트릴의 수소화를 수반한다. 폴리알켄-치환된 아민을 제조하는 또 다른 방법은 미국 특허 4,832,702; 5,496,383 및 5,567,845에 개시된 바와 같이 승압 및 승온에서 CO, H₂ 및 NH₃의 존재 하에 로듐 또는 코발트와 같은 촉매를 이용하여 폴리부텐 또는 폴리이소부틸렌을 하이드로포르밀화하는 것을 수반한다. 폴리알켄 치환된 아민을 제조하는 상기 방법들은 단지 예시적인 목적인 것으로, 독점적 목적인 것을 의미하지는 않는다. 본 발명의 폴리알켄-치환된 아민은 상기 개시된 제조방법에 대한 범위에 국한되지 않는다.

[0083] 폴리알켄-치환된 아민은 올레핀 중합체로부터 유래될 수 있다. 본 발명의 폴리알켄-치환된 아민을 제조하는데 적당한 올레핀 중합체는 전술한 바와 같다.

[0084] 폴리알켄-치환된 아민은 암모니아, 모노아민, 폴리아민 또는 이의 혼합물, 예컨대 여러 모노아민의 혼합물, 여

러 폴리아민의 혼합물, 및 모노아민과 폴리아민(디아민 포함)의 혼합물에서 유래될 수 있다. 적당한 아민은 지방족, 방향족, 복소환형 및 탄소환형(carbocyclic) 아민을 포함한다.

[0085] 한 양태에 따르면, 아민은 하기 화학식 (IX)인 것을 특징으로 할 수 있다:

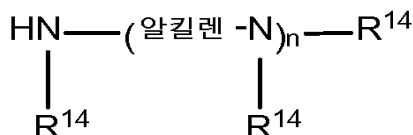
[0086] 화학식 (IX)

[0087] $R^{12}R^{13}NH$

[0088] 여기서, R^{12} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로 수소, 탄화수소, 아미노-치환된 탄화수소, 하이드록시-치환된 탄화수소, 알콕시-치환된 탄화수소, 또는 아실이미도일 기이며, 단 R^{12} 및 R^{13} 중 하나 이하는 수소여야 한다. 아민은 적어도 하나의 1차(H_2N-) 또는 2차 아미노($H-N<$) 기의 존재를 특징으로 할 수 있다. 이러한 아민, 또는 제조하는데 사용되는 폴리알켄-치환된 아민은 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하도록 하기 위해 필요한 경우 알킬화될 수 있다. 적당한 모노아민의 예로는 에틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, n-부틸아민, 디부틸아민, 알릴아민, 이소부틸아민, 코코아민, 스테아릴아민, 라우릴아민, 메틸라우릴아민, 올레일아민, N-메틸-옥틸아민, 도데실아민, 디에탄올아민, 모르폴린 및 옥타데실아민을 포함한다.

[0089] 청정체가 유래되는 폴리아민은 주로 하기 화학식 (X)에 대부분 부합하는 알킬렌 아민을 포함한다:

[0090] 화학식 (X)



[0091]

[0092] 여기서, n은 일반적으로 10 이하의 정수이고, 각 R^{14} 는 독립적으로 수소 또는 보통 탄소 원자가 30개 이하인 하이드로카르빌 기이고, 알킬렌 기는 보통 탄소 원자가 8개 이하인 알킬렌 기이다. 알킬렌 아민은 주로 에틸렌 아민, 헥실렌 아민, 헵틸렌 아민, 옥틸렌 아민, 다른 폴리메틸렌 아민을 포함한다. 알킬렌 아민은 특히 다음과 같이 예시된다: 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 프로필렌 디아민, 데카메틸렌 디아민, 옥타메틸렌 디아민, 디(헵타메틸렌) 트리아민, 트리프로필렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 트리메틸렌 디아민, 펜타에틸렌 헥사민, 디(-트리메틸렌) 트리아민, 아미노프로필모르폴린 및 디메틸아미노프로필아민. 2 이상의 전술한 알킬렌아민을 축합시켜 수득한 것과 같은 고급 동족체도 마찬가지로 유용하다. 테트라에틸렌 펜타민이 특히 유용하다.

[0093] 폴리에틸렌 폴리아민이라고도 불리는 에틸렌 아민이 특히 유용하다. 이 아민은 서적[Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk and Othmer, Vol.5, pp. 898-905, Interscience Publishers, New York(1950)]에 "Ethylene Amines"라는 제목 하에 더 상세하게 설명되어 있다.

[0094] 상기 폴리알켄-치환된 아민 중 임의의 아민 또는 이들이 유래되는 아민, 즉 2차 또는 1차 아민은 본 발명의 4차 암모늄 염 첨가제를 형성하기 위해 4차화제와 반응하기 전 또는 반응하는 동안 알킬화제를 이용하여 3차 아민으로 알킬화할 수 있다. 적당한 알킬화제로는 이하에 논의되는 4차화제를 포함한다.

[0095] 본 발명의 폴리알켄-치환된 아민 4차 암모늄 염은 전술한 반응 산물(적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 폴리알켄-치환된 아민)을 이 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제와 배합하여 제조한다. 적당한 4차화제는 이하에 더 상세하게 논의된다. 비제한적 예로서, 폴리알켄-치환된 아민 4차 암모늄 염의 제법은 이하에 제공된다.

[0096] 일부 양태에 따르면, 본 발명의 조성물은 전술한 폴리알켄-치환된 아민 4차 암모늄 염이 실질적으로 없거나, 특히 전혀 없는 것이다.

[0097] 폴리에테르-치환된 아민 4차 암모늄 염

[0098] 한 양태에 따르면, 4차 암모늄 염은 (i)(b) 적어도 하나의 3차 아미노 기를 가진 하이드로카르빌-치환된 아민; 및 (ii) 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물이고, 여기서 하이드로카르빌 치환체는 수평균분자량이 약 100 내지 약 500, 100 내지 450, 또는 150 내지 400 또는 200 내지 350 인 폴리에테르 치환체이다.

- [0099] 적당한 폴리에테르-치환된 아민은 폴리에테르와 아민의 반응으로부터 유래될 수 있다. 이 아민은 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 적당한 폴리에테르-치환된 아민 또는 이것이 유래되는 아민은 3차 아미노기를 함유하거나, 또는 3차 아미노기를 함유할 때까지 알킬화될 수 있고, 단 폴리에테르-치환된 아민은 4차화될 때 적어도 하나의 3차 아미노기를 보유해야 한다.
- [0100] 폴리에테르 아민의 폴리에테르는 화학식 R^3OH (여기서, R^3 은 알킬, 알케닐, 경우에 따라 일불포화 또는 다불포화된 사이클로알킬, 아릴로서, 각각 경우에 따라 적어도 하나의 하이드록시 또는 알킬 라디칼로 치환되거나, 또는 적어도 하나의 헤테로 원자가 중재되어 있다)의 알코올 또는 알킬페놀을 알킬렌 옥사이드, 알킬렌 옥사이드의 혼합물 또는 여러 알킬렌 옥사이드와 1:1 내지 50의 수소 화합물 대 알킬렌 옥사이드의 몰 비로 연속 방식으로 축합시켜 폴리에테르를 형성시킴으로써 제조할 수 있다. 미국 특허 5,112,364 및 5,264,006은 폴리에테르의 제조를 위한 반응 조건을 제공한다. 알킬은 탄소 원자가 1 내지 4개, 1 내지 6개, 1 내지 8개, 1 내지 10개, 1 내지 14개 또는 1 내지 20개인 포화 선형 또는 분지형 탄화수소 라디칼을 의미하고; 알케닐은 탄소 원자가 2 내지 4개, 2 내지 6개, 2 내지 8개, 2 내지 10개 또는 2 내지 20개이고 임의의 위치에 이중 결합을 보유하는 일치환 또는 다치환, 일불포화된 선형 또는 분지형 탄화수소 라디칼을 의미하며; 사이클로알킬은 탄소 원자가 3 내지 20개인 카르복시 라디칼을 의미하고; 아릴은 고리 탄소 원자가 6 내지 10개 또는 6 내지 20개인 일핵성 또는 다핵성의 일환형 또는 이환형이고 경우에 따라 치환된 방향족 라디칼을 의미한다.
- [0101] 알코올은 탄소 원자가 1 내지 40개, 2 내지 35개, 4 내지 30개 또는 8 내지 20개인 1가 또는 다가의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화의 환형 및 방향족일 수 있다. 분지형 알코올로는 미국 특허 5,264,006에 기술된 바와 같은 게르베(Guerbet) 알코올을 포함할 수 있고, 이는 일반적으로 탄소 원자 12 내지 40개를 함유하고 화학식 $R^5CH(CH_2CH_2R^5)CH_2OH$ 로 표시될 수 있다(여기서, 각 R^5 는 독립적인 하이드로카르빌 기이다). 한 양태에 따르면, 알킬페놀의 알킬기는 탄소 원자 1 내지 40개, 탄소 원자 2 내지 24개, 또는 탄소 원자 3 내지 18개인 것일 수 있다.
- [0102] 한 양태에 따르면, 알코올과 축합되어 폴리에테르를 제조하는 알킬렌 옥사이드로는 탄소 원자가 2 내지 18개, 또는 2 내지 6개인 1,2-에폭시알칸을 포함할 수 있다. 또 다른 양태에 따르면, 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 부틸렌 옥사이드일 수 있다. 특히, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 이의 혼합물이 유용하다. 폴리에테르 중간체에 존재하는 알킬렌 옥사이드 단위의 수는 1 내지 10개, 2 내지 8개, 또는 4 내지 6개일 수 있다.
- [0103] 폴리에테르-치환된 아민을 제조하는데 이용되는 폴리에테르는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:
- [0104] $R^1O[CH_2CH(R^2)]_qH$
- [0105] 여기서, R^1 은 하이드로카르빌 기이고, R^2 는 수소, 탄소 원자가 1 내지 16개인 하이드로카르빌 기 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, q 는 2 내지 50의 수이다. 폴리에테르는 2개 이상의 연속 에테르기를 보유하는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0106] 폴리에테르-치환된 아민을 제조하는 1가지 방법은 전술한 폴리에테르를 중간체로서 반응시키고 이를 폴리에테르 아민으로 변환시키는 것을 수반한다. 폴리에테르 중간체는 여러 방법에 의해 폴리에테르아민으로 변환될 수 있다. 폴리에테르 중간체는 미국 특허 5,112,364 및 5,752,991에 기술된 바와 같이 암모니아, 1차 아민 또는 폴리아민을 이용한 환원적 아민화에 의해 폴리에테르아민으로 변환될 수 있다. 한 양태에 따르면, 폴리에테르 중간체는 폴리에테르를 아크틸로니트릴로 첨가 반응시켜 니트릴을 형성시킨 뒤 수소화하여 폴리에테르아민을 형성시킴으로써 폴리에테르아민으로 변환될 수 있다. 미국 특허 5,264,006은 폴리에테르아민을 형성시키기 위한 폴리에테르와 아크틸로니트릴의 시아노에틸화 및 후속적인 수소화를 위한 반응 조건을 제공한다. 또 다른 양태에 따르면, 미국 특허 4,247,301에 기술된 바와 같이, 폴리에테르 중간체 또는 폴리(옥시알킬렌) 알코올은 적당한 염소화제를 통해 대응하는 폴리(옥시알킬렌) 클로라이드로 변환된 뒤, 염소는 암모니아, 1차 또는 2차 아민 또는 폴리아민으로 치환된다.
- [0107] 폴리에테르-치환된 아민은 하기 화학식을 가질 수 있다:
- [0108] $(R^6)(R^7)NA-OH$
- [0109] 여기서, R^6 및 R^7 은 동일하거나 상이한 것으로, 알킬, 알케닐, 하이드록시알킬, 하이드록시알케닐, 아미노알킬

또는 아미노알케닐을 나타내고, 또는 R^6 및 R^7 은 함께 알킬렌, 아미노알킬렌 또는 옥시알킬렌을 나타내며, A는 경우에 따라 하나 이상의 헤테로원자, 예컨대 N, O 및 S가 중재되어 있는 직쇄형 또는 분지형 알킬렌 또는 알케닐렌 라디칼이다.

[0110] 폴리에테르-치환된 아민 4차 암모늄 염은 전술한 반응 산물(적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유한 폴리에테르-치환된 아민)을 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제와 혼합하여 제조할 수 있다. 적당한 4차화제는 이하에 더 상세하게 논의된다.

[0111] 일부 양태에 따르면, 본 발명의 조성물은 전술한 폴리에테르-치환된 아민 4차 암모늄 염이 실질적으로 없거나, 특히 전혀 없는 것이다.

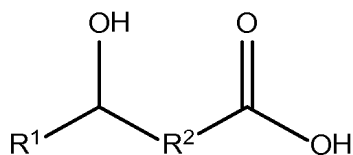
[0112] 폴리에스테르 4차 암모늄 염

[0113] 일부 양태에 따르면, 4차 암모늄 염의 하이드로카르빌-치환체는 수평균분자량이 약 100 내지 약 500, 또는 100 내지 450, 또는 150 내지 400 또는 200 내지 350인 폴리에스테르이다. 폴리에스테르 4차 염은 4차화된 폴리에스테르 아민, 아마이드 및 에스테르 염을 포함할 수 있다. 이러한 첨가제들은 또한 4차 폴리에스테르 염으로 기술되기도 한다. 본 발명의 첨가제는 3차 아미노 기를 함유하는 폴리에스테르와, 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제와의 반응 산물로서 기술될 수 있다. 4차화제는 전술한 임의의 4차화제일 수 있다.

[0114] 본 발명의 첨가제를 제조하는데 사용되는 3차 아미노 기를 함유하는 폴리에스테르는 3차 아미노 기를 함유하는 비-4차화된 폴리에스테르라고 기술될 수도 있다.

[0115] 일부 양태에 따르면, 폴리에스테르는 적어도 하나의 하이드록시 기를 함유하는 지방 카르복시산과 이 산과 축합할 수 있고 추가로 3차 아미노 기를 보유하는 산소 또는 질소 원자 보유 화합물과의 반응 산물이다. 전술한 폴리에스테르를 제조하는데 사용하기에 적당한 지방 카르복시산은 하기 화학식 (XI)로 표시될 수 있다:

[0116] 화학식 (XI)



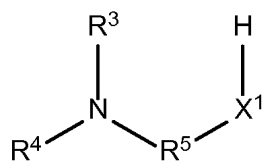
[0117]

[0118] 여기서, R^1 은 수소 또는 탄소 원자 1 내지 20개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고, R^2 는 탄소 원자 1 내지 20개를 함유하는 하이드로카르빌렌 기이다. 일부 양태에 따르면, R^1 은 탄소 원자 1 내지 12개, 2 내지 10개, 4 내지 8개 또는 특히 6개를 함유하고, R^2 는 탄소 원자 2 내지 16개, 6 내지 14개, 8 내지 12개, 또는 특히 10개를 함유한다.

[0119] 일부 양태에 따르면, 폴리에스테르의 제조에 사용되는 지방 카르복시산은 12-하이드록시스테아르산, 리놀레산, 12-하이드록시 도데칸산, 5-하이드록시 도데칸산, 5-하이드록시 데칸산, 4-하이드록시 데칸산, 10-하이드록시 운데칸산 또는 이의 배합물이다.

[0120] 일부 양태에 따르면, 상기 산과 축합할 수 있고 추가로 3차 아미노 기를 보유하는 산소 또는 질소 원자 보유 화합물은 하기 화학식 (XII)로 표시되는 것이다:

[0121] 화학식 (XII)

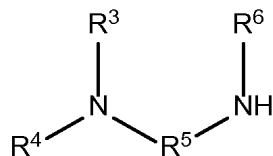


[0122]

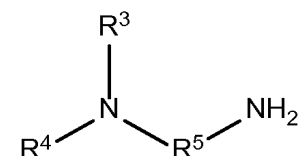
[0123] 여기서, R^3 은 탄소 원자 1 내지 10개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; R^4 는 탄소 원자 1 내지 10개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며; R^5 는 탄소 원자 1 내지 20개를 함유하는 하이드로카르빌렌 기이고; X^1 은 O 또는 NR^6 이며, 이때 R^6 은 수소 또는 탄소 원자 1 내지 10개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다. 일부 양태에 따르면, R^3

은 탄소 원자 1 내지 6개, 1 내지 2개, 또는 특히 1개를 함유하고, R^4 는 탄소 원자 1 내지 6개, 1 내지 2개, 또는 특히 1개를 함유하고, R^5 는 탄소 원자 2 내지 12개, 2 내지 8개 또는 특히 3개를 함유하고, R^6 은 탄소 원자 1 내지 8개, 또는 1 내지 4개를 함유한다. 이러한 양태들의 일부에서, 화학식 (XII)는 화학식 (XII-a) 또는 (XII-b)가 된다:

[0124] 화학식 (XII-a)



[0126] 화학식 (XII-b)



[0128] 여기서, 다양한 정의들은 앞서 제공된 바와 같다.

[0129] 아실화제와 축합할 수 있고, 추가로 3차 아미노 기를 보유하는 질소 또는 산소 함유 화합물, 또는 이러한 화합물로 알킬화될 수 있는 화합물의 예로는 상기 섹션들에 기술된 임의의 물질을 포함한다.

[0130] 질소 또는 산소 함유 화합물은 추가로 아미노알킬 치환된 복소환형 화합물, 예컨대 1-(3-아미노프로필)이미다졸 및 4-(3-아미노프로필)모르폴린을 포함할 수 있다.

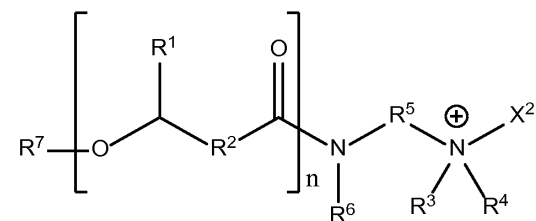
[0131] 한 양태에 따르면, 질소 또는 산소 함유 화합물은 트리아이소프로판올아민, 1-[2-하이드록시에틸]피페리딘, 2-[2-(디메틸아미노)에톡시]-에탄올, N-에틸디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N-부틸디에탄올아민, N,N-디에틸아미노에탄올, N,N-디메틸아미노에탄올, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-프로판올 또는 이의 배합물이다.

[0132] 일부 양태에 따르면, 상기 산과 축합할 수 있고 추가로 3차 아미노 기를 보유하는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물은 N,N-디에틸에틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디부틸에틸렌디아민, N,N-디메틸-1,3-디아미노프로판, N,N-디에틸-1,3-디아미노프로판, N,N-디메틸아미노에탄올, N,N-디에틸아미노에탄올, N,N-디에틸프로필렌디아민 또는 이의 배합물을 함유한다.

[0133] 4차화된 폴리에스테르 염은 4차화된 폴리에스테르 아미드 염일 수 있다. 이러한 양태들에서, 4차화된 폴리에스테르 염을 제조하는데 사용된 3차 아미노 기를 함유하는 폴리에스테르는 3차 아미노 기를 함유하는 폴리에스테르 아미드이다. 이러한 양태들의 일부에서, 아민 또는 아미노알코올은 단량체와 반응하고, 그 후 수득되는 물질은 추가 단량체와 중합되어 폴리에스테르 아미드를 제공하고, 이는 그 다음 4차화될 수 있다.

[0134] 일부 양태들에 따르면, 4차화된 폴리에스테르 염은 하기 화학식 (XIII)으로 표시되는 양이온을 포함한다:

[0135] 화학식 (XIII)



[0137] 이 식에서, R^1 은 수소 또는 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고, R^2 는 탄소 원자 1 내지 4개를 함유하는 하이드로카르빌렌 기이며; R^3 은 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; R^4 는 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; R^5 는 탄소 원자 1개 또는 2개 내지 6개를 함유하는

하이드로카르빌렌 기이고; R^6 은 수소 또는 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며; n 은 1 내지 약 7 또는 1 내지 약 5의 수이고; R^7 은 수소, 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르보닐 기 또는 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; X^2 는 4차화제 유래의 기이다. 일부 양태들에 따르면, R^6 은 수소이다.

[0138] 전술한 바와 같이, 일부 양태들에 따르면 R^1 은 탄소 원자 1 내지 2개, 2 내지 3개 또는 1개를 함유하고, R^2 는 탄소 원자 1 내지 2개, 2 내지 3개 또는 1개를 함유하며, R^3 은 탄소 원자 1 내지 2개, 2 내지 3개, 또는 특히 1개를 함유하고, R^4 는 탄소 원자 1 내지 2개, 2 내지 3개, 또는 특히 1개를 함유하며, R^5 는 탄소 원자 1 내지 2개, 2 내지 3개, 또는 특히 1개를 함유하고, R^6 은 탄소 원자 1 내지 2개, 2 내지 3개, 또는 특히 1개를 함유한다. 이러한 임의의 양태들에서, n 은 2 내지 7 또는 3 내지 6일 수 있고, R^7 은 탄소 원자 1 내지 2개, 2 내지 3개 또는 1개를 함유할 수 있다. R^7 은 아실 기일 수 있다.

[0139] 이러한 양태들에서, 4차화된 폴리에스테르 염은 C1-22, 또는 C8-20 지방산에 의해 대부분 캡핑(capping)된다. 적당한 산의 예로는 올레산, 팔미트산, 스테아르산, 에루산, 라우르산, 2-에틸헥산산, 9,11-리놀레산, 9,12-리놀레산, 9,12,15-리놀렌산, 아비에트산, 또는 이의 배합물을 포함한다.

[0140] 본 발명의 완전 4차화된 폴리에스테르 염의 수평균분자량(Mn)은 약 100 내지 약 750, 약 200 내지 약 700, 또는 약 100 내지 약 500일 수 있다.

[0141] 본 발명에 유용한 폴리에스테르는 하나 이상의 하이드록시카르복시산 또는 하이드록시카르복시산과 카르복시산의 혼합물을, 경우에 따라 에스테르화 촉매의 존재 하에 가열하여 수득할 수 있다. 하이드록시카르복시산은 화학식 $HO-X-COOH$ 로 표시될 수 있고(여기서 X 는 적어도 8개의 탄소 원자를 함유하는 2가 포화 또는 불포화 지방족 라디칼이고, 하이드록시 기와 카르복시산 기 사이에는 적어도 4개의 탄소 원자가 존재한다), 또는 이러한 하이드록시카르복시산과 하이드록시 기가 없는 카르복시산의 혼합물에서 유래되는 것이다. 이 반응은 160°C 내지 200°C의 온도 영역에서, 원하는 분자량이 수득될 때까지 수행될 수 있다. 에스테르화 과정 다음으로는 산물의 산가를 측정할 수 있고, 일부 양태에서 바람직한 폴리에스테르는 산가가 1 내지 200mg KOH/g 범위 또는 10 내지 150mg KOH/g 범위인 것이다. 제시된 1 내지 200mg KOH/g의 산가 범위는 수평균분자량 56100 내지 280의 범위에 해당한다. 에스테르화 반응에서 형성된 물은 반응 매질에서 제거될 수 있고, 이는 반응 혼합물 위로 질소 스트림을 통과시키거나, 또는 톨루엔 또는 자일렌과 같은 용매의 존재 하에 반응을 수행하고 형성된 물을 증류시켜 편리하게 수행할 수 있다.

[0142] 수득되는 폴리에스테르는 그 다음 통상적인 방식으로 분리할 수 있으나, 반응이 유기 용매의 존재하에 수행되고 이 존재가 후속 이용분야에 유해하지 않다면, 최종 수득되는 폴리에스테르 용액을 사용할 수 있다.

[0143] 상기 하이드록시카르복시산에서 X 로 표시되는 라디칼은 탄소 원자 12 내지 20개를 함유할 수 있고, 경우에 따라 카르복시산과 하이드록시 기 사이에는 8 내지 14개의 탄소 원자가 존재한다. 일부 양태들에 따르면, 하이드록시기는 2차 하이드록시 기이다.

[0144] 이러한 하이드록시카르복시산의 구체적 예로는 리신올레산, 9- 및 10-하이드록시스테아르산의 혼합물(올레산의 황화 및 그 다음 가수분해에 의해 수득), 및 12-하이드록시스테아르산, 및 12-하이드록시스테아르산 외에 소량의 스테아르산과 팔미트산을 함유하는 시중에서 입수할 수 있는 수소화된 피마자유 지방산을 포함한다.

[0145] 이러한 폴리에스테르를 수득하기 위해 하이드록시카르복시산과 함께 사용될 수 있는 카르복시산은 포화 또는 불포화 지방족 화합물의 카르복시산이 바람직하고, 특히 탄소 원자 8 내지 20개의 사슬을 함유하는 알킬 및 알케닐 카르복시산이 좋다. 이러한 산의 예로는, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산 및 올레산을 들 수 있다.

[0146] 한 양태에 따르면, 폴리에스테르는 수평균분자량이 약 1600인 시판 12-하이드록시-스테아르산에서 유래된다. 이와 같은 폴리에스테르는 영국 특허 명세서번호 1373660 및 1342746에 더 상세하게 기술되어 있다.

[0147] 일부 양태들에 따르면, 전술한 첨가제를 제조하는데 사용된 성분들은 폴리에스테르 무함유 하이드로카르빌 치환된 아실화제 및/또는 폴리에스테르 무함유 하이드로카르빌 치환된 디아실화제, 예컨대 폴리이소부틸렌이 실질적으로 없거나, 또는 본질적으로 없거나, 또는 특히 전혀 없는 것이다. 일부 양태들에 따르면, 이러한 배제 성분들은 장쇄 탄화수소의 반응 산물, 일반적으로 일불포화된 카르복시산 반응물, 예컨대 (i) α, β -일불포화 C_4 내

지 C₁₀ 디카르복시산, 예컨대 푸마르산, 이타콘산, 말레산; (ii) (i)의 유도체, 예컨대 (i)의 무수물 또는 C₁ 내지 C₅ 알코올 유래 모노에스테르 또는 디에스테르; (iii) α, β-일불포화 C₃ 내지 C₁₀ 모노카르복시산, 예컨대 아크릴산 및 메타크릴산; 또는 (iv) (iii)의 유도체, 예컨대 화학식 (R⁹)(R¹⁰)C=C(R¹¹)(CH(R⁷)(R⁸))로 표시되는 올레핀 결합을 함유하는 임의의 화합물과 (iii)의 C₁ 내지 C₅ 알코올 유래의 에스테르(식에서, 각 R⁹ 및 R¹⁰은 독립적으로 수소 또는 탄화수소계 기이고; 각 R¹¹, R⁷ 및 R⁸은 독립적으로 수소 또는 탄화수소계 기이며, 바람직하게는 적어도 하나는 적어도 20개의 탄소 원자를 함유하는 하이드로카르빌 기이다)와 반응한 폴리올레핀이다. 한 양태에 따르면, 배제된 하이드로카르빌-치환된 아실화제는 디카르복시 아실화제이다. 이러한 양태 중 일부에서, 배제된 하이드로카르빌-치환된 아실화제는 폴리이소부틸렌 석신산 무수물이다.

[0148] 실질적으로 없는, 이란 본 발명의 성분들이 전술한 하이드로카르빌 치환된 아실화제 외에 다른 물질들로 주로 구성되어, 이 아실화제가 반응에 유의적으로 관련되지 않고 본 발명의 조성물이 이러한 아실화제에서 유래된 첨가제를 유의적인 양으로 함유하지 않는다는 것을 의미한다. 일부 양태들에서, 본 발명의 성분들 또는 본 발명의 조성물들은 이러한 아실화제 또는 이러한 아실화제 유래의 첨가제를 10중량% 이하로 함유할 수 있다. 다른 양태들에 따르면, 최대 허용량은 5, 3, 2, 1 또는 특히 0.5 또는 0.1 중량%일 수 있다. 이러한 양태들의 목적 중 하나는 본 발명의 반응으로부터 폴리이소부틸렌 석신산 무수물과 같은 제제를 배제시키는 것이며, 이에 따라 폴리이소부틸렌 석신산 무수물과 같은 제제 유래의 4차화된 염 청정제 첨가제를 배제시키는 것이다. 이러한 양태의 주안점은 폴리에스테르, 또는 초분산제 4차 염 청정제 첨가제에 있다.

[0149] 일부 양태들에서, 본 발명의 조성물은 전술한 폴리에스테르 4차 염이 실질적으로 없는, 또는 특히 전혀 없는 것이다.

[0150] 마니히 4차 암모늄 염

[0151] 한 양태에 따르면, 4차 암모늄 염은 (i)(c) 마니히 반응 산물; 및 (ii) 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물이다. 적당한 마니히 반응 산물은 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하고, 하이드로카르빌-치환된 페놀, 알데하이드 및 아민의 반응으로부터 제조된다.

[0152] 하이드로카르빌-치환된 페놀의 하이드로카르빌 치환체는 탄소 원자 1 내지 36개, 다른 경우에는 2 내지 34개, 또 다른 경우에는 5개 또는 8개 내지 30개를 보유할 수 있다. 이러한 하이드로카르빌 치환체는 올레핀 또는 폴리올레핀에서 유래될 수 있다. 유용한 올레핀으로는 시중에서 입수할 수 있는 알파-올레핀, 예컨대 1-데센을 포함한다. 적당한 폴리올레핀은 상기 섹션들에 기술된 것을 포함한다. 하이드로카르빌-치환된 페놀은 공지된 알킬화 방법을 사용하여, 이러한 적당한 올레핀 또는 폴리올레핀, 예컨대 폴리이소부틸렌 또는 폴리프로필렌 중 하나를 이용하여 페놀을 알킬화함으로써 제조할 수 있다.

[0153] 마니히 청정제를 제조하는데 사용된 알데하이드는 1 내지 10개의 탄소 원자를 보유할 수 있고, 일반적으로 포름알데하이드 또는 이의 반응성 등가물, 예컨대 포르말린 또는 파라포름알데하이드이다.

[0154] 마니히 청정제를 제조하는데 사용된 아민은 모노아민 또는 폴리아민일 수 있다. 본 발명의 마니히 반응 산물을 제조하는데 적당한 아민은 상기 섹션들에 기술된 것과 같다.

[0155] 한 양태에 따르면, 마니히 청정제는 미국 특허 5,697,988에 기술된 바와 같이 하이드로카르빌-치환된 페놀, 알데하이드 및 아민을 반응시켜 제조한다. 한 양태에 따르면, 마니히 반응 산물은 폴리이소부틸렌 유래의 알킬페놀; 포름알데하이드; 및 1차 모노아민, 2차 모노아민, 또는 알킬렌디아민으로부터 제조된다. 이러한 양태들의 일부에서, 아민은 에틸렌디아민 또는 디메틸아민이다. 적당한 마니히 반응 산물을 제조하는 다른 방법은 미국 특허 5,876,468 및 5,876,468에서 찾아볼 수 있다.

[0156] 앞에서 논한 바와 같이, 일부 아민의 경우에는 3차 아미노 기를 획득하기 위해 마니히 반응 산물을 에폭사이드 또는 카보네이트, 또는 다른 알킬화제와 추가 반응시키는 것을 필요로 할 수 있다.

[0157] 본 발명의 마니히 4차 암모늄 염은 전술한 반응 산물(적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유한 마니히 반응 산물)을 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제와 배합하여 제조한다. 적당한 4차화제는 이하에 논의된다.

[0158] 일부 양태들에서, 본 발명의 조성물은 전술한 마니히 4차 암모늄 염이 실질적으로 없거나, 특히 전혀 없는 것이다.

[0159] 아미드 및/또는 에스테르 4차 암모늄 염

[0160] 일부 양태들에서, 본 발명에 사용된 4차 암모늄 염은 (i) 3차 아민 작용기를 보유하는 비-4차화된 아미드 및/또는 에스테르 청정제; 및 (ii) 4차화제의 반응 산물로 설명될 수 있는 4차 아미드 및/또는 에스테르 청정제이다. 일부 양태들에서, 비-4차화된 청정제는 (a) 하이드로카르빌-치환된 아실화제와 (b) 이 아실화제와 축합할 수 있고 추가로 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물의 축합 산물이다.

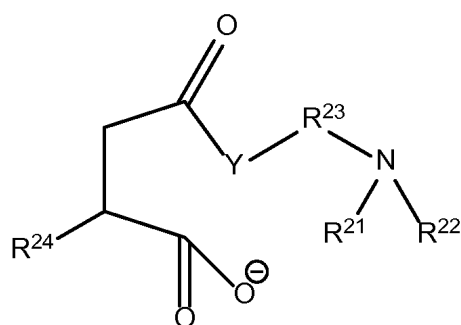
[0161] 본 발명에 사용하기에 적당한 비-4차화된 아미드 및/또는 에스테르 청정제는 (i) 하이드로카르빌-치환된 아실화제와 (ii) 이 아실화제와 축합할 수 있고 추가로 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물의 축합 산물을 포함하며, 여기서 최종 청정제는 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하고 추가로 아미드 기 및/또는 에스테르 기를 함유한다. 일반적으로, 상기 아실화제와 축합할 수 있는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물은 최종 청정제가 아미드 기 또는 에스테르 기를 함유하는 지를 결정한다. 일부 양태들에서, 비-4차화된 청정제, 및 이에 따라 수득되는 4차화된 청정제는 임의의 이미드 기가 없는 것이다. 일부 양태들에서, 비-4차화된 청정제, 및 이에 따라 수득되는 4차화된 청정제는 임의의 에스테르 기가 없는 것이다. 이러한 양태들에서, 청정제는 적어도 하나, 또는 단 하나의 아미드 기를 함유한다.

[0162] 하이드로카르빌 치환된 아실화제는 상기 섹션에서 설명된 임의의 물질일 수 있고, 단 이 물질은 아미드 기 및/또는 에스테르 기를 함유해야 한다.

[0163] 본 발명의 첨가제를 제조하는데 사용된 비-4차화된 아미드 및/또는 에스테르 청정제는 전술한 아실화제를 이 아실화제와 축합할 수 있고 추가로 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물과 반응시킬 때 자체적으로 형성된다. 게다가 전술한 이와 같은 화합물 모두가 여기에 사용될 수 있다.

[0164] 한 양태에 따르면, 비-4차화된 아미드 및/또는 에스테르 기는 임의의 이미드 기가 없는 하이드로카르빌 치환된 디카르복시산, 예컨대 석신산을 함유할 수 있고, 여기서 카르복시산 모이어티 중 하나는 아실화제와 축합할 수 있는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물과 반응하여 아미드를 형성하고, 다른 카르복시산 모이어티는 산 기로 남아 있다. 다른 양태에 따르면, 비-4차화된 아미드 및/또는 에스테르 기는 임의의 무수물 기가 없는 하이드로카르빌 치환된 디카르복시산, 예컨대 석신산을 함유할 수 있고, 여기서 카르복시산 모이어티 중 하나는 아실화제와 축합할 수 있는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물과 반응하여 에스테르를 형성하고, 다른 카르복시산 모이어티는 산 기로 남아 있다.

[0165] 또 다른 양태에 따르면, 비-4차화된 아미드 및/또는 에스테르 기는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



[0166]

[0167] 여기서, R^{21} 은 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; R^{22} 은 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며; R^{23} 은 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌렌 기이고; R^{24} 은 탄소 원자 7 내지 36개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; Y는 NH 또는 O이다.

[0168] 4차 아미드 및/또는 에스테르 청정제는 (a) 3차 아민 작용기를 가진 비-4차화된 아미드 및/또는 에스테르 청정제를 (b) 4차화제와 반응시키고; 이에 따라 4차화된 청정제를 수득하여 제조한다. 본 발명의 제조방법은 또한 (1) (i) 아민 작용기를 가진 비-4차화된 아미드 및/또는 에스테르 청정제, (b) 4차화제 및 경우에 따라 (c) 양성자성 용매(일부 양태들에서는 메탄올이 없는 것)와 혼합하는 단계; (2) 이 혼합물을 50℃ 내지 130℃ 사이의 온도로 가열하는 단계; 및 (3) 이 반응이 종결되도록 유지시키는 단계를 함유하고; 이로써 4차화된 아미드 및/또는 에스테르 청정제를 수득하는, 4차화된 아미드 및/또는 에스테르 청정제를 제조하는 방법이라고 설명할 수도 있다. 한 양태에 따르면, 이 반응은 80℃ 이하 또는 70℃ 이하의 온도에서 수행된다. 다른 양태들에 따르면, 반응 혼합물은 약 50℃ 내지 120℃, 80℃, 또는 70℃의 온도로 가열한다. 하이드로카르빌 아실화제가 모노카르

복시산에서 유래되는 또 다른 양태들에 따르면, 반응 온도는 70℃ 내지 130℃일 수 있다. 하이드로카르빌 아실 화제가 디카르복시산으로부터 유래되는 다른 양태들에 따르면, 반응 온도는 50℃ 내지 80℃ 또는 50℃ 내지 70℃일 수 있다. 일부 양태들에 따르면, 본 발명의 방법은 임의의 산 반응물, 예컨대 아세트산이 첨가되지 않는 것이다. 이러한 양태들에서는 별도의 산 반응물이 없음에도 불구하고 염 산물이 수득된다.

[0169] 전술한 바와 같이, 일부 양태들에 따르면, 비-4차화된 아미드 및/또는 에스테르 청정제는 하이드로카르빌-치환된 아실화제와 이 아실화제와 축합할 수 있고 추가로 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물과의 축합 산물이다. 적당한 4차화제 및 산소 또는 질소 원자 함유 화합물은 전술한 바와 같다.

[0170] 본 발명의 첨가제는 양성자성 용매의 존재 하에 유래될 수 있다. 일부 양태들에 따르면, 이러한 첨가제를 제조하는데 사용된 방법은 메탄올이 실질적으로 없거나 전혀 없는 것이다. 메탄올이 실질적으로 없는 이란, 반응 혼합물에 존재하는 메탄올이 0.5, 0.1 또는 0.05 중량% 이하인 것을 의미할 수 있고, 또한 메탄올이 전혀 없는 것을 의미할 수도 있다.

[0171] 적당한 양성자성 용매는 유전상수가 9 이상인 용매를 포함한다. 한 양태에 따르면, 양성자성 용매는 하이드록시 작용기를 1개 이상 함유하는 화합물을 포함하며, 물을 포함할 수도 있다.

[0172] 한 양태에 따르면, 용매는 글리콜 및 글리콜 에테르이다. 탄소 원자가 2 내지 12개, 또는 4 내지 10개, 또는 6 내지 8개인 글리콜, 및 이의 올리고머(예, 이량체, 삼량체 및 사량체)가 일반적으로 사용하기에 적합하다. 예시적인 글리콜은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 및 이의 유사물과 이의 올리고머 및 중합체성 유도체 및 이의 혼합물을 포함한다. 예시적인 글리콜 에테르는 프로필렌 글리콜의 C₁-C₆ 알킬 에테르, 에틸렌 글리콜의 C₁-C₆ 알킬 에테르 및 이의 올리고머, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 헥실의 디-, 트리- 및 테트라 글리콜 에테르를 포함한다. 적당한 글리콜 에테르는 디프로필렌 글리콜의 에테르, 트리프로필렌 글리콜 디에틸렌 글리콜의 에테르, 트리에틸렌 글리콜의 에테르; 에틸 디글리콜 에테르, 부틸 디글리콜 에테르, 메톡시트리글리콜, 에톡시트리글리콜, 부톡시트리글리콜, 메톡시테트라글리콜, 부톡시테트라글리콜을 포함한다.

[0173] 본 발명에 사용하기에 적당한 용매는 또한 특정 알코올을 포함한다. 한 양태에 따르면, 이러한 알코올은 적어도 2개의 탄소 원자를 함유하고, 다른 양태들에 따르면 적어도 4개, 적어도 6개 또는 적어도 8개의 탄소 원자를 함유한다. 다른 양태에 따르면, 본 발명의 용매는 2 내지 20개의 탄소 원자, 4 내지 16개의 탄소 원자, 6 내지 12개의 탄소 원자, 8 내지 10개의 탄소 원자, 또는 단 8개의 탄소 원자를 함유한다. 이러한 알코올은 보통 2-(C₁₋₄ 알킬) 치환체, 즉 메틸, 에틸, 또는 프로필이나 부틸의 임의의 이성질체를 보유한다. 적당한 알코올의 예로는 2-메틸헵탄올, 2-메틸데칸올, 2-에틸헵탄올, 2-에틸헥산올, 2-에틸노난올, 2-프로필헵탄올, 2-부틸헵탄올, 2-부틸옥탄올, 이소옥탄올, 도데칸올, 사이클로헥산올, 메탄올, 에탄올, 프로판-1-올, 2-메틸프로판-2-올, 2-메틸프로판-1-올, 부탄-1-올, 부탄-2-올, 펜탄올 및 이의 이성질체, 및 이의 혼합물을 포함한다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 용매는 2-에틸헥산올, 2-에틸 노난올, 2-프로필헵탄올, 또는 이의 배합물이다. 한 양태에 따르면, 본 발명의 용매는 2-에틸헥산올을 포함한다.

[0174] 용매는 시중에서 입수할 수 있는 임의의 알코올 또는 이러한 알코올의 혼합물일 수 있고, 또한 이러한 알코올 및 물과 혼합된 알코올의 혼합물도 포함한다. 일부 양태들에 따르면, 존재하는 물의 양은 용매 혼합물의 1중량% 이상일 수 있다. 다른 양태들에 따르면, 용매 혼합물은 미량의 물을 함유할 수 있고, 이 물의 함량은 1중량% 또는 0.5중량% 이하이다.

[0175] 알코올은 지방족, 고리지방족, 방향족 또는 복소환형일 수 있고, 그 예로는 지방족-치환된 고리지방족 알코올, 지방족-치환된 방향족 알코올, 지방족-치환된 복소환형 알코올, 고리지방족-치환된 지방족 알코올, 고리지방족-치환된 방향족 알코올, 고리지방족-치환된 복소환형 알코올, 복소환형-치환된 지방족 알코올, 복소환형 치환된 고리지방족 알코올 및 복소환형-치환된 방향족 알코올을 포함한다.

[0176] 이론적으로 한정하려는 것은 아니지만, 산을 이온 및 양성자로 빠르게 해리시키기 위해서는 극성 양성자성 용매가 필요한 것으로 생각된다. 이 해리는 아민 작용기를 가진 청정제가 초기에 4차화제와 반응할 때 형성된 이온을 양성자화하는데 필요하다. 4차화제가 알킬 에폭사이드인 경우에 수득되는 이온은 불안정한 알콕사이드 이온일 것이다. 해리는 또한 반응에 형성된 4차 암모늄 이온을 안정화시키는 작용을 하는 첨가제의 산 기 유래의 반대 이온도 제공하여 더 안정한 산물을 생산한다.

[0177] 용매는 아민 작용기를 가진 청정제의 양 대 극성 용매의 양의 중량비가 한 세트의 양태들에서 20:1 내지 1:20, 또는 10:1 내지 1:10일 정도로 존재할 수 있다. 또 다른 양태들에서, 청정제 대 용매의 중량비는 1:10 내지 1:15; 15:1 내지 10:1; 또는 5:1 내지 1:1일 수 있다.

[0178] 일부 양태들에 따르면, 본 발명의 조성물은 전술한 4차 아미드 및/또는 에스테르 청정제가 실질적으로 없거나, 특히 전혀 없는 것이다.

[0179] 4차화제

[0180] 전술한 임의의 4차 암모늄 염 청정제를 제조하기에 적당한 4차화제는 디알킬 설페이트, 벤질 할라이드, 하이드로카르빌 치환된 카보네이트, 산과 함께 사용된 하이드로카르빌 에폭사이드, 폴리카르복시산의 에스테르, 또는 이의 혼합물을 포함한다.

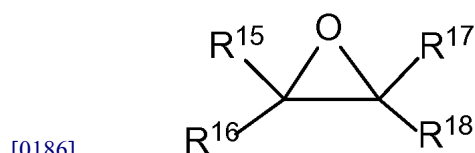
[0181] 한 양태에 따르면, 4차화제는 할라이드, 예컨대 클로라이드, 요오다이드 또는 브로마이드; 하이드록사이드; 설페이트; 알킬 설페이트, 예컨대 디메틸 설페이트; 설톤; 포스페이트; C₁₋₁₂ 알킬포스페이트; 디-C₁₋₁₂ 알킬포스페이트; 보레이트; C₁₋₁₂ 알킬보레이트; 니트라이드; 니트레이트; 카보네이트; 바이카보네이트; 알카노에이트; 0,0-디-C₁₋₁₂ 알킬디티오포스페이트; 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0182] 한 양태에 따르면, 4차화제는 디알킬 설페이트, 예컨대 디메틸 설페이트; N-옥사이드; 설톤, 예컨대 프로판 또는 부탄 설톤; 알킬, 아실 또는 아르알킬 할라이드, 예컨대 메틸 및 에틸 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드 또는 벤질 클로라이드; 하이드로카르빌(또는 알킬) 치환된 카보네이트; 또는 이의 배합물일 수 있다. 아르알킬 할라이드가 벤질 클로라이드라면, 방향족 고리는 경우에 따라 알킬 또는 알케닐 기로 추가로 치환된다.

[0183] 하이드로카르빌 치환된 카보네이트의 하이드로카르빌(또는 알킬) 기는 기당 탄소 원자를 1 내지 50개, 1 내지 20개, 1 내지 10개 또는 1 내지 5개, 또는 1 내지 3개 함유할 수 있다. 한 양태에 따르면, 하이드로카르빌 치환된 카보네이트는 동일하거나 상이할 수 있는 2개의 하이드로카르빌 기를 함유한다. 적당한 하이드로카르빌 치환된 카보네이트의 예로는 디메틸 또는 디에틸 카보네이트를 포함한다.

[0184] 다른 양태에 따르면, 4차화제는 하기 화학식 (XIV)로 표시되는 하이드로카르빌 에폭사이드일 수 있다:

[0185] 화학식 (XIV)



[0187] 여기서, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ 및 R¹⁸은 독립적으로 H 또는 C₁₋₅₀ 하이드로카르빌 기일 수 있다. 적당한 하이드로카르빌 에폭사이드의 예로는 스티렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티벤 옥사이드, C₂₋₅₀ 에폭사이드 또는 이의 배합물을 포함한다.

[0188] 다른 양태에 따르면, 4차화제는 3차 아민과 반응하여 4차 암모늄 염을 형성할 수 있는 카르복시산의 에스테르, 또는 폴리카르복시산의 에스테르일 수 있다. 이러한 물질들은 일반적인 의미에서 하기 화학식 (XV)로 표시되는 화합물로 설명될 수 있다:

[0189] 화학식 (XV)

[0190] R¹⁹-C(=O)-O-R²⁰

[0191] 이 식에서, R¹⁹는 경우에 따라 치환된 알킬, 알케닐, 아릴 또는 알킬아릴 기이고, R²⁰은 탄소 원자 1 내지 22개를 함유하는 하이드로카르빌 기이다.

[0192] 적당한 화합물로는 pKa가 3.5 이하인 카르복시산의 에스테르를 포함한다. 일부 양태에 따르면, 화합물은 치환된 방향족 카르복시산, α-하이드록시카르복시산 및 폴리카르복시산 중에서 선택되는 카르복시산의 에스테르이다. 일부 양태들에 따르면, 화합물은 치환된 방향족 카르복시산의 에스테르이고, 따라서 R¹⁹는 치환된 아릴 기이다. R은 탄소 원자가 6 내지 10개인 치환된 아릴 기, 페닐 기 또는 나프틸 기일 수 있다. R은 카르보알콕시,

니트로, 시아노, 하이드록시, SR' 또는 NR'R" 중에서 선택되는 하나 이상의 기로 적당히 치환될 수 있고, 여기서 각 R' 및 R"는 독립적으로 수소 또는 경우에 따라 치환된 알킬, 알케닐, 아릴 또는 카르보알콕시 기일 수 있다. 일부 양태들에 따르면, R' 및 R"는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소 원자 1 내지 22개, 1 내지 16개, 1 내지 10개, 또는 특히 1 내지 4개를 함유하는, 경우에 따라 치환된 알킬 기이다.

[0193] 일부 양태들에 따르면, 상기 화학식에서 R¹⁹는 하이드록시, 카르보알콕시, 니트로, 시아노 및 NH² 중에서 선택되는 하나 이상의 기로 치환된 아릴 기이다. R¹⁹는 다중치환된 아릴 기, 예컨대 트리하이드록시페닐일 수 있으나, 일치환된 아릴 기, 예컨대 오르토 치환된 아릴 기일 수도 있다. R¹⁹는 OH, NH₂, NO₂ 또는 COOMe 중에서 선택되는 기로 치환될 수 있다. 적당하게는, R¹⁹는 하이드록시 치환된 아릴 기이다. 일부 양태들에서, R¹⁹는 2-하이드록시페닐 기이다. R²⁰은 알킬 또는 알킬아릴 기, 예컨대 탄소 원자가 1 내지 16개, 1 내지 10개 또는 1 내지 8개인 알킬 또는 알킬아릴 기일 수 있다. R²⁰은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 벤질 또는 이의 이성질체일 수 있다. 일부 양태들에 따르면, R²⁰은 벤질 또는 메틸이다. 일부 양태들에 따르면, 4차화제는 메틸 살리실레이트이다.

[0194] 일부 양태들에서, 4차화제는 알파-하이드록시카르복시산의 에스테르이다. 본원에서 사용하기에 적당한 이러한 종류의 화합물들은 EP 1254889에 기술되어 있다. 알파-하이드록시카르복시산의 잔기를 함유하는 적당한 화합물의 예로는 (i) 2-하이드록시이소부티르산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 벤질-, 페닐-, 및 알릴 에스테르; (ii) 2-하이드록시-2-메틸부티르산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 벤질-, 페닐-, 및 알릴 에스테르; (iii) 2-하이드록시-2-에틸부티르산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 벤질-, 페닐-, 및 알릴 에스테르; (iv) 락트산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 벤질-, 페닐-, 및 알릴 에스테르; 및 (v) 글리콜산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 알릴-, 벤질- 및 페닐 에스테르를 포함한다. 일부 양태들에 따르면, 4차화제는 메틸 2-하이드록시이소부티레이트를 함유한다.

[0195] 일부 양태들에 따르면, 4차화제는 폴리카르복시산의 에스테르를 함유한다. 우리는 이러한 정의에 디카르복시산 및 산성 모이어티가 2개가 넘는 카르복시산을 포함하려 한다. 일부 양태들에서, 에스테르는 탄소 원자 1 내지 4개를 함유하는 알킬 기를 가진 알킬 에스테르이다. 적당한 예로는 옥살산의 디에스테르, 프탈산의 디에스테르, 말레산의 디에스테르, 말론산의 디에스테르 또는 시트르산의 디에스테르 또는 트리에스테르를 포함한다.

[0196] 일부 양태들에 따르면, 4차화제는 pKa가 3.5 이하인 카르복시산의 에스테르이다. 화합물이 하나보다 많은 산 기를 포함하는 이러한 양태들에서, 우리는 제1 해리 상수를 언급하는 것이다. 4차화제는 하나 이상의 옥살산, 프탈산, 살리실산, 말레산, 말론산, 시트르산, 니트로벤조산, 아미노벤조산 및 2,4,6-트리하이드록시벤조산 중에서 선택되는 카르복시산의 에스테르로부터 선택될 수 있다. 일부 양태들에서, 4차화제는 디메틸 옥살레이트, 메틸 2-니트로벤조에이트 및 메틸 살리실레이트를 포함한다.

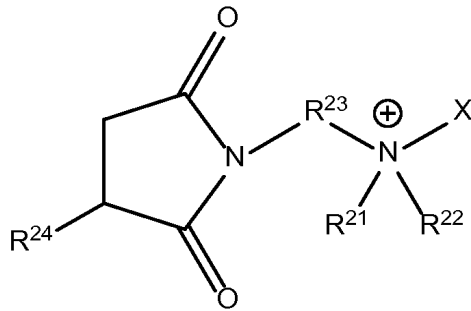
[0197] 전술한 임의의 4차화제, 예컨대 하이드로카르빌 에폭사이드는 산과 함께 사용될 수 있다. 적당한 산으로는 카르복시산, 예컨대 아세트산, 프로피온산, 2-에틸헥산산 및 이의 유사물을 포함한다. 일부 양태들에 따르면, 예컨대 하이드로카르빌 아실화제가 디카르복시 아실화제일 때, 별도의 산 성분은 불필요하다. 이러한 양태들에서, 청정제는 아세트산과 같은 산 성분이 본질적으로 없거나 전혀 없는 반응물들을 배합하여 제조할 수 있고, 대신 하이드로카르빌 아실화제의 산 기에 의존적이다.

[0198] 일부 양태들에서, 4차 암모늄 염은 (i) 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 화합물; 및 (ii) 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물을 포함하고, 여기서 성분 (i)인 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 화합물은 (a) 하이드로카르빌-치환된 아실화제와 이 아실화제와 축합할 수 있는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물의 축합 산물을 함유하며, 이 축합 산물은 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유한다.

[0199] 일부 양태들에서, 하이드로카르빌-치환된 아실화제는 폴리이소부틸렌 석신산 무수물이고, 상기 아실화제와 축합할 수 있는 산소 또는 질소 원자 함유 화합물은 디메틸아미노프로필아민, 디메틸 에탄올아민, 디에틸 에탄올아민, N-메틸-1,3-디아미노프로판, N,N-디메틸-아미노프로필아민, N,N-디에틸-아미노프로필아민, N,N-디메틸-아미노에틸아민, 디에틸렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 디부틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 펜타에틸렌헥사아민, 헥사메틸렌테트라아민, 및 비스(헥사메틸렌)트리아민일 수 있다.

[0200] 일부 양태들에서, 4차 암모늄 염은 하기 화학식 (XVI)으로 표시되는 양이온을 함유한다:

[0201] 화학식 (XVI)



[0202]

[0203] 여기서, R^{21} 은 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; R^{22} 는 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌 기이며; R^{23} 은 탄소 원자 1 내지 3개를 함유하는 하이드로카르빌렌 기이고; R^{24} 는 탄소 원자 7 내지 36개를 함유하는 하이드로카르빌 기이고; X는 4차화제 유래의 기이다.

[0204]

일부 양태들에서, 4차 암모늄 염은 (i) 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 화합물; 및 (ii) 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물을 포함하고, 이때 성분 (i)인 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 화합물은 (b) 적어도 하나의 3차 아미노 기를 가진 폴리알켄-치환된 아민을 함유한다.

[0205]

일부 양태들에서, 폴리알켄-치환된 아민의 폴리알켄 치환체는 폴리이소부틸렌에서 유래되고, 폴리알켄-치환된 아민의 수평균분자량은 약 100 내지 약 500이다.

[0206]

일부 양태들에서, 4차 암모늄 염은 (i) 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 화합물; 및 (ii) 화합물 (i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제의 반응 산물을 포함하고, 이때 성분 (i)인 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 화합물은 (c) 적어도 하나의 3차 아미노 기를 보유하는 마니히 반응 산물을 함유하고, 이 마니히 반응 산물은 하이드로카르빌-치환된 페놀, 알데하이드 및 아민에서 유래되는 것이다.

[0207]

일부 양태들에서, 성분 (i)인 적어도 하나의 3차 아미노 기를 함유하는 화합물은 3차 아미노 기를 보유하는 마니히 반응 산물을 함유하고, 이 마니히 반응 산물은 하이드로카르빌-치환된 페놀, 알데하이드 및 아민의 반응으로부터 제조되고; 성분 (a)의 하이드로카르빌-치환된 페놀의 하이드로카르빌 치환체는 수평균분자량이 100 내지 약 400인 폴리올레핀에서 유래되고; 성분 (a)의 알데하이드는 포름알데하이드 또는 이의 반응성 증가물이며; 성분 (a)의 아민은 디메틸아민, 에틸렌디아민, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸렌트리아민, 디부틸아민 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.

[0208]

전술한 양태들 중 임의의 양태에서, 4차화제는 전술한 것 중 어느 하나 또는 임의의 배합물이 사용될 수 있다.

[0209]

산업상 이용가능성

[0210]

한 양태로서, 본 발명은 내연기관용 액체 연료로서 유용하다. 내연기관으로는 불꽃점화 및 압축점화식 엔진; 2행정 또는 4행정; 직접분사 또는 간접분사, 포트분사 및 카뷰레터를 통해 공급되는 액체 연료; 커먼레일 및 유닛 인젝터 시스템; 경차(예, 승용차) 및 대형차(예, 상업용 트럭) 엔진; 및 탄화수소 연료와 비-탄화수소 연료 및 이의 혼합물이 연료로 공급된 엔진을 포함한다. 이 엔진들은 EGR 시스템; 3원 촉매, 산화 촉매, NOx 흡수체 및 촉매, 연료 기원의 촉매를 경우에 따라 이용하는 촉매식 및 비촉매식 매연포집필터(particulate trap)를 포함하는 후처리; 가변 밸브 타이밍; 및 분사시기 및 속도 정형화(injection timing and rate shaping) 장치와 같은 부품을 통합한 일체형 배기 시스템의 일부일 수 있다.

[0211]

한 양태에 따르면, 조성물은 3wt% 이상의 4차 암모늄 염을 함유할 수 있다. 다른 양태에 따르면, 조성물은 4wt% 이상, 5wt% 이상, 또는 특히 10wt% 이상 또는 25wt% 이상의 4차 암모늄 염을 함유할 수 있다.

[0212]

다른 양태에 따르면, 조성물은 추가로 고 분자량의 4차 암모늄 염을 함유할 수 있다. 고 분자량의 4차 암모늄 염은 (a) (i) 전술한 바와 같이 적어도 하나의 3차 아미노 기, 및 (ii) 수평균분자량이 약 500 내지 약 5000, 또는 2500 이하, 또는 1500 이하인 하이드로카르빌-치환체를 함유하는 화합물; 및 (b) 전술한 바와 같이, (a)(i)의 3차 아미노 기를 4차 질소로 변환시키기에 적당한 4차화제를 함유할 수 있다. 고 분자량의 4차 암모늄 염은 2011년 5월 31일에 특허등록된 미국 특허 7,951,211 및 2011년 12월 27일에 특허등록된 US 8,083,814 및

2008년 5월 15일에 공개된 미국특허공개 2008/0113890, 및 2011년 9월 15일에 공개된 미국 특허출원 2011/0219674에 더 상세하게 기술되어 있다.

- [0213] 특정 양태들에 따르면, 4차 암모늄 염을 함유하는 조성물은 디젤 연료에 사용될 수 있다. 특정 양태에 따르면, 디젤 연료는 황이 30ppm 이하, 20ppm 이하 또는 특히 15ppm 이하인 디젤 연료를 의미하는, 초저 황 디젤 연료일 수 있다.
- [0214] 한 양태에 따르면, 디젤 연료는 4차 암모늄 염 조성물을 약 10 내지 약 500ppm으로 함유할 수 있다. 다른 양태에 따르면, 4차 암모늄 염 조성물은 디젤 연료에 약 20 내지 약 250ppm, 또는 약 30 내지 약 120ppm으로 존재할 수 있다.
- [0215] 4차 암모늄 염 조성물은 내부 디젤 인젝터의 침전물 생성을 최소화하는 방법에 사용될 수 있다. 또한, 4차 암모늄 염은 기존의 내부 디젤 인젝터 침전물의 수준을 감소시키는 데에도 사용될 수 있다. 한 양태에 따르면, 4차 암모늄 염 조성물은 내부 디젤 인젝터 침전물의 생성을 최소화하면서 추가로 기존의 내부 디젤 인젝터 침전물의 수준을 감소시키는 방법에 사용될 수 있다. 전술한 임의의 방법들은 (A) 디젤 연료; 및 (B) 본원에 기술된 바와 같은 4차 암모늄 염의 조성물을 함유하는 디젤 연료 조성물을 디젤 엔진에 공급하는 단계를 포함할 수 있다. 한 양태에 따르면, 이 방법은 고압 커먼레일 디젤 인젝터를 함유하는 디젤 엔진에 디젤 연료와 조성물을 공급하는 것을 포함할 수 있다.
- [0216] 본원에 사용된 바와 같이, "하이드로카르빌 치환체" 또는 "하이드로카르빌 기"란 용어는 당업자에게 공지된 통상적인 의미로 사용된다. 특히, 이 기는 분자의 나머지(remainder)에 직접 부착된 탄소 원자를 보유하고 주로 탄화수소 특성을 나타내는 기를 의미한다. 하이드로카르빌 기의 예로는 탄화수소 치환체, 즉 지방족(예, 알킬 또는 알케닐), 치환족(예, 사이클로알킬, 사이클로알케닐) 치환체, 및 방향족-, 지방족- 및 치환족-치환된 방향족 치환체, 뿐만 아니라 분자의 다른 부위를 통해 고리가 완성되는 환형 치환체(예, 함께 고리를 형성하는 2개의 치환체); 치환된 탄화수소 치환체, 즉 본 발명의 정황에서 치환체의 주요 탄화수소 성질을 변경시키지 않는 비-탄화수소 기를 함유하는 치환체(예, 할로(특히, 클로로 및 플루오로), 하이드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소 및 설펑시); 헤테로 치환체, 즉 본 발명의 정황에서 주로 탄화수소 특성을 나타내면서 탄소 원자로 구성된 고리 또는 사슬에 탄소 외에 다른 원자를 함유하는 치환체를 포함한다. 헤테로원자는 황, 산소, 질소를 포함하고, 피리딜, 푸릴, 티에닐 및 이미다졸릴과 같은 치환체를 아우른다. 일반적으로, 비-탄화수소 치환체는 2개 이하, 바람직하게는 1개 이하가 하이드로카르빌 기 중의 10개의 탄소 원자마다 존재할 것이며; 일반적으로 하이드로카르빌 기에는 비-탄화수소 치환체가 존재하지 않을 것이다.
- [0217] 전술한 물질들의 일부는 최종 포물레이션에서 상호작용할 수 있어서, 최종 포물레이션의 성분들은 초기 첨가된 성분들과 상이할 수 있음은 알려져 있다. 예를 들어, 금속 이온(예컨대, 청정제의 금속 이온)은 다른 분자의 다른 산성 부위 또는 음이온성 부위로 이동할 수 있다. 이와 같이 형성된 산물은, 예컨대 본 발명의 조성물을 의도한 용도에 사용 시 형성된 산물은 쉽게 설명하기가 용이하지 않을 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 변형 및 반응 산물은 모두 본 발명의 범위에 포함되며; 본 발명은 전술한 성분들을 혼합하여 제조된 조성물을 포괄하고 있다.
- [0218] **실시예**
- [0219] 본 발명은 이하 특히 바람직한 양태들을 예시한 실시예들로 상세하게 설명될 것이다. 이 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것이지만, 이에 제한하려는 것은 아니다.
- [0220] **비교 샘플 A:**
- [0221] 비교 샘플 A는 교반하면서 질소 대기 하에 105℃로 가열되는 210 Mn 폴리이소부틸렌(350g)으로 제조한 석신산 무수물의 혼합물로부터 제조된다. 테트라에틸렌 타민(TEPA, 293.9g)은 배취 온도를 120℃ 이하로 유지하면서 약 1시간 동안 천천히 첨가한다. 반응 온도를 175℃로 상승시키고 추가 4.5시간 동안 유지시킨다. 최종 화합물은 TEPA 석신이미드이다.
- [0222] **제조 샘플 1**
- [0223] 제조 샘플 1은 교반하면서 질소 대기 하에 105℃로 가열되는 210 Mn 폴리이소부틸렌(800g)으로 제조한 석신산 무수물의 혼합물로부터 제조된다. 디메틸아미노프로필아민(DMAPA, 289.9g)은 배취 온도를 120℃ 이하로 유지하면서 95분 동안 천천히 첨가한다. 반응 온도를 150℃로 상승시키고 추가 3시간 동안 유지시킨다. 최종 화합물은 DMAPA 석신이미드이다. 최종 DMAPA 석신이미드 1109g을 프로필렌 옥사이드(257.8g), 아세트산(177.75g) 및 2-

에틸헥산올(1156.5g)과 함께 질소 대기 하에 환류(~80℃) 교반하면서 가열한다. 최종 화합물은 프로필렌 옥사이드 4차 암모늄 염이다.

[0224] 제조 샘플 2

[0225] 제조 샘플 2는 교반하면서 질소 대기 하에 100℃로 가열되는 12-하이드록시스테아르산 혼합물(550.2g)로부터 제조된다. 디메틸아미노프로필아민(DMAPA, 205.5g)을 23분 동안 천천히 첨가하고 100℃에서 3.5시간 동안 유지한 뒤, 110℃로 가열하고 17시간 동안 유지시킨 다음, 120℃로 최종 가열하고 6.5시간 동안 유지시킨다. 최종 화합물은 지방 아미드이다. 최종 지방 아미드(534.6g), 프로필렌 옥사이드(149.57g), 아세트산(77.6g) 및 물(5.35g)을 교반하면서 질소 대기 하에 환류(~80℃) 가열한다. 최종 화합물은 프로필렌 옥사이드 4차 암모늄 염이다.

[0226] 실시예 1 내지 5 - 부착물(fouling) 시험

[0227] 청정제는 직접 분사 부착물 시험으로 평가한다. 이 시험은 다음과 같다. 초저 황 디젤(<15ppm S) + 각각의 청정제*를 John Deere 6068 Tier III Powertech 6.8L 250 hp 엔진에 충전한다. 시험 초기의 토크는 804 내지 850 Nm 사이에서 일정하다. 엔진은 95 부하율%, 동력 용량의 95%로 가동시키고, 엔진은 엔진이 정지하기 전에 1400rpm으로 가동을 유지하도록 처리할 수 있다. 엔진은 컴퓨터로 측정 시, 검사 작동시간 8시간 동안 95 부하율%로 유지시키고, 그 다음 정지시키고 4시간 동안 침지시킨다. 작동 동안, 부하율%이 98 내지 99% 범위에 도달하면, 부하율%이 다시 95%로 되돌아 올 때까지 토크를 하향 조정한다. 부하율이 92 내지 93% 범위이면, 그 반대의 공정을 이용한다. 토크 측정은 각 실린더의 배기 온도와 함께 6분마다 측정한다. 이 시험 후, 인젝터는 분해하고 청결함에 대해 평가한다. 첨가제 효과를 평가함에 있어서, 동력 손실, 배기 온도 변화 및 인젝터 점착(sticking) 3가지 모두를 고려한다. 최소의 동력 손실, 온도 변화 및 인젝터 무점착이 바람직하다. 시험 결과는 표 1에 정리한다.

[0228] *주: 실시예 1, 2 및 4에서, 활성 화합물질은 톨유 지방산(TOFA)을 특정 비율의 활성 화합물질 대 TOFA로 수반한다.

표 1

부착물 시험 결과

실시예	용량(ppm)	토크 손실 (%)	평균 배기온도 델타(℃)	내부 인젝터 침전물?
1 비교 샘플 A+TOFA: 50/50	200	8.16%	10.1%	있음
2 비교 샘플 A+TOFA: 50/50	100	6.15%	9.5%	있음
3 비교 샘플 A	50	시험 불가능	8.5%	있음
4 제조 샘플 1+TOFA: 50/50	200	0.04%	2.7%	없음
5 제조 샘플 2	50	2.36%	2.0%	없음

[0229]

[0230] 이 시험의 결과는 비교 샘플 A가 부착물 시험에서 좋지 않게 수행하고 TOFA가 중성 분산제로서 작용한다는 것을 보여준다. 이에 반해, 본 발명의 4차 암모늄 염 청정제를 이용하는 포물레이션은 부착물을 형성시키지 않는다.

[0231] 실시예 6 - 청소(clean-up) 시험

[0232] 샘플 1이 부착물을 형성시키지 않는 것으로 밝혀졌다면, 샘플 1은 직접 분사 청소 시험에서 청소에 대해 시험한다. 이 시험은 다음과 같다. 초저 황 디젤 연료와 부착물 인자의 혼합물을 John Deere 6068 Tier III Powertech 6.8L 250 hp 엔진에 채운다. 이 엔진을 1400 rev/분 및 95% 부하율로 가동시킨다. 엔진은 8시간의 가동 시험 동안 이 작동 조건에서 유지시키고, 그 다음 정지시키고 4시간 동안 침지시킨다. 작동 동안, 부하율%이 98 내지 99% 범위에 도달하면, 토크를 부하율%이 95%로 돌아갈 때까지 하향 조정한다. 부하량이 92 내지 93% 범위에 도달하면, 그 반대의 공정을 이용한다. 작동 시험 32시간 후, 첨가제 제조 샘플 1은 엔진에 분사되는 연료 혼합물과 혼합된다. 49시간의 작동 시험이 완료될 때까지 추가 사이클을 수행한다. 토크 측정은 각 실린더의 배기 온도와 함께 6분마다 측정한다. 0 내지 32시간, 32 내지 49시간 및 전체 시험 동안의 배기 온도의 변화는 표 2에 정리했고, 0 내지 32시간, 32 내지 49시간 및 전체 시험 동안의 토크 변화는 표 3에 정리했다.

표 2

청소 시험에서 배기 온도 결과

배기	배기온도 델타(℃) 0 내지 32 시간	배기온도 델타(℃) 32 내지 49 시간	배기온도 델타(℃) 전체
1	-3.95%	2.14%	1.51%
2	-2.03%	1.53%	2.23%
3	-6.21%	3.76%	0.77%
4	-3.01%	2.01%	0.60%
5	-3.96%	3.55%	0.50%
6	-1.81%	2.53%	1.43%

[0233]

표 3

청소 시험 동안 토크 및 인젝터 결과

토크 변화(%)		
0 내지 32 시간	32 내지 49 시간	전체
-10.82%	7.33%	-0.29%

[0234]

[0235] 이 시험의 결과는 본 발명의 4차 암모늄 염 청정제가 실제로 인젝터를 청소할 수 있음을 보여준다.

[0236] 앞에서 언급된 각 문헌들은 본원에 참고 인용된 것이다. 실시예 또는 다른 분명한 표시가 있는 경우 외에는 본 명세서에서 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등을 구체화한 모든 수치적 양은 "약"이란 단어가 수식하고 있는 것으로 이해되어야 한다. 다른 표시가 있는 경우 외에, 본 명세서에서 물질의 양 또는 비를 구체화하는 모든 수치적 양은 중량을 기준으로 한다. 다른 표시가 없는 한, 본원에 언급된 각 화학물질 또는 조성물은 보통 시판 등급에 존재하는 것으로 알고 있는 이성질체, 부산물, 유도체 및 기타 물질을 함유할 수 있는 시판 등급의 물질인 것으로 해석되어야 한다. 하지만, 각 화학 성분의 양은 다른 표시가 없는 한 시판 물질에 통상적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 희석 오일을 배제한 양이다. 본원에 제시된 상한 및 하한의 양, 범위 및 비의 한계들은 독립적으로 배합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이와 마찬가지로, 본 발명의 각 구성요소의 범위 및 양은 임의의 다른 구성요소의 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다. 본원에 사용된, "본질적으로 이루어진"이란 표현은 고려되고 있는 조성물의 기본 특성 및 신규 특성에 중대한 영향을 미치지 않는 물질의 내포를 허용한다.