



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월12일

(11) 등록번호 10-1818271

(24) 등록일자 2018년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10L 1/22 (2006.01) C10L 1/222 (2006.01)  
C10L 1/238 (2006.01) C10L 1/2383 (2006.01)  
C10L 1/2387 (2006.01) C10L 10/00 (2006.01)  
C10L 10/04 (2006.01) C10L 10/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7020470

(22) 출원일자(국제) 2011년02월04일

심사청구일자 2016년02월02일

(85) 번역문제출일자 2012년08월03일

(65) 공개번호 10-2012-0129900

(43) 공개일자 2012년11월28일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2011/050196

(87) 국제공개번호 WO 2011/095819

국제공개일자 2011년08월11일

(30) 우선권주장

1001920.6 2010년02월05일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

WO2006135881 A2\*

US04171959 A\*

WO2009040582 A1\*

US20030140552 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이노스펙 리미티드

영국 씨에이치 65 4이와이 체샤이어 엘레스미어  
포트 오일사이트 로드 이노스펙 매뉴팩처링 파크

(72) 발명자

레이드, 작퀼린

영국 엘엘12 9티큐 사이마우 사이마우 레인 스톤  
힐 바른스 체셔 뷰

부르게쓰, 빈스

영국 씨에이치65 4이와이 체셔 엘레스미어 포트  
오일 사이트 로드 이노스펙 매뉴팩처링 파크

물킨, 사이몬

영국 씨에이치65 4이와이 체셔 엘레스미어 포트  
오일 사이트 로드 이노스펙 매뉴팩처링 파크

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 연료 조성물

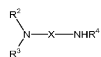
### (57) 요약

화학식 A의 화합물, 및 히드로카르빌-치환된 아실화제와 화학식 B1 또는 B2의 아민과의 반응에 의해 형성된 화합물의 반응에 의해 형성된 4급 암모늄 염을 첨가제로서 포함하는 디젤 연료 조성물.

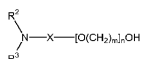
<화학식 A>



<화학식 B1>



<화학식 B2>



상기 식에서, R은 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 아릴 또는 알킬아릴 기이고; R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 기이고; R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 동일하거나 상이한 알킬 기이고; X는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고; n은 0 내지 20이고; m은 1 내지 5이고; R<sup>4</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬 기이다.

## 명세서

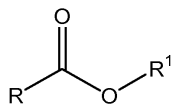
### 청구범위

#### 청구항 1

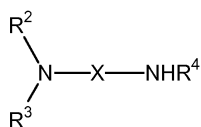
화학식 A의 화합물

및 히드로카르빌-치환된 아실화제와 화학식 B1 또는 B2의 아민과의 반응에 의해 형성된 화합물  
의 반응에 의해 형성된 4급 암모늄 염을 첨가제로서 포함하는 디젤 연료 조성물.

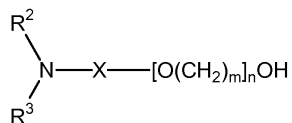
<화학식 A>



<화학식 B1>



<화학식 B2>



상기 식에서, R은 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 아릴 또는 알킬아릴 기이고; R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 기이고; R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 동일하거나 상이한 알킬 기이고; X는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고; n은 0 내지 20이고; m은 1 내지 5이고; R<sup>4</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬 기이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 A의 화합물이 3.5 이하의 pK<sub>a</sub>를 갖는 카르복실산의 에스테르인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 A의 화합물이 치환된 방향족 카르복실산, α-히드록시카르복실산 및 폴리카르복실산으로부터 선택된 카르복실산의 에스테르인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 화학식 A의 화합물이 치환된 방향족 카르복실산의 에스테르인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, R이 카르보알콕시, 니트로, 시아노, 히드록시, SR<sup>5</sup> 또는 NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> (여기서, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 수소 또는 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬 기임)으로부터 선택된 1개 이상의 기로 치환된 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환된 아릴 기인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, R이 2-히드록시페닐 또는 2-아미노페닐이고, R<sup>1</sup>이 메틸인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 7

제3항에 있어서, 화학식 A의 화합물이 α-히드록시카르복실산의 에스테르인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 8

제3항에 있어서, 화학식 A의 화합물이 폴리카르복실산의 에스테르인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>이 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알킬이고, X가 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

- (a) 알데히드;
- (b) 폴리아민; 및
- (c) 임의로 치환된 페놀

사이의 만니히 반응의 생성물인 추가의 첨가제를 포함하는 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 성분 (a)가 포름알데히드를 포함하고, 성분 (b)가 폴리에틸렌 폴리아민을 포함하고, 성분 (c)가 파라-치환된 모노알킬 페놀을 포함하는 것인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 미립자 트랩의 재생을 돕기 위해 금속-함유 연료-내장형 촉매가 첨가되는 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 촉매가 혼합물로서 또는 단독으로서 철, 세륨, I족 및 II족 금속에서 선택되는 금속을 기재로 하는 것인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, I족 및 II족 금속이 칼슘 및 스트론튬에서 선택되는 것인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 15

제12항에 있어서, 촉매가 백금 및 망가니즈에서 선택되는 것인 디젤 연료 조성물.

#### 청구항 16

디젤 연료에 첨가시 제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 제공하는 첨가제 패키지.

#### 청구항 17

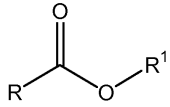
디젤 연료 조성물 중

화학식 A의 화합물

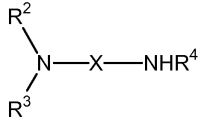
및 히드로카르빌-치환된 아실화제와 화학식 B1 또는 B2의 아민과의 반응에 의해 형성된 화합물

의 반응에 의해 형성된 4급 암모늄 염 첨가제를 사용하여 디젤 엔진의 엔진 성능을 개선시키는 방법.

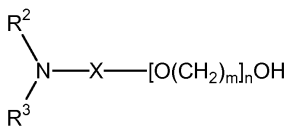
<화학식 A>



<화학식 B1>



<화학식 B2>



상기 식에서, R은 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 아릴 또는 알킬아릴 기이고; R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 기이고; R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 동일하거나 상이한 알킬 기이고; X는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고; n은 0 내지 20이고; m은 1 내지 5이고; R<sup>4</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬 기이다.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 디젤 연료 조성물이

- (a) 알데히드;
- (b) 폴리아민; 및
- (c) 임의로 치환된 페놀

사이의 만니히 반응에 의해 형성된 첨가제를 추가로 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 19

제1항에 청구된 바와 같은 디젤 연료 조성물을 사용하여, 1350 bar 초과的高압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진 및 종래 디젤 엔진의 성능을 개선시키는 방법.

#### 청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, "청소" 성능을 제공하기 위한 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 연료 조성물 및 그에 대한 첨가제에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 디젤 연료 조성물용 첨가제, 특별히 고압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진에 사용하기에 적합한 것들에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 소비자의 요구와 법안으로 인하여, 디젤 엔진은 근년에 훨씬 더 에너지 효율적이 되었고, 개선된 성능을 나타내게 되었으며, 배출이 감소되었다.

- [0003] 성능 및 배출에 있어서의 이러한 개선은 연소 공정에서의 개선에 의해 초래되었다. 이와 같이 개선된 연소에 필요한 연료 미립화를 달성하기 위해, 더 높은 분사 압력 및 감소된 연료 분사기 노즐 홀 직경을 사용하는 연료 분사 장비가 개발되었다. 분사 노즐에서의 연료 압력은 현재 통상적으로  $1500 \text{ bar}$  ( $1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ )를 초과한다. 이러한 압력을 달성하기 위해 연료에 가해져야 하는 작업은 연료의 온도 역시 증가시킨다. 이러한 높은 압력 및 온도는 연료의 열화를 야기할 수 있다.
- [0004] 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진은 중장비용 디젤 엔진 및 더 소형의 승용차 유형 디젤 엔진을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 중장비용 디젤 엔진은 매우 강력한 엔진, 예컨대 주로 선박용으로 설계된 20개의 실린더 변형체 및 최대  $4300 \text{ kW}$ 의 동력 출력을 갖는 발전을 갖는 MTU 시리즈 4000 디젤, 또는 6개의 실린더 및 약  $240 \text{ kW}$ 의 동력 출력을 갖는 르노(Renault) dXi 7과 같은 엔진을 포함할 수 있다. 전형적인 승용차 디젤 엔진은 4개의 실린더 및 변형체에 따라  $100 \text{ kW}$  이하의 동력 출력을 갖는 푸조(Peugeot) DW 10이다.
- [0005] 본 발명에 관련된 모든 디젤 엔진에서, 공통적인 특징은 고압 연료 시스템이다. 전형적으로  $1350 \text{ bar}$  ( $1.35 \times 10^8 \text{ Pa}$ )를 초과하는 압력이 사용되나, 종종 최대  $2000 \text{ bar}$  ( $2 \times 10^8 \text{ Pa}$ ) 또는 그 초과의 압력이 존재할 수 있다.
- [0006] 이와 같은 고압 연료 시스템의 비제한적인 두가지 예는 다음과 같다: 연료가 고압 펌프를 이용하여 압축되고, 펌프는 커먼 레일을 통해 연료를 연료 분사 밸브로 공급하는 커먼 레일 분사 시스템; 및 고압 펌프와 연료 분사 밸브를 하나의 어셈블리로 통합하여,  $2000 \text{ bar}$  ( $2 \times 10^8 \text{ Pa}$ )를 초과하는 가능한 최고의 분사 압력을 달성하는 단위 분사 시스템. 두 시스템에서, 연료를 가압할 시, 연료는 종종 약  $100^\circ\text{C}$  이상의 온도로 뜨거워진다.
- [0007] 커먼 레일 시스템에서, 연료는 분사기로 전달되기 전에 중앙 축압기 레일 또는 별도의 축압기에 고압으로 저장된다. 종종, 가열된 연료 중 일부가 연료 시스템의 저압 측으로 복귀되거나, 또는 연료 탱크로 복귀된다. 단위 분사 시스템에서는, 연료가 고도의 분사 압력을 생성시키기 위해 분사기 내에서 압축된다. 이것은 다시 연료의 온도를 증가시킨다.
- [0008] 두 시스템에서, 연료는 분사 전에 분사기 몸체에 존재하는데, 여기서 이는 연소 챔버로부터의 열로 인해 추가로 가열된다. 분사기 단부에서의 연료의 온도는  $250$  내지  $350^\circ\text{C}$  만큼 높을 수 있다.
- [0009] 따라서, 연료는 분사 전에  $1350 \text{ bar}$  ( $1.35 \times 10^8 \text{ Pa}$ ) 내지  $2000 \text{ bar}$  ( $2 \times 10^8 \text{ Pa}$ ) 초과 압력 및 약  $100^\circ\text{C}$  내지  $350^\circ\text{C}$ 의 온도에서 응력을 받으며, 때로는 다시 연료 시스템 내로 재순환됨으로써, 연료가 이러한 상황을 겪는 시간을 증가시킨다.
- [0010] 디젤 엔진과 관련된 공통적인 문제점은 분사기, 특히 분사기 몸체 및 분사기 노즐의 오손이다. 오손은 연료 필터에서 발생할 수도 있다. 분사기 노즐 오손은 노즐이 디젤 연료로부터의 침착물에 의해 막히게 되는 경우에 발생한다. 연료 필터의 오손은 연료가 다시 연료 탱크로 재순환되는 것과 관련될 수 있다. 침착물은 연료의 분해에 의해 증가된다. 침착물은 탄소질의 코크스-유사 잔류물, 또는 점착성 또는 고무-유사 잔류물의 형태를 취할 수 있다. 디젤 연료는 그것이 더 많이 가열될수록, 특히 압력 하에 가열되는 경우에 점점 더 불안정해진다. 따라서, 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진은 증가된 연료 열화를 야기할 수 있다.
- [0011] 분사기 오손 문제는 임의의 유형의 디젤 엔진을 사용하는 경우에 발생할 수 있다. 그러나, 일부 연료가 오손을 야기하기가 특히 쉬울 수 있거나, 또는 그 연료를 사용하는 경우에 더 빠르게 오손이 발생할 수 있다. 예를 들어, 바이오디젤을 함유하는 연료는 더 쉽게 분사기 오손을 발생시키는 것으로 밝혀졌다. 금속 종을 함유하는 디젤 연료는 또한 침착물을 유발할 수 있다. 금속 종은 첨가제 조성물 중에 고의로 연료에 첨가될 수 있거나, 또는 오염물질 종으로서 존재할 수 있다. 오염은 연료 분배 시스템, 차량 출고 시스템, 차량 연료 시스템, 기타 금속성 구성요소 및 윤활제로부터의 금속 종이 연료에 용해 또는 분산되는 경우에 발생한다.
- [0012] 특히 전이 금속, 특히 구리 및 아연 종이 증가된 침착물을 야기한다. 이들은 전형적으로 수 ppb (십억분율) 내지  $50 \text{ ppm}$ 까지의 농도로 존재할 수 있으나, 문제를 야기할 가능성이 있는 농도는  $0.1$  내지  $50 \text{ ppm}$ , 예를 들어  $0.1$  내지  $10 \text{ ppm}$ 인 것으로 여겨지고 있다.
- [0013] 분사기가 막히거나 부분적으로 막히게 되는 경우, 연료의 방출은 덜 효율적이 되며, 연료의 공기와의 혼합이 불량해진다. 시간이 지나게 되면, 이것은 엔진의 동력의 손실, 증가된 배출가스 배출 및 저조한 연료 경제성으로 이어진다.
- [0014] 분사기 노즐 홀의 크기가 감소하게 되면, 침착물 축적의 상대적인 영향은 더 심각해진다. 간단한 산술로써,

500  $\mu\text{m}$  홀 내의 5  $\mu\text{m}$ 의 침착물 층은 유동 면적을 4%까지 감소시키는 반면, 200  $\mu\text{m}$  홀의 동일한 5  $\mu\text{m}$  침착물 층은 유동 면적을 9.8%까지 감소시킨다.

[0015] 현재에는, 코킹을 감소시키기 위해 질소-함유 세정제가 디젤 연료에 첨가될 수 있다. 전형적인 질소-함유 세정제는 폴리이소부틸렌-치환된 숙신산 유도체와 폴리알킬렌 폴리아민과의 반응에 의해 형성되는 것들이다. 그러나, 더 미세한 분사기 노즐을 포함하는 더 새로운 엔진은 더욱 민감해서, 현재의 디젤 연료는 이러한 더 작은 노즐 홀이 혼입된 새로운 엔진에 사용하기에는 적합하지 않을 수 있다.

### 발명의 내용

[0016] 본 발명자는 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진에 사용하는 경우 선행 기술의 디젤 연료 조성물에 비해 개선된 성능을 제공하는 디젤 연료 조성물을 개발하였다.

[0017] 디젤 엔진에서 침착물의 발생을 예방 또는 감소시키는 디젤 연료 조성물을 제공하는 것이 유리하다. 이러한 연료 조성물은 즉, "청결 유지" 기능을 수행하는 것으로 간주될 수 있다 (즉 이들이 오손을 예방 또는 억제함).

[0018] 그러나, 또한 엔진에 이미 엔진에 형성된 침착물, 특히 분사기 상에 형성된 침착물의 청소에 도움을 줄 수 있는 디젤 연료 조성물을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 이러한 연료 조성물은 디젤 엔진에서 연소되는 경우에 그로부터 침착물을 제거하여 이미 오손된 엔진의 "청소"에 영향을 미친다.

[0019] "청결 유지" 특성과 같이, 오손된 엔진의 "청소"는 중요한 이점을 제공할 수 있다. 예를 들어 우수한 청소는 동력의 증가 및/또는 연료 경제성의 증가로 이어질 수 있다. 또한 엔진으로부터, 특히 분사기로부터의 침착물의 제거는 분사기 보수 또는 대체가 요구되기 전의 시간 간격을 증가시키고 이에 따라 유지비를 감소시킬 수 있다.

[0020] 상기 언급된 이유로 인해 분사기 상의 침착물은 특히 고압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진에서 발견되는 문제이지만, 또한 펌프에서 공급되는 단일 연료가 모든 유형의 엔진에 사용될 수 있도록, 오래된 종래 디젤 엔진에서 효과적인 세정력을 제공하는 디젤 연료 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.

[0021] 연료 조성물이 차량 연료 필터의 오손을 감소시키는 것이 또한 바람직하다. 연료 필터 침착물의 발생을 예방 또는 억제하는 조성물을 제공하는 것, 즉 "청결 유지" 기능을 제공하는 것이 유용할 것이다. 연료 필터 침착물로부터 기존 침착물을 제거하는 조성물을 제공하는 것, 즉 "청소" 기능을 제공하는 것이 유용할 것이다. 이러한 기능을 둘 다 제공할 수 있는 조성물이 특히 유용할 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

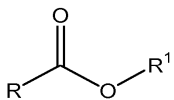
[0022] 본 발명의 제1 측면에 따라,

[0023] 화학식 A의 화합물

[0024] 및 히드로카르빌-치환된 아실화제와 화학식 B1 또는 B2의 아민과의 반응에 의해 형성된 화합물

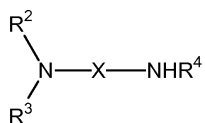
[0025] 의 반응에 의해 형성된 4급 암모늄 염을 첨가제로서 포함하는 디젤 연료 조성물이 제공된다:

[0026] <화학식 A>



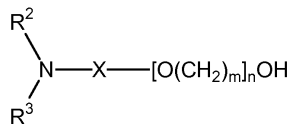
[0027]

[0028] <화학식 B1>



[0029]

[0030] <화학식 B2>



[0031]

[0032] 상기 식에서, R은 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 아릴 또는 알킬아릴 기이고; R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 기이고; R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 동일하거나 상이한 알킬 기이고; X는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고; n은 0 내지 20이고; m은 1 내지 5이고; R<sup>4</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬 기이다.

[0033] 이러한 첨가제 화합물은 "4급 암모늄 염 첨가제"로서 본원에 언급될 수 있다.

[0034] 화학식 A의 화합물은 3급 아민과 반응하여 4급 암모늄 염을 형성할 수 있는 카르복실산의 에스테르이다.

[0035] 화학식 A의 적합한 화합물은 3.5 이하의 pK<sub>a</sub>를 갖는 카르복실산의 에스테르를 포함한다.

[0036] 화학식 A의 화합물은 바람직하게는 치환된 방향족 카르복실산, α-히드록시카르복실산 및 폴리카르복실산으로부터 선택된 카르복실산의 에스테르이다.

[0037] 일부 바람직한 실시양태에서 화학식 A의 화합물은 치환된 방향족 카르복실산의 에스테르이며, 따라서 R은 치환된 아릴 기이다.

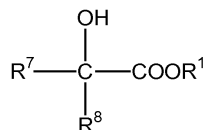
[0038] 바람직하게는 R은 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환된 아릴 기, 바람직하게는 페닐 또는 나프틸 기, 가장 바람직하게는 페닐 기이다. R은 적합하게는 카르보알콕시, 니트로, 시아노, 히드록시, SR<sup>5</sup> 또는 NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>으로부터 선택된 1개 이상의 기로 치환된다. 각각의 R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 수소 또는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 아릴 또는 카르보알콕시 기일 수 있다. 바람직하게는 각각의 R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 수소 또는 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬 기, 바람직하게는 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>16</sub> 알킬 기, 바람직하게는 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬 기, 보다 바람직하게는 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬 기이다. 바람직하게는 R<sup>5</sup>는 수소이고 R<sup>6</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬 기이다. 가장 바람직하게는 R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 둘 다 수소이다. 바람직하게는 R은 히드록실, 카르보알콕시, 니트로, 시아노 및 NH<sub>2</sub>로부터 선택된 1개 이상의 기로 치환된 아릴 기이다. R은 다치환된 아릴 기, 예를 들어 트리히드록시페닐일 수 있다. 바람직하게는 R은 일치환된 아릴 기이다. 바람직하게는 R은 오르토 치환된 아릴 기이다. 적합하게는 R은 OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 또는 COOMe로부터 선택된 기로 치환된다. 바람직하게는 R은 OH 또는 NH<sub>2</sub> 기로 치환된다. 적합하게는 R은 히드록시 치환된 아릴 기이다. 가장 바람직하게는 R은 2-히드록시페닐 기 또는 2-아미노페닐 기이다.

[0039] 바람직하게는 R<sup>1</sup>은 알킬 또는 알킬아릴 기이다. R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>16</sub> 알킬 기, 바람직하게는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬 기, 적합하게는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알킬 기일 수 있다. R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>16</sub> 알킬아릴 기, 바람직하게는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬 기, 적합하게는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알킬아릴 기일 수 있다. R<sup>1</sup>은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 벤질 또는 그의 이성질체일 수 있다. 바람직하게는 R<sup>1</sup>은 벤질 또는 메틸이다. 가장 바람직하게는 R<sup>1</sup>은 메틸이다.

[0040] 화학식 A의 특히 바람직한 화합물은 메틸 살리실레이트이다.

[0041] 일부 실시양태에서 화학식 A의 화합물은 α-히드록시카르복실산의 에스테르이다. 이러한 실시양태에서 화학식 A의 화합물은 하기 구조를 갖는다:

[0042] <화학식 A>



[0043]

[0044] 상기 식에서,  $\text{R}^7$  및  $\text{R}^8$ 은 동일하거나 상이하고, 각각 수소, 알킬, 알케닐, 아릴알킬 또는 아릴로부터 선택된다. 본원에 사용하기에 적합한 이러한 유형의 화합물은 EP 1254889에 기재되어 있다.

[0045]  $\text{RCOO}$ 가  $\alpha$ -히드록시카르복실산의 잔기인 화학식 A의 화합물의 예는 2-히드록시이소부티르산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 벤질-, 페닐- 및 알릴 에스테르; 2-히드록시-2-메틸부티르산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 벤질-, 페닐- 및 알릴 에스테르; 2-히드록시-2-에틸부티르산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 벤질-, 페닐- 및 알릴 에스테르; 락트산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 벤질-, 페닐- 및 알릴 에스테르; 및 글리콜산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 알릴-, 벤질- 및 페닐 에스테르이다. 이들 중, 바람직한 화합물은 메틸 2-히드록시이소부티레이트이다.

[0046] 일부 실시양태에서, 화학식 A의 화합물은 폴리카르복실산의 에스테르이다. 이러한 정의에서, 본 발명자들은 2개 초과와 산성 모이어티를 갖는 디카르복실산 및 카르복실산을 포함하는 것을 의미한다. 이러한 실시양태에서,  $\text{RCOO}$ 는 바람직하게는 에스테르의 형태로 존재하며, 기 R에 존재하는 1개 이상의 추가의 산 기는 에스테르화 형태이다. 바람직한 에스테르는  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  알킬 에스테르이다.

[0047] 화합물 (A)는 옥살산의 디에스테르, 프탈산의 디에스테르, 말레산의 디에스테르, 말론산의 디에스테르 또는 시트르산의 디에스테르로부터 선택될 수 있다. 하나의 특히 바람직한 화학식 A의 화합물은 디메틸 옥살레이트이다.

[0048] 바람직한 실시양태에서, 화학식 A의 화합물은 3.5 미만의  $\text{pK}_a$ 를 갖는 카르복실산의 에스테르이다. 화합물이 1개 초과와 산 기를 포함하는 이러한 실시양태에서, 본 발명자들은 제1 해리 상수를 지칭하는 것을 의미한다.

[0049] 화합물 (A)는 옥살산, 프탈산, 살리실산, 말레산, 말론산, 시트르산, 니트로벤조산, 아미노벤조산 및 2, 4, 6-트리히드록시벤조산 중 하나 이상으로부터 선택된 카르복실산의 에스테르로부터 선택될 수 있다.

[0050] 화학식 A의 바람직한 화합물은 디메틸 옥살레이트, 메틸 2-니트로벤조에이트 및 메틸 살리실레이트를 포함한다.

[0051] 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 형성하기 위해 화학식 A의 화합물은 히드로카르빌 치환된 아실화제와 화학식 B1 또는 B2의 아민과의 반응에 의해 형성된 화합물과 반응한다.

[0052] 화학식 B1의 화합물이 사용되는 경우,  $\text{R}^4$ 는 바람직하게는 수소 또는  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{16}$  알킬 기, 바람직하게는  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬 기, 보다 바람직하게는  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_6$  알킬 기이다. 보다 바람직하게는  $\text{R}^4$ 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 그의 이성질체로부터 선택된다. 가장 바람직하게는  $\text{R}^4$ 는 수소이다.

[0053] 화학식 B2의 화합물이 사용되는 경우, m은 바람직하게는 2 또는 3, 가장 바람직하게는 2이고; n은 바람직하게는 0 내지 15, 바람직하게는 0 내지 10, 보다 바람직하게는 0 내지 5이다. 가장 바람직하게는 n은 0이고 화학식 B2의 화합물은 알콜이다.

[0054] 바람직하게는 히드로카르빌 치환된 아실화제는 화학식 B1의 디아민 화합물과 반응한다.

[0055]  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{16}$  알킬 기, 바람직하게는  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬 기일 수 있다.  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸 또는 이들 중 임의의 것의 이성질체일 수 있다. 바람직하게는  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_4$  알킬이다. 바람직하게는  $\text{R}^2$ 는 메틸이다. 바람직하게는  $\text{R}^3$ 은 메틸이다.

[0056] X는 바람직하게는 1 내지 16개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자, 예를 들어 2 내지 6개의 탄소 원자 또는 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이다. 가

장 바람직하게는 X는 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌 기, 특히 프로필렌 기이다.

[0057] 화학식 B1의 특히 바람직한 화합물은 디메틸아미노프로필아민이다.

[0058] 화학식 B1 또는 B2의 아민은 히드로카르빌 치환된 아실화제와 반응한다. 히드로카르빌 치환된 아실화제는 히드로카르빌 치환된 모노- 디- 또는 폴리카르복실산 또는 그의 반응성 등가물을 기재로 할 수 있다. 바람직하게는 히드로카르빌 치환된 아실화제는 히드로카르빌 치환된 숙신산 화합물, 예컨대 숙신산 또는 숙신산 무수물이다.

[0059] 히드로카르빌 치환기는 바람직하게는 10개 이상, 보다 바람직하게는 12개 이상, 예를 들어 30 또는 50개의 탄소 원자를 포함한다. 이는 약 200개 이하의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 히드로카르빌 치환기는 170 내지 2800, 예를 들어 250 내지 1500, 바람직하게는 500 내지 1500, 보다 바람직하게는 500 내지 1100의 수평균 분자량 (Mn)을 갖는다. 700 내지 1300의 Mn이 특히 바람직하다.

[0060] 히드로카르빌계 치환기는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 모노- 및 디-올레핀, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부탄-1, 이소부텐, 부타디엔, 이소프렌, 1-헥센, 1-옥텐 등의 단독- 또는 혼성중합체 (예를 들어 공중합체, 삼원공중합체)로부터 제조될 수 있다. 바람직하게는 이들 올레핀은 1-모노올레핀이다. 히드로카르빌 치환기는 이러한 단독- 또는 혼성중합체의 할로겐화 (예컨대 염소화 또는 브로민화) 유사체로부터 유도될 수도 있다. 대안적으로, 상기 치환기는 다른 공급원, 예를 들어 단량체형 고분자량 알켄 (예를 들어 1-테트라-콘텐) 및 그의 염소화 유사체 및 염화수소화 유사체, 지방족 석유 분획, 예를 들어 파라핀 왁스 및 그의 크래킹 및 염소화 유사체 및 염화수소화 유사체, 화이트 오일, 합성 알켄, 예를 들어 지글러-나타 공정에 의해 제조된 것 (예를 들어 폴리(에틸렌) 그리스), 및 당업자에게 공지된 기타 공급원으로부터 제조될 수 있다. 치환기 중의 어떠한 불포화도 필요한 경우 당업계에 공지된 절차에 따른 수소화에 의해 환원 또는 제거될 수 있다.

[0061] 본원에 사용된 용어 "히드로카르빌"은 분자의 나머지에 직접적으로 부착된 탄소 원자를 가지며, 주로 지방족 탄화수소 특성을 갖는 기를 나타낸다. 적합한 히드로카르빌계 기는 비-탄화수소 모이어티를 함유할 수 있다. 예를 들어, 이는 비-히드로카르빌 기가 상기 기의 주된 탄화수소 특성을 상당히 변경시키지 않는다는 전제 하에, 10개의 탄소 원자마다 1개 이하의 비-탄화수소 기를 함유할 수 있다. 당업자는 예를 들어 히드록실, 산소, 할로 (특히 클로로 및 플루오로), 알콕실, 알킬 메르캅토, 알킬 술폭시 등을 포함하는 이러한 기를 인지할 것이다. 바람직한 히드로카르빌계 치환기는 특성이 순수하게 지방족인 탄화수소이며, 이러한 기를 함유하지 않는다.

[0062] 히드로카르빌계 치환기는 바람직하게는 주로 포화되어 있으며, 즉 존재하는 10개의 탄소-대-탄소 단일 결합마다 1개 이하의 탄소-대-탄소 불포화 결합을 함유한다. 가장 바람직하게는, 이는 존재하는 50개의 탄소-대-탄소 결합마다 1개 이하의 탄소-대-탄소 불포화 결합을 함유한다.

[0063] 바람직한 히드로카르빌계의 치환기는 당업계에 공지된 폴리-(이소부텐)이다. 따라서, 특히 바람직한 실시양태에서, 히드로카르빌 치환된 아실화제는 폴리이소부테닐 치환된 숙신산 무수물이다.

[0064] 폴리이소부테닐 치환된 숙신산 무수물 (PIBSA)의 제조는 당업계에서 문서화되어 있다. 적합한 방법은 폴리이소부텐과 말레산 무수물의 열적 반응 (예를 들어, US-A-3,361,673 및 US-A-3,018,250 참조), 및 할로겐화, 특히 염소화 폴리이소부텐 (PIB)과 말레산 무수물의 반응 (예를 들어 US-A-3,172,892 참조)을 포함한다. 대안적으로, 폴리이소부테닐 숙신산 무수물은 폴리올레핀을 말레산 무수물과 혼합하고, 혼합물에 염소를 통과시킴으로써 제조될 수 있다 (예를 들어 GB-A-949,981 참조).

[0065] 통상적인 폴리이소부텐 및 소위 "고도로-반응성인" 폴리이소부텐이 본 발명에 사용하기에 적합하다. 이와 관련하여 고도로 반응성인 폴리이소부텐은 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상의 말단 올레핀계 이중 결합이 EP0565285에 기재된 바와 같은 비닐리텐 유형의 것인 폴리이소부텐으로서 정의된다. 특히 바람직한 폴리이소부텐은 EP1344785에 기재된 것들과 같이 80 몰% 초과 내지 100 몰% 이하의 말단 비닐리텐 기를 갖는 것들이다.

[0066] 다른 바람직한 히드로카르빌 기는, 예를 들어 출원인의 공개 출원 W02007/015080에 기재된 바와 같은 내부 올레핀을 갖는 것들을 포함한다.

[0067] 본원에 사용되는 내부 올레핀은 비-알파 이중 결합을 주로 함유하는 임의의 올레핀, 즉 베타 또는 고급 올레핀을 의미한다. 바람직하게는 이러한 물질은 실질적으로 완전히 베타 또는 고급 올레핀, 예를 들어 10 중량% 미만, 보다 바람직하게는 5 중량% 미만 또는 2 중량% 미만의 알파 올레핀을 함유하는 것이다. 전형적인 내부 올레핀은 셸(Shell)로부터 입수가능한 네오덴(Neodene) 1518I0를 포함한다.

[0068] 내부 올레핀은 때때로 이성질체화된 올레핀으로 공지되어 있고, 당업계에 공지된 이성질체화 과정에 의해 알파

올레핀으로부터 제조될 수 있거나, 또는 다른 공급원으로부터 입수가 가능하다. 그들이 또한 내부 올레핀으로 공지되어 있다는 사실은 그들이 반드시 이성질체화에 의해 제조될 필요는 없다는 것을 반영한다.

- [0069] 특히 바람직한 실시양태에서 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제는 디메틸아미노 프로필아민 및 폴리이소부틸렌-치환된 숙신산 무수물로부터 제조된 3급 아민의 염이다. 폴리이소부틸렌 치환기의 평균 분자량은 바람직하게는 700 내지 1300이다.
- [0070] 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제는 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 이러한 방법은 당업자에게 공지될 것이고, 본원에 예시된다. 전형적으로 4급 암모늄 염 첨가제는 임의로 용매의 존재 하에, 대략 1:1 몰비로 화학식 A의 화합물 및 화학식 B1 또는 B2의 화합물을 가열함으로써 제조될 것이다. 생성된 조 반응 혼합물은 디젤 연료에 직접적으로 첨가한 다음, 임의로 용매를 제거할 수 있다. 혼합물 중에 여전히 존재하는 임의의 부산물 또는 나머지 출발 물질은 첨가제의 성능에 임의의 손실을 야기하는 것으로 밝혀지지 않았다. 따라서 본 발명은 화학식 A의 화합물 및 화학식 B1 또는 B2의 화합물의 반응 생성물을 포함하는 디젤 연료 조성물을 제공할 수 있다.
- [0071] 일부 실시양태에서 본 발명의 조성물은 추가의 첨가제를 포함할 수 있고, 이러한 추가의 첨가제는
- [0072] (a) 알데히드;
- [0073] (b) 폴리아민; 및
- [0074] (c) 임의로 치환된 페놀
- [0075] 사이의 만니히 반응의 생성물일 수 있다.
- [0076] 이러한 화합물은 이하에 "만니히 첨가제"로서 지칭될 수 있다. 따라서 일부 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 4급 암모늄 염 첨가제 및 만니히 첨가제를 포함하는 디젤 연료 조성물을 제공한다.
- [0077] 임의의 알데히드는 만니히 첨가제의 알데히드 성분 (a)로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 알데히드 성분 (a)는 지방족 알데히드이다. 바람직하게는, 상기 알데히드는 1 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다. 가장 바람직하게는, 알데히드는 포름알데히드이다.
- [0078] 만니히 첨가제의 폴리아민 성분 (b)는 2개 이상의 아민 기를 포함하는 임의의 화합물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 폴리아민은 폴리알킬렌 폴리아민이다. 바람직하게는 폴리아민은 알킬렌 성분이 1 내지 6개, 바람직하게는 1 내지 4개, 가장 바람직하게는 2 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 폴리알킬렌 폴리아민이다. 가장 바람직하게는, 폴리아민은 폴리에틸렌 폴리아민이다.
- [0079] 바람직하게는 폴리아민은 2 내지 15개의 질소 원자, 바람직하게는 2 내지 10개의 질소 원자, 보다 바람직하게는 2 내지 8개의 질소 원자를 갖는다
- [0080] 바람직하게는 폴리아민 성분 (b)는 모이어티  $R^1R^2NCHR^3CHR^4NR^5R^6$ 를 포함하며, 여기서 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 독립적으로 수소, 및 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 치환기로부터 선택된다.
- [0081] 따라서, 본 발명의 만니히 반응 생성물을 제조하는데 사용되는 폴리아민 반응물은 바람직하게는 임의로 치환된 에틸렌 디아민 잔기를 포함한다.
- [0082] 바람직하게는,  $R^1$  및  $R^2$  중 적어도 1개는 수소이다. 바람직하게는,  $R^1$  및  $R^2$  둘 다는 수소이다.
- [0083] 바람직하게는,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  및  $R^6$  중 적어도 2개는 수소이다.
- [0084] 바람직하게는,  $R^3$  및  $R^4$  중 적어도 1개는 수소이다. 일부 바람직한 실시양태에서, 각각의  $R^3$  및  $R^4$ 는 수소이다. 일부 실시양태에서,  $R^3$ 은 수소이고,  $R^4$ 는 알킬, 예를 들어  $C_1$  내지  $C_4$  알킬, 특히 메틸이다.
- [0085] 바람직하게는,  $R^5$  및  $R^6$  중 적어도 1개는 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 치환기이다.

- [0086]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  중 적어도 1개가 수소가 아닌 실시양태에서, 각각은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 모이어티로부터 선택된다. 바람직하게는, 각각은 독립적으로 수소, 및 임의로 치환된 C(1-6) 알킬 모이어티로부터 선택된다.
- [0087] 특히 바람직한 화합물에서, 각각의  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^5$ 는 수소이고,  $R^6$ 은 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 치환기이다. 바람직하게는  $R^6$ 은 임의로 치환된 C(1-6) 알킬 모이어티이다.
- [0088] 이러한 알킬 모이어티는 히드록실, 아미노 (특히 비치환된 아미노;  $-NH-$ ,  $-NH_2$ ), 술포, 술폭시, C(1-4) 알콕시, 니트로, 할로 (특히 클로로 또는 플루오로) 및 메르캅토로부터 선택된 1개 이상의 기에 의해 치환될 수 있다.
- [0089] 알킬 쇠에 1개 이상의 헤테로원자, 예컨대 O, N 또는 S가 혼입되어 존재함으로써, 에테르, 아민 또는 티오에테르를 제공할 수 있다.
- [0090] 특히 바람직한 치환기  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  또는  $R^6$ 은 히드록시-C(1-4)알킬 및 아미노-C(1-4)알킬, 특히  $HO-CH_2-CH_2-$  및  $H_2N-CH_2-CH_2-$ 이다.
- [0091] 적합하게는, 폴리아민은 아민 관능기만을 포함하거나, 또는 아민 및 알콜 관능기를 포함한다.
- [0092] 폴리아민은 예를 들어 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사에틸렌헵타민, 헵타에틸렌옥타민, 프로판-1,2-디아민, 2(2-아미노-에틸아미노)에탄올 및 N',N'-비스 (2-아미노에틸) 에틸렌디아민 ( $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ )으로부터 선택될 수 있다. 가장 바람직하게는 폴리아민은 테트라에틸렌펜타민 또는 에틸렌디아민을 포함한다.
- [0093] 상업적으로 입수가능한 폴리아민의 공급원은 전형적으로 이성질체 및/또는 올리고머의 혼합물 및 본 발명의 범주 내에 속하는 이러한 상업적으로 입수가능한 혼합물로부터 제조된 생성물을 함유한다.
- [0094] 본 발명의 만니히 첨가제를 형성하기 위해 사용되는 폴리아민은 직쇄형 또는 분지형일 수 있고, 시클릭 구조를 포함할 수 있다.
- [0095] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 만니히 첨가제는 상대적으로 저분자량이다.
- [0096] 바람직하게는, 만니히 첨가제 생성물의 분자는 10000 미만, 바람직하게는 7500 미만, 바람직하게는 2000 미만, 보다 바람직하게는 1500 미만의 수 평균 분자량을 갖는다.
- [0097] 임의로 치환된 페놀 성분 (c)는 방향족 고리 상에서 (페놀 OH 이외에) 0 내지 4개의 기로 치환될 수 있다. 예를 들어, 이는 삼치환 또는 이치환된 페놀일 수 있다. 가장 바람직하게는, 성분 (c)는 일치환된 페놀이다. 치환은 오르토 및/또는 메타 및/또는 파라 위치(들)에서 있을 수 있다.
- [0098] 각 페놀 모이어티는 알데히드/아민 잔기로 오르토, 메타 또는 파라 치환될 수 있다. 알데히드 잔기가 오르토 또는 파라 치환된 화합물이 가장 통상적으로 형성된다. 화합물들의 혼합물이 생성될 수도 있다. 바람직한 실시양태에서, 출발 페놀은 파라 치환되고, 그에 따라 오르토 치환된 생성물이 생성된다.
- [0099] 페놀은 임의의 공통 기, 예를 들어 알킬 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 니트릴 기, 카르복실산, 에스테르, 에테르, 알콕시 기, 할로 기, 추가의 히드록실 기, 메르캅토 기, 알킬 메르캅토 기, 알킬 술폭시 기, 술폭시 기, 아릴 기, 아릴알킬 기, 치환 또는 비치환된 아민 기 또는 니트로 기 중 1개 이상으로 치환될 수 있다.
- [0100] 바람직하게는, 페놀은 1개 이상의 임의로 치환된 알킬 치환기를 보유한다. 상기 알킬 치환기는 예를 들어 히드록실, 할로 (특히 클로로 및 플루오로), 알콕시, 알킬, 메르캅토, 알킬 술폭시, 아릴 또는 아미노 잔기로 임의의 치환될 수 있다. 바람직하게는, 상기 알킬 기는 본질적으로 탄소 및 수소 원자로 이루어진다. 치환된 페놀은 1개 이상의 이중 및/또는 삼중 결합을 포함하는 알케닐 또는 알키닐 잔기를 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, 성분 (c)는 알킬 쇠가 포화되어 있는 알킬 치환된 페놀 기이다. 알킬 쇠는 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0101] 바람직하게는, 성분 (c)는 모노알킬 페놀, 특히 파라-치환된 모노알킬 페놀이다.
- [0102] 바람직하게는, 성분 (c)는 페놀이 총 28개 미만의 탄소 원자, 바람직하게는 24개 미만의 탄소 원자, 보다 바람

직하계는 20개 미만의 탄소 원자, 바람직하게는 18개 미만의 탄소 원자, 바람직하게는 16개 미만의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 14개 미만의 탄소 원자를 갖는 1개 이상의 알킬 쇄를 보유하는 알킬 치환된 페놀을 포함한다.

- [0103] 바람직하게는, 성분 (c)의 상기 또는 각각의 알킬 치환기는 4 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 18 개, 보다 바람직하게는 8 내지 16개, 특히 10 내지 14개의 탄소 원자를 갖는다. 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (c)는 C12 알킬 치환기를 갖는 페놀이다.
- [0104] 바람직하게는, 페놀 성분 (c)의 상기 또는 각각의 치환기는 400 미만, 바람직하게는 350 미만, 바람직하게는 300 미만, 보다 바람직하게는 250 미만, 가장 바람직하게는 200 미만의 분자량을 갖는다. 페놀 성분 (c)의 상기 또는 각각의 치환기는 적합하게는 100 내지 250, 예를 들어 150 내지 200의 분자량을 가질 수 있다.
- [0105] 성분 (c)의 분자는 바람직하게는 1800 미만, 바람직하게는 800 미만, 바람직하게는 500 미만, 보다 바람직하게는 450 미만, 바람직하게는 400 미만, 바람직하게는 350 미만, 보다 바람직하게는 325 미만, 바람직하게는 300 미만, 가장 바람직하게는 275 미만의 평균 분자량을 갖는다.
- [0106] 성분 (a), (b) 및 (c)는 각각 화합물의 혼합물 및/또는 이성질체의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0107] 만니히 첨가제는 바람직하게는 5:1:5 내지 0.1:1:0.1, 보다 바람직하게는 3:1:3 내지 0.5:1:0.5의 몰비로 성분 (a), (b) 및 (c)를 반응시킴으로써 수득된 반응 생성물이다.
- [0108] 본 발명의 만니히 첨가제를 형성하기 위해 성분 (a) 및 (b)는 바람직하게는 6:1 내지 1:4 (알데히드:폴리아민), 바람직하게는 4:1 내지 1:2, 보다 바람직하게는 3:1 내지 1:1의 몰비로 반응한다.
- [0109] 본 발명의 바람직한 만니히 첨가제를 형성하기 위해 반응 혼합물 중 성분 (a) 대 성분 (c) (알데히드:페놀)의 몰비는 바람직하게는 5:1 내지 1:4, 바람직하게는 3:1 내지 1:2, 예를 들어 1.5:1 내지 1:1.1 이다.
- [0110] 본 발명에 사용된 일부 바람직한 화합물은 전형적으로 2 부 (a) 대 1 부 (b)  $\pm$  0.2 부 (b), 대 2 부 (c)  $\pm$  0.4 부 (c); 바람직하게는 대략 2:1:2 (a:b:c)의 몰비로 성분 (a), (b) 및 (c)를 반응시킴으로써 형성된다.
- [0111] 본 발명에 사용된 일부 바람직한 화합물은 전형적으로 2 부 (a) 대 1 부 (b)  $\pm$  0.2 부 (b) 대 1.5 부 (c)  $\pm$  0.3 부 (c); 바람직하게는 대략 2:1:1.5 (a:b:c)의 몰비로 성분 (a), (b) 및 (c)를 반응시킴으로써 형성된다.
- [0112] 4급 암모늄 염 첨가제의 적절한 처리율 및 존재하는 경우 만니히 첨가제는 목적하는 성능 및 이들이 사용된 엔진의 유형에 의존할 것이다. 예를 들어 다양한 수준의 첨가제가 다양한 수준의 성능을 달성하기 위해 필요할 수 있다.
- [0113] 적합하게는 4급 암모늄 염 첨가제는 10000 ppm 미만, 바람직하게는 1000 ppm 미만, 바람직하게는 500 ppm 미만, 바람직하게는 250 ppm 미만의 양으로 디젤 연료 조성물 중에 존재한다.
- [0114] 적합하게는 만니히 첨가제가 사용되는 경우 10000 ppm 미만, 1000 ppm 미만, 바람직하게는 500 ppm 미만, 바람직하게는 250 ppm 미만의 양으로 디젤 연료 조성물 중에 존재한다.
- [0115] 4급 암모늄 염 첨가제 대 만니히 첨가제의 중량비는 바람직하게는 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 1:4 내지 4:1 이다.
- [0116] 상기 언급된 바와 같이, 바이오디젤 또는 금속을 함유하는 연료는 오손을 야기하는 것으로 공지되어 있다. 엄격 연료, 예를 들어 높은 수준의 금속 및/또는 높은 수준의 바이오디젤을 함유하는 것들은 덜 엄격한 연료보다 더 높은 처리율의 4급 암모늄 염 첨가제를 필요로 할 수 있다.
- [0117] 본 발명의 디젤 연료 조성물은 디젤 연료에서 통상적으로 발견되는 것들과 같은 하나 이상의 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 여기에는 예를 들어 항산화제, 분산제, 세제, 금속 탈활성화 화합물, 왁스 침강방지제, 저온 유동 개선제, 세탄가 개선제, 연무제거제, 안정화제, 탈유화제, 소포제, 부식 억제제, 윤활성 개선제, 염료, 마커, 연소 개선제, 금속 탈활성화제, 악취 차단제, 드래그 감소제 및 전도성 개선제가 포함된다. 각각의 이러한 종류의 첨가제의 적합한 양의 예는 당업자에게 공지될 것이다.
- [0118] 일부 바람직한 실시양태에서, 조성물은 폴리이소부텐-치환된 숙신산-유래 아실화제 및 폴리에틸렌 폴리아민의 반응에 의해 형성된 유형의 세제를 포함한다. 적합한 화합물은 예를 들어 W02009/040583에 기재되어 있다.
- [0119] 디젤 연료에 의해, 본 발명자들은 디젤 엔진, 도로 사용 또는 비-도로 사용에 적합한 임의의 연료를 포함한다.

이는 디젤, 선박용 디젤, 연료용 중유, 산업적 연료유 등으로 기재되어 있는 연료를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

- [0120] 본 발명의 디젤 연료 조성물은 석유-기재의 연료유, 특히 중간 증류물 연료유를 포함할 수 있다. 이러한 증류물 연료유는 일반적으로 110℃ 내지 500℃, 예를 들어 150℃ 내지 400℃의 범위 내에서 비등한다. 디젤 연료는 대기압 증류물 또는 진공 증류물, 크래킹된 경유, 또는 열적으로 및/또는 촉매적으로 크래킹된 및 하이드로-크래킹된 증류물과 같은 직류 및 정련 스트림의 임의의 비율의 블렌드를 포함할 수 있다.
- [0121] 본 발명의 디젤 연료 조성물은 비-재생가능한 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 연료, 예컨대 GTL (가스-액화) 연료, CTL (석탄-액화) 연료 및 OTL (오일 샌드-액화)로 기재된 것들을 포함할 수 있다.
- [0122] 본 발명의 디젤 연료 조성물은 재생가능한 연료, 예컨대 바이오연료 조성물 또는 바이오디젤 조성물을 포함할 수 있다.
- [0123] 디젤 연료 조성물은 제1 세대 바이오디젤을 포함할 수 있다. 제1 세대 바이오디젤은 예를 들어 식물성 오일, 동물 지방 및 사용된 요리용 지방의 에스테르를 함유한다. 이러한 형태의 바이오디젤은 오일, 예를 들어 평지 씨 오일, 대두 오일, 홍화 오일, 팜 25 오일, 옥수수 오일, 땅콩 오일, 목화 종자 오일, 탈로우, 코코넛 오일, 피직 넷 오일 (자트로파(Jatropha)), 해바라기 종자 오일, 사용되어진 식용 오일, 수소화 식물성 오일 또는 그의 임의의 혼합물과, 촉매 존재 하의 알콜, 보통은 모노알콜과의 에스테르교환에 의해 수득될 수 있다.
- [0124] 디젤 연료 조성물은 제2 세대 바이오디젤을 포함할 수 있다. 제2 세대 바이오디젤은 식물성 오일 및 동물 지방과 같은 재생가능한 공급원으로부터 유래하며, 종종 정련소에서, 종종 페트로브라스(Petrobras)에 의해 개발된 H-바이오 공정과 같은 수가공을 사용하여 가공된다. 제2 세대 바이오디젤은 석유 기반의 연료유 스트림과 특성 및 품질 면에서 유사할 수 있고, 예를 들면 식물성 오일, 동물 지방 등으로부터 생성되고 코노코필립스(ConocoPhillips)에 의해 리뉴어블 디젤(Renewable Diesel)로서, 및 네스테(Neste)에 의해 NExBTL로서 시판되는 재생가능한 디젤이다.
- [0125] 본 발명의 디젤 연료 조성물은 제3 세대 바이오디젤을 포함할 수 있다. 제3 세대 바이오디젤은 BTL (바이오매스-액화) 연료로서 기재된 것들을 포함하여, 가스화 및 피셔-트롭쉬 기술을 이용한다. 제3 세대 바이오디젤은 일부 제2 세대 바이오디젤과는 많이 상이하지는 않지만, 전체 식물 (바이오매스)을 활용함으로써 공급원료 기반을 확장하는 것을 목표로 한다.
- [0126] 디젤 연료 조성물은 상기 디젤 연료 조성물 중 어느 것 또는 모두의 블렌드를 함유할 수 있다.
- [0127] 일부 실시양태에서, 본 발명의 디젤 연료 조성물은 바이오-디젤을 포함하는 블렌딩된 디젤 연료일 수 있다. 이러한 블렌드에서, 바이오-디젤은, 예를 들어 0.5% 이하, 1% 이하, 2% 이하, 3% 이하, 4% 이하, 5% 이하, 10% 이하, 20% 이하, 30% 이하, 40% 이하, 50% 이하, 60% 이하, 70% 이하, 80% 이하, 90% 이하, 95% 이하 또는 99% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0128] 일부 실시양태에서, 디젤 연료 조성물은 2차 연료, 예를 들어 에탄올을 포함할 수 있다. 그러나 바람직하게는, 디젤 연료 조성물은 에탄올을 함유하지 않는다.
- [0129] 본 발명의 디젤 연료 조성물은 상대적으로 높은 황 함량, 예를 들어 0.05 중량% 초과, 예컨대 0.1% 또는 0.2%를 함유할 수 있다.
- [0130] 그러나, 바람직한 실시양태에서, 디젤 연료는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.035 중량% 이하, 특히 0.015 % 이하의 황 함량을 갖는다. 심지어 더 낮은 황 수준을 갖는 연료, 예컨대 50 중량 ppm 미만, 바람직하게는 20 중량 ppm 미만, 예를 들어 10 중량 ppm 이하의 황을 갖는 연료가 또한 적합하다.
- [0131] 통상적으로 존재하는 경우, 금속-함유 종은 예를 들어 연료에 존재하거나 운할제에서 유래하는 산성 종에 의한 금속 및 금속 산화물 표면의 부식을 통한 오염물질로서 존재할 것이다. 사용시, 디젤 연료와 같은 연료는 예를 들어 차량 연료공급 시스템, 연료 탱크, 연료 수수 수단 등의 금속 표면과 일상적으로 접촉하게 된다. 전형적으로, 금속-함유 오염은 전이 금속, 예컨대 아연, 철 및 구리; I족 또는 II족 금속, 예컨대 나트륨; 및 다른 금속, 예컨대 납을 포함할 수 있다.
- [0132] 디젤 연료에 존재할 수 있는 금속-함유 오염 이외에도, 금속-함유 종이 고의로 연료에 첨가될 수 있는 상황이 존재한다. 당업계에 공지되어 있는 바와 같이, 예를 들어 미립자 트랩의 재생을 돕기 위해 금속-함유 연료-내장형 촉매 종이 첨가될 수 있다. 이와 같은 촉매는 종종 혼합물로서 또는 단독으로서 철, 세륨, I족 및 II족

금속, 예를 들어 칼슘 및 스트론튬과 같은 금속을 기재로 한다. 또한 백금 및 망가니즈가 사용된다. 이와 같은 촉매의 존재는 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진에서 연료가 사용하는 경우 분사기 침착물을 야기할 수도 있다.

[0133] 금속-함유 오염은 그의 공급원에 따라 불용성 미립자 또는 가용성 화합물 또는 착물 형태일 수 있다. 금속-함유 연료-내장형 촉매는 종종 가용성 화합물 또는 착물 또는 콜로이드성 중이다.

[0134] 일부 실시양태에서, 상기 금속-함유 종은 연료-내장형 촉매를 포함한다.

[0135] 일부 실시양태에서, 상기 금속-함유 종은 아연을 포함한다.

[0136] 전형적으로, 디젤 연료 중 금속-함유 종의 양은 디젤 연료의 중량을 기준으로 하여, 종 중의 금속의 총 중량으로 나타낸, 0.1 내지 50 중량ppm, 예를 들어 0.1 내지 10 중량ppm이다.

[0137] 본 발명의 연료 조성물은 선행 기술의 디젤 연료에 비해 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진에 사용하는 경우에 개선된 성능을 나타낸다.

[0138] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 디젤 연료에 첨가시에 제1 측면의 조성물을 제공하는 첨가제 패키지가 제공된다.

[0139] 첨가제 패키지는 4급 암모늄 염 첨가제, 만니히 첨가제 및 임의로 추가의 첨가제, 예를 들어 상기 기재된 것들의 혼합물을 포함할 수 있다. 대안적으로, 첨가제 패키지는 적합하게는 첨가제의 용액을 탄화수소 용매, 예를 들어 지방족 및/또는 방향족 용매; 및/또는 산화 용매, 예를 들어 알콜 및/또는 에테르의 혼합물로 포함할 수 있다.

[0140] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 엔진에서 제1 측면의 조성물을 연소시키는 것을 포함하는, 디젤 엔진을 작동시키는 방법이 제공된다.

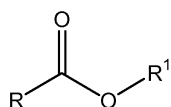
[0141] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 디젤 연료 조성물을 사용하는 경우 디젤 엔진의 엔진 성능을 개선시키기 위한, 상기 디젤 연료 조성물 중

[0142] 화학식 A의 화합물

[0143] 및 히드로카르빌-치환된 아실화제와 화학식 B1 또는 B2의 아민과의 반응에 의해 형성된 화합물

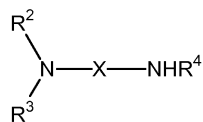
[0144] 의 반응에 의해 형성된 4급 암모늄 염 첨가제의 용도가 제공된다.

[0145] <화학식 A>



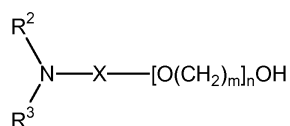
[0146]

[0147] <화학식 B1>



[0148]

[0149] <화학식 B2>



[0150]

[0151] 상기 식에서, R은 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 아릴 또는 알킬아릴 기이고; R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 기이고; R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 동일하거나 상이한 알킬 기이고; X는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고; n은 0 내지 20이고; m은 1 내지 5이고; R<sup>4</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>22</sub> 알킬

기이다.

- [0152] 제2, 제3 및 제4 측면의 바람직한 특징은 제1 측면과 관련하여 정의된 바와 같다.
- [0153] 일부 특히 바람직한 실시양태에서, 상기 디젤 연료 조성물을 사용하는 경우 디젤 엔진의 엔진 성능을 개선시키기 위한 본원에 정의된 바와 같은 4급 암모늄 염 첨가제 및 만니히 첨가제의 조합물의 용도가 제공된다.
- [0154] 성능의 개선은 디젤 엔진에서의 침착물의 형성의 감소 또는 예방에 의해 달성될 수 있다. 이것은 "청결 유지" 성능의 개선으로서 간주될 수 있다. 따라서 본 발명은 상기 엔진에서 제1 측면의 조성물을 연소함으로써 디젤 엔진에서 침착물의 형성을 감소 또는 예방하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0155] 성능의 개선은 디젤 엔진에서의 기존 침착물의 제거에 의해 달성될 수 있다. 이것은 "청소" 성능의 개선으로서 간주될 수 있다. 따라서 본 발명은 상기 엔진에서 제1 측면의 조성물을 연소함으로써 디젤 엔진으로부터 침착물을 제거하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0156] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 제1 측면의 조성물을 사용하여 "청결 유지" 및 "청소" 성능의 개선을 제공할 수 있다.
- [0157] 일부 바람직한 실시양태에서, 제3 측면의 용도는 디젤 연료 조성물을 사용하는 경우 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진의 엔진 성능을 개선시키기 위한 디젤 연료 조성물 중의, 임의로 만니히 첨가제와 조합된, 4급 암모늄 염 첨가제의 용도에 관한 것일 수 있다.
- [0158] 고압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진은 수많은 방식으로 특징화될 수 있다. 이러한 엔진은 전형적으로 다수의 개구를 갖는 연료 분사기가 구비되어 있으며, 각각의 개구는 입구와 출구를 갖는다.
- [0159] 이러한 최신 디젤 엔진은 분무-홀의 입구 직경이 출구 직경보다 더 크도록 점점 가늘어지는 개구를 특징으로 할 수 있다.
- [0160] 이러한 최신 엔진은 500  $\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 200  $\mu\text{m}$  미만, 보다 바람직하게는 150  $\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 100  $\mu\text{m}$  미만, 가장 바람직하게는 80  $\mu\text{m}$  미만, 또는 그 미만의 출구 직경을 갖는 개구를 특징으로 할 수 있다.
- [0161] 이러한 최신 디젤 엔진은 입구의 내부 모서리가 만곡된 개구를 특징으로 할 수 있다.
- [0162] 이러한 최신 디젤 엔진은 1개 초과와 개구, 적합하게는 2개 초과와 개구, 바람직하게는 4개 초과와 개구, 예를 들어 6개 이상의 개구를 갖는 분사기를 특징으로 할 수 있다.
- [0163] 이러한 최신 디젤 엔진은 250°C를 초과하는 작업 팁 온도를 특징으로 할 수 있다.
- [0164] 이러한 최신 디젤 엔진은 1350 bar 초과, 바람직하게는 1500 bar 초과, 보다 바람직하게는 2000 bar 초과와 연료 압력을 특징으로 할 수 있다.
- [0165] 본 발명의 용도는 바람직하게는 상기 기재된 특성 중 하나 이상을 갖는 엔진의 성능을 개선시킨다.
- [0166] 본 발명은 높은 압력 및 온도에서 가동되며, 연료가 재순환될 수 있고, 연료가 그를 통하여 엔진으로 전달되는 다수의 미세한 개구를 포함하는 엔진의 분사기 상의 침착물의 예방 또는 감소 또는 제거에 특히 유용하다. 본 발명은 중장비 차량 및 승용 차량을 위한 엔진에서의 유용성을 찾는다. 예를 들어, 고속 직접 분사 (또는 HSDI) 엔진을 도입한 승용 차량이 본 발명으로부터 혜택을 받을 수 있다.
- [0167] 고압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진의 분사기 몸체 내에, 단지 1 내지 2  $\mu\text{m}$ 의 클리어런스가 가동부 사이에 존재할 수 있으며, 들러붙는 분사기, 특히 개방된 채로 들러붙는 분사기에 의해 초래되는 분야의 엔진 문제가 보고되어 왔다. 이 영역에서의 침착물의 제어는 매우 중요할 수 있다.
- [0168] 본 발명의 디젤 연료 조성물은 종래 디젤 엔진과 함께 사용되는 경우에 또한 개선된 성능을 제공할 수 있다. 바람직하게는 개선된 성능은 고압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진에서 디젤 연료 조성물을 사용하는 경우에 및 종래 디젤 엔진에서 조성물을 사용하는 경우에 달성된다. 이는 새로운 엔진 및 오래된 차량에서 사용될 수 있는 단일 연료의 제공을 가능하게 하기 때문에 중요하다.
- [0169] 디젤 엔진 시스템의 성능의 개선은 수많은 방법에 의해 측정될 수 있다. 적합한 방법은 엔진의 유형 및 "청결 유지" 및/또는 "청소" 성능을 측정함에 따라 다를 것이다.
- [0170] 성능의 개선을 측정할 수 있는 방법 중 하나는 제어된 엔진 시험에서 동력 손실을 측정하는 것이다. "청결 유

지" 성능의 개선은 베이스 연료에서 나타난 것과 비교하여 동력 손실의 감소를 관찰함으로써 측정될 수 있다. "청소" 성능은 본 발명의 디젤 연료 조성물이 이미 오손된 엔진에 사용되는 경우 동력의 증가에 의해 관찰될 수 있다.

- [0171] 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진의 성능의 개선은 연료 경제성의 개선에 의해 측정될 수 있다.
- [0172] 제3 측면의 사용은 또한 차량 연료 필터에서의 침착물을 감소 또는 예방 또는 제거함으로써 엔진의 성능을 개선할 수 있다.
- [0173] 차량 연료 필터에서의 침착물의 수준은 정량적으로 또는 정성적으로 측정될 수 있다. 일부 경우에서, 이것은 일단 필터를 제거하고 난 후의 필터의 점검에 의해서만 측정될 수 있다. 다른 경우, 침착물의 수준은 사용 동안 추정될 수 있다.
- [0174] 다수의 차량이 사용 동안 시각적으로 점검하여 고체 축적의 수준 및 필터 교체의 필요성을 측정할 수 있는 연료 필터를 장착하고 있다. 예를 들어, 이러한 시스템 중 하나는 투명 하우징 내의 필터 통을 사용함으로써 필터, 필터 내의 연료 수준 및 필터 막힘의 정도가 관찰되는 것을 가능케 한다.
- [0175] 본 발명의 연료 조성물을 사용하는 것은 본 발명의 것이 아닌 연료 조성물에 비해 상당히 감소된 연료 필터에서의 침착물의 수준을 발생시킬 수 있다. 이것은 필터가 훨씬 덜 자주 교체되는 것을 가능케 하며, 연료 필터가 점검 간격 사이에 고장나지 않도록 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 사용은 유지 비용이 감소되게 할 수 있다.
- [0176] 일부 실시양태에서 연료 필터에서의 침착물의 발생은 억제 또는 감소된다. 따라서 "청결 유지" 성능이 관찰될 수 있다. 일부 실시양태에서 기존 침착물은 연료 필터로부터 제거될 수 있다. 따라서 "청소" 성능이 관찰될 수 있다.
- [0177] 성능의 개선은 또한 본 발명의 연료 조성물의 사용이 엔진의 분사기 상의 침착물의 양을 감소시키는 정도를 고려하여 평가할 수 있다. "청결 유지" 성능을 위해 침착물의 발생의 감소가 관찰될 것이다. "청소" 성능을 위해 기존 침착물의 제거가 관찰될 것이다.
- [0178] 침착물 축적의 직접적인 측정은 통상적으로 이루어지지 않지만, 통상적으로 동력 손실 또는 분사기를 통한 연료 유량으로부터 추정된다.
- [0179] 제3 측면의 사용은 분사기 몸체 내에 검 및 래커를 비롯한 침착물을 감소, 예방 또는 제거함으로써 엔진의 성능을 개선시킬 수 있다.
- [0180] 유럽에서는, 수송 연료, 윤활제 및 기타 유체에 대한 성능 시험의 개발을 위한 유럽 공동체 협의회 (CEC로 공지된 산업 단체)가 "유로(Euro) 5" 법규로 공지되어 있는 새로운 유럽 연합 배출 규제를 충족하는 엔진에서 사용하기에 디젤 연료가 적합한지를 평가하기 위해, CEC F-98-08로 명명된 새로운 시험을 개발하였다. 상기 시험은 유로 5 분사기를 사용하는 푸조 DW10 엔진을 기준으로 하며, 이후에 DW10 시험으로 지칭될 것이다. 이는 추가로 하기 실시예 (실시예 6 참조)와 관련하여 기재될 것이다.
- [0181] 바람직하게는 본 발명의 연료 조성물의 사용은 DW10 시험에서 감소된 침착물로 이어진다. 바람직하게는 "청결 유지" 성능을 위해 침착물의 발생에서의 감소가 관찰된다. 바람직하게는 "청소"를 위해 침착물의 성능 제거가 관찰된다. DW10 시험은 고압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진의 동력 손실을 측정하는데 사용된다.
- [0182] 더 오래된 엔진의 경우, 성능의 개선은 XUD9 시험을 이용하여 측정될 수 있다. 이 시험은 실시예 7과 관련하여 기재되어 있다.
- [0183] 적합하게는 본 발명의 연료 조성물의 사용은 최신 디젤 엔진에서 "청결 유지" 성능을 제공할 수 있고, 즉 이러한 엔진의 분사기 상의 침착물의 형성이 억제 또는 예방될 것이다. 바람직하게는 이 성능은 5% 미만, 바람직하게는 2% 미만의 동력 손실이 DW10 시험에 의해 측정된 바와 같이 32시간 후에 관찰되도록 한다.
- [0184] 적합하게는 본 발명의 연료 조성물의 사용이 최신 디젤 엔진에서 "청소" 성능을 제공할 수 있고, 즉 이미 오손된 엔진의 분사기 상에서 침착물이 제거될 수 있다. 바람직하게는 이 성능은 오손된 엔진의 동력이, DW10 시험으로 측정되는 바와 같이, 청결한 분사기를 사용하는 경우 달성되는 수준의 1% 내로 8시간 내에 돌아올 수 있도록 한다.
- [0185] 바람직하게는, 동력이 청결한 분사기의 이용시 관찰되는 수준의 1% 내로 4시간 내에, 바람직하게는 2시간 내에 되돌아가는 빠른 "청소"가 달성될 수 있다.

- [0186] 청결한 분사기는 새로운 분사기 또는, 예를 들어 초음파 조에서, 제거되고 물리적으로 세정되는 분사기를 포함할 수 있다.
- [0187] 이러한 성능은 실시예 6에 예시되고 도 1 및 2에 나타난다.
- [0188] 적합하게는 본 발명의 연료 조성물의 사용은 중래 디젤 엔진에서 "청결 유지" 성능을 제공할 수 있고, 즉 이러한 엔진의 분사기 상의 침착물의 형성이 억제 또는 예방될 수 있다. 바람직하게는 이 성능은 50% 미만, 바람직하게는 30% 미만의 유동 손실이 XUD-9 시험에 의해 측정된 바와 같이 10시간 후에 관찰되도록 한다.
- [0189] 적합하게는 본 발명의 연료 조성물의 사용이 최신 디젤 엔진에서 "청소" 성능을 제공할 수 있고, 즉 이미 오손된 엔진의 분사기 상에서 침착물이 제거될 수 있다. 바람직하게는 이 성능은 오손된 엔진의 유동 손실이, XUD-9 시험으로 측정된 바와 같이, 10시간 내에 10% 이상 증가될 수 있도록 한다.
- [0190] 본 발명의 임의의 측면의 임의의 특징은 적절한 경우 임의의 다른 특징과 조합될 수 있다.
- [0191] 지금부터 본 발명이 하기의 비제한적인 실시예를 참조하여 추가로 정의될 것이다. 하기 실시예에서, 처리물에 있어서 백만분율 (ppm)로 제시된 값은 활성 제제를 함유하는 첨가된 제제의 양이 아닌 활성제의 양을 표시한다. 모든 백만분율은 중량 기준이다.
- [0192] 실시예 1
- [0193] 첨가제 A, 히드로카르빌 치환된 아실화제와 화학식 B1의 화합물과의 반응 생성물을 하기와 같이 제조하였다:
- [0194] PIBSA 523.88g (0.425 mol) (1000 MW PIB 및 말레산 무수물로부터 제조됨) 및 카로막스(Caromax) 20 373.02g을 1 리터 용기에 충전하였다. 혼합물을 교반하고, 50℃로 질소 하에 가열하였다. 디메틸아미노프로필아민 43.69g (0.425 mol)을 첨가하고, 혼합물을 5시간 동안 160℃로 가열하고, 동시에 딘-스타크(Dean-Stark) 장치를 이용하여 물을 제거하였다.
- [0195] 실시예 2
- [0196] 첨가제 B, 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:
- [0197] 첨가제 A 588.24g (0.266 mol)을 질소 하에 메틸 살리실레이트 40.66g (0.266 mol)과 혼합하였다. 혼합물을 교반하고, 16시간 동안 160℃로 가열하였다. 생성물은 37.4% 용매를 함유하였다. 비-휘발성 물질은 적정에 의해 측정된 바와 같이 4급 암모늄 염의 18%를 함유하였다.
- [0198] 실시예 3
- [0199] 첨가제 C, 만니히 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:
- [0200] 1 리터 반응기에 도데실페놀 (524.6g, 2.00 mol), 에틸렌디아민 (60.6g, 1.01 mol) 및 카로막스 20 (250.1g)을 충전하였다. 혼합물을 95℃로 가열하고, 포름알데히드 용액, 37 중량% (167.1g, 2.06 mol)을 1시간에 걸쳐 충전하였다. 온도를 3시간 동안 125℃로 증가시키고, 물 125.6g을 제거하였다. 본 실시예에서 알데히드(a):아민(b):페놀(c)의 물비는 대략 2:1:2였다.
- [0201] 실시예 4
- [0202] 첨가제 D, 만니히 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:
- [0203] 반응기에 도데실페놀 (277.5 kg, 106 kmol), 에틸렌디아민 (43.8 kg, 0.73 kmol) 및 카로막스 20 (196.4 kg)을 충전하였다. 혼합물을 95℃로 가열하고, 포름알데히드 용액, 36.6 중량% (119.7 kg, 1.46 kmol)를 1시간에 걸쳐 충전하였다. 온도를 3시간 동안 125℃로 증가시키고, 물을 제거하였다. 본 실시예에서 알데히드(a):아민(b):페놀(c)의 물비는 대략 2:1:1.5였다.
- [0204] 실시예 5
- [0205] 모두 RF06 베이스 연료의 공통 배치로부터 취출하고, 1 ppm 아연 (아연 네오데카노에이트로서의)을 함유하는 분취량에 첨가한, 표 1에 열거된 첨가제를 포함하는 디젤 연료 조성물을 제조하였다.
- [0206] 하기 표 2는 RF06 베이스 연료의 사양을 나타낸다.
- [0207] 디젤 연료 조성물을 표 1에 열거된 첨가제 성분을 포함하여 제조하였다:

[0208] 표 1

조성물	첨가제 B (ppm 활성)	첨가제 C (ppm 활성)	첨가제 D (ppm 활성)
1		375	
2	23	145	
3	12		72

[0209]

[0210] 표 2

특성	단위	한계		방법
		최소	최대	
세탄가		52.0	54.0	EN ISO 5165
15°C에서의 밀도	kg/m <sup>3</sup>	833	837	EN ISO 3675
증류				
50% v/v 지점	°C	245	-	
95% v/v 지점	°C	345	350	
FBP	°C	-	370	
인화점	°C	55	-	EN 22719
저온 필터막힘점	°C	-	-5	EN 116
40°C에서의 점도	mm <sup>2</sup> /sec	2.3	3.3	EN ISO 3104
폴리시클릭 방향족 탄화수소	% m/m	3.0	6.0	IP 391
황 함량	mg/kg	-	10	ASTM D 5453
구리 부식		-	1	EN ISO 2160
10% 증류 잔류물에 대한 콘래드슨 탄소 잔류물	% m/m	-	0.2	EN ISO 10370
회분 함량	% m/m	-	0.01	EN ISO 6245
수분 함량	% m/m	-	0.02	EN ISO 12937
중화가 (강산가)	mg KOH/g	-	0.02	ASTM D 974
산화 안정성	mg/mL	-	0.025	EN ISO 12205
HFRR (WSD1,4)	µm	-	400	CEC F-06-A-96
지방산 메틸 에스테르		금지		

[0211]

[0212] 실시예 6

[0213] 표 1에 열거된 연료 조성물 1 내지 3을 CECF-98-08 DW 10 방법에 따라 시험하였다.

[0214] 분사기 오손 시험의 엔진은 PSA DW 10BTED4였다. 요약하면, 엔진 특성은 하기와 같다:

[0215] 디자인: 일렬 4개의 실린더, 오버헤드 캠샤프트, EGR에 의해 터보차징됨

[0216] 용량: 1998 cm<sup>3</sup>

[0217] 연소 챔버: 4개의 밸브, 보울 인 피스톤(bowl in piston), 벽면 유도 직접 분사

[0218] 동력: 4000 rpm에서 100 kW

[0219] 토크: 2000 rpm에서 320 Nm

[0220] 분사 시스템: 피에조(piezo) 전자 제어 6-홀 분사기를 갖는 커먼 레일.

[0221] 최대 압력: 1600 bar (1.6 x 10<sup>8</sup> Pa). 지멘스(SIEMENS) VDO에 의한 독점 설계

[0222] 배출 제어: 배기 가스 후-처리 시스템 (DPF)과 조합되는 경우 유로 IV 한계치에 부합함

[0223] 상기 엔진은 현재와 미래의 유럽 배출 요건에 부합할 수 있는 최신 유럽 고속 직접 분사 디젤 엔진의 대표적인 디자인으로서 선택되었다. 상기 커먼 레일 분사 시스템은 최적의 수력학적 유동을 위한 원형 입구 가장자리 및 원추형 분무 홀을 갖는 고도로 효율적인 노즐 디자인을 사용한다. 이와 같은 유형의 노즐은, 높은 연료 압력과 조합되는 경우, 연소 효율, 감소된 소음 및 감소된 연료 소비에서의 향상이 달성되는 것을 가능하게 하였으나, 분무 홀에서의 침착물 형성과 같이 연료 유동을 교란할 수 있는 영향에 민감하다. 이러한 침착물의 존재는 엔

진 동력의 상당한 손실 및 증가된 미반응물질 배출을 야기한다.

[0224] 시험은 예상되는 유로 V 분사기 기술의 대표적인 미래 분사기 디자인을 사용하여 수행하였다.

[0225] 오손 시험을 시작하기 전에, 분사기 조건의 신뢰성 있는 기준을 확립할 필요가 있다고 생각되었기 때문에, 비-오손 참조 연료를 사용하여 시험 분사기를 위한 16시간의 길들임 스케줄을 특정하였다.

[0226] CEC F-98-08 시험 방법에 대한 전체적인 세부사항은 CEC로부터 얻을 수 있다. 코킹 주기를 하기에 요약하였다.

[0227] 1. 하기 레짐에 따른 위밍업 주기 (12분):

단계	지속 (분)	엔진 속도 (rpm)	토크 (Nm)
1	2	idle	<5
2	3	2000	50
3	4	3500	75
4	3	4000	100

[0228]

[0229] 2. 하기 주기의 8회 반복으로 이루어지는 8시간의 엔진 가동

단계	지속 (분)	엔진 속도 (rpm)	로딩 (%)	토크 (Nm)	IC 후 부스트 에어 (°C)
1	2	1750	(20)	62	45
2	7	3000	(60)	173	50
3	2	1750	(20)	62	45
4	7	3500	(80)	212	50
5	2	1750	(20)	62	45
6	10	4000	100	*	50
7	2	1250	(10)	20	43
8	7	3000	100	*	50
9	2	1250	(10)	20	43
10	10	2000	100	*	50
11	2	1250	(10)	20	43
12	7	4000	100	*	50

[0230] \*예상된 범위는 CEC 방법 CEC-F-98-08을 참조

[0231] 3. 60초 이내에 공회전으로 냉각하고, 10초 동안 공회전

[0232] 4. 4시간의 소킹 기간

[0233] 표준 CEC F-98-08 시험 방법은 상기 단계 1 내지 3의 4회 반복에 상응하는 32 시간의 엔진 가동, 및 단계 4의 3회 반복, 즉 위밍업 및 냉각을 제외한 56시간의 총 시험 시간으로 이루어진다.

[0234] 각 경우에, 첫번째 32시간 주기를 새로운 분사기 및 그에 첨가된 1ppm Zn (네오데카노에이트로서)을 갖는 RF-06 베이스 연료를 이용하여 구동하였다. 그 결과, 분사기의 오손으로 인해 동력 수준에서 손실이 발생하였다.

[0235] 이어서, 두번째 32시간 주기를 '청소' 상으로서 구동하였다. 제1 상의 더러운 분사기가 엔진에 남아 있었고, 연료를 그에 첨가된 1ppm Zn (네오데카노에이트로서)을 갖는 RF-06 베이스 연료, 및 표 1의 조성물 1 내지 3에 명시된 시험 첨가제로 바꾸었다.

[0236] 이러한 시험의 결과를 도 1 및 2에 나타내었다. 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 4급 암모늄 염 첨가제 B 및 만니히 첨가제 C의 조합물의 사용은 상기 만니히 첨가제의 사용보다 더 낮은 전체적 처리율로 우수한 "청소" 성능을 제공한다.

[0237] 도 2는 만니히 첨가제 D 및 4급 암모늄 염 첨가제 B의 조합물을 이용한 우수한 "청소" 성능을 나타낸다.

[0238] 실시예 7

[0239] 첨가제 E, 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:

[0240] 첨가제 A 45.68g (0.0375 mol)을 디메틸 옥살레이트 15g (0.127 mol) 및 옥탄산 0.95g과 혼합하였다. 혼합물을 120℃로 4시간 동안 가열하였다. 과량의 디메틸 옥살레이트를 진공 하에 제거하였다. 생성물 35.10g을 카로막스 20 23.51g으로 희석하였다.

[0241] 실시예 8

[0242] 첨가제 F, 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 하기과 같이 제조하였다:

[0243] 1000의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸-치환된 숙신산 무수물 315.9g (0.247 mol)을 2-(2-디메틸아미노에톡시)에탄올 66.45g (0.499 mol) 및 카로막스 20 104.38g과 혼합하였다. 물을 제거하면서 혼합물을 200℃로 가열하였다. 용매를 진공 하에 제거하였다. 이 생성물 288.27g (0.191 mol)을 150℃에서 밤새 메틸 살리실레이트 58.03g (0.381 mol)과 반응시킨 다음, 카로막스 20 230.9g을 첨가하였다.

[0244] 실시예 9

[0245] 오래된 엔진 유형에서 하기 표 3에 기재된 첨가제의 유효성을 표준 산업 시험 - CEC 시험 방법 번호 CEC F-23-A-01을 이용하여 평가하였다.

[0246] 상기 시험은 푸조 XUD9 A/L 엔진을 이용하는 분사기 노즐 코킹을 측정하고, 다양한 분사기 노즐 코킹 경향의 연료들을 구별하는 수단을 제공하였다. 노즐 코킹은 분사기 니들 및 니들 시트 사이에 형성되는 탄소 침착물로부터 생성되었다. 탄소 침착물의 침착은 잠재적으로 엔진 성능의 바람직하지 않은 변형을 초래하는, 연소 가스에서의 분사기 니들 및 시트의 노출로 인한 것이었다.

[0247] 푸조 XUD9 A/L 엔진은 특히 CEC PF023 방법을 위해 푸조 시트로엥 모터스 (Peugeot Citroen Motors)로부터 취득된 1.9 리터 배기량의 4개의 실린더 간접 분사식 디젤 엔진이다.

[0248] 시험 엔진은 평평하지 않은 분사기 니들을 이용하는 청소된 분사기로 구비하였다. 다양한 니들 리프트 위치에서의 기류는 시험 전에 유동 장치 상에서 측정하였다. 엔진은 순환 조건 하에 10시간 동안 작동하였다.

단계	시간 (초)	속도 (rpm)	토크 (Nm)
1	30	1200 ± 30	10 ± 2
2	60	3000 ± 30	50 ± 2
3	60	1300 ± 30	35 ± 2
4	120	1850 ± 30	50 ± 2

[0249]

[0250] 연료 분사기 상의 침착물 형성을 촉진시키는 연료의 경향은 시험의 완료시에 분사기 노즐 기류를 다시 측정하고 이 값을 시험 전의 값들과 비교함으로써 측정하였다. 결과는 모든 노즐에 대한 다양한 니들 리프트 위치에서의 기류 감소 백분율에 대해 나타내었다. 0.1mm 니들 리프트의 모든 4개의 노즐에서의 기류 감소의 평균 값은 제공된 연료에 대한 분사기 코킹의 수준으로 간주하였다.

[0251] 본 발명의 명시된 첨가제 조합물을 이용하는 본 시험의 결과를 표 3에 나타내었다. 각 경우에 활성 첨가제의 명시된 양을 상기 표 2 (실시예 5)에 제공된 사양을 충족시키는 RF06 베이스 연료에 첨가하였다.

[0252] 표 3

조성물	첨가제 (ppm 활성)	XUD-9 % 평균 유동 손실률
	없음	78.5
4	첨가제 A (96ppm)	78.3
5	첨가제 B (18ppm)	1.5
6	첨가제 B (12ppm) + 첨가제 C (72ppm)	0.0
7	첨가제 E (81ppm)	0.5
8	첨가제 F (39ppm)	31.4

[0253]

[0254] 이러한 결과는 단독으로 또는 본원에 기재된 만니히 첨가제와 조합하여 사용된 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제가 종래 디젤 엔진에서 침착물의 발생의 우수한 감소를 달성한다는 것을 보여주었다.

[0255] 실시예 10

[0256] 첨가제 G, 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:

[0257] 1000의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸-치환된 숙신산 무수물 33.9kg (27.3 mol)을 90℃로 가열하였다. 디메틸아미노프로필아민 2.79kg (27.3 mol)을 첨가하고, 혼합물을 90 내지 100℃에서 1시간 동안 교반하였다. 온도를 3시간 동안 140℃로 증가시키고, 동시에 물을 제거하였다. 2-에틸 헥산을 25kg을 첨가하고, 메틸 살리실레이트 4.15kg (27.3 mol) 및 혼합물을 9.5시간 동안 140℃에서 유지시켰다.

[0258] 첨가제 G를 아연 네오데카노에이트로서 1ppm 아연과 함께 상기 표 2 (실시예 5)에 제공된 사양을 충족시키는 RF06 베이스 연료에 첨가함으로써 하기 조성물을 제조하였다.

조성물	첨가제 (ppm 활성)
9	170
10	31

[0259]

[0260] 조성물 9를 실시예 6에 기재된, 변형된 CECF-98-08 DW 10 방법에 따라 시험하였다. 이 시험의 결과를 도 4에 나타내었다. 본 그래프가 예시하는 바와 같이, 우수한 "청소" 성능은 상기 조성물을 이용하여 달성하였다.

[0261] 조성물 10을 "청결 유지" 성능을 측정하기 위해, 실시예 6에 기재된 변형 없이 CECF-98-08 DW 10 시험 방법을 이용하여 시험하였다. 이 시험은 베이스 연료를 이용하는 초기 32시간 주기는 포함하지 않았다. 대신에 본 발명의 연료 조성물 (조성물 10)을 직접 첨가하고, 32시간 주기에 걸쳐 측정하였다. 도 3에 나타난 결과로부터 볼 수 있는 바와 같이, 상기 조성물은 시험 기간에 걸쳐 거의 동력 변화가 관찰되지 않으면서 "청결 유지" 기능을 수행하였다.

[0262] 실시예 11

[0263] 첨가제 H, 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:

[0264] 260의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸-치환된 숙신산 무수물을 실시예 10에 기재된 것과 유사한 방법을 이용하여 디메틸아미노프로필아민과 반응시켰다. 상기 물질 213.33g (0.525 mol)을 메틸 살리실레이트 79.82 (0.525 mol)에 첨가하고, 2-에틸헥산을 177g을 첨가하기 전에 혼합물을 24시간 동안 140℃로 가열하였다.

[0265] 86.4ppm의 활성 첨가제 H를 아연 네오데카노에이트로서 1ppm 아연과 함께 상기 표 2 (실시예 5)에 제공된 사양을 충족시키는 RF06 베이스 연료에 첨가함으로써 조성물 11을 제조하였다.

[0266] 상기 조성물의 "청결 유지" 성능을 실시예 10에 기재된 절차를 이용하여 최신 디젤 엔진에서 평가하였다. 결과를 도 5에 나타내었다.

[0267] 실시예 12

[0268] 첨가제 I, 만니히 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:

[0269] 반응기에 도데실페놀 (170.6g, 0.65 mol), 에틸렌디아민 (30.1g, 0.5 mol) 및 카로막스 20 (123.9g)을 충전하였다. 혼합물을 95℃로 가열하고, 포름알데히드 용액, 37 중량% (73.8g, 0.9 mol)를 1시간에 걸쳐 충전하였다. 온도를 3시간 동안 125℃로 증가시키고, 물을 제거하였다. 본 실시예에서 알데히드 (a):아민 (b):페놀 (c)의 몰비는 대략 1.8:1:1.3이었다.

[0270] 실시예 13

[0271] 실시예 12 (첨가제 I)에서 수득된 조 물질 및 실시예 2 (첨가제 B)에서 수득된 조 물질을 아연 네오데카노에이트로서 1ppm 아연과 함께, 상기 표 2 (실시예 5)에 제공된 사양을 충족시키는 RF06 베이스 연료에 첨가하였다.

[0272] 각 경우에 연료에 첨가된 물질의 총량은 70ppm이었고; 조 첨가제를 하기 비로 투여하였다:

조성물	비 (첨가제 B:첨가제 I)
12	1:2
13	2:1

[0273]

[0274] 최신 디젤 엔진의 조성물 12 및 13의 "청결 유지" 성능을 실시예 10에 기재된 절차를 이용하여 평가하였다. 결과를 도 6에 나타내었다.

[0275] 실시예 14

[0276] 실시예 12 (첨가제 I)에서 수득된 조 물질 및 실시예 2 (첨가제 B)에서 수득된 조 물질을 아연 네오테카노에이트로서 1ppm 아연과 함께, 상기 표 2 (실시예 5)에 제공된 사양을 충족시키는 RF06 베이스 연료에 첨가하였다. 각 경우에 연료에 첨가된 물질의 총량은 145ppm이었고; 조 첨가제를 하기 비로 투여하였다:

조성물	비(첨가제 B:첨가제 I)
14	1:1
15	1:2
16	2:1
17	1:3

[0277]

[0278] 최신 디젤 엔진의 조성물 14 내지 17의 "청결 유지" 성능을 실시예 10에 기재된 절차를 이용하여 평가하였다. 결과를 도 7에 나타내었다.

[0279] 실시예 15

[0280] 실시예 12 (첨가제 I)에서 수득된 조 물질 및 실시예 10 (첨가제 G)에서 수득된 조 물질을 아연 네오테카노에이트로서 1ppm 아연과 함께 상기 표 2 (실시예 5)에 제공된 사양을 충족시키는 RF06 베이스 연료에 첨가하였다. 각 경우에 연료에 첨가된 물질의 총량은 215ppm이었고; 조 첨가제를 하기 비로 투여하였다:

조성물	비(첨가제 G:첨가제 I)
18	1:1
19	1:2

[0281]

[0282] 최신 디젤 엔진의 조성물 18 및 19의 "청소" 성능을 실시예 6에 기재된 절차를 이용하여 평가하였다. 결과를 도 8에 나타내었다.

[0283] 실시예 16

[0284] 첨가제 J, 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:

[0285] 반응기에 첨가제 A 201.13g (0.169 mol), 디메틸 옥살레이트 69.73g (0.59 mol) 및 2-에틸 헥산산 4.0g을 충전하였다. 혼합물을 4시간 동안 120℃로 가열하였다. 과량의 디메틸 옥살레이트를 진공 하에 제거하고, 카로막스 20 136.4g을 첨가하였다.

[0286] 102ppm의 활성 첨가제 J를 아연 네오테카노에이트로서 1ppm 아연과 함께 상기 표 2 (실시예 5)에 제공된 사양을 충족시키는 RF06 베이스 연료에 첨가함으로써 조성물 20을 제조하였다.

[0287] 이 조성물의 "청결 유지" 성능을 실시예 10에 기재된 절차를 이용하여 최신 디젤 엔진에서 평가하였다. 결과를 도 9에 나타내었다.

[0288] 실시예 17

[0289] 첨가제 K, 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:

[0290] 1000의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸-치환된 숙신산 무수물 251.48g (0.192 mol) 및 톨루엔 151.96g을 80℃로 가열하였다. N,N-디메틸-2-에탄올아민 35.22g (0.393 mol)을 첨가하고, 혼합물을 140℃로 가열하였다. 앰버리스트 촉매 4g을 첨가하고, 혼합물을 밤새 반응시킨 후 여과하고 용매를 제거하였다. 상기 물질 230.07g (0.159 mol)을 142℃에서 메틸 살리실레이트 47.89g (0.317 mol)과 밤새 반응시킨 후 카로막스 20 186.02 g을 첨가하였다.

[0291] 상기 표 2 (실시예 5)에 제공된 사양을 충족시키는 RF06 베이스 연료에 활성 첨가제 K 93ppm을 아연 네오테카노에이트로서 1ppm 아연과 함께 첨가함으로써 조성물 21을 제조하였다.

[0292] 상기 조성물의 "청결 유지" 성능을 실시예 10에 기재된 절차를 이용하는 최신 디젤 엔진에서 평가하였다. 결과를 도 10에 나타내었다. 불행하게도 상기 시험을 수행하는데 실패하였기 때문에 오직 16시간 동안의 결과만을 나타내었다.

[0293] 실시예 18

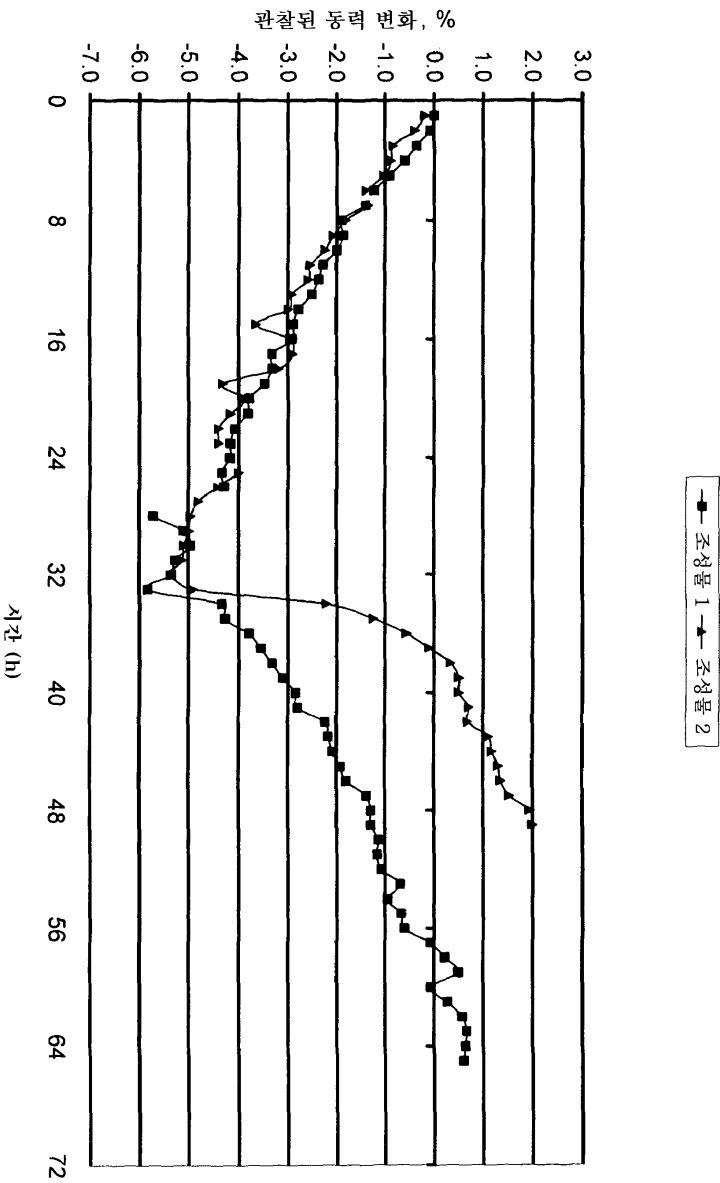
- [0294] 첨가제 L, 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:
- [0295] 1300의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸-치환된 숙신산 무수물을 실시예 10에 기재된 것과 유사한 방법을 이용하여 디메틸아미노프로필아민과 반응시켰다. 상기 물질 20.88g (0.0142 mol)을 메틸 살리실레이트 2.2g (0.0144 mol) 및 2-에틸헥산을 15.4g과 혼합하였다. 혼합물을 24시간 동안 140℃로 가열하였다.
- [0296] 실시예 19
- [0297] 첨가제 M, 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 하기와 같이 제조하였다:
- [0298] 2300의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸-치환된 숙신산 무수물을 실시예 10에 기재된 것과 유사한 방법을 이용하여 디메틸아미노프로필아민과 반응시켰다. 상기 물질 23.27g (0.0094 mol)을 메틸 살리실레이트 1.43g (0.0094 mol) 및 2-에틸헥산을 16.5g과 혼합하였다. 혼합물을 24시간 동안 140℃로 가열하였다.
- [0299] 실시예 20
- [0300] 750의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸-치환된 숙신산 무수물을 실시예 10에 기재된 것과 유사한 방법을 이용하여 디메틸아미노프로필아민과 반응시켰다. 상기 물질 31.1g (0.034 mol)을 메틸 살리실레이트 5.2g (0.034 mol) 및 2-에틸헥산을 24.2g과 혼합하였다. 혼합물을 24시간 동안 140℃로 가열하였다.
- [0301] 실시예 21
- [0302] 1000의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸-치환된 숙신산 무수물 61.71g (0.0484 mol)을 74℃로 가열하였다. 디부틸아미노프로필아민 9.032g (0.0485 mol)을 첨가하고, 물을 제거하면서 혼합물을 3시간 동안 135℃로 가열하였다. 메틸 살리실레이트 7.24g (0.0476 mol)을 첨가하고, 혼합물을 밤새 반응시킨 후 카로막스 20 51.33g을 첨가하였다.
- [0303] 실시예 22
- [0304] 1000의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸-치환된 숙신산 무수물 157.0 g (0.122 mol) 및 2-에틸헥산을 (123.3 g)을 140℃로 가열하였다. 벤질 살리실레이트 (28.0 g, 0.123 mol)를 첨가하고, 혼합물을 24시간 동안 140℃에서 교반하였다.
- [0305] 실시예 23
- [0306] 첨가제 A 18.0 g (0.0138 mol) 및 2-에틸헥산을 (12.0 g)을 140℃로 가열하였다. 메틸 2-니트로벤조에이트 (2.51 g, 0.0139 mol)를 첨가하고, 혼합물을 12시간 동안 140℃에서 교반하였다.
- [0307] 실시예 24
- [0308] 본 발명의 4급 암모늄 염 첨가제를 상기 표 2 (실시예 5)에 제공된 사양을 충족시키는 RF06 베이스 연료에 투여함으로써, 표 4에 기재된 바와 같은 추가의 연료 조성물을 제조하였다. 오래된 엔진 유형의 이러한 조성물의 효능을 실시예 9에 기재된 바와 같이, CEC 시험 방법 번호 CEC F-23-A-01을 이용하여 평가하였다.
- [0309] 표 4

조성물		XUD-9 % 평균 유동 손실률
	첨가제 (ppm 활성)	
	없음	78.5
22	첨가제 H (70ppm)	3.8
23	첨가제 L (42ppm)	1.5
24	첨가제 M (46ppm)	0.5

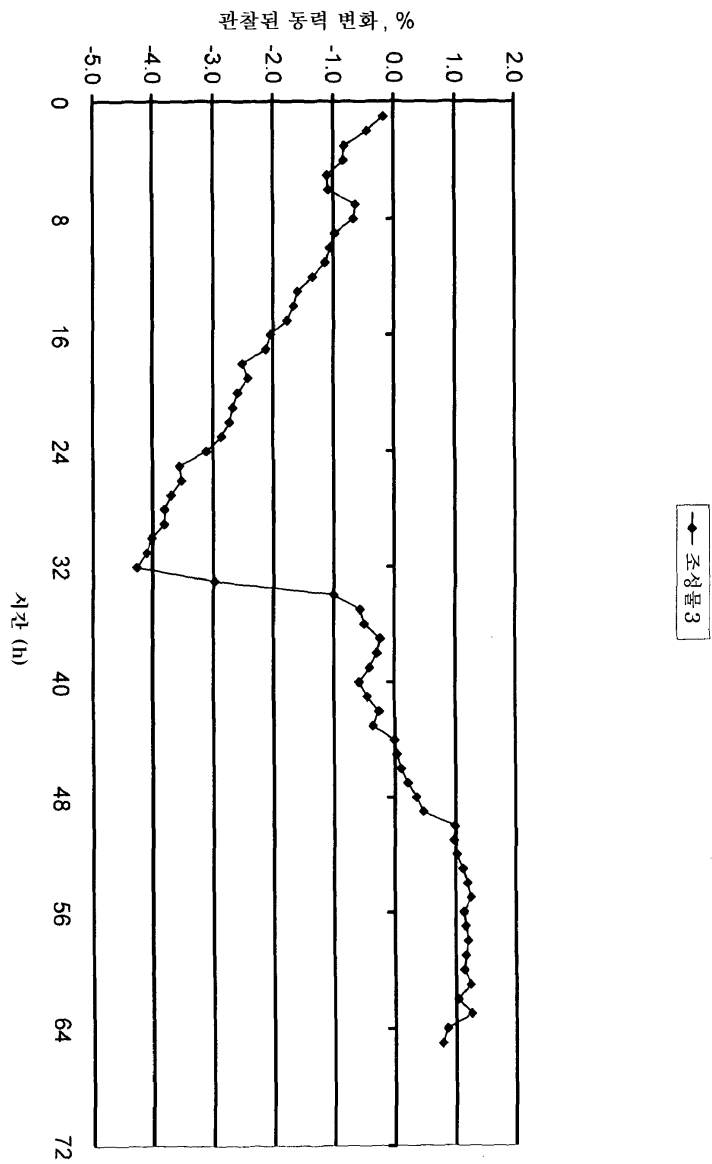
[0310]

도면

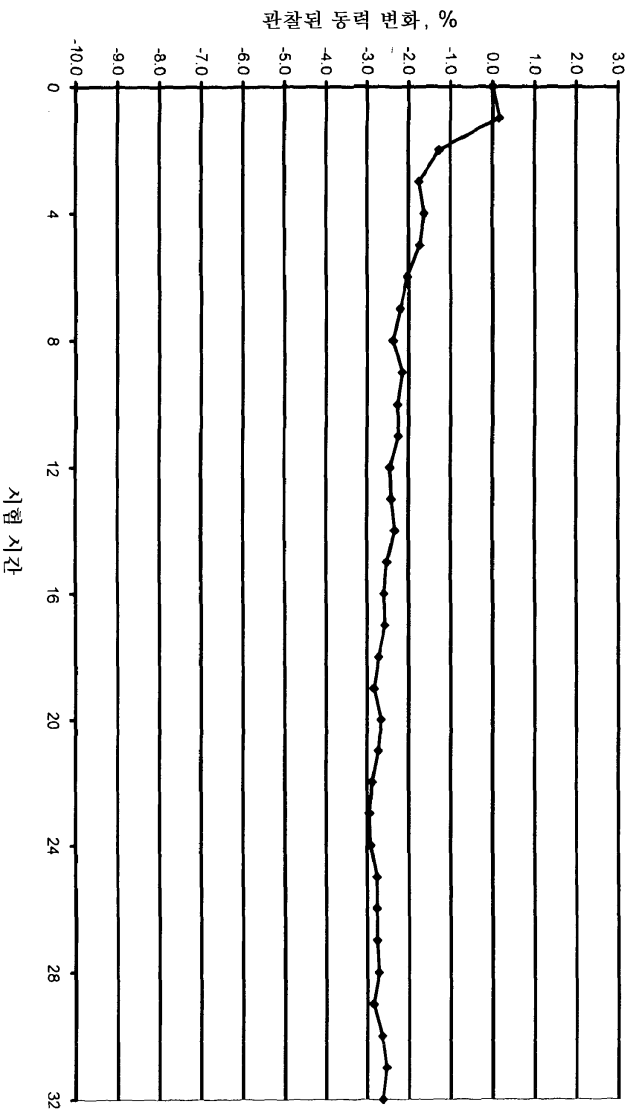
도면1



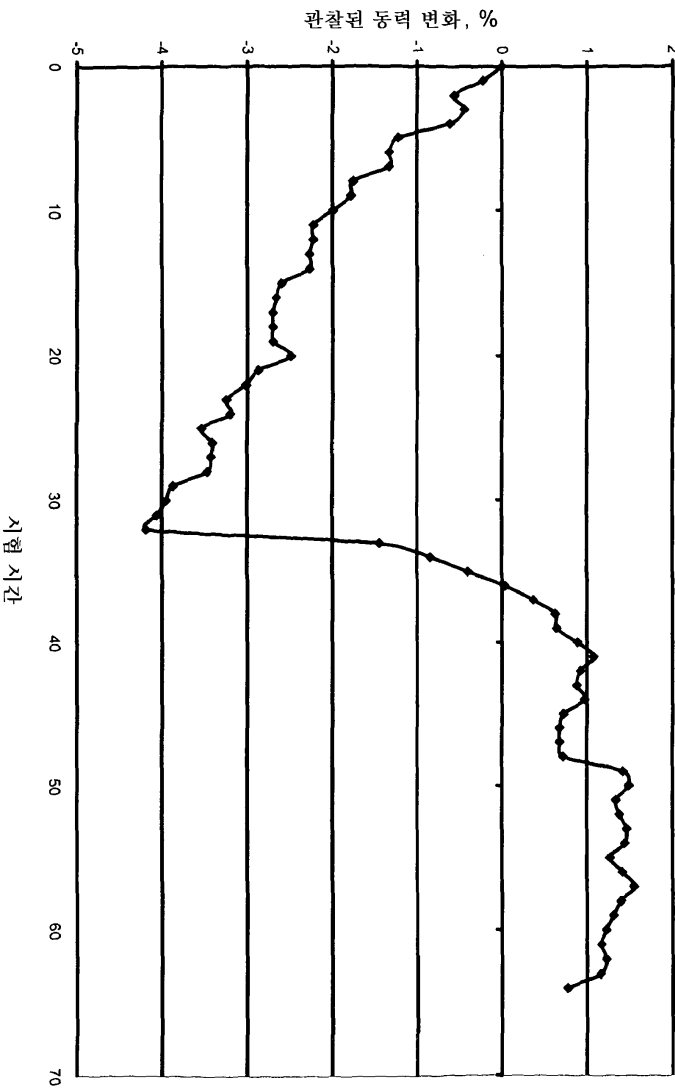
도면2



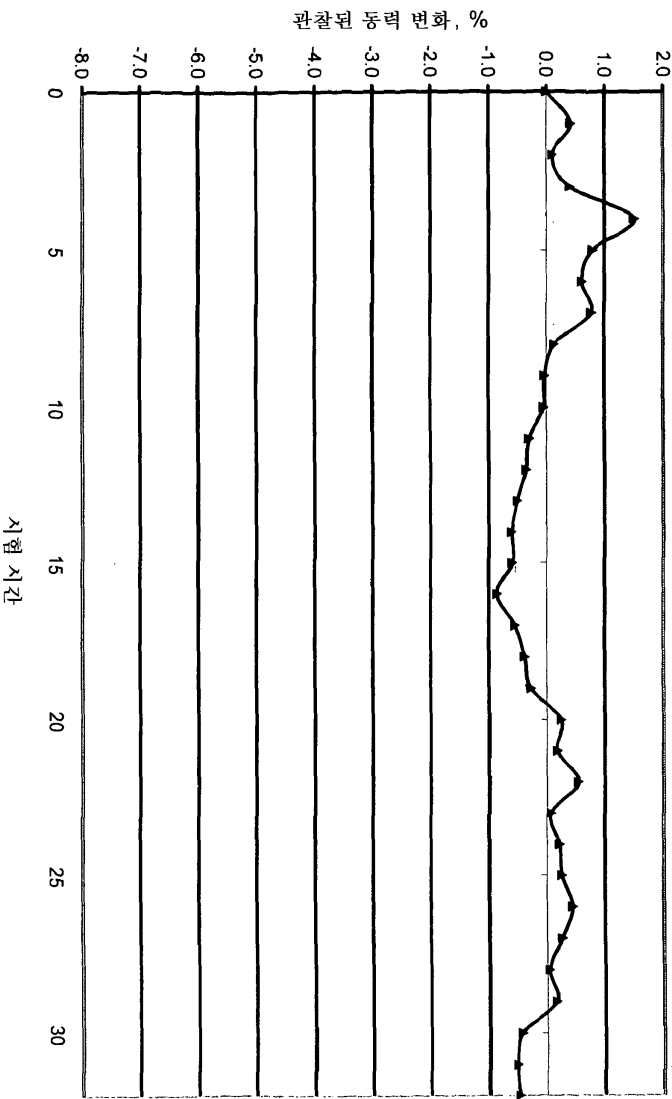
도면3



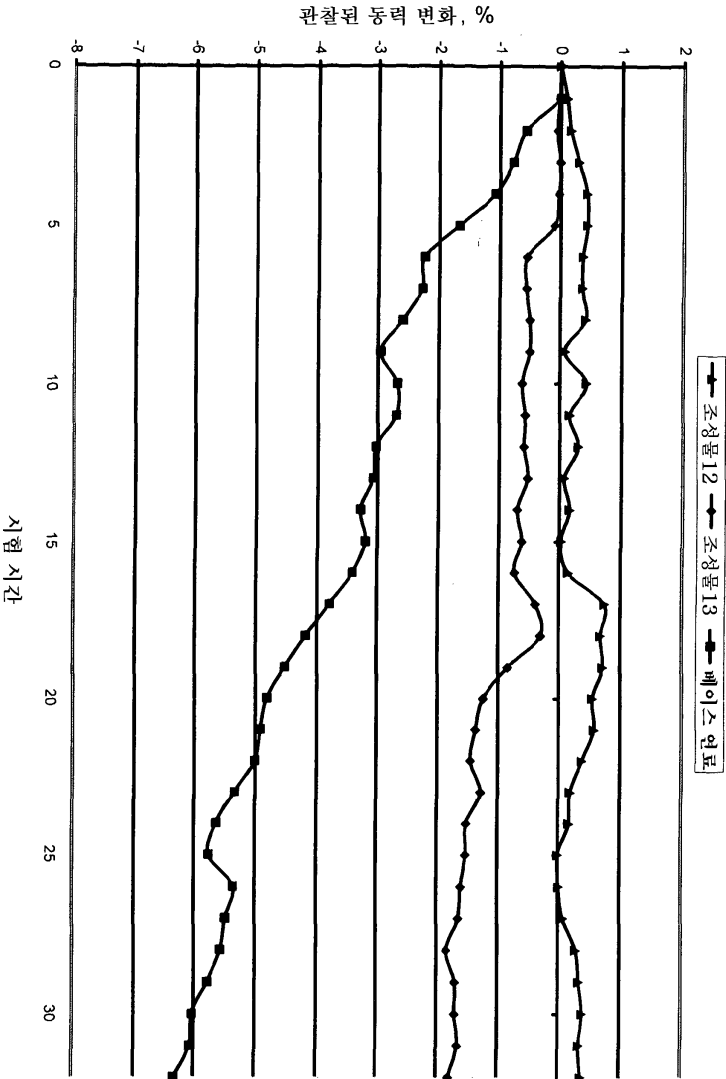
도면4



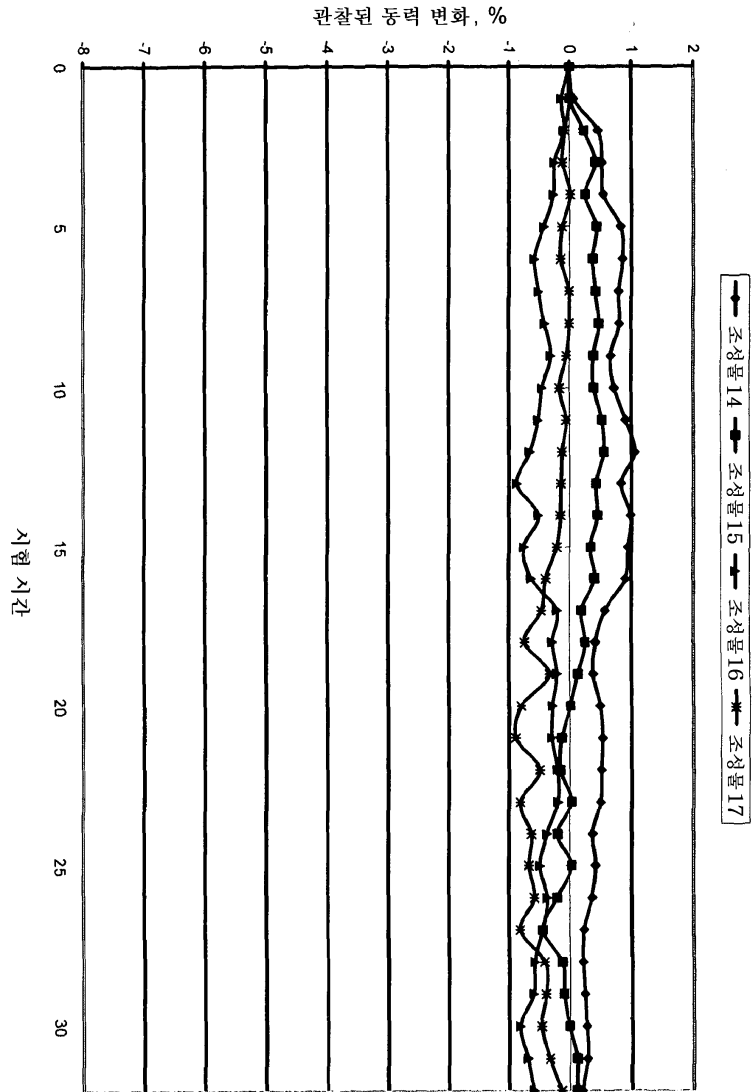
도면5



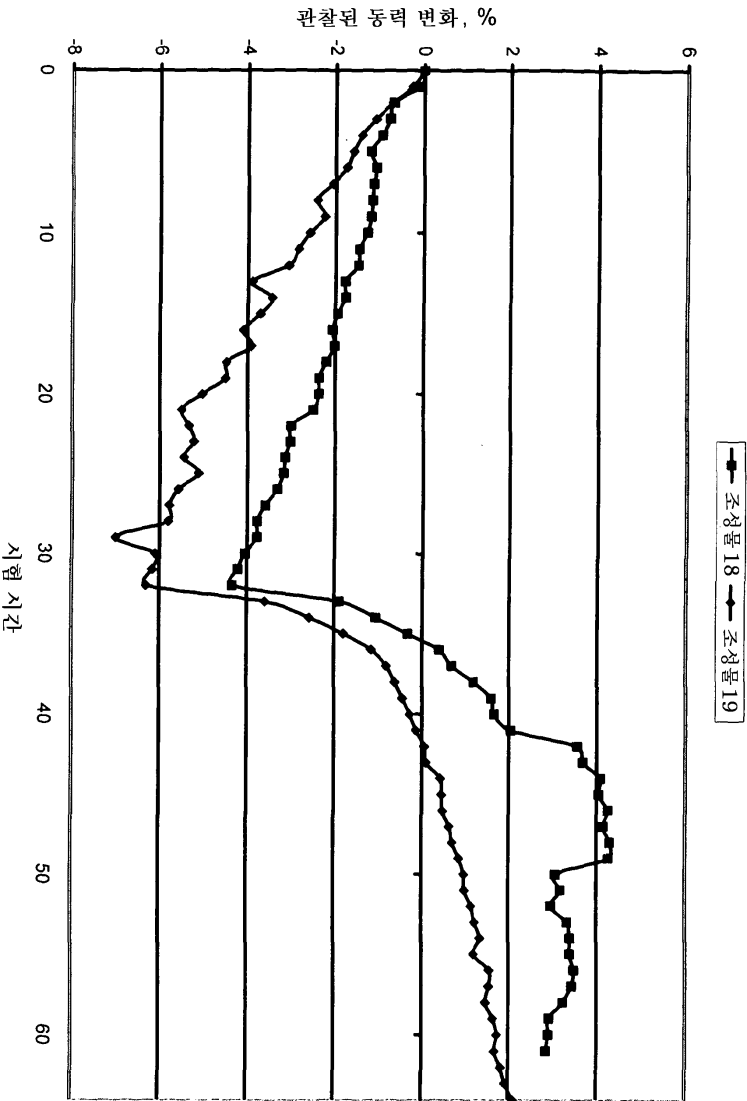
도면6



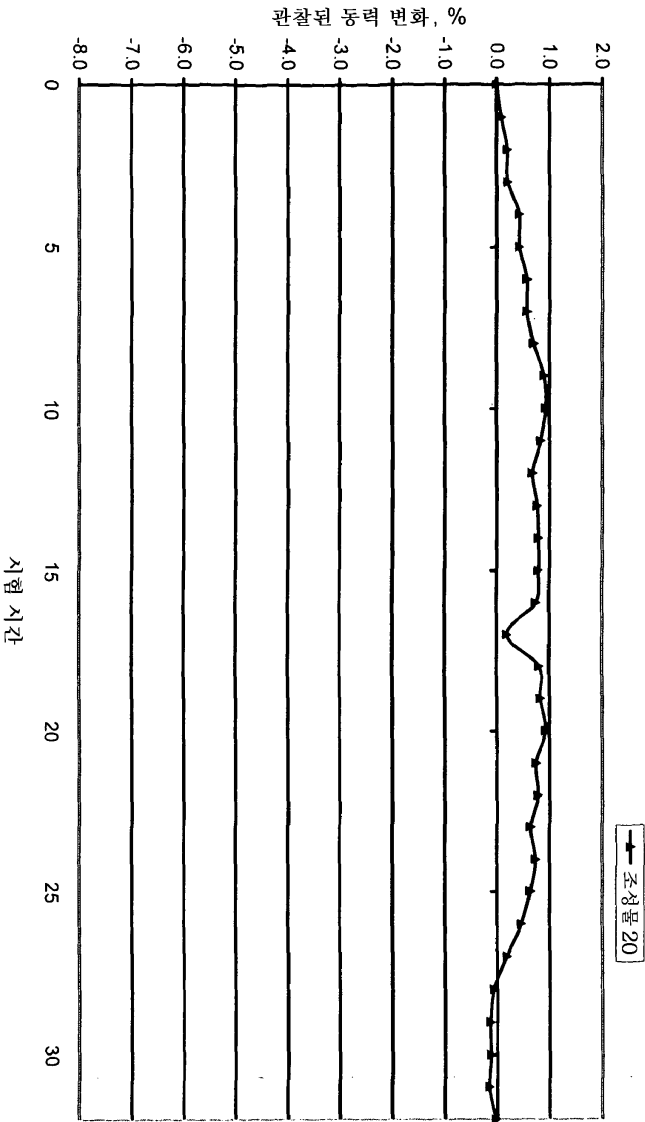
도면7



도면8



도면9



도면10

