(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0134038
(43) 공개일자 2022년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10L 1/2383 (2006.01) *C10L 1/188* (2006.01)
C10L 1/24 (2006.01) *C10L 10/04* (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01) *C10M 133/56* (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)
C10N 40/26 (2006.01) *C10N 70/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10L 1/2383 (2013.01)
C10L 1/1883 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7032516(분할)
(22) 출원일자(국제) 2015년05월27일
심사청구일자 2022년09월21일
(62) 원출원 특허 10-2022-7007767
원출원일자(국제) 2015년05월27일
심사청구일자 2022년03월08일
(85) 번역문제출일자 2022년09월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/032608
(87) 국제공개번호 WO 2015/183908
국제공개일자 2015년12월03일
(30) 우선권주장
62/005,074 2014년05월30일 미국(US)

(71) 출원인
더루우브리졸코오포레이션
미합중국오하이오주44092-2298위클리프시레이크랜드부라바아드29400
(72) 발명자
아터스, 데이비드 씨.
미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 부울러바드 29400
모어턴, 데이비드 제이.
영국 더비셔 더비 디이56 1큐엔 벨퍼 피.오. 박스 88
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인차

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **저분자량 이미드 함유 사차 암모늄염**

(57) 요 약

본 기술은 수 평균 분자량이 300 내지 750 범위인 히드로카르빌 치환기를 가진 이미드 함유 사차 암모늄염, 및 연료 조성물의 발수 성능을 개선하기 위해 연료 조성물에서 이러한 사차 암모늄염의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C10L 1/2437 (2013.01)
C10L 10/04 (2013.01)
C10L 10/18 (2013.01)
C10M 133/56 (2013.01)
C10L 2200/0423 (2013.01)
C10L 2200/0446 (2013.01)
C10L 2270/023 (2013.01)
C10L 2270/026 (2013.01)
C10M 2215/042 (2013.01)
(72) 발명자
부시, 제임스 에이치.
미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 부울러바드 29400
스티븐슨, 폴 알.
영국 더비셔 더비 디이56 1큐엔 벨퍼 피.오. 박스 88
에덤스, 폴 이.
미국 오하이오 44092-2298 위클리프 레이크랜드 부울러바드 29400

명 세 서

청구범위

청구항 1

사차 암모늄염["이미드 쿼트"(imide quat)]을 함유하는 이미드를 포함하는, 조성물로서,

상기 이미드 쿼트는,

a) 하기 (i) 및 (ii)의 반응 생성물인 사차화가능 화합물(quaternizable compound):

(i) 히드로카르빌-치환 아실화제로서, 상기 아실화제의 히드로카르빌 치환기가 350 내지 650 범위의 수평균분자량을 가지고, 하나 이상의 폴리이소부테닐 숙신산 무수물 또는 폴리이소부테닐 숙신산을 포함하는 것인, 상기 히드로카르빌-치환 아실화제; 및

(ii) 상기 히드로카르빌-치환 아실화제와 반응하여 이미드를 형성할 수 있는 질소 원자를 가지며, 1개 이상의 사차화가능(quaternizable) 아미노기를 추가로 갖는, 질소 함유 화합물; 및

b) 상기 질소 함유 화합물의 상기 사차화가능 아미노기를 사차 질소로 전환하는데 적합한 사차화제(quaternizing agent)

의 반응 생성물을 포함하는 것인,

조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 히드로카르빌-치환 아실화제는 400 내지 650 범위의 수평균분자량을 갖는 것인, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 히드로카르빌-치환 아실화제는 400 내지 600 범위의 수평균분자량을 갖는 것인, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사차화제는 1종 이상의 디알킬 설페이트, 알킬 할라이드, 히드로카르빌 치환 카르보네이트, 히드로카르빌 에폭시드, 카르복실레이트, 알킬 에스테르 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인, 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 사차화제는 히드로카르빌 에폭시드이거나, 또는 상기 사차화제는 옥살레이트 또는 테레프탈레이트인, 조성물.

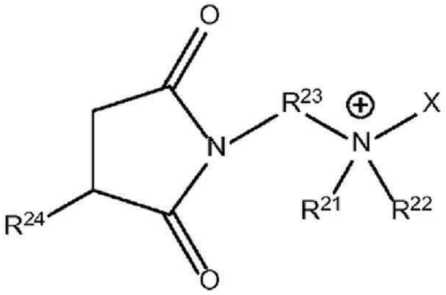
청구항 6

제5항에 있어서, 상기 사차화제는 산과 조합된 히드로카르빌 에폭시드인, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이미드 퀴트가 하기 화학식 (XIV)을 가진 화합물을 함유하는 것이고:

화학식 (XIV)



상기 식에서, R^{21} 및 R^{22}는 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌기이며; R^{23}은 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌렌기이며; R^{24}는 20 내지 55개의 탄소 원자, 또는 25 내지 50개, 또는 28 내지 43개 또는 47개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌기이고; X는 상기 사차화제로부터 유도되는 기인,

조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 히드로카르빌-치환된 숙신산을 포함하는 1종 이상의 다른 첨가제를 추가로 포함하고, 상기 히드로카르빌-치환된 숙신산의 히드로카르빌-치환기는 100 내지 5000 범위의 수평균분자량을 갖는 폴리이소부틸렌인, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 가솔린 또는 디젤인 연료를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 연료는, 수평균분자량(M_n)이 340 미만인 낮은 수평균분자량 비누(soap), 수평균분자량(M_n)이 400 미만인 낮은 수평균분자량 폴리이소부틸렌 숙신이미드(PIBSI), 또는 이들의 혼합물 중 1종 이상을 추가 포함하는 것인, 조성물.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 연료는 금속 0.01 내지 25 ppm 및 방식제 1 내지 12 ppm을 추가 포함하며, 상기 방식제는 도데센일 숙신산(DDSA), 헥사데센일 숙신산(HDSA), 또는 이들의 혼합물 중 1종 이상을 포함하는 알켄일 숙신산인, 조성물.

청구항 12

연료 조성물의 방수 성능을 향상시키기 위한, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 기술은 수 평균 분자량이 300 내지 750 범위인 히드로카르빌 치환기를 가진 이미드 함유 사차 암모늄염, 및 연료와 윤활유 조성물에서 연료 조성물의 발수 성능을 개선하기 위해 이러한 사차 암모늄염의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 내마모, 마찰, 세정, 분산, 및/또는 부식 조절 성능 중 하나 이상을 위해 윤활유 조성물로서 내연기관을 윤활유 도포하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 디젤 연료 분사기 노즐의 침착물 형성은 문제가 크며, 불완전 디젤 연소를 초래하고, 따라서 동력 손실과 실화(misfiring)를 초래한다. 전통적으로, 폴리이소부틸렌 숙신이미드 청정제가 분사기 오염을 방지하는데 사용되었으나, 이들 재료는 최신 엔진에서 좋지 않은 효과를 나타냈다. 사차화 폴리이소부틸렌 숙신이미드를 기초로 한 새로운 부류의 화합물이 종래의 디젤 엔진 및 최신 디젤 엔진 둘 다에서 개선된 세정 성능을 제공한다고 알려졌다.

[0003] 침착물 제어가 청정제 분자에 대해 요구된 주요 기능이지만, 바람직한 다수의 추가 성능 속성이 있다. 이들 중 하나는 발수하거나, 유유제에서 물을 분해하는 청정제의 능력이다. 예를 들어 원유 또는 하류 연료 파이프라인에서 및 제품 수송 중에 물의 연행은 원유 또는 연료에서 안정한 에멀션 및 현탁된 물질의 형성을 야기할 수 있다. 이러한 에멀션은 여과기를 막을 수 있거나 그렇지 않으면 이러한 에멀션 함유 연료를 용납할 수 없게 한다. 이는 또한 하류에서 부식 문제를 야기할 수 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 발수 공정을 돕기 위해, 해유화제로서 알려진 한 부류의 분자가 파이프라인에서이든, 펌프에서이든 아니면 애프터마켓(aftermarket) 첨가제로서든 연료 또는 원유 제제에 첨가될 수 있다. 해유화제가 발수 공정을 도울 수 있지만, 개선된 해유화 성능을 제공하는 신규 청정제 분자를 제공하는 것이 바람직할 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 예를 들어, 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물과 같은, 수 평균 분자량(M_n)이 300 내지 750인 히드로카르빌 치환기를 가진 히드로카르빌 치환 아실화제로부터 제조된 사차 암모늄염은 연료에 배합될 때 수 평균 분자량 M_n이 약 1000인 히드로카르빌 치환기를 가진 히드로카르빌 치환 아실화제로부터 제조된 사차 암모늄염에 비해 개선된 해유화 성능을 제공하는 사차 암모늄염을 생성하는 것이 알려졌다. 수 평균 분자량(M_n)은 폴리스티렌 표준을 기초로 한 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정될 수 있다.

[0006] 따라서, 일 양태에서 본 기술은 M_n이 300 내지 750 범위인 이미드 함유 사차 암모늄염("이미드 쿼트"(imide quat))을 포함하는 조성물을 제공한다. 이미드 쿼트 자체는 (a) 사차화 가능한 화합물 및 (b) 질소 함유 화합물의 사차화 가능한 아미노기를 사차 질소로 전환하는데 적합한 사차화제의 반응 생성물일 수 있다. 사차화 가능한 화합물은 (i) 히드로카르빌 치환 아실화제, 및 (ii) 히드로카르빌 치환 아실화제와 반응하여 이미드를 형성할 수 있는 질소 원자를 가지며, 추가로 1개 이상의 사차화 가능한 아미노기를 가진 질소 함유 화합물의 반응 생성물일 수 있다. 히드로카르빌 치환 아실화제의 히드로카르빌 치환기는 300 내지 750의 수 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0007] 일 실시형태에서, 사차화 가능한 아미노기는 일차, 이차 또는 삼차 아미노기일 수 있다. 추가 실시형태에서, 히드로카르빌 치환 아실화제는 폴리이소부텐일 숙신산 무수물 또는 폴리이소부텐일 숙신산일 수 있다.

[0008] 일부 실시형태에서, (a)의 사차화 가능한 화합물을 제조하는 반응은 80 또는 90 또는 100℃보다 높은 온도에서 수행될 수 있다. 일부 실시형태에서, 반응의 물, 또는 축합 반응 중에 생성되는 물은 제거될 수 있다.

[0009] 다른 실시형태에서, 사차화제는 메틸 살리실레이트를 배제할 수 있다. 같거나 다른 실시형태에서, 질소 함유 화합물은 디메틸아미노프로필아민을 배제할 수 있다.

[0010] 또한 추가 실시형태에서, 사차화제는 디알킬 설페이트, 알킬 할라이드, 히드로카르빌 치환 카보네이트, 히드로카르빌 에폭시드, 카르복실레이트, 알킬 에스테르, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일부 경우에 사차화제는 히드로카르빌 에폭시드일 수 있다. 일부 경우에 사차화제는 산과 조합하여 히드로카르빌 에폭시드일 수 있다. 일부 경우에 사차화제는 옥살레이트 또는 테레프탈레이트일 수 있다. 일 실시형태에서, 옥살레이트는 디메틸 옥살

레이트이다.

[0011] 일부 실시형태에서, 상기에 기재한 이미드 퀴트는 추가로 1종 이상의 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 1종 이상의 다른 첨가제는 청정제, 해유화제, 윤활제, 저온 유동성 개선제, 산화방지제, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일부 예에서 1종 이상의 다른 첨가제는 1종 이상의 비사차화 히드로카르빌 치환 숙신산일 수 있다. 일부 예에서, 1종 이상의 다른 첨가제는 1종 이상의 히드로카르빌 치환 사차 암모늄염일 수 있다. 1종 이상의 다른 첨가제가 비사차화 또는 사차화 히드로카르빌 치환 숙신산인 일부 예에서, 히드로카르빈 치환기는 100 내지 5000의 수 평균 분자량을 가진 폴리이소부틸렌일 수 있다. 일 실시형태에서, 1종 이상의 다른 첨가제는 1종 이상의 만니히(Mannich) 화합물일 수 있다.

[0012] 본 기술의 추가 양태는 본원에서 기재한 이미드 퀴트를 가지며, 추가로 실온에서 액체인 연료를 가진 조성물을 포함한다. 일부 실시형태에서 연료는 디젤 연료일 수 있다.

[0013] 본 기술의 추가 양태는 본원에서 기재한 이미드 퀴트를 가지며, 추가로 윤활 점도의 오일을 가진 조성물을 포함한다.

[0014] 본 기술의 또한 추가 양태는 내연기관을 작동하는 방법을 제공한다. 일 실시형태에서, 이 방법은 (a) 기관에 연료 조성물을 공급하는 단계 및 (b) 상기 기관을 작동하는 단계를 포함할 수 있다. 이전 방법에서 사용되는 연료 조성물은 (i) 실온에서 액체인 연료, 및 (ii) 본원에서 기재한 이미드 퀴트를 포함하는 조성물을 포함할 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 내연기관을 작동하는 방법은 (a) 윤활유 조성물을 내연기관의 크랭크실에 공급하는 단계 및 (b) 상기 기관을 작동하는 단계를 포함할 수 있다. 윤활유 조성물은 (i) 윤활 점도의 오일, 및 (ii) 본원에서 기재한 이미드 퀴트를 포함하는 조성물을 포함할 수 있다.

[0015] 본 기술의 실시형태는 내마모 성능, 마찰 변경(특히 연비 향상을 위해), 세정 성능(특히 침착물 제어 또는 바니시 제어), 분산성(특히 매연 제어, 슬러지 제어, 또는 부식 제어) 중 하나 이상을 위해 이미드 퀴트의 용도를 제공할 수 있다.

[0016] 본 기술의 특정 실시형태는 연료 조성물의 발수, 또는 해유화 성능을 개선하는 방법을 제공한다. 이 방법은 실온에서 액체인 연료에 본원에서 기재한 이미드 퀴트를 함유하는 조성물을 사용하는 것을 포함한다. 또한 실온에서 액체인 연료에서 개선된 발수 또는 해유화 성능을 제공하기 위해 본원에서 기재한 이미드 퀴트를 함유하는 조성물의 용도가 제공된다.

[0017] 일 실시형태에서, 수 평균 분자량이 300 내지 750인 이미드 함유 사차 암모늄염("이미드 퀴트")을 포함하는 조성물이 개시된다. 이미드 퀴트는 사차화 가능한 화합물 및 질소 함유 화합물의 사차화 가능한 아미노기를 사차 질소로 전환하는데 적합한 사차화제의 반응 생성물을 포함할 수 있다. 사차화 가능한 화합물은 히드로카르빌 치환 아실화제 및 히드로카르빌 치환 아실화제와 반응하여 이미드를 형성할 수 있는 질소 원자를 가지며, 추가로 1개 이상의 사차화 가능한 아미노기를 가진 질소 함유 화합물의 반응 생성물일 수 있으며, 여기서 히드로카르빌 치환기는 300 내지 750의 수 평균 분자량을 가진다. 사차화 가능한 아미노기는 일차, 이차 또는 삼차 아미노기일 수 있다.

[0018] 일 실시형태에서, 히드로카르빌 치환 아실화제는 폴리이소부텐일 숙신산 무수물 또는 폴리이소부텐일 숙신산일 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 히드로카르빌 치환 아실화제 및 질소 함유 화합물의 반응은 80℃보다 높은 온도에서 수행될 수 있다.

[0019] 일 실시형태에서, 질소 함유 화합물은 디메틸아미노프로필아민을 포함하는 화합물을 배제한다.

[0020] 또 다른 실시형태에서, 사차화제는 1종 이상의 디알킬 설페이트, 알킬 할라이드, 히드로카르빌 치환 카보네이트, 히드로카르빌 에폭시드, 카르복실레이트, 알킬 에스테르 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 일 실시형태에서, 사차화제는 히드로카르빌 에폭시드일 수 있다. 대안으로, 사차화제는 산과 조합하여 히드로카르빌 에폭시드일 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 사차화제는 옥살레이트 또는 테레프탈레이트일 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 사차화제는 메틸 살리실레이트를 배제한다.

[0021] 수 평균 분자량이 300 내지 750인 이미드 함유 사차 암모늄염("이미드 퀴트")을 포함하는 개시된 조성물은 추가로 1종 이상의 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제는 청정제, 분산제, 해유화제, 윤활제, 저온 유동 개선제, 산화방지제, 또는 이들의 혼합물을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다.

[0022] 일 실시형태에서, 1종 이상의 다른 첨가제는 1종 이상의 히드로카르빌 치환 숙신산 또는 1종 이상의 히드로카르빌 치환 사차 암모늄염을 포함한다. 히드로카르빌 치환기는 100 내지 5000 범위의 수 평균 분자량을 가진 폴리

이소부틸렌일 수 있다.

[0023] 또 다른 실시형태에서, 1종 이상의 다른 첨가제는 수 평균 분자량이 100 내지 10000인 1개 이상의 소수성 탄화수소 라디칼 및 (i) 1개 이상의 질소 원자가 염기성 특성을 가진, 6개 이하의 질소 원자를 가진 모노 또는 폴리아미노기; (ii) 1개 이상의 질소 원자가 염기성 특성을 가진, 모노 또는 폴리아미노기와 조합하여 히드록실기; (v) 히드록실기, 1개 이상의 질소 원자가 염기성 특성을 가진, 모노 또는 폴리아미노기에 의해, 또는 카르바메이트기에 의해 말단화된 폴리옥시-C_2 내지C_4 알킬렌 부분; (vii) 숙신산 무수물로부터 유도되고, 히드록실 및/또는 아미노 및/또는 아미도 및/또는 이미도 기를 가진 부분; 및/또는 (viii) 알데히드 및 모노- 또는 폴리아민과 치환된 페놀의 만니히 반응에 의해 얻어진 부분으로부터 선택되는 1개 이상의 극성 부분을 지닌 양친매성 물질인 1종 이상의 청정제/분산제를 포함한다. 또한 또 다른 실시형태에서, 1종 이상의 다른 첨가제는 1종 이상의 만니히 화합물을 포함할 수 있다.

[0024] 또 다른 실시형태에서, 개시된 조성물은 실온에서 액체인 연료를 더 포함할 수 있다. 연료는 가솔린 또는 디젤일 수 있다. 연료 조성물은 저 수 평균 분자량 비누(soap), 저 수 평균 분자량 폴리이소부틸렌 숙신이미드(PIBSI), 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 저 분자량 비누는 340 미만의 수 평균 분자량(M_n)을 가질 수 있다.

[0025] 또한 또 다른 실시형태에서, 연료 조성물은 0.01 내지 25 ppm의 금속 및 1 내지 12 ppm의 방식제를 포함할 수 있다. 방식제는 도데센일 숙신산(DDSA), 헥사데센일 숙신산(HDSA), 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 알켄일 숙신산일 수 있다.

[0026] 또한 또 다른 실시형태에서, 연료 조성물은 400 미만의 저 수 평균 분자량 M_n을 가진 PIBSI를 포함한다.

[0027] 가솔린 또는 디젤 연료 조성물의 발수 성능을 개선하는 방법이 또한 개시된다. 이 방법은 상기에 기재한 이미드 퀴트를 포함하는 조성물을 사용하는 것을 포함할 수 있다. 이미드 퀴트는 연료에 연료 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 1000 ppm 범위의 양으로 첨가될 수 있다.

[0028] 또한 또 다른 방법에서, 이미드 퀴트를 포함하는 조성물은 윤활 점도의 오일을 더 포함할 수 있다.

[0029] 내연기관을 작동하는 방법이 또한 개시된다. 이 방법은 내부에 이미드 퀴트를 포함하는 조성물을 가진 실온에서 액체인 연료를 기관에 공급하고, 기관을 작동하는 것을 포함할 수 있다. 이미드 퀴트는 연료 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 1000 ppm 범위의 양으로 연료에 첨가될 수 있다.

[0030] 또한 또 다른 실시형태에서, 내연기관을 작동하는 방법은 내부에 이미드 퀴트를 포함하는 조성물을 가진 윤활 점도의 오일을 기관 크랭크실에 공급하고, 기관을 작동하는 것을 포함할 수 있다. 이미드 퀴트는 오일에 활성 기준으로 1-5 중량% 첨가될 수 있다. 윤활 점도의 오일은 1 중량% 미만의 총 황산염 회분 및/또는 0.11 중량% 미만의 인 함량을 가질 수 있다.

[0031] 분사기 침착물의 감소 및/또는 방지 방법이 또한 개시된다. 이 방법은 내부에 이미드 퀴트를 포함하는 조성물을 가진 연료 조성물을 내연기관의 연료 분사기에 공급하고, 기관을 작동하는 것을 포함할 수 있다. 침착물은 디젤 분사기 침착물(IDID)일 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 침착물은 저 수 평균 분자량 비누, 저 수 평균 분자량 폴리이소부틸렌 숙신이미드(PIBSI), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0032] 또 다른 실시형태에서, 연료는 수 평균 분자량(M_n)이 340 미만인 분자량 비누를 포함할 수 있다.

[0033] 또 다른 실시형태에서, 연료는 0.01 내지 25 ppm의 금속 및 1 내지 12 ppm의 방식제를 포함할 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 방식제는 도데센일 숙신산(DDSA), 헥사데센일 숙신산(HDSA), 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 알켄일 숙신산일 수 있다.

[0034] 또 다른 실시형태에서, 연료는 400 미만의 저 수 평균 분자량 M_n을 가진 PIBSI를 포함한다. 연료는 가솔린 또는 디젤일 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 엔진은 고압 커먼 레일(common rail) 분사기 시스템을 포함할 수 있다.

[0035] 가솔린 또는 디젤 연료에 의해 작동되는 엔진에서 내부 침착물을 감소 및/또는 방지하기 위해 이미드 퀴트를 포함하는 조성물의 용도가 또한 개시된다. 일 실시형태에서, 엔진은 고압 커먼 레일 분사기 시스템을 포함할 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 이미드 퀴트는 내부 디젤 분사기 침착물(IDID)을 감소 및/또는 방지하는데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 개시된 기술의 일 실시형태에 대한 해유화 시험 결과를 도시한다.

도 2는 개시된 기술의 일 실시형태에 대한 CEC F-23-01 XUD-9 시험 결과를 도시한다.

도 3은 개시된 기술의 일 실시형태에 대한 CEC F-98-09 DW10B 시험 결과를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 다양한 특징과 실시형태가 비제한적인 예시로서 하기에 기재될 것이다.

[0038] 최신 기술의 일 양태는 수 평균 분자량("M_n")이 300 내지 750 범위인 이미드 함유 사차 암모늄염("이미드 쿼트")을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본원에서 기재한 재료의 수 평균 분자량은 굴절률 검출기가 장착된 Waters GPC 2000 및 Waters Empower™ 데이터 수집과 분석 소프트웨어를 사용하는 기체 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정된다. 컬럼은 폴리스티렌이다(PLgel, 5 미크론, 아질런트/폴리머 라보라토리즈사(Agilent/Polymer Laboratories, Inc.)로부터 입수 가능함). 이동상에 대해, 개별 샘플을 테트라히드로푸란에 용해시키고, 이들을 GPC 포트에 주입하기 전에 PTFE 여과기로 여과한다.

[0039] Waters GPC 2000 조작 조건:

[0040] 분사기, 컬럼, 및 펌프/용매 구획 온도: 40℃

[0041] 자동채취기 조절: 실행 시간: 40분

[0042] 주입량: 300 마이크로리터

[0043] 펌프: 시스템 압력: ~90 바(최대 압력 한계: 270 바, 최소 압력 한계: 0 psi)

[0044] 유량: 1.0 ml/분

[0045] 시차 굴절계(RI): 감도: -16; 척도 인자: 6

[0046] M_n이 300 내지 750 범위인 이미드 함유 사차 암모늄염("이미드 쿼트")

[0047] 사차 암모늄염의 제조로 일반적으로 사차 암모늄염 또는 염들을 포함하는 화합물의 혼합물을 생성하며, 이 혼합물은 사차 암모늄염을 제조하는데 사용되는 공정 단계와 별도로 한정하기가 어려울 수 있다. 또한, 사차 암모늄염이 제조되는 공정은 사차 암모늄염 생성물의 특성에 영향을 미칠 수 있는 최종 사차 암모늄염 생성물에 독특한 구조 특성을 부여하는데 영향력이 있을 수 있다. 따라서, 일 실시형태에서, 본 기술의 이미드 쿼트는 (a) 사차화 가능한 화합물, 및 (b) 사차화제의 반응 생성물로서 기재될 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 이미드 쿼트(들)에 대한 언급은 본원에서 기재된 사차 암모늄염 또는 염들을 포함하여, 300 내지 750 범위의 수 평균 분자량을 가진 혼합물 화합물에 대한 언급, 그 외에 사차 암모늄염 자체에 대한 언급을 포함한다.

[0048] 이미드 쿼트 자체를 제조하는데 사용되는 (a)의 사차화 가능한 화합물은 (i) 히드로카르빌 치환 아실화제, 및 (ii) 질소 함유 화합물의 반응 생성물일 수 있다. 더 구체적으로는, (a)(i)의 히드로카르빌 치환 아실화제는 300 내지 750의 수 평균 분자량을 가진 히드로카르빌 치환기에 의해 작용기화된 아실화제로 이루어질 수 있다.

[0049] 사차 암모늄염 및 이의 제조 방법에 대한 예는 하기 특허에 기재되어 있으며, 이들 특허를 본 문서로 참조로서 원용한다: 미국특허 제4,253,980호, 미국특허 제3,778,371호, 미국특허 제4,171,959호, 미국특허 제4,326,973호, 미국특허 제4,338,206호, 미국특허 제5,254,138호, 및 미국특허 제7,951,211호.

[0050] 사차화 가능한 화합물에 관한 세부 내용, 및 구체적으로 히드로카르빌 치환 아실화제 및 질소 함유 화합물, 그 외에 사차화제를 하기에 제공한다.

[0051] 히드로카르빌 치환 아실화제

[0052] 사차화 가능한 화합물을 제조하는데 사용되는 히드로카르빌 치환 아실화제는 일가 불포화 카르복실산 반응물 예컨대 (i) α,β-일가 불포화 C_4 내지 C_{10} 디카르복실산 예컨대 푸마르산, 이타콘산, 말레산; (ii) (i)의 유도체 예컨대 (i)의 무수물 또는 C_1 내지 C_5 알코올 유도 모노에스테르 또는 디에스테르와 장쇄 탄화수소, 일반적으로 폴리올레핀인, 히드로카르빌 치환기에 대한 전구체의 반응 생성물일 수 있다.

[0053] 히드로카르빌 치환기는 장쇄 히드로카르빌기이다. 일 실시형태에서, 히드로카르빌기는 300 내지 750의 수 평균 분자량(M_n)을 가질 수 있다. 히드로카르빌 치환기의 M_n은 또한 350 내지 700일 수 있으며, 일부 경우에 400 내지 600, 또는 650일 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 히드로카르빌 치환기는 550의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 일 실시형태에서, 히드로카르빌 치환기는 일반식으로 표시된 올레핀 결합을 함유하는 임의 화합물일 수 있다:

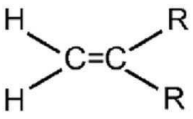
[0054] $(R^1)(R^2)C=C(R^6)(CH(R^7)(R^8))$ (I)

[0055] 상기 식에서 R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소 또는 탄화수소계 기이다. R^6, R^7 및 R^8은 각각 독립적으로 수소 또는 탄화수소계 기이며; 바람직하게는 적어도 하나는 적어도 20개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소계 기이다.

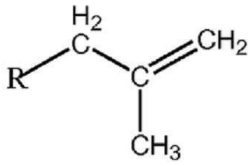
[0056] 일가 불포화 카르복실산과 반응을 위한 올레핀 중합체는 큰 몰량의 C_2 내지 C_{20}, 예를 들어 C_2 내지 C_5 모노올레핀을 포함하는 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 펜텐, 옥텐-1, 또는 스티렌을 포함한다. 중합체는 단독 중합체 예컨대 폴리이소부틸렌, 그 외에 이러한 올레핀의 2종 이상의 공중합체 예컨대 에틸렌과 프로필렌; 부틸렌과 이소부틸렌; 프로필렌과 이소부틸렌의 공중합체일 수 있다. 다른 공중합체는 작은 몰량 예를 들어 1 내지 10 몰%의 공중합체 단량체가 C_4 내지 C_{18} 디올레핀인 공중합체들, 예를 들어 이소부틸렌과 부타디엔의 공중합체; 또는 에틸렌, 프로필렌 및 1,4-헥사디엔의 공중합체를 포함한다.

[0057] 일 실시형태에서, 화학식 (I)의 적어도 하나의 R은 폴리부텐, 즉 1-부텐, 2-부텐 및 이소부틸렌을 포함하여, C4 올레핀의 중합체로부터 유도된다. C4 중합체는 폴리이소부틸렌을 포함할 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 화학식 (I)의 적어도 하나의 R은 에틸렌-프로필렌-디엔 중합체를 포함하여, 에틸렌-알파 올레핀 중합체로부터 유도된다. 에틸렌-알파 올레핀 공중합체 및 에틸렌-저급 올레핀-디엔 삼원중합체는 유럽 특허 공보 EP 0 279 863호 및 하기 미국 특허: 제3,598,738호; 제4,026,809호; 제4,032,700호; 제4,137,185호; 제4,156,061호; 제4,320,019호; 제4,357,250호; 제4,658,078호; 제4,668,834호; 제4,937,299호; 제5,324,800호를 포함하여, 다수의 특허 문헌에 기재되어 있으며, 이들 에틸렌계 중합체의 관련 개시 내용에 대해 이들 문헌을 각각 본원에서 참조로서 원용한다.

[0058] 또 다른 실시형태에서, 화학식 I의 올레핀 결합은 대부분 하기 화학식으로 표시된 비닐리덴기이다:

[0059]  (II)

[0060] (상기 식에서 R은 히드로카르빌기이다)

[0061]  (III)

[0062] (상기 식에서 R은 히드로카르빌기이다).

[0063] 일 실시형태에서, 화학식 I의 비닐리덴 함량은 30 몰% 이상의 비닐리덴기, 50 몰% 이상의 비닐리덴기, 또는 70 몰% 이상의 비닐리덴기를 포함할 수 있다. 이러한 물질 및 이들의 제조 방법은 미국특허 제5,071,919호; 제5,137,978호; 제5,137,980호; 제5,286,823호, 제5,408,018호, 제6,562,913호, 제6,683,138호, 제7,037,999호 및 미국 특허출원 공개 제20040176552A1호, 제20050137363호 및 제20060079652A1호에 기재되어 있으며, 이들 문헌을 명확히 본원에서 참조로서 원용하며, 이러한 제품은 BASF가 상표명 GLISSOPAL® 하에 및 텍사스 피트로케미칼사(Texas Petrochemical LP)가 상표명 TPC 1105™ 및 TPC 595™ 하에 시판하고 있다.

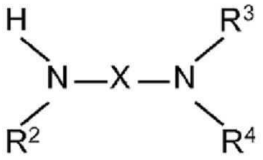
[0064] 다른 실시형태에서, 히드로카르빌 치환 아실화제는 "종래의" 비닐리덴 폴리이소부틸렌(PIB)일 수 있으며, 여기서 두부기(head group)의 20% 미만은 핵자기공명(NMR)에 의해 측정된 비닐리덴 두부기이다. 대안으로, 히드로카르빌 치환 아실화제는 중-비닐리덴 PIB 또는 고-비닐리덴 PIB일 수 있다. 중-비닐리덴 PIB에서, 비닐리덴기인 두부기의 퍼센트는 20% 초과에서 70%까지의 범위일 수 있다. 고-비닐리덴 PIB에서, 비닐리덴 두부기인 두부기의 퍼센트는 70% 초과이다.

[0065] 일가 불포화 카르복실산 반응물 및 화학식 I의 화합물의 반응으로부터 히드로카르빌 치환 아실화제를 제조하는 방법은 본 기술에서 잘 알려져 있으며, 하기 특허에 개시되어 있으며: 미국특허 제3,361,673호 및 제3,401,118호(열적 "엔"(ene) 반응이 일어나게 함); 미국특허 제3,087,436호; 제3,172,892호; 제3,272,746호, 제3,215,707호; 제3,231,587호; 제3,912,764호; 제4,110,349호; 제4,234,435호; 제6,077,909호; 제6,165,235호, 본 문서에 의해 참조로서 원용한다.

[0066] 질소 함유 화합물

[0067] 본 발명의 화합물은 아실화제와 반응할 수 있는 질소 원자를 가지며, 추가로 사차화 가능한 아미노기를 가진 질소 함유 화합물을 함유한다. 사차화 가능한 아미노기는 사차화제와 반응하여 사차 아미노기가 될 수 있는 질소 함유 화합물 위 임의 일차, 이차 또는 삼차 아미노기이다.

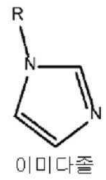
[0068] 일 실시형태에서, 질소 함유 화합물은 하기 화학식으로 표시될 수 있다:

[0069]  (VII)

[0070] 상기 식에서 X는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한 알킬렌기이며; R^2는 수소 또는 히드로카르빌기이고; R^3 및 R^4는 히드로카르빌기이다.

[0071] 아실화제와 반응할 수 있는 질소 함유 화합물의 예는 디메틸아미노프로필아민, N,N-디메틸-아미노프로필아민, N,N-디에틸-아미노프로필아민, N,N-디메틸-아미노에틸아민, 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, 부틸렌디아민, 펜탄디아민, 헥산디아민, 및 헵탄디아민, 디에틸렌트리아민, 디프로필렌트리아민,디부틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사메틸렌테트라민, 및 비스(헥사메틸렌) 트리아민을 포함하여, 이성체 아민, 디아미노벤젠류, 디아미노피리딘류, N-메틸-3-아미노-1-프로필아민, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 아실화제와 반응할 수 있고, 추가로 사차화 가능한 아미노기를 가진 질소 함유 화합물은 추가로 아미노알킬 치환 헤테로사이클 화합물 예컨대 1-(3-아미노프로필)이미다졸 및 4-(3-아미노프로필)모르폴린, 1-(2-아미노에틸)피페리딘, 3,3-디아미노-N-메틸디프로필아민을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 질소 함유 화합물은 디메틸아미노프로필아민을 배제한다.

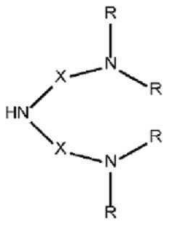
[0072] 일 실시형태에서, 질소 함유 화합물은 예를 들어 하기 화학식으로 표시된, 이미다졸일 수 있다:

[0073] 

이미다졸 (IX)

[0074] 상기 식에서 R은 상기 히드로카르빌 치환 아실화제와 축합할 수 있고, 3 내지 8개의 탄소 원자를 가진 아민이다.

[0075] 일 실시형태에서, 질소 함유 화합물은 하기 화학식 X로 표시될 수 있다:

[0076]  (X)

[0077] 상기 식에서 X는 각각 개별적으로 C_1 내지 C_6 히드로카르빌렌기이며, R은 각각 개별적으로 수소, 또는 C_1 내지 C_6 히드로카르빌기이다. 일 실시형태에서, X는 예를 들어 C_1, C_2 또는 C_3 알킬렌기일 수 있다. 같거나 다른 실시형태에서, R은 각각 예를 들어 H, 또는 C_1, C_2 또는 C_3 알킬기일 수 있다.

[0078] 사차화 가능한 화합물

[0079] 상기에 기재한 히드로카르빌 치환 아실화제와 질소 함유 화합물을 함께 반응시켜 사차화 가능한 화합물을 형성한다. 히드로카르빌 치환 아실화제와 질소 함유 화합물을 반응시키는 방법 및 공정은 본 기술에서 잘 알려져 있다.

[0080] 실시형태에서, 히드로카르빌 치환 아실화제 및 질소 함유 화합물 사이의 반응은 80℃, 또는 90℃, 또는 일부 경우에 100℃보다 큰 온도, 예컨대 100 내지 150 또는 200℃, 또는 125 내지 175℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도에서 물이 축합 중에 생성될 수 있으며, 이는 본원에서 반응의 물로서 언급된다. 일부 실시형태에서, 반응의 물이 반응으로 회수하여 추가로 반응하지 않도록, 반응의 물은 반응 중에 제거될 수 있다.

[0081] 히드로카르빌 치환 아실화제와 질소 함유 화합물을 1:1의 비율로 반응시킬 수 있지만, 반응에서 또한 각 반응물(즉, 히드로카르빌 치환 아실화제:질소 함유 화합물)을 3:1 내지 1:1.2, 또는 2.5:1 내지 1:1.1, 및 일부 실시형태에서 2:1 내지 1:1.05로 함유할 수 있다.

[0082] 사차화제

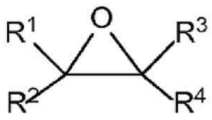
[0083] 사차 암모늄염은 사차화 가능한 화합물, 즉 상기에 기재한 히드로카르빌 치환 아실화제와 질소 함유 화합물의 반응 생성물을 사차화제와 반응시킬 때 형성될 수 있다. 적합한 사차화제는 예를 들어 디알킬 설페이트, 알킬 할라이드, 히드로카르빌 치환 카르보네이트; 히드로카르빌 에폭시드, 카르복실레이트, 알킬 에스테르, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0084] 일부 실시형태에서, 사차화제는 알킬 할라이드, 예컨대 클로라이드, 요오다이드 또는 브로마이드; 알킬 설포네이트; 디알킬 설페이트, 예컨대, 디메틸 설페이트 및 디에틸 설페이트; 술톤; 알킬 포스페이트; 예컨대, C1-12 트리알킬포스페이트; 디 C1-12 알킬포스페이트; 보레이트; C1-12 알킬 보레이트; 알킬 니트라이트; 알킬 니트레이트; 디알킬 카르보네이트, 예컨대 디메틸 옥살레이트; 알킬 알카노에이트, 예컨대 메틸살리실레이트; 0,0-디-C1-12 알킬디티오포스페이트; 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0085] 일 실시형태에서, 사차화제는 디알킬 설페이트 예컨대 디메틸 설페이트 또는 디에틸 설페이트, N-옥사이드, 술톤 예컨대 프로판 및 부탄 술톤; 알킬, 아실 또는 아릴 할라이드 예컨대 메틸 및 에틸 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드 또는 벤질 클로라이드, 및 히드로카르빌(또는 알킬) 치환 카르보네이트로부터 유도될 수 있다. 알킬 할라이드가 벤질 클로라이드이면, 방향족 고리는 임의로 알킬 또는 알켄일 기에 의해 추가로 치환된다.

[0086] 히드로카르빌 치환 카르보네이트의 히드로카르빌(또는 알킬) 기는 기당 1 내지 50개, 1 내지 20개, 1 내지 10개 또는 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 일 실시형태에서, 히드로카르빌 치환 카르보네이트는 같거나 다를 수 있는 2개의 히드로카르빌기를 함유한다. 적합한 히드로카르빌 치환 카르보네이트의 예는 디메틸 또는 디에틸 카르보네이트를 포함한다.

[0087] 또 다른 실시형태에서, 사차화제는 예를 들어 하기 화학식으로 표시된 히드로카르빌 에폭시드일 수 있다:

[0088]  (XII)

[0089] 상기 식에서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 독립적으로 H 또는 1 내지 50개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌기일 수 있다. 히드로카르빌 에폭시드의 예는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드 및 이들의 조합을 포함한다. 일 실시형태에서 사차화제는 스티렌 옥사이드를 함유하지 않는다.

[0090] 일부 실시형태에서, 히드로카르빌 에폭시드는 알코올 작용기화 에폭시드, C4 내지 C14 에폭시드, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 전형적인 C4 내지 C14 에폭시드는 R^1, R^2, R^3 및 R^4가 독립적으로 H 또는 C2 내지 C12 히드로카르빌기일 수 있는 화학식 XII의 에폭시드들이다. 일 실시형태에서, 에폭시드는 C4 내지 C14 에폭시드일 수 있다. 예를 들어, 본 기술에서 사차화제로서 적합한 에폭시드는 예를 들어 2-에틸옥시란, 2-프로필옥시란, 등과 같은, 직쇄 히드로카르빌 치환기를 가진 C4 내지 C14 에폭시드, 및 예를 들어 스티렌 옥사이드와 같은, 분지쇄 및 사이클릭 또는 방향족 치환기를 가진 C4 내지 C14 에폭시드를 포함할 수 있다. C4 내지 C14 에폭시드는 또한 에폭시드화 트리-글리세라이드, 지방 또는 오일; 지방산의 에폭시드화 알킬 에스테르; 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 히드로카르빌 에폭시드는 C4-C20 에폭시드일 수 있다.

[0091] 전형적인 알코올 작용기화 에폭시드는 R^1, R^2, R^3 및 R^4가 독립적으로 H 또는 히드록실 함유 히드로카르빌기일 수 있는 화학식 XII의 에폭시드를 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 히드록실 함유 히드로카르빌기는 2 내지 32개, 또는 3 내지 28개, 또는 심지어 3 내지 24개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 전형적인 알코올 작용기화 에폭시드 유도체는 예를 들어 글리시돌 등을 포함할 수 있다.

[0092] 일부 실시형태에서 히드로카르빌 에폭시드는 산과 조합하여 이용될 수 있다. 히드로카르빌 에폭시드와 함께 사용되는 산은 별도 성분, 예컨대 아세트산일 수 있다. 다른 실시형태에서, 소량의 산 성분이 존재할 수 있지만, 히드로카르빌 아실화제 1 몰당 <0.2 또는 심지어 <0.1 몰의 산이 존재할 수 있다. 이들 산은 또한 하기 기재될 히드로카르빌 치환 카르보네이트 및 관련 물질을 포함하여, 상기에 기재한 다른 사차화제와 함께 사용될 수 있다.

[0093] 일부 실시형태에서 사차화제는 20개 초과의 탄소 원자를 함유하는 치환기를 함유하지 않는다.

[0094] 또 다른 실시형태에서 사차화제는 삼차 아민과 반응하여 사차 암모늄염을 형성할 수 있는 카르복실산의 에스테르, 또는 폴리카르복실산의 에스테르일 수 있다. 일반적인 의미로 이러한 물질은 하기 구조를 가진 화합물로서 기재될 수 있다:

[0095] R^{19}-C(=O)-O-R^{20} (XIII)

[0096] 상기 식에서 R^{19}는 임의로 치환된 알킬, 알켄일, 아릴 또는 알킬아릴 기이며, R^{20}은 1 내지 22개의 탄소 원자를 함유한 히드로카르빌기이다.

[0097] 적합한 화합물은 3.5 이하의 pKa를 가진 카르복실산의 에스테르를 포함한다. 일부 실시형태에서 화합물은 치환된 방향족 카르복실산, α-히드록시카르복실산 및 폴리카르복실산에서 선택되는 카르복실산의 에스테르이다. 일부 실시형태에서 화합물은 치환된 방향족 카르복실산의 에스테르이며, 따라서 R^{19}는 치환된 아릴기이다. R^{19}는 6 내지 10개의 탄소 원자를 가진 치환된 아릴기, 페닐기, 또는 나프틸기일 수 있다. R^{19}는 적합하게는 카르보알콕시, 니트로, 시아노, 히드록시, SR' 또는 NR'R"에서 선택되는 1 이상의 기로 치환될 수 있으며, 여기서 R' 및 R"는 각각 독립적으로 수소, 또는 임의로 치환된 알킬, 알켄일, 아릴 또는 카르보알콕시 기일 수 있다. 일부 실시형태에서 R' 및 R"는 각각 독립적으로 수소 또는 1 내지 22개, 1 내지 16개, 1 내지 10개, 또는 심지어 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 임의로 치환된 알킬기이다.

[0098] 일부 실시형태에서 상기 화학식의 R^{19}는 히드록실, 카르보알콕시, 니트로, 시아노 및 NH_2에서 선택되는 1 이상의 기에 의해 치환된 아릴기이다. R^{19}는 다치환된 아릴, 예를 들어 트리히드록시페닐일 수 있지만, 또한 일치환된 아릴기, 예를 들어 오르토 치환된 아릴기일 수 있다. R^{19}는 OH, NH_2, NO_2, 또는 COOMe에서 선택되는 기에 의해 치환될 수 있다. 적합하게는 R^{19}는 히드록시 치환된 아릴기이다. 일부 실시형태에서 R^{19}는 2-히드록시페닐기이다. R^{20}은 알킬 또는 알킬아릴 기, 예를 들어 1 내지 16개의 탄소 원자, 또는 1 내지 10개, 또는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는, 알킬 또는 알킬아릴 기이다. R^{20}은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 벤질 또는 이의 이성체일 수 있다. 일부 실시형태에서 R^{20}은 벤질 또는 메틸이다. 일부 실시형태에서 사차화제는 메틸 살리실레이트이다. 일부 실시형태에서 사차화제는 메틸 살리실레이트를 배제한다.

[0099] 일부 실시형태에서 사차화제는 알파-히드록시카르복실산의 에스테르이다. 본원에서 사용하는데 적합한 이러한 형태의 화합물은 유럽 특허 제1254889호에 기재되어 있다. 알파-히드록시카르복실산의 잔기를 함유하는 적합한 화합물의 예는 (i) 2-히드록시이소부티르산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 벤질-, 페닐-, 및 알릴 에스테르; (ii) 2-히드록시-2-메틸부티르산의 메틸-, 에틸-, 프로필-, 부틸-, 펜틸-, 헥실-, 벤질-, 페닐-, 및 알릴 에스테르; (iii) 2-히드록시-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-, 벤질-, 및 페닐 에스테르를 포함한다. 일부 실시형태에서 사차화제는 메틸 2-히드록시이소부티레이트를 포함한다.

[0100] 일부 실시형태에서 사차화제는 폴리카르복실산의 에스테르를 포함한다. 이러한 정의에서 이들은 디카르복실산 및 2개 초과의 산성 부분을 가진 카르복실산을 포함하는 것을 의미한다. 일부 실시형태에서 에스테르는 1 내지

4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기를 가진 알킬 에스테르이다. 적합한 예는 옥살산의 디에스테르, 프탈산의 디에스테르, 말레산의 디에스테르, 말론산의 디에스테르 또는 시트르산의 디에스테르 또는 트리에스테르를 포함한다.

[0101] 일부 실시형태에서 사차화제는 3.5 미만의 pKa를 가진 카르복실산의 에스테르이다. 화합물이 1개 초과의 산 기를 포함하는 이러한 실시형태에서, 이들은 제1 해리 상수에 관한 것을 의미한다. 사차화제는 옥살산, 프탈산, 살리실산, 말레산, 말론산, 시트르산, 니트로벤조산, 아미노벤조산 및 2,4,6-트리히드록시벤조산 중 1 이상으로부터 선택되는 카르복실산의 에스테르로부터 선택될 수 있다. 일부 실시형태에서 사차화제는 디메틸 옥살레이트, 테레프탈레이트, 예컨대 디메틸 테레프탈레이트, 및 메틸 2-니트로벤조에이트를 포함한다.

[0102] 1개 초과의 사차화 가능한 화합물을 커플링할 수 있는 사차화제가 또한 사용될 수 있다. 1개 초과의 사차화 가능한 화합물을 "커플링하는"이란, 적어도 2개의 사차화 가능한 화합물이 동일한 사차화제와 반응하여 사차화제에 의해 연결되는 적어도 2개의 사차화 가능한 화합물의 화합물을 형성하는 것을 의미한다. 이러한 사차화제는 일부 예에서 또한 본원에서 커플링 사차화제로서 언급될 수 있으며, 예를 들어 폴리에폭시드, 예컨대 예를 들어 디-, 트리-, 또는 그 이상의 에폭시드; 폴리할라이드; 에폭시-할라이드, 방향족 폴리에스테르, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0103] 일 실시형태에서, 사차화제는 폴리에폭시드일 수 있다. 폴리에폭시드는 예를 들어 폴리-글리시딜을 포함할 수 있으며, 이들은 예를 들어 디-에폭시옥탄; 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르; 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르; 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르; 3(비스(글리시딜 옥시메틸)-메톡시)-1,2-프로판디올; 1,4-사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르; 디에폭시사이클로-옥탄, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 4-비닐-1-사이클로헥센 디에폭시드; N,N-디글리시딜-4-글리시딜옥시아닐린; 1,6-헥산 디글리시딜 에테르; 트리메틸올프로판트리글리시딜 에테르; 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르; 폴리에폭시드화 트리-글리세라이드, 지방 또는 오일; 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0104] 일 실시형태에서, 사차화제는 폴리할라이드, 예컨대 예를 들어 클로라이드, 요오다이드 또는 브로마이드로부터 유도될 수 있다. 이러한 폴리할라이드는 1,5-디브로모펜탄; 1,4-디요오도부탄; 1,5-디클로로펜탄; 1,12-디클로로도데칸; 1,12-디브로모도데칸; 1,2-디요오도에탄; 1,2-디브로모에탄; 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0105] 일 실시형태에서, 사차화제는 에폭시-할라이드, 예컨대 예를 들어 에피클로로히드린 등일 수 있다.

[0106] 사차화제는 또한 폴리 방향족 에스테르일 수 있다. 폴리 방향족 에스테르의 예는 4,4'-옥시비스(메틸벤조에이트); 디메틸테레프탈레이트; 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0107] 특정 실시형태에서 사차화 가능한 화합물 대 사차화제의 몰 비는 1:0.1 내지 2, 또는 1:1 내지 1.5, 또는 1:1 내지 1:3이다. 일부 실시형태에서, 특히 커플링 사차화제를 사용할 경우, 사차화 가능한 화합물 대 사차화제의 비는 2:1 내지 1:1일 수 있다.

[0108] 히드로카르빌 에폭시드를 포함하여, 상기에 기재한 사차화제의 어느 하나는 산과 조합하여 사용될 수 있다. 적합한 산은 카르복실산, 예컨대 아세트산, 프로피온산, 2-에틸헥산산, 등을 포함한다.

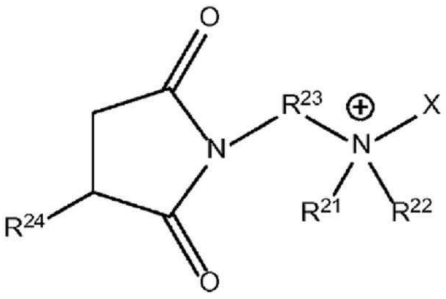
[0109] 일부 실시형태에서, 사차화제는 양성자성 용매, 예컨대 예를 들어 2-에틸헥산올, 물, 및 이들의 조합의 존재 하에 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 사차화제는 산의 존재 하에 사용될 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 사차화제는 산과 양성자성 용매의 존재 하에 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 산은 아실화제의 구조에 존재하는 산기 외에 산 성분일 수 있다. 추가 실시형태에서 반응에서 아실화제의 구조에 존재하는 산기 외에 임의의 추가 산 성분을 포함하지 않거나, 실질적으로 포함하지 않을 수 있다. "포함하지 않는"이란 완전히 없는 것을 의미하며, "실질적으로 포함하지 않는"이란 조성물의 필수적인 또는 기본적인 및 신규의 특성에 물질적으로 영향을 미치지 않는 양, 예컨대 예를 들어 1 중량% 미만을 의미한다.

[0110] 구조

[0111] 사차 암모늄염을 제조하는 공정이 공정 단계와 별도로 쉽게 정의할 수 없는 혼합물을 생성할 수 있지만, 특정 구조 성분은 일부 상황에서 예상될 수 있다.

[0112] 일부 실시형태에서 사차 암모늄염은 하기 화학식으로 표시되는 양이온을 포함할 수 있거나, 실질적으로 이루어

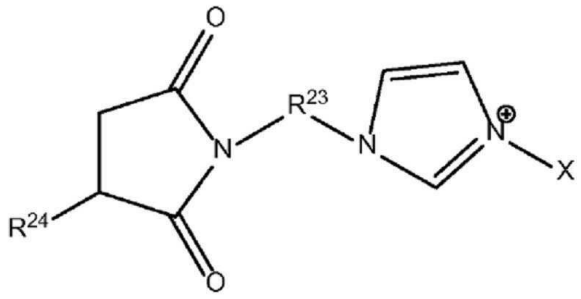
질 수 있거나, 이루어질 수 있다:



[0113] (XIV)

[0114] 상기 식에서, R^{21}은 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌기이며; R^{22}는 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌기이고; R^{23}은 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌렌기이며; R^{24}는 20 내지 55개의 탄소 원자, 또는 25 내지 50개, 또는 28 내지 43개 또는 47개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌기이고; X는 사차화제로부터 유도되는 기이다.

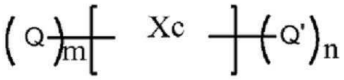
[0115] 일부 실시형태에서 사차 암모늄염은 하기 화학식으로 표시되는 양이온을 포함할 수 있거나, 실질적으로 이루어질 수 있거나, 이루어질 수 있다:



[0116] (XVIII)

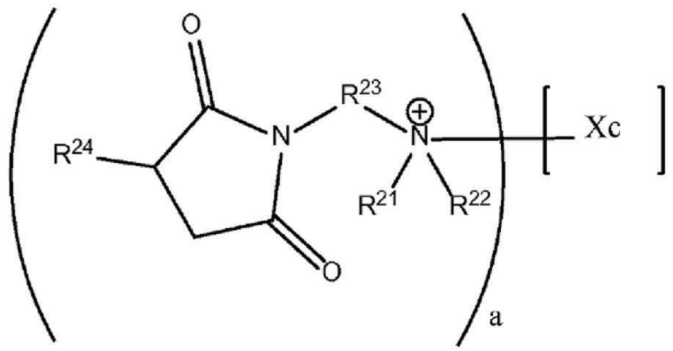
[0117] 상기 식에서, R^{23}은 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌렌기이며; R^{24}는 20 내지 55개의 탄소 원자, 또는 25 내지 50개, 또는 28 내지 43개 또는 47개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌기이고; X는 사차화제로부터 유도되는 기이다.

[0118] 일부 실시형태에서 사차 암모늄염은 하기 화학식으로 표시되는 커플링된 사차 암모늄 화합물을 포함할 수 있거나, 실질적으로 이루어질 수 있거나, 이루어질 수 있다:



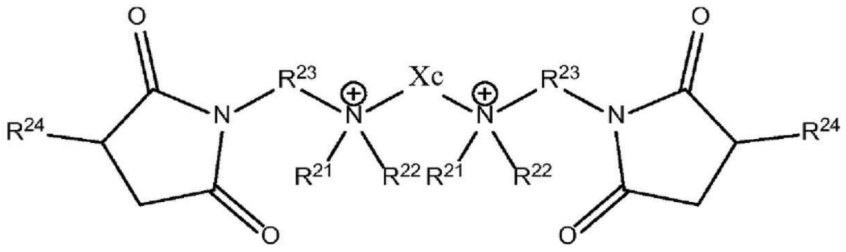
[0119] (XIX)

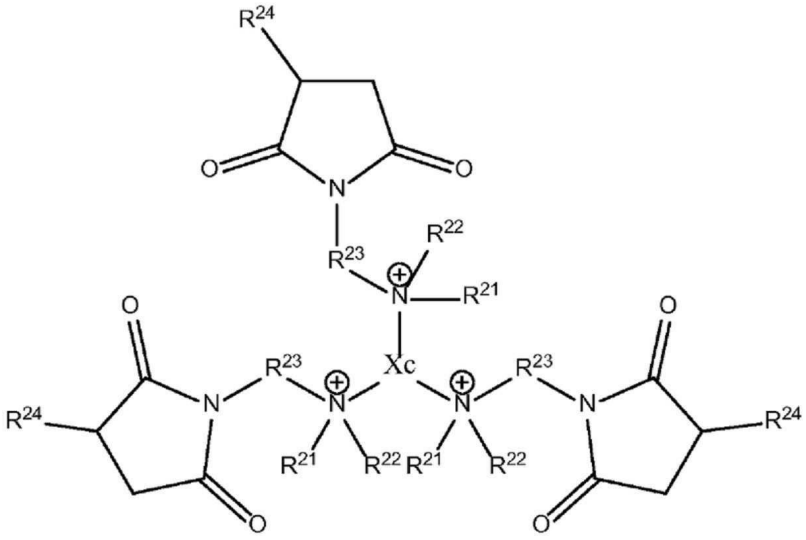
[0120] 상기 식에서, Q 및 Q'은 같거나 다르며, 사차화 가능한 화합물을 나타내고, m 및 n은 개별적으로 1 내지 4의 정수이며, Xc는 커플링 사차화제, 예컨대 예를 들어 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 또는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르로부터 유도되는 기를 나타낸다. 전형적인 커플링된 사차 암모늄 화합물은 예를 들어 하기 화학식 중 어느 하나를 포함할 수 있다:



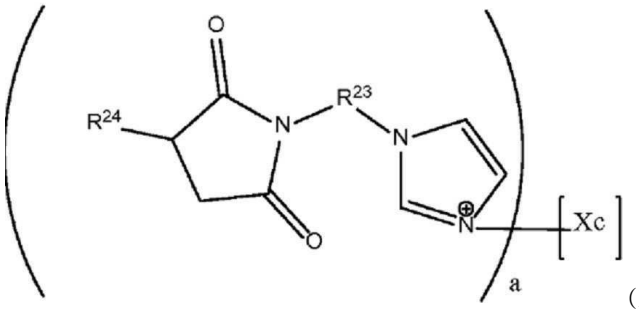
[0121] (XX)

[0122] 여기서 a는 2 내지 8의 정수이다. a가 2 또는 3인 화학식 XX의 예는 예를 들어 화학식 XX' 및 XX"로 각각 표시될 수 있으며;

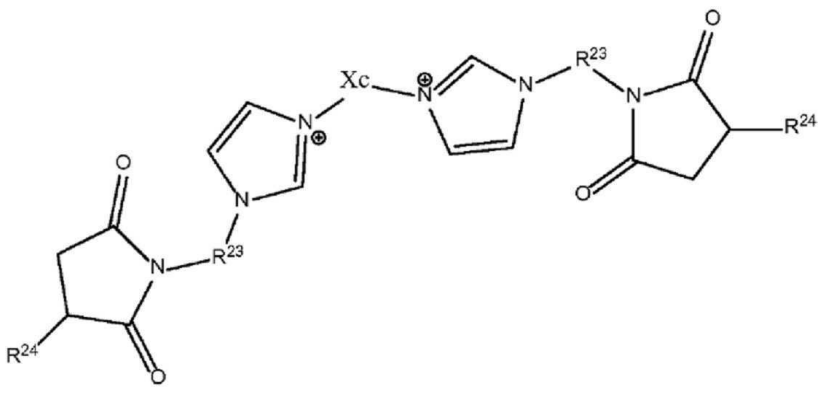
[0123]  (XX')

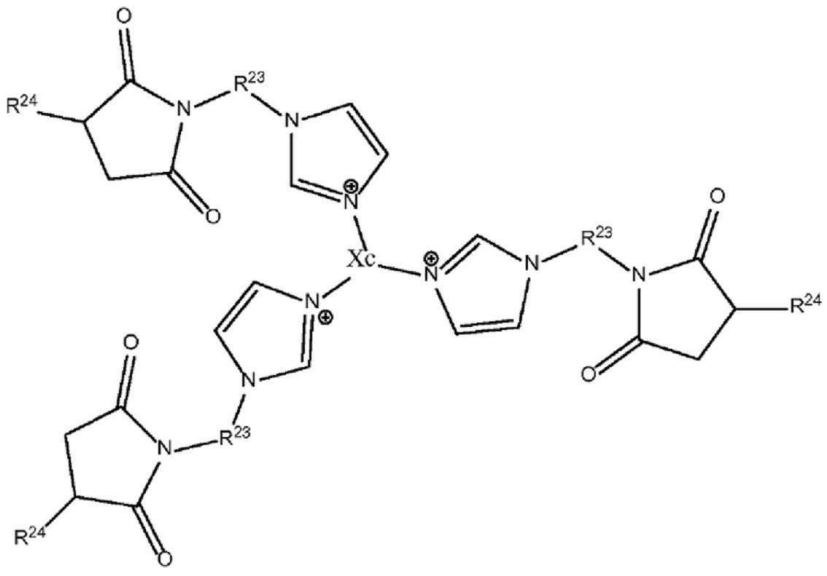
[0124]  (XX");

[0125] 커플링된 사차 암모늄 화합물의 또한 추가 예는 예를 들어 하기 화학식 XXIV로 제공될 수 있다:

[0126]  (XXIV)

[0127] 여기서 a는 2 내지 8의 정수이다. a가 2 또는 3인 화학식 XXIV의 예는 예를 들어 화학식 XXIV' 및 XXIV"로 각각 표시될 수 있다:

[0128]  (XXIV')



[0129] (XXIV");

[0130] 상기 식에서, R^{21} 내지 R^{24} 및 Xc는 상기에 기재한 바와 같다.

[0131] 조성물

[0132] 일 실시형태에서, 본 기술은 이미드 함유 사차 암모늄염을 포함하는 조성물, 및 연료 조성물의 발수를 개선하기 위해 연료 조성물에서 조성물의 용도를 제공한다. 또 다른 실시형태에서, 본 기술은 이미드 함유 사차 암모늄염을 포함하는 조성물, 및 윤활 점도의 오일과 함께 윤활 조성물에서 조성물의 용도를 제공한다.

[0133] 연료

[0134] 본 발명의 조성물은 실온에서 액체이고, 엔진에 주유하는데 유용한 연료를 포함할 수 있다. 연료는 보통 주위 조건, 예를 들어 실온(20 내지 30℃)에서 액체이다. 연료는 탄화수소 연료, 비탄화수소 연료, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 탄화수소 연료는 EN228 또는 ASTM 사양 D4814에 의해 정의된 가솔린을 포함하는 석유 증류물, 또는 EN590 또는 ASTM 사양 D975에 의해 정의된 디젤 연료일 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에서 연료는 가솔린이며, 다른 실시형태에서 연료는 유연 가솔린, 또는 무연 가솔린이다. 본 발명의 또 다른 실시형태에서 연료는 디젤 연료이다. 탄화수소 연료는 예를 들어 피셔 트롭쉬 공정과 같은 공정에 의해 제조된 탄화수소들을 포함하는 기체 대 액체 공정에 의해 제조되는 탄화수소일 수 있다. 비탄화수소 연료는 알코올, 에테르, 케톤, 카르복실산의 에스테르, 니트로알칸, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 흔히 함산소 첨가제(oxygenate)로 지칭되는, 산소 함유 조성물일 수 있다. 비탄화수소 연료는 예를 들어 메탄올, 에탄올, 메틸 t-부틸 에테르, 메틸 에틸 케톤, 식물 및 동물 유래 에스테르 교환된 오일 및/또는 지방 예컨대 평지씨 메틸 에스테르 및 대두 메틸 에스테르, 및 니트로메탄을 포함할 수 있다. 탄화수소 및 비탄화수소 연료의 혼합물은 예를 들어 가솔린과 메탄올 및/또는 에탄올, 디젤 연료와 에탄올, 및 디젤 연료와 에스테르 교환된 식물유 예컨대 평지씨 메틸 에스테르를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에서 액체 연료는 탄화수소 연료, 비탄화수소 연료, 또는 이들의 혼합물 내 물의 에멀션이다. 본 발명의 일부 실시형태에서 연료는 5000 ppm 이하, 1000 ppm 이하, 300 ppm 이하, 200 ppm 이하, 30 ppm 이하, 또는 10 ppm 이하인 중량 기준의 황 함량을 가질 수 있다. 또 다른 실시형태에서 연료는 1 내지 100 ppm의 중량 기준의 황 함량을 가질 수 있다. 일 실시형태에서 연료는 0 ppm 내지 1000 ppm, 또는 0 내지 500 ppm, 또는 0 내지 100 ppm, 또는 0 내지 50 ppm, 또는 0 내지 25 ppm, 또는 0 내지 10 ppm, 또는 0 내지 5 ppm의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 또 다른 실시형태에서 연료는 1 내지 10 중량 ppm의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 또는 이들의 혼합물을 함유한 연료는 침착물을 형성하며, 따라서 커먼 레일 분사기를 오염시키거나 막는 경향이 더 커진다는 것이 본 기술에서 잘 알려져 있다. 본 발명의 연료는 연료 조성물에서 일반적으로 50 중량%보다 큰 다량으로 존재하며, 다른 실시형태에서 90 중량%보다 크게, 95 중량%보다 크게, 99.5 중량%보다 크게, 또는 99.8 중량%보다 크게 존재한다.

[0135] 수 평균 분자량이 300 - 750인 이미드 함유 사차 암모늄염을 포함하는 조성물("이미드 퀴트") 대 연료의 처리 비율(treat rate)은 연료의 총 중량에 의해 5 내지 1000 ppm, 또는 5 내지 500 ppm, 또는 10 내지 250 ppm, 또는 10 내지 150 ppm, 또는 15 내지 100 ppm 범위이다. 다른 실시형태에서 처리 비율 범위는 250 내지 1000

ppm, 또는 250 내지 750 ppm, 또는 500 내지 750 ppm 또는 250 ppm 내지 500 ppm일 수 있다.

[0136] 윤활 점도의 오일

[0137] 윤활 조성물 실시형태에서, 본 발명의 조성물은 윤활 점도의 오일을 포함할 수 있다. 이러한 오일은 천연 및 합성 오일, 수소화 분해, 수소화, 및 수소 처리(hydrofinishing)로부터 유래한 오일, 미정제, 정제, 재정제 유 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 미정제, 정제 및 재정제 유의 더 상세한 설명은 국제특허출원 공개 제2008/147704호, 단락 [0054] 내지 [0056]에 제공되어 있다. 천연 및 합성 윤활유의 더 상세한 설명은 국제특허출원 공개 제2008/147704호의 단락 [0058] 내지 [0059]에 각각 제공되어 있다. 합성 오일은 또한 피셔 트롭쉬 반응에 의해 제조될 수 있으며 전형적으로 수소이성화 피셔 트롭쉬 탄화수소 또는 왁스일 수 있다. 일 실시형태에서 오일은 피셔 트롭쉬 기체 대 액체 합성 과정 그 외에 다른 기체 대 액체 오일에 의해 제조될 수 있다.

[0138] 윤활 점도의 오일은 미국석유협회(API) 기유 호환성 가이드라인에 규정된 그룹 I-V에서 기유 중 임의 기유로부터 선택될 수 있다. 5개의 기유 그룹은 다음과 같다: 그룹 I: > 0.03% 황 또는 < 90% 포화물(saturates) 및 점도 지수 80-120; 그룹 II: < 0.03% 황 및 ≥ 90% 포화물 및 점도 지수 80-120; 그룹 III: < 0.03% 황 및 ≥ 90% 포화물 및 점도 지수 ≥ 120; 그룹 IV: 모든 폴리알파올레핀; 그룹 V: 다른 모두. 그룹 I, II 및 III은 전형적으로 광유 베이스 스톡(base stock)으로 지칭된다.

[0139] 수 평균 분자량이 300-750인 이미드 함유 사차 암모늄염을 포함하는 조성물("이미드 쿼트") 대 윤활유의 전형적인 처리 비율은 윤활유의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 또는 0.5 내지 5 중량% 또는 0.5 내지 2.5 중량% 또는 0.5 내지 1 중량% 또는 0.1 내지 0.5 중량% 또는 1 내지 2 중량%이다.

[0140] 윤활 점도의 오일의 존재한 양은 전형적으로 본 발명의 화합물 및 다른 성능 첨가제의 합계량 100 중량%에서 뺀 후 남은 잔량이다.

[0141] 윤활 조성물은 농축물 및/또는 완전 제제화된 윤활유의 형태일 수 있다. 본 발명의 윤활 조성물(본원에서 개시된 첨가제를 포함함)이 추가 오일과 배합되어 전체 또는 부분적으로 완성된 윤활유를 형성할 수 있는 농축물의 형태인 경우, 이들 첨가제 대 윤활 점도의 오일 및/또는 희석제 오일의 비율은 중량으로 1:99 내지 99:1, 또는 중량으로 80:20 내지 10:90 범위를 포함한다.

[0142] 기타

[0143] 본 발명의 연료 및/또는 윤활유 조성물은 상기에 기재한 이미드 쿼트를 포함하며, 또한 1종 이상의 추가 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 추가 성능 첨가제는 원하는 결과 및 조성물이 사용될 응용 분야에 따라 기재된 임의 조성물에 첨가될 수 있다.

[0144] 본원에서 기재한 임의의 추가 성능 첨가제가 본 발명의 연료 및/또는 윤활유 조성물 중 어느 하나에 사용될 수 있지만, 하기 추가 첨가제는 연료 및/또는 윤활유 조성물에 대해 특히 유용하다: 산화방지제, 방식제, 상기에 기재한 것들 외에 청정제 및/또는 분산제, 저온 유동 개선제, 발포 억제제, 해유화제, 윤활제, 금속 불활성화제, 밸브 시트 리세션(valve seat recession) 첨가제, 살생물제, 대전 방지제, 해빙제, 유동화제, 조연제, 밀봉 팽창제, 왁스 조절 중합체, 스케일 억제제, 또는 이들의 임의 조합.

[0145] 본 기술의 이미드 쿼트와 함께 사용하는데 적합한 해유화제는 아릴설포네이트 및 폴리알콕실화 알코올, 예컨대 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 옥사이드 공중합체 등을 포함할 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 해유화제는 또한 질소 함유 화합물 예컨대 옥사졸린과 이미다졸린 화합물 및 지방 아민, 그 외에 만니히 화합물을 포함할 수 있다. 만니히 화합물은 알킬페놀과 알데히드(특히 포름알데히드) 및 아민(특히 아민 축합물 및 폴리알킬렌폴리아민)의 반응 생성물이다. 본원에서 참조로서 원용하는 하기 미국 특허에 기재한 물질이 예시된다: 미국특허 제3,036,003호; 제3,236,770호; 제3,414,347호; 제3,448,047호; 제3,461,172호; 제3,539,633호; 제3,586,629호; 제3,591,598호; 제3,634,515호; 제3,725,480호; 제3,726,882호; 및 제3,980,569호. 다른 적합한 해유화제는 예를 들어 알킬 치환 페놀- 및 나프탈렌설포네이트의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염과 지방산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염, 및 또한 중성 화합물 예컨대 알코올 알콕실레이트, 예를 들어 알코올 에톡실레이트, 페놀 알콕실레이트, 예를 들어 tert-부틸페놀 에톡실레이트 또는 tert-펜틸페놀 에톡실레이트, 지방산, 알킬페놀, 에틸렌 옥사이드(EO)와 프로필렌 옥사이드(PO)의 축합 생성물, 예를 들어 EO/PO 블록 공중합체의 형태를 포함하여, 폴리에틸렌이민 혹은 폴리실록산이다. 임의의 시판 해유화제가 적합하게는 연료에서 5 내지 50 ppm의 처리 수준을 제공하는데 충분한 양으로 사용될 수 있다. 일 실시형태에서 연료 및/또는 윤활유 조성물에 해유화제가 존재하지 않는다. 해유화제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 일부 해유화제는

예를 들어 날코(Nalco) 또는 베이커 휴스(Baker Hughes)가 시판하고 있다.

[0146] 적합한 산화방지제는 예를 들어 입체장애(hindered) 페놀 또는 이의 유도체 및/또는 디아릴아민 또는 이의 유도체를 포함한다. 적합한 청정제/분산제 첨가제는 예를 들어 폴리에테르아민 또는 질소 함유 청정제를 포함하며, PIB 아민 청정제/분산제, 숙신이미드 청정제/분산제, 및 폴리이소부틸숙신이미드 유도 사차화 PIB/아민 및/또는 아미드 분산제/청정제를 포함하는 다른 사차 염 청정제/분산제를 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 적합한 저온 유동 개선제는 예를 들어 말레산 무수물과 스티렌의 에스테르화 공중합체 및/또는 에틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함한다. 적합한 윤활성 개선제 또는 마찰 변성제는 전형적으로 지방산 또는 지방산 에스테르를 기초로 한다. 전형적인 예는 예를 들어 국제특허출원 공개 제98/004656호에 기재된 톨유 지방산, 및 글리세릴 모노올레에이트이다. 미국특허 제6,743,266 B2호에 기재된, 천연 또는 합성 오일, 예를 들어 트리글리세라이드, 및 알칸올아민의 반응 생성물이 또한 이러한 윤활성 개선제로서 적합하다. 추가의 예는 폴리사이클릭 탄화수소 및/또는 로진산을 함유한 시판 톨유 지방산을 포함한다.

[0147] 적합한 금속 불활성화제는 예를 들어 방향족 트리아졸 또는 이의 유도체를 포함하며, 벤조트리아졸을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 다른 적합한 금속 불활성화제는 예를 들어 살리실산 유도체 예컨대 N,N'-디살리실리덴-1,2-프로판디아민이다. 적합한 밸브 시트 리세션 첨가제는 예를 들어 알칼리 금속 설포숙시네이트 염을 포함한다. 적합한 발포 억제제 및/또는 소포제는 예를 들어 유기 실리콘 예컨대 폴리디메틸 실록산, 폴리에틸실록산, 폴리디에틸실록산, 폴리아크릴레이트와 폴리메타크릴레이트, 트리메틸-트리플루오로-프로필메틸 실록산 등을 포함한다. 적합한 유동화제는 예를 들어 광유 및/또는 폴리(알파-올레핀) 및/또는 폴리에테르를 포함한다. 조연제는 예를 들어 옥탄 및 세탄 개선제를 포함한다. 적합한 세탄 수 개선제는 예를 들어 지방족 니트레이트 예컨대 2-에틸헥실 니트레이트와 사이클로헥실 니트레이트 및 과산화물 예컨대 디-tert-부틸 과산화물이다.

[0148] 본 발명의 연료 및/또는 윤활유 조성물에 존재할 수 있는 추가의 성능 첨가제는 또한 α-히드록시산을 아민 및/또는 알코올과 임의로 공지된 에스테르화 촉매의 존재 하에 반응시켜 제조된 디-에스테르, 디-아미드, 에스테르-아미드, 및 에스테르-이미드 마찰 변성제를 포함한다. α-히드록시산의 예는 아민 및/또는 알코올과 함께, 임의로 공지된 에스테르화 촉매의 존재 하에, 글리콜산, 락트산, α-히드록시 디카르복실산(예컨대 타르타르산) 및/또는 α-히드록시 트리카르복실산(예컨대 시트르산)을 포함한다. 흔히 타르타르산, 시트르산, 또는 이들의 유도체로부터 유도된 이들 마찰 변성제는 분지쇄인 아민 및/또는 알코올로부터 유도될 수 있으며, 이들 자신이 그 구조 내에 존재한 상당량의 분지된 히드로카르빌기를 가지는 마찰 변성제를 생성할 수 있다. 이러한 마찰 변성제를 제조하는데 사용되는 적합한 분지된 알코올의 예는 2-에틸헥산올, 이소트리데칸올, 게르베(Guerbet) 알코올, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 마찰 변성제는 0 내지 6 중량% 또는 0.001 내지 4 중량%, 또는 0.01 내지 2 중량% 또는 0.05 내지 3 중량% 또는 0.1 내지 2 중량% 또는 0.1 내지 1 중량% 또는 0.001 내지 0.01 중량%로 존재할 수 있다.

[0149] 추가의 성능 첨가제는 히드로카르빌 치환 아실화제를 포함하는 청정제/분산제를 포함할 수 있다. 아실화제는 예를 들어 히드로카르빌 치환 숙신산, 또는 아민 또는 알코올과 히드로카르빌 치환 숙신산의 축합 생성물; 즉, 히드로카르빌 치환 숙신이미드 또는 히드로카르빌 치환 숙시네이트일 수 있다. 일 실시형태에서, 청정제/분산제는 폴리이소부텐일 치환 숙신산, 아미드 또는 에스테르일 수 있으며, 여기서 폴리이소부텐일 치환기는 100 내지 5000의 수 평균 분자량을 가진다. 일부 실시형태에서, 청정제는 C6 내지 C18 치환 숙신산, 아미드 또는 에스테르일 수 있다. 히드로카르빌 치환 아실화제에 대해 더 완벽한 설명을 2011. 9. 15자 공개된 미국 특허출원 공개 제2011/0219674호의 단락 [0017] 내지 [0036]에서 찾을 수 있다.

[0150] 일 실시형태에서, 추가의 청정제/분산제는 본 기술의 것 외에 사차 암모늄염일 수 있다. 추가의 사차 암모늄염은 예를 들어 수 평균 분자량 M_n이 1200보다 큰 히드로카르빌 치환기를 가진, 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물, 수 평균 분자량이 300 내지 750인 히드로카르빌 치환기를 가진, 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물, 또는 수 평균 분자량 M_n이 1000인 히드로카르빌 치환기를 가진, 폴리이소부테닐 숙신산 무수물과 같은 히드로카르빌 치환 아실화제로부터 제조된 사차 암모늄염일 수 있다.

[0151] 일 실시형태에서, 질소 함유 화합물 및 수 평균 분자량이 1300 내지 3000인 히드로카르빌 치환기를 가진 히드로카르빌 치환 아실화제의 반응으로부터 제조된 추가의 사차 암모늄염은 이미드이다. 일 실시형태에서, 수 평균 분자량 M_n이 1200보다 큰 히드로카르빌 치환기를 갖거나 수 평균 분자량이 300 내지 750인 히드로카르빌 치환기를 가진 히드로카르빌 치환 아실화제의 반응으로부터 제조된 사차 암모늄염은 아미드 또는 에스테르이다.

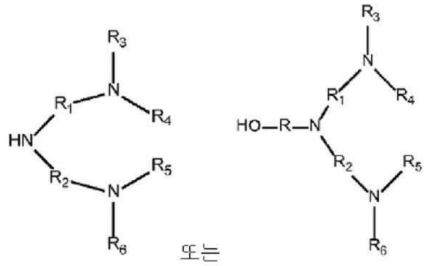
[0152] 또한 또 다른 실시형태에서 히드로카르빌 치환 아실화제는 8 내지 54개의 탄소 원자를 가진 단량체, 이량체 또

는 삼량체 카르복실산을 포함할 수 있으며, 일차 또는 이차 아민과 반응성이 있다. 적합한 산은 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 세로트산, 미리스톨레산, 팔미톨레산, 사피엔산, 올레산, 엘라이드산, 박센산, 리놀레산, 리노엘라이드산, α-리놀렌산, 아라키돈산, 에이코사펜타엔산, 에루크산, 및 도코사헥사엔산의 단량체, 이량체, 또는 삼량체 산을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다.

[0153] 히드로카르빌 치환 아실화제는 또한 2 내지 100개의 탄소 원자를 가진 에틸렌계 불포화 탄화수소인 1종 이상의 단량체를 공중합시킴으로써 형성되는 공중합체일 수 있다. 단량체는 직쇄, 분지쇄, 또는 사이클릭일 수 있다. 단량체는 산소 또는 질소 치환기를 가질 수 있으나, 아민 또는 알코올과 반응하지 않을 것이다. 단량체를 3 내지 12개의 탄소 원자를 가진 카르복실산 또는 카르복실산 유도체인 제2 단량체와 반응시킬 수 있다. 제2 단량체는 1 또는 2개의 카르복실산 작용기를 가질 수 있으며, 아민 또는 알코올과 반응성이 있다. 이러한 공정을 사용하여 제조될 때, 히드로카르빌 아실화제 공중합체는 500 내지 20,000의 수 평균 분자량 M_n을 가진다.

[0154] 대안으로, 히드로카르빌 치환 아실화제는 (i) 1 내지 24개의 탄소 원자를 가진 1종 이상의 지방족 모노카르복실산의 알켄일 에스테르 또는 (ii) 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르와, 에틸렌 및 1개 이상의 삼차 질소 원자를 가진 에틸렌계 불포화 단량체인 1종 이상의 단량체의 반응 생성물인 삼원중합체일 수 있다.

[0155] 일 실시형태에서, 추가 사차 암모늄염의 질소 함유 화합물은 이미다졸 또는 하기 화학식 중 어느 하나의 질소 함유 화합물이다.

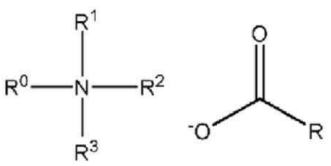
[0156] 

[0157] 상기 식에서 R은 C_1 내지 C_6 알킬렌기일 수 있으며; R_1 및 R_2는 각각 개별적으로 C_1 내지 C_6 히드로카르빌기일 수 있고; R_3, R_4, R_5, 및 R_6은 각각 개별적으로 수소 또는 C_1 내지 C_6 히드로카르빌기일 수 있다. 일 실시형태에서 R_1 또는 R_2는 예를 들어 C_1, C_2 또는 C_3 알킬렌기일 수 있다. 같거나 다른 실시형태에서, R_3, R_4, R_5, R_6은 각각 예를 들어 H 또는 C_1, C_2 또는 C_3 알킬기일 수 있다.

[0158] 다른 실시형태에서, 추가 사차 암모늄염을 제조하는데 사용되는 사차화제는 디알킬 설페이트, 알킬 할라이드, 히드로카르빌 치환 카르보네이트, 히드로카르빌 에폭시드, 카르복실레이트, 알킬 에스테르, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일부 경우에 사차화제는 히드로카르빌 에폭시드일 수 있다. 일부 경우에 사차화제는 산과 조합하여 히드로카르빌 에폭시드일 수 있다. 일부 경우에 사차화제는 살리실레이트, 옥살레이트 또는 테레프탈레이트일 수 있다. 일 실시형태에서 히드로카르빌 에폭시드는 알코올 작용기화 에폭시드 또는 C_4 내지 C_{14} 에폭시드일 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 히드로카르빌 에폭시드는 알코올 작용기화 에폭시드 또는 C_4 내지 C_{20} 에폭시드일 수 있다.

[0159] 일부 실시형태에서, 사차화제는 다작용성이며, 커플링된 사차 암모늄염인 추가 사차 암모늄염을 얻는다.

[0160] 추가 사차 암모늄염은 음이온에 소수성 부분을 가진 사차 암모늄염을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 전형적인 화합물은 하기 화학식을 가진 사차 암모늄염을 포함한다:

[0161] 

[0162] 상기 식에서 R^0, R^1, R^2 및 R^3은 각각 개별적으로 임의로 치환된 알킬, 알켄일 또는 아릴 기이며, R은 5개 이상의 탄소 원자를 가진 임의로 치환된 히드로카르빌 부분을 포함한다.

[0163] 추가 사차 암모늄염은 또한 1개 이상의 사차화 가능한 삼차 아미노기를 포함하는 폴리에테르 치환 아민 및 삼차 아미노기를 사차 암모늄기로 전환하는 사차화제의 반응 생성물인 폴리에테르아민을 포함할 수 있다.

[0164] 분산제는 또한 임의의 다양한 작용제와 반응에 의해 후 처리될 수 있다. 이들 중에 우레아, 티오우레아, 디머캅토티아디아졸, 이황화탄소, 알데히드, 케톤, 카르복실산, 탄화수소 치환 숙신산 무수물, 니트릴, 에폭시드, 붕소 화합물, 및 인 화합물이 있다. 이러한 처리를 상세히 알려주는 문헌이 미국특허 제4,654,403호에 열거되어 있다.

[0165] 본 발명의 연료 및/또는 윤활유 조성물은 이미드 퀴트 기술과 상이한 청정제 첨가제를 포함할 수 있다. 엔진 윤활의 분야에서 사용되는 대부분의 종래 청정제는 염기성 금속 함유 화합물(전형적으로 칼슘, 마그네슘, 또는 나트륨과 같은 금속을 기초로 한, 금속 수산화물, 산화물, 또는 탄산염)의 존재로부터 이들의 염기성 또는 TBN의 대부분 또는 전부를 얻는다. 또한 과염기화(overbased) 또는 초염기화(superbased) 염으로 지칭되는, 이러한 금속성 과염기화 청정제는 금속 및 금속과 반응하는 특정 산성 유기 화합물의 화학양론에 따라 중화를 위해 존재할, 과량의 금속 함량을 특징으로 한 단일상, 균일 뉴턴식 시스템이다. 과염기화 물질은 전형적으로 산성 물질(전형적으로 무기산 또는 저급 카르복실산 예컨대 이산화탄소)을 산성 유기 화합물(또한 기질로서 지칭됨), 화학양론 과량의 금속 염기, 전형적으로 산성 유기 기질을 위한 하나의 불활성, 유기 용매(예를 들어, 광유, 나프타, 톨루엔, 크실렌)의 반응 매질에서의 혼합물과 반응시켜 제조된다. 전형적으로 또한 소량의 촉진제 예컨대 페놀 또는 알코올이 존재하며, 일부 경우에 소량의 물이 존재한다. 산성 유기 기질은 통상적으로 충분한 수의 탄소 원자를 가져서 오일에 용해도를 제공할 것이다.

[0166] 이러한 종래의 과염기화 물질 및 이들의 제조 방법이 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 설폰산, 카르복실산, 페놀, 포스폰산, 및 이들 중 임의의 2 종 이상의 혼합물의 염기성 금속염을 제조하기 위한 기술을 설명하는 특허는 미국특허 제2,501,731호; 제2,616,905호; 제2,616,911호; 제2,616,925호; 제2,777,874호; 제3,256,186호; 제3,384,585호; 제3,365,396호; 제3,320,162호; 제3,318,809호; 제3,488,284호; 및 제3,629,109호를 포함한다. 살릭사레이트(salixarate) 청정제는 미국특허 제6,200,936호에 기재되어 있다. 특정 실시형태에서, 청정제는 금속 함유 살리실레이트 청정제, 예컨대 과염기화 칼슘 히드로카르빌 치환 살리실레이트 청정제를 포함할 수 있으며, 미국특허 제5,688,751호 및 제4,627,928호에 기재되어 있다.

[0167] 증점제(또한 때로 점도 지수 향상제 또는 점도 변성제로서 지칭됨)는 본 발명의 연료 및/또는 윤활유 조성물에 포함될 수 있다. 증점제는 통상적으로 중합체이며, 폴리이소부텐, 폴리메타크릴레이트(PMA)와 폴리메타크릴산 에스테르, 할로겐화 디엔 중합체, 폴리알킬스티렌, 에스테르화 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 수소화 알켄일 아렌 공액 디엔 공중합체 및 폴리올레핀을 포함한다. PMA는 상이한 알킬기를 가진 메타크릴레이트 단량체의 혼합물로부터 제조된다. 알킬기는 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 기일 수 있다. 대부분의 PMA는 점도 변성제 그 외에 유동점 강하제이다.

[0168] 또한 분산제 및/또는 산화방지 특성을 가진 다작용성 증점제가 알려져 있으며, 임의로 연료 및/또는 윤활제 조성물에 사용될 수 있다. 분산성 증점제(DVM)는 이러한 다작용성 첨가제의 일례이다. DVM은 전형적으로 소량의 질소 함유 단량체를 알킬 메타크릴레이트와 공중합시켜 제조되며, 분산성, 점도 변성, 유동점 강하성 및 분산성을 일부 조합한 첨가제를 얻는다. 비닐 피리딘, N-비닐 피롤리돈 및 N,N'-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트는 질소 함유 단량체의 예이다. 1종 이상의 알킬 아크릴레이트의 중합 또는 공중합으로부터 얻어진 폴리아크릴레이트가 점도 변성제로서 유용하다.

[0169] 마모 방지제는 본원에서 제공되는 연료 및/또는 윤활유 조성물에 사용될 수 있다. 마모 방지제는 일부 실시형태에서 인 함유 마모 방지/극압 첨가제 예컨대 금속 티오인산염, 인산 에스테르와 이들의 염, 인 함유 카르복실산, 에스테르, 에테르, 및 아미드; 및 아인산염을 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서 인 마모 방지제는 0.01 내지 0.2 또는 0.015 내지 0.15 또는 0.02 내지 0.1 또는 0.025 내지 0.08 중량%의 인을 전달하는 양으로 존재할 수 있다. 흔히 마모 방지제는 아연 디알킬디티오포스페이트(ZDP)이다. 11% P(오일 비포함 기준으로 산출됨)를 함유할 수 있는 전형적인 ZDP에 대해, 적합한 양은 0.09 내지 0.82 중량%를 포함할 수 있다. 인을 함유하지 않는 마모 방지제는 붕산 에스테르(붕산화(borated) 에폭시드를 포함), 디티오카르바메이트 화합물, 몰리브덴 함유 화합물, 및 황화 올레핀을 포함한다. 일부 실시형태에서 본 발명의 연료 및/또는 윤활유 조성물은 인 함유 마모 방지/극압 첨가제를 포함하지 않는다.

[0170] 본 발명의 연료 및/또는 윤활제 조성물에서 유용할 수 있는 발포 억제제는 폴리실록산, 에틸 아크릴레이트와 2-에틸헥실아크릴레이트 및 임의로 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하며; 해유화제는 불소화 폴리실록산, 트리알킬 포스페이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및(에틸렌 옥사이드-프로필

렌 옥사이드) 중합체를 포함한다. 개시된 기술은 또한 C_5 - C_{17} 알코올과 조합하여 실리콘 함유 소포제와 함께 사용될 수 있다.

[0171] 본 발명의 연료 및/또는 윤활유 조성물에서 유용할 수 있는 유동점 강하제는 폴리알파올레핀, 말레산 무수물-스티렌 공중합체의 에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴아미드를 포함한다.

[0172] 금속 불활성화제는 벤조트리아졸(전형적으로 톨릴트리아졸), 1,2,4-트리아졸, 벤즈이미다졸, 2-알킬디티오벤즈아미다졸 또는 2-알킬디티오벤조티아졸의 유도체, 1-아미노-2-프로판올, 디머캅토티아디아졸의 유도체, 옥틸아민 옥타노에이트, 폴리아민과 도데센일 숙신산 또는 무수물 및/또는 지방산 예컨대 올레산의 축합 생성물로부터 선택될 수 있다. 금속 불활성화제는 또한 방식제로서 기재될 수 있다.

[0173] 밀봉 팽창제는 설폴렌 유도체 Exxon Necton-37™(FN 1380) 및 Exxon Mineral Seal Oil™(FN 3200)을 포함한다.

[0174] 연료 조성물

[0175] 일부 실시형태에서 본 기술은 연료 조성물을 제공한다. 일부 실시형태에서,연료 조성물은 대부분(>50 중량%)의 가솔린 또는 중간 유분 연료를 포함한다. 일 실시형태에서, 대부분의 디젤 연료를 포함하는 연료 조성물이 제공된다.

[0176] 또한 또 다른 실시형태에서, 연료 조성물은 상기에 기재한 개시된 기술의 이미드 퀴트 및 1종 이상의 해유화제를 포함한다. 본 기술의 사차 암모늄염과 함께 사용하는데 적합한 해유화제는 아릴설포네이트 및 폴리알콕실화 알코올, 예컨대 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 옥사이드 공중합체 등을 포함할 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 해유화제는 또한 질소 함유 화합물 예컨대 옥사졸린과 이미다졸린 화합물 및 지방 아민, 그 외에 만니히 화합물을 포함할 수 있다. 만니히 화합물은 알킬페놀과 알데히드(특히 포름알데히드) 및 아민(특히 아민 축합물 및 폴리알킬렌폴리아민)의 반응 생성물이다. 본원에서 참조로서 원용하는 하기 미국 특허에 기재된 물질이 예시된다: 미국특허 제3,036,003호; 제3,236,770호; 제3,414,347호; 제3,448,047호; 제3,461,172호; 제3,539,633호; 제3,586,629호; 제3,591,598호; 제3,634,515호; 제3,725,480호; 제3,726,882호; 및 제3,980,569호. 다른 적합한 해유화제는 예를 들어 알킬 치환 페놀- 및 나프탈렌설포네이트의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염 및 지방산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염, 및 또한 중성 화합물 예컨대 알코올 알콕실레이트, 예를 들어 알코올 에톡실레이트, 페놀 알콕실레이트, 예를 들어 tert-부틸페놀 에톡실레이트 또는 tert-펜틸페놀 에톡실레이트, 지방산, 알킬페놀, 에틸렌 옥사이드(EO) 및 프로필렌 옥사이드(PO)의 축합 생성물, 예를 들어 EO/PO 블록 공중합체의 형태를 포함하여, 폴리에틸렌이민 혹은 폴리실록산이다. 임의의 시판 해유화제는 적합하게는 연료에서 5 내지 50 ppm의 처리 수준을 제공하는데 충분한 양으로 사용될 수 있다. 일 실시형태에서 본 발명의 연료 조성물은 해유화제를 포함하지 않는다. 해유화제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 일부 해유화제는 예를 들어 날코 또는 베이커 휴스가 시판하고 있다. 해유화제 대 연료의 전형적인 처리 비율은 연료의 총 중량에 의해 0 내지 50 ppm, 또는 5 내지 50 ppm, 또는 5 내지 25 ppm, 또는 5 내지 20 ppm 범위일 수 있다.

[0177] 개시된 기술은 또한 유리산의 형태로, 또는 분자간 무수물일 수 있는 무수물, 예컨대 숙신산, 글루타르산, 또는 프탈산 무수물, 또는 2개의 디카르복실산 분자를 함께 연결하는 분자간 무수물의 형태로 히드로카르빌 치환 디카르복실산을 포함하는 해유화제와 함께 사용될 수 있다. 히드로카르빌 치환기는 12 내지 2000개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, 300 내지 2800의 수 평균 분자량을 가진 폴리이소부텐일 치환기를 포함할 수 있다. 전형적인 히드로카르빌 치환 디카르복실산은 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸디오산, 도데칸디오산, 프탈산, 이소프탈산, 테르프탈산, o-, m-, 또는 p-페닐렌 디아세트산, 말레산, 푸마르산, 또는 글루타콘산으로부터 유도된 히드로카르빌 치환 산을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다.

[0178] 또 다른 실시형태에서, 연료 조성물은 개시된 기술의 이미드 퀴트 및 추가의 청정제/분산제를 포함한다. 통상의 청정제/분산제 첨가제는 바람직하게는 수 평균 분자량이 100 내지 10000인 1개 이상의 소수성 탄화수소 라디칼 및 (i) 6개 이하의 질소 원자를 가지며, 1개 이상의 질소 원자는 염기성 특성을 가진, 모노- 또는 폴리아미노기; (ii) 1개 이상의 질소 원자는 염기성 특성을 가진, 모노 또는 폴리아미노 기와 조합하여 히드록실기; (iii) 카르복실기 또는 이들의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염; (iv) 설폰산기 또는 이들의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염; (v) 말단이 히드록실기, 1개 이상의 질소 원자가 염기성 특성을 가진, 모노- 또는 폴리아미노기, 또는 카르바메이트기인 폴리옥시-C_2 내지 C_4 알킬렌 부분; (vi) 카르복실산 에스테르 기; (vii) 숙신산 무수물로부터 유도되고, 히드록실 및/또는 아미노 및/또는 아미도 및/또는 이미도 기를 가진 부분; 및/또는 (viii) 알데히드 및 모노- 또는 폴리아민과 치환된 페닐이 만니히 반응에 의해 얻어진 부분으로부터 선택되는 1종 이상

의 극성 부분을 지닌 양친매성 물질이다.

[0179] 연료에서 적당한 용해도를 보장하는 상기 청정제/분산제 첨가제에서 소수성 탄화수소 라디칼은 85 내지 20,000, 1113 내지 10,000, 또는 300 내지 5000의 수 평균 분자량(M_n)을 가진다. 또한 또 다른 실시형태에서, 청정제/분산제 첨가제는 300 내지 3000, 500 내지 2500, 700 내지 2500, 또는 800 내지 1500의 M_n을 가진다. 전형적인 소수성 탄화수소 라디칼은 수 평균 분자량 M_n이 300 내지 5000, 300 내지 3000, 500 내지 2500, 또는 700 내지 2500인, 폴리프로펜일, 폴리부텐일 및 폴리이소부텐일 라디칼일 수 있다. 일 실시형태에서 청정제/분산제 첨가제는 800 내지 1500의 M_n을 가진다.

[0180] 추가 성능 첨가제는 고 TBN 질소 함유 청정제/분산제, 예컨대 숙신이미드, 즉 폴리(알킬렌아민)과 히드로카르빌 치환 숙신산 무수물의 축합 생성물을 포함할 수 있다. 숙신이미드 청정제/분산제는 미국특허 제4,234,435호 및 제3,172,892호에 더 완전히 기재되어 있다. 또 다른 부류의 무회 분산제는 히드로카르빌 아실화제 및 다가 지방족 알코올 예컨대 글리세롤, 펜타에리트리톨, 또는 소르비톨의 반응에 의해 제조되는 고분자량 에스테르이다. 이러한 물질은 미국특허 제3,381,022호에 더 상세하게 기재되어 있다.

[0181] 질소 함유 청정제는 카르복실산 유도 아실화제 및 아민의 반응 생성물일 수 있다. 아실화제는 포름산 및 이의 아실화 유도체에서 5,000, 10,000 또는 20,000개 이하의 탄소 원자의 고분자량 지방족 치환기를 가진 아실화제까지 다양할 수 있다. 아미노 화합물은 암모니아 자체로부터 전형적으로 30개 이하의 탄소 원자, 및 11개 이하의 탄소 원자의 지방족 치환기를 가진 아민까지 다양할 수 있다. 본 발명에서 사용하는데 적합한 아실화 아미노 화합물은 8개 이상의 탄소 원자의 히드로카르빌 치환기를 가진 아실화제 및 1개 이상의 일차 또는 이차 아민기를 포함하는 화합물의 반응에 의해 형성되는 것들일 수 있다. 아실화제는 모노- 또는 폴리카르복실산(또는 이의 반응성 균등물) 예를 들어 치환된 숙신산, 프탈산 또는 프로피온산일 수 있으며, 아미노 화합물은 폴리아민 또는 폴리아민의 혼합물, 예를 들어 에틸렌 폴리아민의 혼합물일 수 있다. 대안으로 아민은 히드록시알킬 치환 폴리아민일 수 있다. 이러한 아실화제에서 히드로카르빌 치환기는 10개 이상의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 히드로카르빌 치환기는 12개 이상, 예를 들어 30 또는 50개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 이것은 200개 이하의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 아실화제의 히드로카르빌 치환기는 170 내지 2800, 예를 들어 250 내지 1500의 수 평균 분자량(M_n)을 가질 수 있다. 다른 실시형태에서, 치환기의 M_n은 500 내지 1500, 또는 대안으로 500 내지 1100 범위일 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 치환기의 M_n은 700 내지 1300 범위일 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 히드로카르빌 치환기는 700 내지 1000, 또는 700 내지 850, 또는, 예를 들어, 750의 수 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0182] 또 다른 부류의 무회 분산제는 만니히 염기이다. 이들은 고분자량, 알킬 치환 페닐, 알킬렌 폴리아민, 및 알데히드 예컨대 포름알데히드의 축합에 의해 형성되는 물질이며, 미국특허 제3,634,515호에 더 상세히 기재되어 있다.

[0183] 유용한 질소 함유 분산제는 (a) 알데히드, (b) 폴리아민, 및 (c) 임의로 치환된 페놀 사이의 만니히 반응의 생성물을 포함한다. 페놀은 만니히 생성물이 7500 미만의 분자량을 갖도록 치환될 수 있다. 임의로, 분자량은 2000 미만, 1500 미만, 1300 미만, 또는 예를 들어 1200 미만, 1100 미만, 1000 미만일 수 있다. 일부 실시형태에서, 만니히 생성물은 900 미만, 850 미만, 또는 800 미만, 500 미만, 또는 400 미만의 분자량을 가진다. 치환된 페놀은 방향족 고리 위에 4개 이하의 기로서 치환될 수 있다. 예를 들어 삼 또는 이치환된 페놀일 수 있다. 일부 실시형태에서, 페놀은 일치환된 페놀일 수 있다. 치환은 오르토, 및/또는 메타, 및/또는 파라 위치(들)에 있을 수 있다. 만니히 생성물을 형성하기 위해, 알데히드 대 아민의 몰 비는 4:1 내지 1:1 또는 2:1 내지 1:1이다. 알데히드 대 페놀의 몰 비는 적어도 0.75:1; 바람직하게는 0.75:1 내지 4:1, 바람직하게는 1:1 내지 4:1, 더 바람직하게는 1:1 내지 2:1일 수 있다. 바람직한 만니히 생성물을 형성하기 위해, 페놀 대 아민의 몰 비는 바람직하게는 적어도 1.5:1, 더 바람직하게는 적어도 1.6:1, 더 바람직하게는 적어도 1.7:1, 예를 들어 적어도 1.8:1, 바람직하게는 적어도 1.9:1이다. 페놀 대 아민의 몰 비는 5:1 이하일 수 있으며; 예를 들어 이것은 4:1 이하, 또는 3.5:1 이하일 수 있다. 적합하게는 이것은 3.25:1 이하, 3:1 이하, 2.5:1 이하, 2.3:1 이하 또는 2.1:1 이하일 수 있다.

[0184] 다른 분산제는 중합체 분산제 첨가제를 포함하며, 이들은 일반적으로 중합체에 분산 특성을 부여하는 극성 작용기를 함유하는 탄화수소계 중합체이다. 아민은 전형적으로 고 TBN 질소 함유 분산제를 제조하는데 사용된다. 1종 이상의 폴리(알킬렌아민)이 사용될 수 있으며, 이들은 3 내지 5개의 에틸렌 단위와 4 내지 6개의 질소 단위를 가진 1종 이상의 폴리(에틸렌아민)을 포함할 수 있다. 이러한 물질은 트리에틸렌테트라민(TETA), 테트라에틸

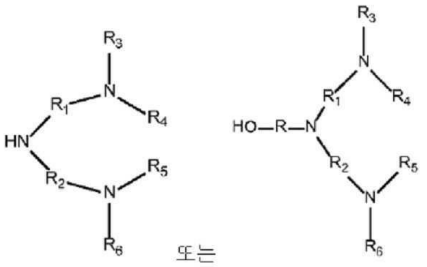
렌펜타민(TEPA), 및 펜타에틸렌헥사민(PEHA)을 포함한다. 이러한 물질은 전형적으로 다양한 수의 에틸렌 단위와 질소 원자, 그 외에 다양한 사이클릭 구조를 포함하여, 다양한 이성체 구조를 함유하는 다양한 이성체의 혼합물로서 시판되고 있다. 폴리(알킬렌아민)은 유사하게 업계에서 에틸렌 아민 스틸 잔유(still bottoms)로서 알려진 비교적 고분자량 아민을 포함할 수 있다.

[0185] 일 실시형태에서, 연료 조성물은 추가로 본원에서 기재한 이미드 퀴트 외의 사차 암모늄염을 포함할 수 있다. 다른 사차 암모늄염은 (a) (i) 상기에 기재한 적어도 1개의 삼차 아미노기, 및 (ii) 100 내지 5000, 또는 250 내지 4000, 또는 100 내지 4000 또는 100 내지 2500 또는 3000의 수 평균 분자량을 가진 히드로카르빌 치환기를 포함하는 화합물; 및 (b) 상기에 기재한 바와 같이, (a)(i)의 삼차 아미노기를 사차 질소로 전환하는데 적합한 사차화제를 포함할 수 있다. 다른 사차 암모늄염은 미국특허 제7,951,211호(2011. 5. 31자 발행) 및 제8,083,814호(2011. 12. 27자 발행) 및 미국 특허출원 공개 제2013/0118062호(2013. 5. 16자 공개), 제2012/0010112호(2012. 1. 12자 공개), 제2013/0133243호(2013. 5. 30자 공개), 제2008/0113890호(2008. 5. 15자 공개), 및 제2011/0219674호(2011. 9. 15자 공개), 미국 특허출원 공개 제2012/0149617호(2012. 5. 14자 공개), 미국 특허출원 공개 제2013/0225463호(2013. 8. 29자 공개), 미국 특허출원 공개 제2011/0258917호(2011. 10. 27자 공개), 미국 특허출원 공개 제2011/0315107호(2011. 12. 29자 공개), 미국 특허출원 공개 제2013/0074794호(2013. 3. 28자 공개), 미국 특허출원 공개 제2012/0255512호(2012. 10. 11자 공개), 미국 특허출원 공개 제2013/0333649호(2013. 12. 19자 공개), 미국 특허출원 공개 제2013/0118062호(2013. 5. 16자 공개), 및 국제특허출원 공개 제2011/141731호(2011. 11. 17자 공개), 제2011/095819호(2011. 8. 11자 공개), 및 제2013/017886호(2012. 2. 7자 공개, 국제특허출원 공개 제2013/070503호(2013. 5. 16자 공개), 국제특허출원 공개 제2011/110860호(2011. 9. 15자 공개), 국제특허출원 공개 제2013/017889호(2013. 2. 7자 공개), 국제특허출원 공개 제2013/017884호(2013. 2. 7자 공개)에 더 완전하게 기재되어 있다.

[0186] 본 발명 이외의 추가 사차 암모늄염은 예를 들어 수 평균 분자량 M_n이 1200보다 큰 히드로카르빌 치환기를 가진, 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물, 수 평균 분자량이 300 내지 750인 히드로카르빌 치환기를 가진, 폴리이소부테닐 숙신산 또는 무수물, 또는 수 평균 분자량 M_n이 1000인 히드로카르빌 치환기를 가진, 폴리이소부테닐 숙신산 무수물과 같은 히드로카르빌 치환 아실화제로부터 제조된 사차 암모늄염일 수 있다.

[0187] 일 실시형태에서, 본 발명의 사차 암모늄염을 포함하는 연료 조성물은 추가의 사차 암모늄염을 더 포함할 수 있다. 추가 염은 질소 함유 화합물 및 수 평균 분자량이 1300 내지 3000인 히드로카르빌 치환기를 가진 히드로카르빌 치환 아실화제의 반응으로부터 제조된 이미드일 수 있다. 일 실시형태에서, 수 평균 분자량 M_n이 1200보다 큰 히드로카르빌 치환기를 갖거나 수 평균 분자량이 300 내지 750인 히드로카르빌 치환기를 가진 히드로카르빌 치환 아실화제의 반응으로부터 제조된 사차 암모늄염은 아미드 또는 에스테르이다.

[0188] 일 실시형태에서, 추가 사차 암모늄염의 질소 함유 화합물은 이미다졸 또는 하기 화학식 중 어느 하나의 질소 함유 화합물이다.

[0189] 

[0190] 상기 식에서 R은 C_1 내지 C_6 알킬렌기일 수 있으며; R_1 및 R_2는 각각 개별적으로 C_1 내지 C_6 히드로카르빌기일 수 있고; R_3, R_4, R_5, 및 R_6은 각각 개별적으로 수소 또는 C_1 내지 C_6 히드로카르빌기일 수 있다.

[0191] 다른 실시형태에서, 추가 사차 암모늄염을 제조하는데 사용되는 사차화제는 디알킬 설페이트, 알킬 할라이드, 히드로카르빌 치환 카르보네이트, 히드로카르빌 에폭시드, 카르복실레이트, 알킬 에스테르, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일부 경우에 사차화제는 히드로카르빌 에폭시드일 수 있다. 일부 경우에 사차화제는 산과 조합하여 히드로카르빌 에폭시드일 수 있다. 일부 경우에 사차화제는 살리실레이트, 옥살레이트 또는 테레프탈레이트일 수 있다. 일 실시형태에서 히드로카르빌 에폭시드는 알코올 작용기화 에폭시드 또는 C_4 내지 C_{14} 에폭시드일 수

있다.

[0192] 일부 실시형태에서, 사차화제는 다작용성이며, 커플링된 사차 암모늄염인 추가 사차 암모늄염을 얻는다.

[0193] 추가 청정제/분산제 대 본 발명의 연료의 전형적인 처리 비율은 0 내지 500 ppm, 또는 0 내지 250 ppm, 또는 0 내지 100 ppm, 또는 5 내지 250 ppm, 또는 5 내지 100 ppm, 또는 10 내지 100 ppm이다.

[0194] 특정 실시형태에서, 연료 조성물은 본 기술의 이미드 퀴트 및 저온 유동 개선제를 포함한다. 저온 유동 개선제는 전형적으로 (1) 1종 이상의 추가 에틸렌계 불포화 단량체와 C_2- 내지 C_{40}-올레핀의 공중합체; (2) 빗형(comb) 중합체; (3) 폴리옥시알킬렌; (4) 극성 질소 화합물; (5) 설포카르복실산 또는 설폰산 또는 이들의 유도체; 및 (6) 폴리(메트)아크릴산 에스테르로부터 선택된다. 특정 부류 (1) 내지 (6) 중 하나로부터 상이한 대표 물질의 혼합물 또는 상이한 부류 (1) 내지 (6)으로부터 대표 물질의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0195] 부류 (1)의 공중합체에 대한 적합한 C_2- 내지 C_{40}-올레핀 단량체는 예를 들어 2 내지 20개 및 특히 2 내지 10개의 탄소 원자, 및 1 내지 3개 및 바람직하게는 1 또는 2개의 탄소-탄소 이중 결합을 가지며, 특히 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 단량체이다. 후자의 경우에, 탄소-탄소 이중 결합은 말단에(α-올레핀) 또는 내부에 배열될 수 있다. 그러나, α-올레핀이 바람직하며, 2 내지 6개의 탄소 원자를 가진 α-올레핀, 예를 들어 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 및 특히 에틸렌이 더 바람직하다. 부류 (1)의 1개 이상의 추가 에틸렌계 불포화 단량체는 바람직하게는 알켄일 카르복실레이트(예를 들어, 2 내지 21개의 탄소 원자를 가진 카르복실산의 C_2- 내지 C_{14}-알켄일 에스테르, 예를 들어 비닐 및 프로펜일 에스테르, 이들 중에서 탄화수소 라디칼은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있으며, 비닐 에스테르가 바람직하고, 적합한 알켄일 카르복실레이트의 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오펜타노에이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트 및 상응하는 프로펜일 에스테르이다), (메트)아크릴 에스테르(예를 들어, C_1- 내지 C_{20}-알칸올, 특히 C_1- 내지 C_{10}-알칸올과, 특히 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 2-에틸헥산올, 노난올 및 데칸올과 (메트)아크릴산의 에스테르, 및 이들의 구조적 이성체) 및 추가 올레핀(바람직하게는 상기에 언급된 C_2- 내지 C_{40}-올레핀 베이스 단량체보다 분자량이 더 크며, 예를 들어 사용된 올레핀 베이스 단량체는 에틸렌 또는 프로펜이고, 적합한 추가 올레핀은 특히 C_{10}- 내지 C_{40}-α-올레핀이다)에서 선택된다.

[0196] 부류 (1)의 적합한 공중합체는 또한 공중합된 형태로 2 이상의 상이한 알켄일 카르복실레이트를 포함하는 공중합체이며, 이들은 알켄일 기능에서 및/또는 카르복실산기에서 상이하다. 유사하게 알켄일 카르복실레이트(들)에 더하여 공중합된 형태로 1개 이상의 올레핀 및/또는 1개 이상의 (메트)아크릴산 에스테르를 포함하는 공중합체가 적합하다.

[0197] C_2- 내지 C_{40}-α-올레핀, 3 내지 15개의 탄소 원자를 가진 에틸렌계 불포화 모노카르복실산의 C_1- 내지 C_{20}-알킬 에스테르 및 2 내지 21개의 탄소 원자를 가진 포화 모노카르복실산의 C_2- 내지 C_{14}-알켄일 에스테르의 삼원중합체가 또한 부류 (K1)의 공중합체로서 적합하다. 이러한 종류의 삼원중합체는 국제특허출원 공개 제2005/054314호에 기재되어 있다. 이러한 종류의 전형적인 삼원중합체는 에틸렌, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 비닐 아세테이트로부터 형성된다.

[0198] 1 이상의 또는 추가의 에틸렌계 불포화 단량체(들)가 부류 (1)의 공중합체에서 전체 공중합체를 기준으로 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 특히 10 내지 45 중량% 및 특히 20 내지 40 중량%의 양으로 공중합된다. 따라서 부류 (1)의 공중합체에서 단량체 단위의 중량 면에서 주요 비율은 일반적으로 C_2 내지 C_{40} 베이스 올레핀에서 기원한다. 부류 (1)의 공중합체는 1000 내지 20,000, 또는 1000 내지 10,000 또는 1000 내지 8000의 수 평균 분자량 M_n을 가질 수 있다.

[0199] 성분 (2)의 전형적인 빗형 중합체는 예를 들어 또 다른 에틸렌계 불포화 단량체와, 예를 들어 α-올레핀 또는 불포화 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트의 공중합, 및 10개 이상의 탄소 원자를 가진 알코올과 무수물 또는 산 기능의 후속 에스테르화에 의해 얻을 수 있다. 추가의 적합한 빗형 중합체는 α-올레핀과 에스테르화 공단량체의 공중합체, 예를 들어 스티렌과 말레산 무수물의 에스테르화 공중합체 또는 스티렌과 푸마르산의 에스테르화 공중합체이다. 적합한 빗형 중합체는 또한 폴리푸마레이트 또는 폴리말레에이트일 수 있다. 비닐 에테르의 단독 중합체 및 공중합체는 또한 적합한 빗형 중합체이다. 부류 (2)의 성분으로서 적합한 빗형 중합체는 예를

들어 또한 국제특허출원 공개 제2004/035715호에서 그리고 문헌["Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate and V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, pages 117 to 253 (1974)]에서 기재되어 있다. 빗형 중합체의 혼합물이 또한 적합하다.

[0200] 부류 (3)의 성분으로서 적합한 폴리옥시알킬렌은 예를 들어 폴리옥시알킬렌 에스테르, 폴리옥시알킬렌 에테르, 혼합된 폴리옥시알킬렌 에스테르/에테르 및 이들의 혼합물이다. 이들 폴리옥시알킬렌 화합물은 바람직하게는 1개 이상의 직쇄 알킬기, 바람직하게는 각각 10 내지 30개의 탄소 원자를 가진 2개 이상의 직쇄 알킬기 및 5000 이하의 수 평균 분자량을 가진 폴리옥시알킬렌기를 포함한다. 이러한 폴리옥시알킬렌 화합물은 예를 들어 유럽 특허출원 제061 895호에 및 또한 미국특허 제4,491,455호에 기재되어 있다. 특정 폴리옥시알킬렌 화합물은 100 내지 5000의 수 평균 분자량을 가진, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜을 기초로 한다. 10 내지 30개의 탄소 원자를 가진 지방산, 예컨대 스테아르산 또는 베헨산의 폴리옥시알킬렌 모노- 및 디에스테르가 추가로 적합하다.

[0201] 부류 (4)의 성분으로서 적합한 극성 질소 화합물은 이온성 또는 비이온성일 수 있으며, 1개 이상의 치환기, 또는 2개 이상의 치환기를 일반식 >NR^7의 삼차 질소 원자의 형태로 가질 수 있으며, 여기서 R^7은 C_8- 내지 C_{40}-탄화수소 라디칼이다. 질소 치환기는 또한 사차화될 수 있으며, 즉 양이온성 형태로 있을 수 있다. 이러한 질소 화합물의 예는 1 내지 4개의 카르복실기를 가진 카르복실산과 또는 이들의 적합한 유도체와 1개 이상의 탄화수소 라디칼에 의해 치환되는 1종 이상의 아민의 반응에 의해 얻을 수 있다. 아민은 1개 이상의 직쇄 C_8- 내지 C_{40}-알킬 라디칼을 포함할 수 있다. 언급된 극성 질소 화합물을 제조하는데 적합한 일차 아민은 예를 들어 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 운데실아민, 도데실아민, 테트라데실아민 및 고급 직쇄 동족체이다. 이러한 목적에 적합한 이차 아민은 예를 들어 디옥타데실아민 및 메틸베헨일아민이다. 또한 예를 들어 울만의 공업 화학 백과사전 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry) 6판 "아민, 지방족" 장에 기재된 바와 같이, 아민 혼합물, 특히 공업적 규모로 얻을 수 있는 아민 혼합물, 예컨대 지방 아민 또는 수소화 톨아민(tallamine)이 이 목적에 적합하다. 반응에 적합한 산은 예를 들어 장쇄 탄화수소 라디칼에 의해 치환된, 사이클로헥산-1,2-디카르복실산, 사이클로헥센-1,2-디카르복실산, 사이클로펜탄-1,2-디카르복실산, 나프탈렌 디카르복실산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 및 숙신산이다.

[0202] 부류 (5)의 저온 유동 개선제로서 적합한, 설포카르복실산, 설폰산 또는 이들의 유도체는 예를 들어 유럽 특허출원 제261 957호에 기재된, 오르토-설포벤조산의 유용성 카르복사미드 및 카르복실산 에스테르이며, 여기서 설폰산 기능은 알킬 치환된 암모늄 양이온과 설포네이트로서 존재한다.

[0203] 부류 (6)의 저온 유동 개선제로서 적합한 폴리(메트)아크릴산 에스테르는 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르의 단독 중합체 또는 공중합체이다. 에스테르화 알코올에 관해 상이한 2종 이상의 상이한 (메트)아크릴산 에스테르의 공중합체가 바람직하다. 공중합체는 임의로 또 다른 상이한 올레핀계 불포화 단량체를 공중합된 형태로 포함한다. 중합체의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 50,000 내지 500,000이다. 중합체는 메타크릴산과 포화된 C_{14} 및 C_{15} 알코올의 메타크릴산 에스테르의 공중합체일 수 있으며, 산기는 수소화 톨아민에 의해 중화된 바 있다. 적합한 폴리(메트)아크릴산 에스테르가 예를 들어 국제특허출원 공개 제00/44857호에 기재되어 있다.

[0204] 저온 유동 개선제 또는 상이한 저온 유동 개선제의 혼합물은 중간 유분 연료 또는 디젤 연료에 바람직하게는 0 내지 5000 중량 ppm, 또는 10 내지 5000 중량 ppm, 또는 20 내지 2000 중량 ppm, 또는 50 내지 1000 중량 ppm, 또는 100 내지 700 중량 ppm, 예를 들어 200 내지 500 중량 ppm의 총량으로 첨가된다.

[0205] 엔진 오일 윤활유

[0206] 상이한 실시형태에서 본 기술은 내연기관에서 사용될 수 있는 엔진 오일 윤활 조성물을 제공한다. 내연기관은 불꽃 점화 또는 압축 점화일 수 있다. 내연기관은 2 행정 또는 4 행정 기관일 수 있다. 내연기관은 승용차 엔진, 경량 자동차 디젤 엔진, 대형 차량 디젤 엔진, 오토바이 엔진, 또는 2 행정 또는 4 행정 선박용 디젤 엔진일 수 있다. 전형적으로 내연기관은 승용차 엔진, 또는 대형 차량 디젤 내연기관일 수 있다.

[0207] 일 실시형태에서 본 발명의 엔진 오일 윤활유 조성물은 본 기술의 사차 암모늄염에 더해 과염기화 금속 함유 청정제, 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0208] 과염기화 청정제는 본 기술에 알려져 있다. 달리 과염기화 또는 초염기화 염으로서 지칭되는, 과염기화 물질은 일반적으로 금속 및 금속과 반응하는 특정 산성 유기 화합물의 화학양론에 따라 중화를 위해 존재할, 과량의 금속 함량을 특징으로 한 단일상, 균일 시스템이다. 과염기화 물질은 전형적으로 산성 물질(전형적으로 무기산 또

는 저급 카르복실산 예컨대 이산화탄소)을, 산성 유기 화합물, 상기 산성 유기 물질을 위한 1종 이상의 불활성, 유기 용매(예를 들어, 광유, 나프타, 톨루엔, 크실렌, 등)을 포함하는 반응 매질, 화학양론 과량의 금속 염기, 및 염화칼슘, 아세트산, 페놀 또는 알코올과 같은 촉진제를 포함하는 혼합물과 반응시켜 제조된다. 산성 유기 물질은 통상적으로 충분한 수의 탄소 원자를 가져서 오일에 용해도를 제공할 것이다. "과량의" 금속의 양(화학양론적으로)은 보통 금속 비율에 관해 표시된다. 용어 "금속 비율"은 금속의 총 당량 대 산성 유기화합물의 당량의 비율이다. 중성 금속염은 1의 금속 비율을 가진다. 정염에 존재한 금속이 4.5배만큼 많은 염은 3.5 당량의 금속 과량, 또는 4.5의 비율을 가질 것이다. 용어 "금속 비율"은 또한 제목이 "Chemistry and Technology of Lubricants"인 표준 교과서["Chemistry and Technology of Lubricants", Third Edition, Edited by R. M. Mortier and S. T. Orszulik, Copyright 2010, page 219, sub-heading 7.25]에 설명되어 있다.

[0209] 과염기화 금속 함유 청정제는 황 비함유 페네이트(phenate), 황 함유 페네이트, 설포네이트, 살릭사레이트, 살리실레이트, 카르복실레이트, 및 이들의 혼합물, 또는 이들의 붕산화 균등물에서 선택될 수 있다. 과염기화 청정제는 붕산과 같은 붕산화제(borating agent)로 붕산화될 수 있다.

[0210] 과염기화 청정제는 황 비함유 페네이트, 황 함유 페네이트, 설포네이트, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0211] 엔진 오일 윤활유는 추가로 과염기화 설포네이트 청정제를 0.01 중량% 내지 0.9 중량%, 또는 0.05 중량% 내지 0.8 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 0.7 중량%, 또는 0.2 중량% 내지 0.6 중량%로 포함할 수 있다.

[0212] 과염기화 설포네이트 청정제는 12 내지 20 미만, 또는 12 내지 18, 또는 20 내지 30, 또는 22 내지 25의 금속 비율을 가질 수 있다.

[0213] 엔진 오일 윤활유 조성물은 또한 과염기화 설포네이트에 더하여 1종 이상의 청정제를 포함할 수 있다.

[0214] 과염기화 설포네이트는 전형적으로 250 내지 600, 또는 300 내지 500(오일 비포함 기준으로)의 총 염기수를 가진다. 과염기화 청정제는 본 기술에 알려져 있다. 일 실시형태에서 설포네이트 청정제는 미국특허출원 공개 제2005065045호(및 미국특허 제7,407,919호로서 특허사정됨)의 단락 [0026] 내지 [0037]에 기재된 바와 같이 8 이상의 금속 비율을 가진, 대부분 직쇄인 알킬벤젠 설포네이트 청정제일 수 있다. 직쇄 알킬벤젠은 직쇄 위 어디든지, 통상적으로 2, 3, 또는 4 위치에 결합된 벤젠 고리, 또는 이의 혼합체를 가질 수 있다. 대부분 직쇄인 알킬벤젠 설포네이트 청정제는 연비 개선을 돕는데 특히 유용할 수 있다. 일 실시형태에서 설포네이트 청정제는 미국특허출원 공개 제2008/0119378호의 단락 [0046] 내지 [0053]에 개시된 1종 이상의 유용성 알킬 톨루엔 설포네이트 화합물의 금속염일 수 있다.

[0215] 일 실시형태에서 과염기화 설포네이트 청정제는 과염기화 칼슘 설포네이트를 포함한다. 칼슘 설포네이트 청정제는 18 내지 40의 금속 비율 및 300 내지 500, 또는 325 내지 425의 TBN을 가질 수 있다.

[0216] 다른 청정제는 금속 함유 청정제의 금속을 가질 수 있으며, 또한 예를 들어 미국특허 제6,429,178호; 제6,429,179호; 제6,153,565호; 및 제6,281,179호에 기재된 바와 같이, 페네이트 및/또는 설포네이트 성분, 예를 들어 페네이트/살리실레이트, 설포네이트/페네이트, 설포네이트/살리실레이트, 설포네이트/페네이트/살리실레이트를 포함하는 혼합된 계면활성제 시스템에 의해 형성된 "하이브리드" 청정제를 포함할 수 있다. 예를 들어 하이브리드 설포네이트/페네이트 청정제가 사용되는 경우, 하이브리드 청정제는 페네이트 및 설포네이트 비누의 양과 같이 각각 도입하는 별도 페네이트 및 설포네이트 청정제의 양과 동일한 것으로 생각될 것이다.

[0217] 다른 청정제는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 아연 반대 이온을 가질 수 있다. 일 실시형태에서 금속은 나트륨, 칼슘, 바륨, 또는 마그네슘일 수 있다. 전형적으로 다른 청정제는 나트륨, 칼슘, 또는 마그네슘 함유 청정제일 수 있다(전형적으로, 칼슘, 또는 마그네슘 함유 청정제).

[0218] 다른 청정제는 전형적으로 페네이트, 황 함유 페네이트, 살릭사레이트 및 살리실레이트의 나트륨, 칼슘 또는 마그네슘 염의 과염기화 청정제일 수 있다. 과염기화 페네이트 및 살리실레이트는 전형적으로 180 내지 450 TBN(오일 비함유 기준으로)의 총 염기수를 가진다.

[0219] 페네이트 청정제는 전형적으로 p-히드로카르빌 페놀로부터 유도된다. 이러한 형태의 알킬페놀은 황과 커플링되어 과염기화되거나, 알데히드와 커플링되어 과염기화되거나, 카르복실화되어 살리실레이트 청정제를 형성할 수 있다. 적합한 알킬페놀은 프로필렌의 올리고머, 즉 테트라프로펜일페놀(즉 p-도데실페놀 또는 PDDP) 및 펜타프로펜일페놀에 의해 알킬화되는 것들을 포함한다. 다른 적합한 알킬페놀은 알파-올레핀, 이성체화 알파-올레핀, 및 폴리이소부틸렌과 같이 폴리올레핀에 의해 알킬화되는 것들을 포함한다. 일 실시형태에서, 윤활 조성물은 PDDP로부터 유도된 페네이트 청정제를 0.2 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 미만, 또는 심지어 0.05 중량% 미만으로

포함한다. 일 실시형태에서, 윤활유 조성물은 PDDP로부터 유도되지 않은 페네이트 청정제를 포함한다.

[0220] 과염기화 청정제는 0 중량% 내지 10 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 또는 0.2 중량% 내지 8 중량%, 또는 0.2 중량% 내지 3 중량%로 존재할 수 있다. 예를 들어 대형 차량 디젤 엔진에서 청정제는 윤활유 조성물의 2 중량% 내지 3 중량%로 존재할 수 있다. 승용차 엔진에 대해 청정제는 윤활유 조성물의 0.2 중량% 내지 1 중량%로 존재할 수 있다. 일 실시형태에서, 엔진 오일 윤활유 조성물은 금속 비율이 3 이상, 또는 8 이상, 또는 15 이상인 1종 이상의 과염기화 청정제를 포함한다.

[0221] 일 실시형태에서 본 기술의 이미드 쿼트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 추가로 분산제, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 분산제는 숙신이미드 분산제, 만니히 분산제, 숙신아미드 분산제, 폴리올레핀 숙신산 에스테르, 아미드, 또는 에스테르-아미드, 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0222] 일 실시형태에서 엔진 오일 윤활유 조성물은 분산제 또는 이의 혼합물을 포함한다. 분산제는 단일 분산제로서 존재할 수 있다. 분산제는 2종 이상의(전형적으로 2종 또는 3종) 상이한 분산제의 혼합물로서 존재할 수 있으며, 여기서 1종 이상은 숙신이미드 분산제일 수 있다.

[0223] 숙신이미드 분산제는 지방족 폴리아민, 또는 이의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 지방족 폴리아민은 지방족 폴리아민 예컨대 에틸렌폴리아민, 프로필렌폴리아민, 부틸렌폴리아민, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일 실시형태에서 지방족 폴리아민은 에틸렌폴리아민일 수 있다. 일 실시형태에서 지방족 폴리아민은 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리아민 스틸 잔유, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0224] 일 실시형태에서 분산제는 폴리올레핀 숙신산 에스테르, 아미드, 또는 에스테르-아미드일 수 있다. 예를 들어, 폴리올레핀 숙신산 에스테르는 펜타에리트리톨의 폴리이소부틸렌 숙신산 에스테르, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 폴리올레핀 숙신산 에스테르-아미드는 알코올(예컨대 펜타에리트리톨) 및 아민(예컨대 디아민, 전형적으로 디에틸렌아민)과 반응한 폴리이소부틸렌 숙신산일 수 있다.

[0225] 분산제는 N-치환 장쇄 알켄일 숙신이미드일 수 있다. N-치환 장쇄 알켄일 숙신이미드의 예는 폴리이소부틸렌 숙신이미드이다. 전형적으로 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물이 유도될 수 있는 폴리이소부틸렌은 350 내지 5000, 또는 550 내지 3000 또는 750 내지 2500의 수 평균 분자량을 가진다. 숙신이미드 분산제 및 이들의 제제는 예를 들어 미국특허 제3,172,892호, 제3,219,666호, 제3,316,177호, 제3,340,281호, 제3,351,552호, 제3,381,022호, 제3,433,744호, 제3,444,170호, 제3,467,668호, 제3,501,405호, 제3,542,680호, 제3,576,743호, 제3,632,511호, 제4,234,435호, Re 26,433호, 및 제6,165,235호, 제7,238,650호 및 유럽특허출원 제0 355 895 A호에 개시되어 있다.

[0226] 분산제는 또한 임의의 다양한 작용제와 반응에 의해 종래의 방법으로 후 처리될 수 있다. 이들 중에 붕소 화합물(예컨대 붕산), 우레아, 티오우레아, 디머캅토티아디아졸, 이황화탄소, 알데히드, 및 케톤, 카르복실산 예컨대 테레프탈산, 탄화수소 치환 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 니트릴, 에폭시드, 및 인 화합물이 있다. 일 실시형태에서 후 처리된 분산제는 붕산화된다. 일 실시형태에서 후 처리된 분산제를 디머캅토티아디아졸과 반응시킬 수 있다. 일 실시형태에서 후 처리된 분산제를 인산 또는 아인산과 반응시킬 수 있다. 일 실시형태에서 후 처리된 분산제를 테레프탈산 및 붕산과 반응시킬 수 있다(미국특허출원 공개 제2009/0054278호에 기재됨).

[0227] 일 실시형태에서 분산제는 붕산화되거나 붕산화되지 않을 수 있다. 전형적으로 붕산화 분산제는 숙신이미드 분산제일 수 있다. 일 실시형태에서, 무회 분산제는 붕소를 함유할 수 있으며, 즉 붕소를 혼입하였고 상기 붕소를 윤활유 조성물에 전달한다. 붕소 함유 분산제는 25 ppm 이상의 붕소, 50 ppm 이상의 붕소, 또는 100 ppm 이상의 붕소를 윤활유 조성물에 전달하는 양으로 존재할 수 있다. 일 실시형태에서, 윤활유 조성물은 붕소 함유 분산제를 포함하지 않을 수 있으며, 즉 10 ppm 이하의 붕소를 최종 제제에 전달한다.

[0228] 분산제는 숙신산 무수물의 반응으로부터 "엔" 또는 "열적" 반응에 의해, "직접 알킬화 공정"으로 언급될 수 있는 반응에 의해 제조되고/얻어지며/얻어질 수 있다. "엔" 반응 메커니즘 및 일반적인 반응 조건은 문헌["Maleic Anhydride", pages, 147-149, Edited by B.C. Trivedi and B.C. Culbertson and Published by Plenum Press in 1982]에 요약되어 있다. "엔" 반응을 포함하는 공정에 의해 제조된 분산제는 분산제 분자의 50 몰% 미만, 또는 0 내지 30 몰% 미만, 또는 0 내지 20 몰% 미만, 또는 0 몰%로 존재한 카르보사이클릭 고리를 가진 폴리이소부틸렌 숙신이미드일 수 있다. "엔" 반응은 180℃ 내지 300℃ 미만, 또는 200℃ 내지 250℃, 또는 200℃ 내지 220℃의 반응 온도를 가질 수 있다.

[0229] 분산제는 또한 흔히 딜스-알더 화학을 포함하는, 카르보사이클릭 결합의 형성을 유도하는 염소 보조 공정으로부

터 얻어지고/얻어질 수 있다. 이 공정은 통상의 기술자에게 알려져 있다. 염소 보조 공정은 분산제 분자의 50 몰% 이상, 또는 60 내지 100 몰%로 존재하는 카르보사이클릭 고리를 가진 폴리이소부틸렌 숙신이미드인 분산제를 생성할 수 있다. 열적 및 염소 보조 공정 둘 다 미국특허 제7,615,521호, 4-5 칼럼 및 제조예 A와 B에 더 상세히 기재되어 있다.

[0230] 분산제는 5:1 내지 1:10, 2:1 내지 1:10, 또는 2:1 내지 1:5, 또는 2:1 내지 1:2의 카르보닐 대 질소 비(CO:N 비)를 가질 수 있다. 일 실시형태에서 분산제는 2:1 내지 1:10, 또는 2:1 내지 1:5, 또는 2:1 내지 1:2, 또는 1:1.4 내지 1:0.6의 CO:N 비를 가질 수 있다.

[0231] 일 실시형태에서 분산제는 숙신이미드 분산제일 수 있으며, 폴리이소부틸렌 숙신이미드를 포함할 수 있고, 여기서 폴리이소부틸렌 숙신이미드가 유도되는 폴리이소부틸렌은 350 내지 5000, 또는 750 내지 2500의 수 평균 분자량을 가진다. 분산제는 윤활유 조성물의 0 중량% 내지 20 중량%, 0.1 중량% 내지 15 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 9 중량%, 또는 1 중량% 내지 8.5 중량% 또는 1.5 내지 5 중량%로 존재할 수 있다.

[0232] 일 실시형태에서 본 기술의 이미드 쿼트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 추가로 몰리브덴 화합물을 포함하는 윤활유 조성물일 수 있다. 몰리브덴 화합물은 마모 방지제 또는 산화 방지제일 수 있다. 몰리브덴 화합물은 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트, 몰리브덴 디티오카르바메이트, 몰리브덴 화합물의 아민염, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 몰리브덴 화합물은 윤활유 조성물에 0 내지 1000 ppm, 또는 5 내지 1000 ppm, 또는 10 내지 750 ppm, 5 ppm 내지 300 ppm, 또는 20 ppm 내지 250 ppm의 몰리브덴을 제공할 수 있다.

[0233] 또 다른 실시형태에서 본 기술의 이미드 쿼트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 추가로 산화 방지제를 포함할 수 있다. 산화 방지제는 황화 올레핀, 디아릴아민, 알킬화 디아릴아민, 입체장애 페놀, 몰리브덴 화합물(예컨대 몰리브덴 디티오카르바메이트), 히드록실 티오에테르, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 일 실시형태에서 윤활유 조성물은 산화 방지제 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 산화 방지제는 윤활유 조성물의 0 중량% 내지 15 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 1.5 중량%로 존재할 수 있다.

[0234] 일 실시형태에서 본 기술의 이미드 쿼트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 추가로 페놀계 또는 아민계 산화 방지제 또는 이의 혼합물을 포함하며, 여기서 산화 방지제는 0.1 중량% 내지 3 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 2.75 중량%, 또는 1 중량% 내지 2.5 중량%로 존재한다.

[0235] 디아릴아민 또는 알킬화디아릴아민은 페닐-α-나프틸아민(PANA), 알킬화 디페닐아민, 또는 알킬화 페닐나프틸아민, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 알킬화 디페닐아민은 디-노닐화 디페닐아민, 노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디-옥틸화 디페닐아민, 디-데실화 디페닐아민, 데실 디페닐아민 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일 실시형태에서 디페닐아민은 노닐 디페닐아민, 디노닐 디페닐아민, 옥틸 디페닐아민, 디옥틸 디페닐아민, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일 실시형태에서 알킬화 디페닐아민은 노닐 디페닐아민, 또는 디노닐 디페닐아민을 포함할 수 있다. 알킬화 디아릴아민은 옥틸, 디-옥틸, 노닐, 디-노닐, 데실 또는 디-데실 페닐나프틸아민을 포함할 수 있다.

[0236] 입체장애 페놀 산화 방지제는 흔히 입체장애기로서 이차 부틸 및/또는 삼차 부틸기를 함유한다. 페놀기는 추가로 히드로카르빌기(전형적으로 직쇄 또는 분지쇄 알킬) 및/또는 제2 방향족 기에 연결되는 가교기에 의해 치환될 수 있다. 적합한 입체장애 페놀 산화 방지제의 예는 2,6-디-tert-부틸페놀, 4-메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-에틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 4-프로필-2,6-디-tert-부틸페놀 또는 4-부틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 또는 4-도데실-2,6-디-tert-부틸페놀을 포함한다. 일 실시형태에서 입체장애 페놀 산화 방지제는 에스테르일 수 있으며, 예를 들어 시바(Ciba)제 Irganox™ L-135를 포함할 수 있다. 적합한 에스테르 함유 입체장애 페놀 산화 방지제 화학에 대한 더 상세한 설명이 미국특허 제6,559,105호에서 발견된다.

[0237] 산화 방지제로서 사용될 수 있는, 몰리브덴 디티오카르바메이트의 예는 알 티 반더빌트사(R. T. Vanderbilt Co., Ltd.)제 Molyvan 822®, Molyvan® A 및 Molyvan® 855, 및 Adeka Sakura-Lube™ S-100, S-165, S-600 및 525와 같은 상표명 하에 시판된 상용 물질, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0238] 일 실시형태에서 본 기술의 이미드 쿼트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 추가로 점도 변성제를 포함한다. 점도 변성제가 본 기술에서 알려져 있으며, 수소화 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 프로필렌 및 고급 올레핀과 에틸렌 공중합체, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 수소화 스티렌-이소프렌 중합체, 수소화 디엔 중합체, 폴리알킬 스티렌, 폴리올레핀, 말레산 무수물-올레핀 공중합체의 에스테르(예컨대 국제특허출원 공개 제2010/014655호에 기재된 것들), 말레산 무수물-스티렌 공중합체의 에스테르,

또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 점도 변성제는 (i) 비닐 방향족 단량체 블록 및 (ii) 공액 디엔 올레핀 단량체 블록(예컨대 수소화 스티렌-부타디엔 공중합체 또는 수소화 스티렌-이소프렌 공중합체)을 포함하는 블록 공중합체, 폴리메타크릴레이트, 에틸렌-알파 올레핀 공중합체, 공액 디엔 단량체 예컨대 부타디엔 또는 이소프렌을 포함하는 수소화 스타 중합체, 폴리메타크릴레이트의 스타 중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0239] 일 실시형태에서 점도 변성제는 분산성 점도 변성제일 수 있다. 분산성 점도 변성제는 작용기화된 폴리올레핀, 예를 들어 아실화제 예컨대 말레산 무수물 및 아민에 의해 작용기화된 에틸렌-프로필렌 공중합체을 포함할 수 있다.

[0240] 일 특정 실시형태에서 분산성 점도 변성제는 분산성 아민기에 의해 추가로 작용기화된 올레핀 공중합체를 포함한다. 전형적으로, 올레핀 공중합체는 에틸렌-프로필렌 공중합체이다. 올레핀 공중합체는 5000 내지 20,000, 또는 6000 내지 18,000, 또는 7000 내지 15,000의 수 평균 분자량을 가진다. 올레핀 공중합체는 상기에 기재한 바와 같이 오반(Orbahn) 전단 시험(ASTM D6278)에 의해 측정된, 0 내지 20, 또는 0 내지 10, 또는 0 내지 5의 전단 안정성 지수를 가질 수 있다.

[0241] 분산성 점도 변성제의 형성은 본 기술에서 잘 알려져 있다. 분산성 점도 변성제는 예를 들어 미국특허 제7,790,661호 2 칼럼, 48 행 내지 10 칼럼, 38 행에 기재된 것들을 포함할 수 있다.

[0242] 일 실시형태에서 분산성 점도 변성제는 15 내지 80 몰%의 에틸렌, 20 내지 85 몰%이 C_{3-10} α-모노올레핀, 및 0 내지 15 몰%의 비공액 디엔 또는 트리엔의 중합체로서, 5000 내지 20,000 범위의 수 평균 분자량을 가지는 중합체 상에 올레핀계 카르복실산 아실화제를 그래프팅하고, 추가로 상기 그래프팅된 중합체를 아민(전형적으로 방향족 아민)과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0243] 분산성 점도 변성제는 작용기화된 폴리올레핀, 예를 들어 아실화제 예컨대 말레산 무수물 및 아민에 의해 작용기화된 에틸렌-프로필렌 공중합체; 아민에 의해 작용기화된 폴리메타크릴레이트, 또는 아민과 반응시킨 스티렌-말레산 무수물 공중합체를 포함할 수 있다. 적합한 아민은 지방족 또는 방향족 아민 및 폴리아민일 수 있다. 적합한 방향족 아민의 예는 니트로아닐린, 아미노디페닐아민(ADPA), 히드로카르빌렌 커플링된 폴리방향족 아민, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 분산성 점도 변성제에 대해 더 상세한 설명은 국제특허출원 공개 제2006/015130호 또는 미국특허 제4,863,623호; 제6,107,257호; 제6,107,258호; 제6,117,825호; 및 미국특허 제7,790,661호에 개시되어 있다.

[0244] 일 실시형태에서 분산성 점도 변성제는 미국특허 제4,863,623호(2 칼럼, 15행 내지 3 칼럼, 25행 참조)에 또는 국제특허출원 공개 제2006/015130호(2 페이지, 단락 [0008] 및 단락 [0065] 내지 [0073]에 기재된 제조예 참조)에 기재된 것들을 포함할 수 있다. 일 실시형태에서 분산성 점도 변성제는 미국특허 제7,790,661호 2 칼럼, 48행 내지 10 칼럼, 38행에 기재된 것들을 포함할 수 있다.

[0245] 일 실시형태에서 본원에서 개시한 이미드 쿼트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 분산성 점도 변성제를 포함한다. 분산성 점도 변성제는 윤활유 조성물의 0 중량% 내지 5 중량%, 또는 0 중량% 내지 4 중량%, 또는 0.05 중량% 내지 2 중량%, 또는 0.2 중량% 내지 1.2 중량%로 존재할 수 있다.

[0246] 일 실시형태에서 본 기술의 이미드 쿼트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 추가로 마찰 변성제를 포함한다. 일 실시형태에서 마찰 변성제는 아민의 장쇄 지방산 유도체, 장쇄 지방 에스테르, 또는 장쇄 지방 에폭시드의 유도체; 지방 이미다졸린; 알킬인산의 아민염; 지방 알킬 타르트레이트; 지방 알킬 타르트르이미드; 지방 알킬타르트르아미드; 지방 말산 에스테르와 이미드, 지방 (폴리)글리콜레이트; 및 지방 글리콜아미드로부터 선택될 수 있다. 마찰 변성제는 윤활유 조성물의 0 중량% 내지 6 중량%, 또는 0.01 중량% 내지 4 중량%, 또는 0.05 중량% 내지 2 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 2 중량%로 존재할 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이 마찰 변성제와 관련하여 용어 "지방 알킬" 또는 "지방"은 10 내지 22개의 탄소 원자를 가진 탄소 사슬, 전형적으로 직쇄 탄소 사슬을 의미한다.

[0247] 적합한 마찰 변성제의 예는 아민의 장쇄 지방산 유도체, 지방 에스테르, 또는 지방 에폭시드; 지방 이미다졸린 예컨대 카르복실산과 폴리알킬렌-폴리아민의 축합 생성물; 알킬인산의 아민염; 지방 알킬 타르트레이트; 지방 알킬 타르트르이미드; 지방 알킬 타르트르아미드; 지방 포스폰산염; 지방 아인산염; 붕산화 인지질, 붕산화 지방 에폭시드; 글리세롤 에스테르 예컨대 글리세롤 모노-올레에이트; 붕산화 글리세롤 에스테르; 지방 아민; 알콕실화 지방 아민; 붕산화 알콕실화 지방 아민; 삼차 히드록시 지방 아민을 포함하여 히드록실과 폴리히드록시 지방 아민; 히드록시 알킬 아미드; 지방산의 금속염; 알킬 살리실레이트의 금속염; 지방 옥사졸린; 지방 에폭실화 알코올; 카르복실산과 폴리알킬렌 폴리아민의 축합 생성물; 또는 구아니딘, 아미노구아니딘, 우레아, 또는

티오우레아 및 이들의 염과 지방 카르복실산으로부터 반응 생성물을 포함한다.

[0248] 마찰 변성제는 또한 황화 지방 화합물과 올레핀, 몰리브덴 디알킬디티오포스페이트, 몰리브덴 디티오카르바메이트, 폴리올과 지방 카르복실산의 해바라기유 또는 대두유 모노에스테르와 같은 물질을 포함할 수 있다.

[0249] 일 실시형태에서 마찰 변성제는 장쇄 지방산 에스테르일 수 있다. 또 다른 실시형태에서 장쇄 지방산 에스테르는 모노-에스테르일 수 있으며, 또 다른 실시형태에서 장쇄 지방산 에스테르는 트리글리세라이드일 수 있다.

[0250] 본 기술의 이미드 쿼트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 임의로 1종 이상의 마모 방지제를 더 포함한다. 적합한 마모 방지제의 예는 티타늄 화합물, 타르타르산 유도체 예컨대 타르트레이트 에스테르, 아미드 또는 타르트르이미드, 말산 유도체, 시트르산 유도체, 글리콜산 유도체, 본 발명의 것과 상이한 인 화합물의 유용성 아민염, 황화 올레핀, 금속 디히드로카르빌디티오포스페이트(예컨대 아연 디알킬디티오포스페이트), 포스파이트(예컨대 디부틸 포스파이트), 포스포네이트, 티오카르바메이트 함유 화합물, 예컨대 티오카르바메이트 에스테르, 티오카르바메이트 아미드, 티오카르밤산 에테르, 알킬렌-커플링된 티오카르바메이트, 및 비스(S-알킬디티오카르바밀)디설파이드를 포함한다.

[0251] 마모 방지제는 일 실시형태에서 국제특허출원 공개 제2006/044411호 또는 캐나다특허 제1 183 125호에 개시된 타르트레이트 또는 타르트르이미드를 포함할 수 있다. 타르트레이트 또는 타르트르이미드는 알킬-에스테르기를 함유할 수 있으며, 여기서 알킬기 위 탄소 원자의 합계는 8 이상이다. 마모 방지제는 일 실시형태에서 미국특허출원 공개 제20050198894호에 기재되어 있는 시트레이트를 포함한다.

[0252] 또 다른 부류의 첨가제는 미국특허 제7,727,943호 및 미국특허출원 공개 제2006/0014651호에 개시된 유용성 티타늄 화합물을 포함한다. 유용성 티타늄 화합물은 마모 방지제, 마찰 변성제, 산화 방지제, 침착 조절 첨가제, 또는 이들 기능 중 1 초과 기능으로서 작용할 수 있다. 일 실시형태에서 유용성 티타늄 화합물은 티타늄(IV) 알콕시드이다. 티타늄 알콕시드는 일가 알코올, 폴리올 또는 이들의 혼합물로부터 형성된다. 일가 알콕시드는 2 내지 16개, 또는 3 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 일 실시형태에서, 티타늄 알콕시드는 티타늄(IV) 이소프로폭시드이다. 일 실시형태에서, 티타늄 알콕시드는 티타늄(IV) 2-에틸헥속시드이다. 일 실시형태에서, 티타늄 화합물은 인접 1,2-디올 또는 폴리올의 알콕시드를 포함한다. 일 실시형태에서, 1,2-인접 디올을 글리세롤의 지방산 모노-에스테르를 포함하며, 흔히 지방산은 올레산이다.

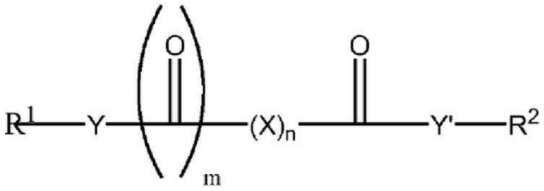
[0253] 일 실시형태에서, 유용성 티타늄 화합물은 티타늄 카르복실레이트이다. 일 실시형태에서 티타늄(IV) 카르복실레이트는 티타늄 네오데카노에이트이다.

[0254] 본 기술의 이미드 쿼트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 추가로 본 발명의 것과 상이한 인 함유 마모 방지제를 포함할 수 있다. 전형적으로 인 함유 마모 방지제는 아연 디알킬디티오포스페이트, 포스파이트, 포스페이트, 포스포네이트, 및 암모늄 포스페이트 염, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0255] 일 실시형태에서 엔진 오일 윤활유 조성물은 추가로 인 함유 마모 방지제, 전형적으로 아연 디알킬디티오포스페이트를 포함할 수 있다. 아연 디알킬디티오포스페이트는 본 기술에 알려져 있다. 아연 디티오포스페이트의 예는 아연 이소프로필 메틸아밀 디티오포스페이트, 아연 이소프로필 이소옥틸 디티오포스페이트, 아연 디(사이클로헥실)디티오포스페이트, 아연 이소부틸 2-에틸헥실 디티오포스페이트, 아연 이소프로필 2-에틸헥실 디티오포스페이트, 아연 이소부틸 이소아밀 디티오포스페이트, 아연 이소프로필 n-부틸 디티오포스페이트, 및 이들의 조합을 포함한다. 아연 디알킬디티오포스페이트는 윤활 조성물에 0.01 중량% 내지 0.1 중량%의 인을 제공하거나, 윤활 조성물에 0.015 중량% 내지 0.075 중량%의 인, 또는 0.02 중량% 내지 0.05 중량%의 인을 제공하는 양으로 존재할 수 있다.

[0256] 일 실시형태에서, 엔진 오일 윤활유 조성물은 본 발명의 아민 (티오)포스페이트 첨가제가 윤활 조성물에 존재한 총 인의 50% 이상, 또는 윤활 조성물에서 총 인의 70% 이상, 또는 총 인의 90% 이상을 제공하도록 1종 이상의 아연 디알킬디티오포스페이트를 더 포함한다. 일 실시형태에서, 윤활유 조성물은 아연 디알킬디티오포스페이트를 포함하지 않거나 실질적으로 포함하지 않는다. 마모 방지제는 윤활유 조성물의 0 중량% 내지 3 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 1.5 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 0.9 중량%로 존재할 수 있다.

[0257] 일 실시형태에서 본 기술의 이미드 쿼트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 추가로 하기 화학식으로 표시되는, 0.01 내지 5 중량% 또는 0.1 내지 2 중량%의 무회 마모 방지제를 포함한다:

[0258] 

[0259] 상기 식에서

[0260] Y 및 Y'은 독립적으로 -O-, >NH, >NR[3], 또는 Y 및 Y' 기 둘 다 함께 취하고 2개의 >C=O 기 사이에 R[1]-N< 기를 형성함으로써 형성되는 이미드 기이며;

[0261] X는 독립적으로 -Z-O-Z'-, >CH_2, >CHR[4], >CR[4]R[5], >C(OH)(CO_2R^2), >C(CO_2R^2)$_2$, 또는 >CHOR[6]이고;

[0262] Z 및 Z'은 독립적으로 >CH_2, >CHR[4], >CR[4]R[5], >C(OH)(CO_2R^2), 또는 >CHOR[6]이며;

[0263] n은 0 내지 10이나, 단 n=1일 때, X는 >CH_2가 아니고, n=2일 때, X는 둘 다 >CH_2가 아니며;

[0264] m은 0 또는 1이고;

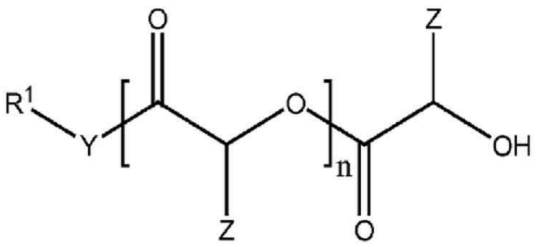
[0265] R[1]은 독립적으로 수소 또는 전형적으로 1 내지 150개의 탄소 원자를 함유한 히드로카르빌기이나, 단 R[1]이 수소일 때, m은 0이며, n은 1 이상이고;

[0266] R[2]는 전형적으로 1 내지 150개의 탄소 원자를 함유한 히드로카르빌기이며;

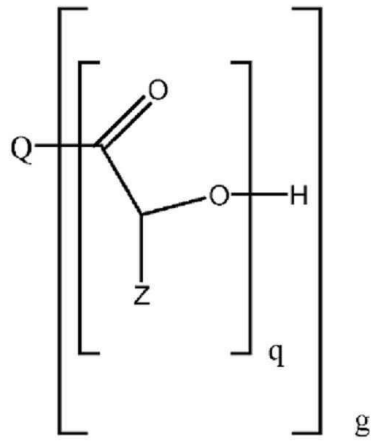
[0267] R[3], R[4] 및 R[5]는 독립적으로 히드로카르빌기이고;

[0268] R[6]은 수소 또는 전형적으로 1 내지 150개의 탄소 원자를 함유한 히드로카르빌기이다.

[0269] 일 실시형태에서 본 기술의 이미드 퀴트를 포함하는 엔진 오일 윤활유 조성물은 추가로 글리콜산, 2-할로-아세트산, 또는 락트산, 또는 이들의 알칼리 또는 알칼리 금속염(전형적으로 글리콜산 또는 2-할로-아세트산)을 아민, 알코올, 및 아미노 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 멤버와 반응시키는 것을 포함하는 공정에 의해 얻어지고/얻어질 수 있는 화합물일 수 있는, 0.01 내지 5 중량% 또는 0.1 내지 2 중량%의 무회 마모 방지제를 포함한다. 예를 들어 화합물은 하기 화학식으로 표시될 수 있다:

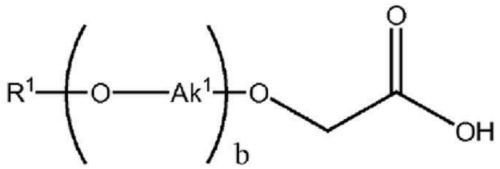
[0270] 

[0271] 또는



[0272]

[0273] 또는



[0274]

[0275] 상기 식에서

[0276] Y는 독립적으로 산소 또는 >NH 또는 >NR^1이며;

[0277] R^1은 독립적으로 전형적으로 4 내지 30개, 또는 6 내지 20개, 또는 8 내지 18개의 탄소 원자를 함유한 히드로카르빌기이고;

[0278] Z는 수소 또는 메틸이며;

[0279] Q는 디올, 트리올 또는 고급 폴리올, 디아민, 트리아민, 또는 고급 폴리아민, 또는 아미노알코올의 잔기이고(전형적으로 Q는 디올, 디아민 또는 아미노알코올이다);

[0280] g는 2 내지 6, 또는 2 내지 3, 또는 2이며;

[0281] q는 1 내지 4, 또는 1 내지 3 또는 1 내지 2이고;

[0282] n은 0 내지 10, 0 내지 6, 0 내지 5, 1 내지 4, 또는 1 내지 3이며;

[0283] Ak^1은 1 내지 5개, 또는 2 내지 4개 또는 2 내지 3개(전형적으로 에틸렌)의 탄소 원자를 함유한 알킬렌기이고;

[0284] b는 1 내지 10, 또는 2 내지 8, 또는 4 내지 6, 또는 4이다.

[0285] 화합물이 알려져 있으며, 국제특허출원 공개 제2011/022317호에, 및 또한 특허사정된 미국특허 제8,404,625호, 제8,530,395호, 및 제8,557,755호에 기재되어 있다.

[0286] 산업적 응용

[0287] 일 실시형태에서, 본 발명은 내연기관에서 액체 연료 또는 윤활 점도의 오일에 유용하다. 내연기관은 가솔린 또는 디젤 엔진일 수 있다. 전형적인 내연기관은 불꽃 점화 및 압축 점화 엔진; 2 행정 또는 4 행정 사이클; 직접 분사, 간접 분사, 포트 분사 및 기화기를 통해 공급된 액체 연료; 커먼 레일 및 유닛 분사기 시스템; 경량(예를 들어 승용차) 및 대형 차량(예를 들어 상용 트럭) 엔진; 및 탄화수소 및 비탄화수소 연료 및 이들의 혼합물에 의해 주유되는 엔진을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 엔진은 EGR 시스템; 3원 촉매, 산화 촉매, NO_x 흡수기(absorber) 및 촉매, 임의로 연료가 지닌(fuel-borne) 촉매를 사용하는 촉매화 및 비촉매화 미립자 트랩을 포함하는 후처리; 가변 밸브 타이밍; 및 분사 타이밍과 속도 정형화와 같은 요소를 통합하는 통합된 배기 시스템의 일부일 수 있다.

[0288] 일 실시형태에서, 본 기술은 직접 연료 분사 시스템을 가진 디젤 엔진으로 사용될 수 있으며, 여기서 연료는 엔진의 연소실로 직접 분사된다. 점화 압력은 1000 바보다 클 수 있으며, 일 실시형태에서, 점화 압력은 1350 바보다 클 수 있다. 따라서, 또 다른 실시형태에서, 직접 연료 분사 시스템은 1350 바보다 큰 점화 압력을 가진 고압 직접 연료 분사 시스템일 수 있다. 전형적인 형태의 고압 직접 연료 분사 시스템은 유닛 직접 분사(또는 "펌프와 노즐") 시스템, 및 커먼 레일 시스템을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 유닛 직접 분사 시스템에서 고압 연료 펌프, 연료 계량 시스템 및 연료 분사기를 한 장치로 결합한다. 커먼 레일 시스템은 동일 축압기, 또는 레일에 연결되는 일련의 분사기를 가진다. 레일은 차례로 고압 연료 펌프에 연결된다. 또한 또 다른 실시형태에서, 유닛 직접 분사 또는 커먼 레일 시스템은 추가로 임의의 터보차저 장착(turbocharged) 또는 슈퍼차저 장착(supercharged) 직접 분사 시스템을 포함할 수 있다.

[0289] 추가 실시형태에서, 이미드 퀴트 기술은 1000 M_n 사차 암모늄 화합물에 비해 종래 및 최근 디젤 엔진 둘 다에서 개선된 것이 아니면 적어도 동일한 세정(침착물 감소 및/또는 방지) 성능을 제공하는데 유용하다. 또한, 본 기술은 종래 및 최근 디젤 엔진 둘 다에서 1000 M_n 사차 암모늄 화합물에 비해 개선된 발수(또는 해유화) 성능을 제공할 수 있다. 또한 또 다른 실시형태에서, 개시된 기술은 디젤 연료의 저온 조작성 또는 성능(ARAL 시험에 의해 측정될 때)을 개선하는데 사용될 수 있다.

[0290] 또한 또 다른 실시형태에서, 이미드 퀴트를 포함하는 윤활 조성물은 내연기관(크랭크실 윤활을 위해)을 윤활하게 하는데 유용하다.

[0291] 본 기술의 실시형태는 내마모 성능, 마찰 변성(특히 연비를 향상시키기 위해), 청정제 성능(특히 침착물 제어 또는 바니시 제어), 분산성(특히 매연 제어, 슬러지 제어, 또는 부식 제어) 중 하나 이상을 제공할 수 있다.

[0292] 침착물 제어

[0293] 연료가 엔진 내부에서 연소할 때, 고체 탄소 함유 부산물이 생성될 수 있다. 고체 부산물은 엔진의 내벽에 달라붙을 수 있으며, 흔히 침착물로서 언급된다. 체크하지 않고 방치하면, 침착물에 의해 오염된 엔진은 엔진 출력, 연료 효율, 또는 운전 원활성의 손실을 격을 수 있다.

[0294] 저압(즉, <35 MPa)에서 작동하는 종래의 디젤 엔진에서, 침착물은 연료 분사기 첨단 상에 그리고 분사구 내에 형성된다. 이들 분사기 첨단 침착물은 연료의 분무 패턴을 방해할 수 있으며, 잠재적으로 출력과 연비의 감소를 야기할 수 있다. 침착물은 또한 첨단 상에 형성되는 것 외에 분사기 내부에 형성될 수 있다. 이들 내부 침착물은 통상 내부 디젤 분사기 침착물(IDIP)로 불린다. IDID는 어쨌든 저압에서 작동하는 종래의 디젤 엔진의 조작에 약간의 영향을 준다고 생각된다.

[0295] 그러나, 고압 커먼 레인 연료 분사기 시스템(즉, >35 MPa)이 장착된 디젤 엔진의 도입에 의해, IDID는 종래의 디젤 엔진에서보다 더 문제가 클 수 있다. 고압 커먼 레인 연료 분사기 시스템에서, IDID는 분사기 이동부, 예컨대 니들 및 커맨드 피스톤 또는 제어 밸브 상에 형성될 수 있다. IDID는 분사기 부품의 이동을 방해할 수 있으며, 분사 타이밍 및 분사된 연료의 양을 부족하게 할 수 있다. 최근 디젤 엔진은 연소의 효율과 성능을 최대화하기 위해 정밀한 다수 분사 전략으로 작동하므로, IDID는 엔진 조작과 차량 운전 원활성에 중대한 부작용을 가질 수 있다.

[0296] 고압 커먼 레일 연료 분사기 시스템은 IDID 형성에 더 민감한데다가, 더 쉽다. 이들 첨단 시스템은 이들의 매우 높은 작동 압력으로 인해 더 엄격한 허용오차(tolerance)를 가진다. 비슷하게, 일부 경우에 분사기에서 이동부 사이의 간격(clearance)은 단지 수 미크론 이하이다. 이와 같이, 첨단 디젤 연료 시스템은 IDID에 더 민감하다. 이들 시스템에서 디젤 연료의 화학적으로 불안정한 성분들을 산화하고, 분해할 수 있는 이들의 더 높은 작동 온도 때문에 침착물이 형성될 개연성이 있을 수 있다. 또한 고압 커먼 레일 시스템에서 IDID 문제에 기여할 수 있는 또 다른 요인은 이들 분사기가 흔히 고압 시스템에서보다 이들을 심지어 더 들러붙기 쉽게 하는 더 낮은 활성화 힘을 가진다는 것이다. 더 낮은 활성화 힘은 또한 연료의 일부를 분사기로 "뒤로 유출"하도록 야기할 수 있으며, 이는 또한 IDID에 기여할 수 있다.

[0297] 본 명세서를 한 동작 이론으로 한정하지 않고서, 난용성 오염물의 친수성 친유성 균형(HLB)이 친수성 두부기가 친유성 꼬리보다 우세한 수준으로 이동할 때 IDID가 형성된다고 생각된다. 친유성 꼬리의 길이가 감소함에 따라, 친수성 두부기가 우세하기 시작한다. 꼬리의 구조(분지쇄 대 직쇄)는 또한 오염물의 용해도에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 난용성 오염물의 두부기의 극성이 증가함에 따라, 이의 용해도는 감소한다. IDID에 대해 다수의 원인과 근원이 있을 수 있지만, 2개 형태의 IDID가 확인되었다: 1) 흔히 "금속 비누" 또는 "나트륨 비누"

로서 언급된, 금속(나트륨) 카르복실레이트형 IDID, 및 2) 흔히 "아미드 래커"로서 언급된, 아미드형 IDID.

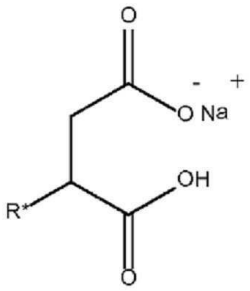
[0298] 문제의 근원을 확인하는데 도움이 되기 위해 IDID에 대한 더 상세한 구조 정보를 얻는데 첨단 화학 분석 기술이 사용되었다. 금속 비누형 IDID의 상세한 분석은 IDID 형성에서 문제의 원인으로서 방식제, 예컨대 알켄일 숙신산을 확인하도록 도왔다. 방식제, 예를 들어 도데센일 숙신산(DDSA) 및 헥사데센일 숙신산(HDSA)(석유 산업에서 통상 사용된 2종의 파이프라인 방식제)은 정유 공정으로부터 남긴 연료에서 미량 수준의 나트륨 및 다른 금속을 획득한다. 나트륨 비누 형성이 하층 구조 활성 관계를 분석하기 위해 US Tier 3 배기 기준에 준거하는 엔진을 사용하여 시험을 수행하였다. 본 명세서를 한 동작 이론에 한정하지 않고서, 금속 비누 IDID의 형성이 "비누"의 탄화수소 꼬리의 크기(탄소의 수) 및 방식제의 두부기에서 카르복실산기(CO_2H)의 수에 의존한다고 생각된다. 침착물을 형성하는 경향은 방식제가 짧은 꼬리와 두부기에서 다수의 카르복실산을 가졌을 때 증가한다고 관찰되었다. 환언하면, 280 내지 340 범위의 더 작은 수 평균 분자량(M_n)을 가진 디카르복실산 방식제는 더 큰 수 평균 분자량을 가진 방식제보다 나트륨 비누 침착물을 형성하는 경향이 더 크다. 통상의 기술자는 수 평균 분자량이 340보다 큰 방식제에 약간의 저분자량 중합체가 존재할 수 있다는 사실을 이해할 것이다.

[0299] 이들 실험실 시험에서는 또한 침착물이 8 내지 12 ppm의 방식제, 예컨대 DDSA 또는 HDSA와 함께 연료 중 0.5 내지 1 ppm만큼 적은 나트륨에 의해 형성될 수 있다는 것을 보여주었으며, 실제 농도는 침착물이 더 긴 시간에 걸쳐 발생함으로써 더 낮아질 수 있으며, 예컨대 1 내지 8 ppm의 방식제로 0.01 내지 0.5 ppm의 금속이 가능하다.

[0300] 이들 금속 비누는 저분자량 비누로서 지칭될 수 있으며, 예를 들어 하기 구조에 의해 표시될 수 있다:

[0301] $R^*(COOH)_x^- M^+$

[0302] 상기 식에서 R^*는 10 내지 36개의 탄소 원자, 또는 12 내지 18개, 또는 12 내지 16개의 탄소 원자를 가진 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 히드로카르빌기이며, M^+는 금속 오염물, 예컨대 나트륨, 칼슘, 또는 칼륨이고, x는 1 내지 4, 2 내지 3, 또는 2의 정수이다. 한 부류의 저분자량 비누는 하기 화학식으로 표시된 비누이다:

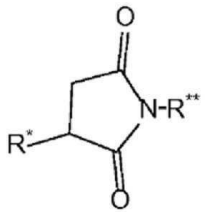
[0303] 

[0304] 상기 식에서 R^*는 상기와 같이 정의된다. 특정 비누는 DDSA 또는 HDSA 비누를 포함한다. 이들 저분자량 비누는 280 내지 340 범위의 수 평균 분자량(M_n)을 가질 수 있다.

[0305] 아미드 래커 형성은 덜 확실하지만 이것이 노즐 오염을 조절하도록 디젤 연료에 첨가되는, 저 수 평균 분자량(M_n)을 가진 폴리이소부틸렌 숙신이미드(PIBSI)로부터 유래한다고 제시하였다. 저분자량 PIBSI는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)와 폴리스티렌 검정 곡선을 사용하여 400 이하의 평균 M_n을 가질 수 있다. 대안으로, 저 M_n PIBSI는 200 내지 300의 평균 M_n을 가질 수 있다. 이들 저분자량 PIBSI는 생산 공정에서 존재한 저분자량 PIBS로부터 형성되는 부산물일 수 있다. 일반적으로 PIBSI를 생성하는데 1000의 평균 M_n을 가진 더 큰 분자량의 폴리이소부틸렌(PIB)이 사용되지만, 저분자량 PIB는 오염물로서 존재할 수 있다. 저분자량 PIBSI는 또한 과량의 반응물 또는 촉매를 제거하기 위해 반응 온도를 증가시킬 때 형성될 수 있다. 다시, 방오제로부터 저 M_n PIBSI를 완전히 제거하는 것이 IDID 형성을 감소시킬 수 있지만, 완전한 제거는 실질적이지 않다. 따라서, 저 M_n PIBSI는 사용된 PIBI의 총 중량의 5 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 본 명세서를 한 동작 이론으로 한정하지 않고서, PIBSI의 저분자량 부분은 이것이 디젤에 단지 난용성이 있으며, 따라서 분사기 표면상에 침착하므로 침착물 형성에 책임이 있다는 사실이 가설로 제기된다. 사실, 아미드 래커 IDID가 저분자량 PIBSI 분획(fraction)을 사용하여 US Tier 3 준거 엔진에서 생성될 수 있다는 사실을 밝힘으로써 아미드 래커 IDID가 저분자량 종에 연결된다고 증명되었다. 여기서 다시, 실험실 시험에서는 5 ppm 만큼 적은 저분자량 PIBSI가 침착물

문제를 일으킬 수 있다는 사실을 보여주었고, 실제 농도는 침착물이 더 오랜 기간에 걸쳐 발생하여서 더 낮을 수 있으며, 예컨대 0.01 내지 5 ppm의 저분자량 PIBSI가 가능하다.

[0306] 이러한 저분자량 PIBSI 분획은 예를 들어 하기 구조로 표시될 수 있다:

[0307] 

[0308] 상기 식에서 R^{*}는 상기에 정의한 바와 같으며, R^{**}는 히드로카르빌 폴리아민 예컨대 에틸렌 폴리아민이다.

[0309] 저분자량 PIBSI의 비스말레산화의 정도는 또한 두부기의 극성에 영향을 미칠 수 있으며, 이로써 연료에서 PIBSI의 용해도를 감소시킬 수 있다.

[0310] IDID 형성에 기여할 수 있는 또 다른 요인은 디젤 연료에서 무황 디젤 연료로 변화이다. 무황 디젤 연료는 다환 방향족 화합물이 감소하는 수소 처리에 의해 생성되며, 이로써 최종 연료의 비점을 낮춘다. 최종 연료는 방향족 화합물이 적으므로, 이것은 극성이 적고, 따라서 금속 비누 또는 아미드 래커와 같은 난용성 오염물을 거의 용해시킬 수 없다.

[0311] 의외로, 본원에서 기재한 300 내지 750 범위의 수 평균 분자량을 가진 이미드 퀴트를 연료에 첨가함으로써 저분자량 비누 또는 저분자량 PIBSI 분획을 함유한 연료에서 IDID의 형성이 줄어들 수 있다. 따라서 본 기술의 실시형태는 1종 이상의 저분자량 비누 및 상기에 기재한 이미드 퀴트를 포함하는 연료 조성물을 포함한다.

[0312] 또 다른 실시형태에서, 내부 디젤 분사기 침착물을 감소시키고/시키거나 방지하는 방법이 개시된다. 이 방법은 상기에 기재한 이미드 퀴트를 포함하는 연료 조성물을 사용하는 것을 포함할 수 있다. 연료는 내부에 존재하는 저분자량 비누를 가질 수 있다. 일 실시형태에서, 저분자량 비누는 0.01 내지 5 ppm의 금속 및 1 내지 12, 또는 1 내지 8, 또는 8 내지 12 ppm의 방식제의 존재로부터 유래할 수 있다. 전형적인 금속은 나트륨, 칼슘, 및 칼륨을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 방식제는 알켄일 숙신산 예컨대 도데센일 숙신산(DDSA) 또는 헥사데센일 숙신산(HDSA)을 포함할 수 있다. 본 기술의 또한 또 다른 실시형태에서 연료 조성물은 내부에 존재하는 저분자량 폴리이소부틸렌 숙신이미드(PIBSI)를 가질 수 있다. 저분자량 PIBSI는 0.01 ppm 초과, 예컨대 예를 들어 5 내지 25 ppm, 또는 0.01 내지 5 ppm의 저분자량 PIBSI로 연료에 존재할 수 있다.

[0313] 추가 실시형태에서, 본 기술은 디젤 엔진, 예컨대 고압(즉, 35 MPa 초과) 커먼 레인 분사기 시스템을 가진 디젤 엔진에서 내부에 이미드 퀴트를 함유하는 연료에 의해 엔진을 가동시킴으로써 침착물을 청소하는 방법을 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 청소 방법은 저분자량 비누의 존재로부터 유래한, 침착물을 야기하는 IDID를 감소시키고/시키거나 방지하는 것을 포함한다. 일 실시형태에서, 청소 방법은 저분자량 PIBSI의 존재로부터 유래한, 침착물을 야기하는 IDID를 감소시키고/시키거나 방지하는 것을 포함한다.

[0314] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "히드로카르빌 치환기" 또는 "히드로카르빌기"는 보통의 의미로 사용되며, 이는 통상의 기술자에게 잘 알려져 있다. 구체적으로, 이것은 분자의 나머지에 직접 결합하는 탄소 원자를 가지며, 탄화수소 특성이 우세한 기를 의미한다. 히드로카르빌기의 예는 탄화수소 치환기, 즉 지방족(예를 들어, 알킬 또는 알켄일), 지환족(예를 들어, 사이클로알킬, 사이클로알켄일) 치환기, 및 방향족-, 지방족-, 및 지환족 치환 방향족 치환기, 그 외에 사이클릭 치환기로서, 고리가 분자의 또 다른 부분을 통해 완성되는(예를 들어, 2개의 치환기가 함께 고리를 형성한다) 치환기; 치환된 탄화수소 치환기, 즉 본 발명의 맥락에서 치환기의 우세한 탄화수소 특성을 변경하지 않는 비탄화수소 기(예를 들어, 할로(특히 클로로 및 플루오로), 히드록시, 알콕시, 머캅토, 알킬머캅토, 니트로, 니트로소, 및 설폭시)를 함유하는 치환기; 헤테로 치환기, 즉 본 발명의 맥락에서 우세한 탄화수소 특성을 가지면서, 달리 탄소 원자로 구성되는 고리 또는 사슬에 탄소 이외의 것을 함유하는 치환기를 포함한다. 헤테로원자는 황, 산소, 질소를 포함하며, 피리딜, 푸릴, 티엔일 및 이미다졸일로서 치환기를 포함한다. 일반적으로, 2개 이하, 바람직하게는 1개 이하의 비탄화수소 치환기가 히드로카르빌기에서 10개의 탄소 원자마다 존재할 것이며; 전형적으로, 히드로카르빌에 비탄화수소 치환기가 없을 것이다.

[0315] 상기에 기재한 물질들 중 일부는 최종 제제에서 상호작용할 수 있으며, 따라서 최종 제제의 성분들이 처음에 첨가된 성분들과 달라질 수 있다고 알려져 있다. 예를 들어, 금속 이온(예 청정제의)은 다른 분자의 다른 산성 또

는 음이온성 부위로 이동할 수 있다. 본 발명의 조성물을 이의 의도된 용도로 사용할 때 형성되는 생성물을 포함하여, 이로써 형성되는 생성물은 쉽게 설명할 수 없을 수 있다. 그럼에도, 이러한 변형 및 반응 생성물은 모두 본 발명의 범위 내에 포함되며; 본 발명은 상기에 기재한 성분들을 혼화함으로써 제조되는 조성물을 포함한다.

[0316] 실시예

[0317] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 예시될 것이며, 특히 유리한 실시형태를 제시한다. 실시예는 본 발명을 예시하도록 제공되지만, 이들은 본 발명을 한정하려는 것이 아니다.

[0318] 실시예 1 - 550 M_n 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물(PIBSA)의 형성

[0319] 20% 초과의 비닐리덴기를 가진 550 수 평균 분자량(M_n) 폴리이소부틸렌(PIB)(2840 g, 5.163 몰, 대림(Daelim)으로부터 입수 가능한 중간-비닐리덴 PIB)을 오버헤드 교반기, 공기 냉각기, 질소 입구, 열전대 및 Eurotherm™ 온도 조절기(반응 키트)가 구비된 5 리터 플랜지 플라스크에 충전한다.

[0320] 그 후 말레산 무수물(632.2 g, 6.449 몰)을 반응 용기에 충전한다. 배치를 질소 블랭킷 하에 교반하고, 90분의 기간에 걸쳐 203℃로 천천히 가열한다. 배치를 203℃에서 24 시간 유지한다.

[0321] 그 후 반응 키트를 진공 스트리핑(vacuum stripping)을 위해 재구성한다. 배치를 203℃ 및 0.05 바에서 스트리핑하여 미반응 말레산 무수물을 제거한다. 그 후 형성된 PIBSA를 포함하는 배치를 다시 50℃로 냉각하고, 저장 용기에 옮긴다.

[0322] 실시예 2 - 사차화 가능한 화합물 - 550 M_n PIBSA와 디메틸아미노프로필아민(DMAPA)의 형성

[0323] 550 M_n PIBSA(1556.2 g, 2.29 몰)(실시예 1의 생성물)를 수 응축기와 딘 스탁 트랩(Dean Stark trap), 열전대, 적하 깔때기, 오버헤드 교반기 및 질소 입구가 구비된 3 리터 플라스크에 충전하고, 90℃로 가열한다.

[0324] DMAPA(233.4 g, 2.29 몰)를 적하 깔때기를 통해 50 분에 걸쳐 플라스크에 넣는다. DMAPA를 첨가하면서 배치 온도를 120℃ 아래로 유지한다.

[0325] 일단 모든 DMAPA가 첨가되면, 반응물을 150℃로 천천히 가열하여 이 온도에서 3 시간 유지한다. 가열하면서 대략 40 g의 물을 딘 스탁 기구에서 모은다. 잔류 생성물은 550 M_n PIBSA/DMAPA 사차화 가능한 화합물이다. 퓨리에 변환 적외선 분광법(FTIR)에 의한 분석에서 이미드가 주요 생성물임을 나타낸다.

[0326] 실시예 3 - 디메틸 설페이트를 사용하여 550 M_n PIBSA/DMAPA 사차 암모늄염(이미드/디메틸 설페이트 쿼트)의 형성

[0327] 550 M_n PIBSA/DMAPA(583.1 g, 0.76 몰)(실시예 2의 생성물)를 수 응축기, 열전대, 적하 깔때기, 오버헤드 교반기 및 질소 입구가 구비된 2 리터 플라스크에 충전한다.

[0328] 희석유(1046.6 g), 예컨대 SN 100 - SN 150형의 광유를 플라스크에 넣고, 플라스크를 교반 및 질소 분위기 하에 60℃로 가열한다.

[0329] 그 후 디메틸 설페이트(86.6 g, 0.69 몰)를 플라스크에 적가한다. 배치 온도를 59.6℃에서 88.4℃로 취할 때 29℃의 발열이 알려져 있다. 배치를 90℃에서 2 시간 유지한 후 다시 50℃로 냉각하고, 이미드/디메틸 설페이트 쿼트를 저장 용기로 옮긴다.

[0330] 실시예 4 - 프로필렌 옥사이드를 사용하여 550 M_n PIBSA/DMAPA 사차 암모늄염(이미드/프로필렌 옥사이드 쿼트)의 형성

[0331] 550 M_n PIBSA/DMAPA 사차화 가능한 화합물(547.9 g, 0.715 몰)(실시예 2의 생성물)을 수 응축기, 열전대, 격막-침 주사기 펌프 셋업, 오버헤드 교반기 및 질소 입구가 구비된 1 리터 플라스크에 넣는다.

[0332] 2-에틸헥산올(124.5 g, 0.96 몰), 아세트산(42.9 g, 0.715 몰) 및 물(11.0 g, 0.61 몰)을 또한 1 리터 플라스크에 충전한다.

[0333] 그 후 배치를 교반 및 질소 분위기 하에 75℃로 가열한다. 주사기 펌프를 통해 4 시간에 걸쳐 프로필렌 옥사이

드(103.8 g, 1.79 몰)를 첨가한다. 그 후 배치를 75℃에서 4 시간 방치한 후 50℃로 다시 냉각한다. 그 후 이미드/프로필렌 옥사이드 쿼트를 저장 용기로 옮긴다.

[0334] 이미드 쿼트를 제조하는 추가 실시예를 표 1에 제시한다.

표 1

[0335]

							생성된 총 쿼트 (중량%)	
실시예	양성자성 용매 (중량%)	사차화제 (몰 비***)	물 (중량%*)	산 (몰 비**)	사차화 가능한 화합물(몰 비)	온도(℃)	ESIMS	NMR
A	15	3	2	1	잔여	60	89	90
B	15	2.5	2.5	1	잔여	70	89	97
C	15	2.5	2.25	1	잔여	60	90	95
D	15	3	2.5	1	잔여	65	90	95
E	15	2.75	2	1	잔여	70	86	94
F	15	3	2.25	1	잔여	70	88	95
G	15	2.5	2	1	잔여	65	85	91
H	15	2.75	2.25	1	잔여	65	85	92
I	15	2.75	2.5	1	잔여	60	87	96
J	10	2.5	2.5	1	잔여	75	87	95
K	15	2.5	2	1.1	잔여	75	87	95
L	15	3	2.25	1	잔여	50	84	93
M	20	2.5	2	0.8	잔여	70	84	87
N	15	2.5	2	1	잔여	75	82	87
O	20	2.5	2	1	잔여	80	81	86
P	10	2.5	2	1	잔여	70	81	85
L	20	2.5	1	1	잔여	70	83	84
M	15	2.5	1.5	0.9	잔여	70	83	83
N	20	2	1.5	1	잔여	70	83	82

* 반응물의 총 중량을 기준으로

** 몰 비 산:사차화 가능한 화합물

*** 몰 비 사차화제:사차화 가능한 화합물

[0336] 따라서, 일 실시형태에서, 하기 표 2에 제시된 파라미터를 사용하여 사차화 가능한 화합물, 양성자성 용매, 및 산을 반응시킴으로써 개시된 이미드 쿼트ff 제조할 수 있다.

표 2

[0337]

양성자성 용매(물을 포함할 수 있다)	0 내지 30 중량%*
물	0 내지 2.5 중량%*
산	0:1 내지 1.5:1**
사차화제	0.5:1 내지 3:1***
사차화 가능한 화합물	잔여
온도(사차화 단계)	40 내지 100℃

* 반응물의 총 중량을 기준으로

** 몰 비 산:사차화 가능한 화합물

*** 몰 비 사차화제:사차화 가능한 화합물

[0338] 사용된 성분들의 범위는 배치 크기와 시간을 포함하여, 반응 조건을 기준으로 달라질 수 있다. 예를 들어, 프로필렌 옥사이드가 사차화제로서 사용되는 경우, 큰 배치는 작은 배치보다 프로피렌 옥사이드를 덜 필요로 할 수 있으며, 그 이유는 더 큰 양의 프로필렌 옥사이드가 소량만큼 신속히 증발하지 않을 것이기 때문이다. 또한, 성

분들 중 일부, 예컨대 양성자성 용매, 물 및/또는 산은 선택적이다. 따라서, 표 1 및 2에 개시된 것들 외에 파라미터를 사용하여 이미드 퀴트를 제조할 수 있다.

[0339] 전자분무 이온화 질량 분석법(ESIMS)과 핵자기공명(NMR)을 사용하여 생성된 퀴트의 총량(표 1)을 측정하였다. 생성된 퀴트의 총량은 사차화 암모늄염으로 전환되는 사차화 가능한 화합물의 퍼센트이며, 이미드 및 아미드 퀴트 둘 다를 포함할 수 있다. 따라서 전환되는 사차화 가능한 화합물의 양 또는 생성된 사차화 염의 양은 60 내지 100%, 또는 80 내지 90% 범위일 수 있다. 생성된 사차화 암모늄염은 모든 이미드 함유 사차화 암모늄염 또는 이미드 및 아미드 퀴트의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일 실시형태에서, 사차화 염의 90%가 퀴트로 전환될 수 있다. 생성된 퀴트의 모두(100%)는 이미드 퀴트일 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 이미드 퀴트로 전환되는 사차화 가능한 화합물의 양은 25 내지 100% 범위일 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 이미드 퀴트로 전환되는 사차화 가능한 화합물의 양은 30 내지 70%, 또는 35 내지 60% 범위일 수 있고, 잔량은 아미드 퀴트 및/또는 미전환 사차화 가능한 화합물을 포함한다. 비슷하게, 전환되는 사차화 가능한 화합물의 양은 25 내지 75%의 아미드 퀴트를 포함할 수 있으며, 잔량은 이미드 퀴트 및/또는 미전환 사차화 가능한 화합물을 포함한다.

[0340] 실시예 5 - 프로필렌 옥사이드를 사용하여 210 M_n PIBSA/DMAPA 사차 암모늄염(이미드/프로필렌 옥사이드 퀴트)의 형성

[0341] 실시예 5에 대해, 210 M_n 폴리이소부틸렌을 기재로서 사용한 것을 제외하고, 실시예 1, 2, 및 4와 같이 아미드/프로필렌 옥사이드 퀴트를 제조한다.

[0342] 비교예 6 - 프로필렌 옥사이드를 사용하여 1000 M_n PIBSA/DMAPA 사차 암모늄염(1000 M_n 이미드/프로필렌 옥사이드 퀴트)의 형성

[0343] 비교예 6에 대해, 70% 초과 비닐리덴기를 가진 1000 M_n 폴리이소부틸렌을 기재로서 사용한 것을 제외하고, 실시예 5와 같이 1000 M_n 이미드/프로필렌 옥사이드 퀴트를 제조한다.

[0344] 실시예 7 - 프로필렌 옥사이드를 사용하여 750 M_n PIBSA/DMAPA 사차 암모늄염(750 M_n 이미드/프로필렌 옥사이드 퀴트)의 형성

[0345] 실시예 7에 대해, 70% 초과 비닐리덴기를 가진 750 M_n 폴리이소부틸렌을 기재로서 사용한 것을 제외하고, 실시예 5와 같이 750 M_n 이미드/프로필렌 옥사이드 퀴트를 제조한다.

[0346] 실시예 8 - 550 M_n PIBSA/DMAPA 메틸 살리실레이트 퀴트

[0347] 1 리터 플라스크에 수 응축기, 열전대, 오버헤드 교반기 및 질소 입루를 구비한다. 550 M_n PIBSA/DMAPA(249.8 g, 0.326 몰) 사차화 가능한 화합물을 2-에틸헥산올(460.6 g, 3.55 몰) 및 메틸 살리실레이트(83.57 g, 0.55 몰)과 함께 플라스크에 넣는ㅈ다. 교반 및 질소 분위기와 함께 반응물을 1.5 시간에 걸쳐 140℃로 천천히 가열한다. 그 후 반응물을 140℃에서 15 시간 유지한 후 50℃, 또는 심지어 실온으로 다시 냉각한다. 그 후 이미드 퀴트를 저장 용기로 옮긴다.

[0348] 실시예 9(예측적) - 550 M_n PIBSA/DMAPA 디메틸 옥살레이트 퀴트

[0349] 500 mL 플랜지 플라스크에 공기 냉각기, 열전대, 오버헤드 교반기 및 질소 입구를 구비한다. 550 M_n PIBSA/DMAPA(320.3 g, 0.418 몰) 사차화 가능한 화합물을 옥탄산(4.53 g, 0.075 몰) 및 디메틸 옥살레이트(197.7 g, 1.67 몰)와 함께 플라스크에 넣는다. 반응물을 85℃로 가열하고, 110 rpm에서 혼합한다. 일단 디메틸 옥살레이트가 용융하면, 반응물을 120℃로 가열하고, 혼합 속도를 250 rpm으로 증가시킨다. 일단 온도에서, 반응물을 5 시간 방치한다.

[0350] 5 시간 방치한 후, 공기 냉각기를 사용하여 반응물을 진공 증류한다. 120℃에서 플라스크에 진공을 가하고, 적어도 5 시간 동안 또는 추가 디메틸 옥살레이트가 제거되지 않을 때까지 방치한다. 반응물을 90℃로 냉각하고, 진공을 해제시켜 반응 생성물을 얻는다.

[0351] 상기에 언급한 바와 같이, 개시된 이미드 퀴트는 종래의, 중간, 또는 고-비닐리덴 PIB로부터 제조될 수 있다.

[0352] 실시예 10 - 고-비닐리덴 550 M_n PIBSA

[0353] 고-비닐리덴 550 PIB(1800.4 g, 3.27 몰, BASF로부터 입수 가능함)를 오버헤드 교반기, 공기 냉각기, 질소 입구, 열전대 및 Eurotherm™ 온도 조절기(반응 키트)가 구비된 3 리터 플랜지 플라스크에 충전하였다.

[0354] 그 후 말레산 무수물(405.7 g, 4.14 몰)을 반응 용기에 충전하였다. 배치를 질소 블랭킷 하에 교반하였고, 90분의 기간에 걸쳐 203℃로 천천히 가열하였다. 배치를 203℃에서 24 시간 유지하였다.

[0355] 그 후 반응 키트를 진공 스트리핑을 위해 재구성하였다. 배치를 210℃ 및 0.05 바에서 스트리핑하여 미반응 말레산 무수물을 제거하였다. 형성된 PIBSA를 포함하는 배치를 여과한 다음 다시 50℃로 냉각하고, 저장 용기로 옮긴다.

[0356] 실시예 11 - 사차화 가능한 화합물 - 고-비닐리덴 550 M_n PIBSA 및 디메틸아미노프로필아민(DMAPA)의 형성

[0357] 고-비닐리덴 550 M_n PIBSA(965.3 g, 1.62 몰)(실시예 10의 생성물)를 수 응축기와 딘 스탁 트랩, 열전대, 적하 깔때기, 오버헤드 교반기 및 질소 입구가 구비된 3 리터 플라스크에 충전하고, 90℃로 가열한다.

[0358] 적하 깔때기를 통해 DMAPA(165.6 g, 1.62 몰)를 40 분에 걸쳐 플라스크에 넣는다. DMAPA를 첨가하면서 배치 온도를 120℃ 아래로 유지한다.

[0359] 일단 모든 DMAPA가 첨가되면, 반응물을 150℃로 천천히 가열하고, 이 온도에서 4 시간 유지한다. 가열하면서 대략 25 g의 물을 딘 스탁 기구에서 모은다. 잔류 생성물은 550 M_n PIBSA/DMAPA 사차화 가능한 화합물이다. FTIR에 의한 분석에서 이미드가 주요 생성물임을 나타낸다.

[0360] 실시예 12 - 프로필렌 옥사이드를 사용하여 고-비닐리덴 550 M_n PIBSA/DMAPA 사차 암모늄염(이미드/프로필렌 옥사이드 퀴트)의 형성

[0361] 550 M_n PIBSA/DMAPA 사차화 가능한 화합물(440.2 g, 0.64 몰)(실시예 11의 생성물)을 수 응축기, 열전대, 격막-침 주사기 펌프 셋업, 오버헤드 교반기 및 질소 입구가 구비된 1 리터 플라스크에 넣는다.

[0362] 2-에틸헥산올(251.4 g, 1.93 몰), 아세트산(36.63 g, 0.64 몰) 및 물(4.9 g, 0.27 몰)을 또한 1 리터 플라스크에 충전한다.

[0363] 그 후 배치를 교반 및 질소 분위기 하에 75℃로 가열한다. 주사기 펌프를 통해 4 시간에 걸쳐 프로필렌 옥사이드(55.75 g, 0.96 몰)를 첨가한다. 그 후 배치를 75℃에서 3 시간 방치한 후 다시 50℃로 냉각한다. 그 후 이미드/프로필렌 옥사이드 퀴트를 저장 용기로 옮긴다.

[0364] 실시예 13(예측적) - 종래의 550 M_n PIBSA

[0365] 종래의 550 PIB(2840 g, 5.163 몰)를 오버헤드 교반기, 공기 냉각기, 질소 입구, 열전대 및 Eurotherm™ 온도 조절기(반응 키트)가 구비된 5 리터 플랜지 플라스크에 충전하였다.

[0366] 그 후 말레산 무수물(1138.8 g, 11.617 몰)을 반응 용기에 충전하였다. 배치를 질소 블랭킷 하에 교반하였고, 90 분의 기간에 걸쳐 203℃로 천천히 가열하였다. 배치를 203℃에서 24 시간 유지하였다.

[0367] 그 후 진공 스트리핑을 위해 반응 키트를 재구성하였다. 배치를 210℃ 및 0.05 바에서 스트리핑하여 미반응 말레산 무수물을 제거하였다. 형성된 PIBSA를 포함하는 배치를 규조토의 패드를 포함한 가열된 소결 깔때기로 12 시간에 걸쳐 여과시킨 다음 다시 50℃로 냉각하고, 저장 용기로 옮긴다.

[0368] 실시예 14(예측적) - 사차화 가능한 화합물 - 종래의 550 M_n PIBSA 및 디메틸아미노프로필아민(DMAPA)의 형성

[0369] 종래의 550 M_n PIBSA(1520.2 g, 2.58 몰)(실시예 11의 생성물)를 수 응축기와 딘 스탁 트랩, 열전대, 적하 깔때기, 오버헤드 교반기 및 질소 입구가 구비된 3 리터 플라스크에 충전하고, 90℃로 가열한다.

[0370] 적하 깔때기를 통해 DMAPA(268.0 g, 2.58 몰)를 50 분에 걸쳐 플라스크에 넣는다. DMAPA를 첨가하면서 배치 온도를 120℃ 아래로 유지한다.

[0371] 일단 모든 DMAPA가 첨가되면, 반응물을 150℃로 천천히 가열하고, 이 온도에서 3 시간 유지한다. 가열하면서 대략 40 g의 물을 딘 스탁 기구에서 모은다. 잔류 생성물은 550 M_n PIBSA/DMAPA 사차화 가능한 화합물이다.

[0372] 실시예 15(예측적) - 프로필렌 옥사이드를 사용하여 종래의 550 M_n PIBSA/DMAPA 사차 암모늄염(이미드/프로필렌 옥사이드 쿼트)의 형성

[0373] 550 M_n PIBSA/DMAPA 사차화 가능한 화합물(545.3 g, 0.807 몰)(실시예 14의 생성물)을 수 응축기, 열전대, 격막-침 주사기 펌프 셋업, 오버헤드 교반기 및 질소 입구가 구비된 1 리터 플라스크에 넣는다.

[0374] 2-에틸헥산올(124.7 g, 0.96 몰), 아세트산(48.4 g, 0.807 몰) 및 물(11.0 g, 0.61 몰)을 또한 1 리터 플라스크에 충전한다.

[0375] 그 후 배치를 교반 및 질소 분위기 하에 75℃로 가열한다. 주사기 펌프를 통해 4 시간에 걸쳐 프로필렌 옥사이드(117.1 g, 2.02 몰)를 첨가한다. 그 후 배치를 75℃에서 4 시간 방치한 후 다시 50℃로 냉각한다. 그 후 이미드/프로필렌 옥사이드 쿼트를 저장 용기로 옮긴다.

[0376] 해유화(발수) 시험

[0377] 비교예 6의 1000 M_n 이미드/프로필렌 옥사이드 쿼트에 비해 연료와 물 혼합물을 해유화하는 이미드/프로필렌 옥사이드 쿼트의 능력(실시예 4)을 측정하는데 해유화 시험을 수행한다. 해유화 시험을 ASTM D1094-07("항공 연료의 수 반응을 위한 표준 시험 방법")의 과정에 따라 실행한다. 사차 암모늄염을 연료의 총 중량을 기준으로 60 중량 ppm 활성(active)에서 실온 연료에 첨가한다. 시판 해유화제(Tolad 9327, 베이커 휴스로부터 입수 가능함)을 연료의 총 중량을 기준으로 18 중량 ppm에서 연료에 첨가한다.

[0378] 그 후 연료(80 mL)를 깨끗한, 100 mL 눈금 실린더에 첨가한다. 그 후 pH가 7.0인 인산염 완충 용액(20 mL)을 눈금 실린더에 첨가하고, 실린더에 마개를 한다. 실린더를 초당 2 내지 3회 스트로크로 2 분간 흔들고 평면 위에 둔다. 그 후 수성 층, 또는 물 회수의 부피를 3, 5, 7, 10, 15, 20, 및 30 분 간격으로 측정한다.

[0379] 해유화 시험의 결과를 하기 표 3 및 도 1에 제시한다.

표 3

[0380]

	3	5	7	10	15	30	시간
실시예 4	0	9	13	18	20	20	회수된 물(mL)
실시예 8	0	7	9	13	16	20	회수된 물(mL)
실시예 7	4	5	6	10	14	18	회수된 물(mL)
비교예 6	2	2	4	4	5	10	회수된 물(mL)

[0381] 침착 시험 - CEC F-23-01 디젤 엔진 분사기 노즐 코킹 시험을 위한 과정

[0382] CEC F-23-01의 과정에 따라 푸조사(Peugeot S.A.)의 XUD 9 엔진을 사용하여 침착 시험을 수행한다. 제1 침착 시험을 위해, 기류 리그(rig)를 사용하여 XUD 9 엔진의 깨끗한 분사기 노즐을 통해 기류를 측정한다. 그 후 기준 연료(RF79) 상에서 엔진을 가동하고, 10 시간의 기간 동안 다양한 하중과 속도를 통해 순환시켜 운전을 모의하고, 임의 형성된 침착물을 축적시킨다. 다시 기류 리그를 사용하여 노즐을 통한 기류를 측정한다. 그 후 기류 손실(또는 남은 유량)의 퍼센트를 산출한다.

[0383] 실시예 4의 이미드/프로필렌 옥사이드 쿼트의 7.5 ppm 활성을 기준 연료에 첨가한 것을 제외하고, 상기와 동일한 단계를 사용하여 제2 침착 시험을 수행한다. 비교예 6의 7.5 ppm 활성을 기준 연료에 첨가한 것을 제외하고, 상기와 동일한 단계를 사용하여 제3 침착 시험을 수행한다.

[0384] 침착 시험의 결과를 하기 표 4와 도 2에 제시한다.

표 4

[0385]

	유량 손실(%)	잔류 유량(%)
실시예 4	51.7	48.3
비교예 6	53.4	46.6
기준 연료	80	20

[0386] CEC F-98-08 DW10B 커먼 레일 디젤 엔진 노즐 코킹 시험에 대한 과정

[0387] 1600 바의 최대 분사 압력을 가지고, 지멘스(Siemens)에 의해 공급된 유로 표준 5 연료 분사 장치를 장착한 푸조사의 DW10 2.0 리터 커먼 레일 유닛을 사용하여 커먼 레일 오염 시험을 수행한다. 시험에서는 직접 엔진 출력을 측정하고, 이는 분사기 오염의 수준이 증가할 때 감소한다. 엔진을 운전 사이클 사이에 "침지"(soak) 기간에 따라 시간 증분으로 고하중 및 고속으로 순환시킨다. 시험에서 직접 엔진 출력을 측정하고, 이는 분사기 오염의 수준이 증가할 때 감소한다. 제1 시험에 대해, 엔진을 미량의 아연염이 있는 기준 연료(RF79) 상에서 가동한다.

[0388] 실시예 4의 이미드/프로필렌 옥사이드 쿼트의 35 ppm을 아연염 외에 기준 연료에 첨가한 것을 제외하고, 상기와 동일한 단계를 사용하여 제2 침착 시험을 수행한다. 비교예 6의 35 ppm을 아연염 외에 기준 연료에 첨가한 것을 제외하고, 상기와 동일한 단계를 사용하여 제3 침착 시험을 수행한다. 시험 결과를 하기 표 5와 도 3에 제시한다.

표 5

[0389]

	출력 손실(%)
실시예 4	-1.94
비교예 6	-2.25
기준 연료	-5.43

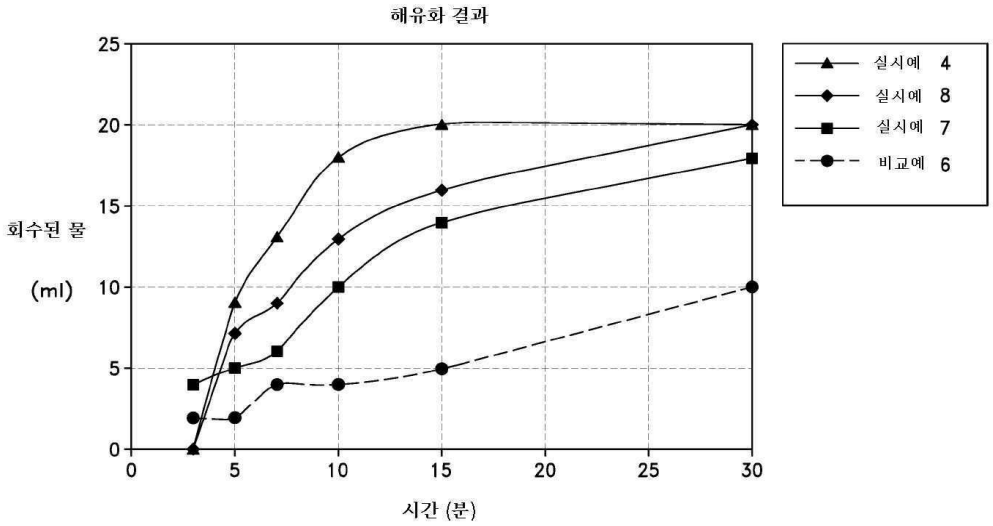
[0390] 상기에 인용된 문헌을 각각 본원에서 참조로서 원용한다. 실시예, 또는 달리 명시적으로 지시된 곳을 제외하고, 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수, 등을 명시하는 본 명세서에서 모든 수치 양은 단어 "약"에 의해 수정되는 것으로 이해될 것이다. 달리 지시되지 않는 한, 본원에서 언급된 화학약품 또는 조성은 각각 이성체, 부산물, 유도체, 및 통상적으로 상용 등급으로 존재하는 것으로 이해되는 이러한 다른 물질을 함유할 수 있는 상용 등급의 물질인 것으로 해석되어야 한다. 그러나, 각 화학 성분의 양은 달리 지시되지 않는 한, 상용 물질에 통상적으로 존재할 수 있는, 임의 용매 또는 희석유를 제외하고 존재한다. 본원에서 제시한 상부 및 하부 양, 범위, 및 비율 한계는 독립적으로 조합될 수 있다고 이해될 것이다. 유사하게, 본 발명의 각 요소에 대한 범위와 양은 임의의 다른 요소에 대한 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다.

[0391] 본원에서 사용되는 바와 같이, "포함하여", "함유하는", 또는 "특징으로 하는"과 동의어인, 과도적 용어 "포함하는"은 포괄적이거나 확장 가능하며, 추가의, 기술되지 않은 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 그러나 본원에서 "포함하는"의 각 기술에서, 이 용어는 또한 대체 실시형태로서 구 "실질적으로 이루어진" 및 "이루어진"을 포함한다고 의도되며, 여기서 "이루어진"은 규정되지 않은 임의 요소 또는 단계를 배제하며, "실질적으로 이루어진"은 고려 중인 조성물 또는 방법의 필수적인 또는 기분적인 및 신규 특성에 물질적으로 영향을 미치지 않는 추가의 기술되지 않은 요소 또는 단계의 포함을 허용한다.

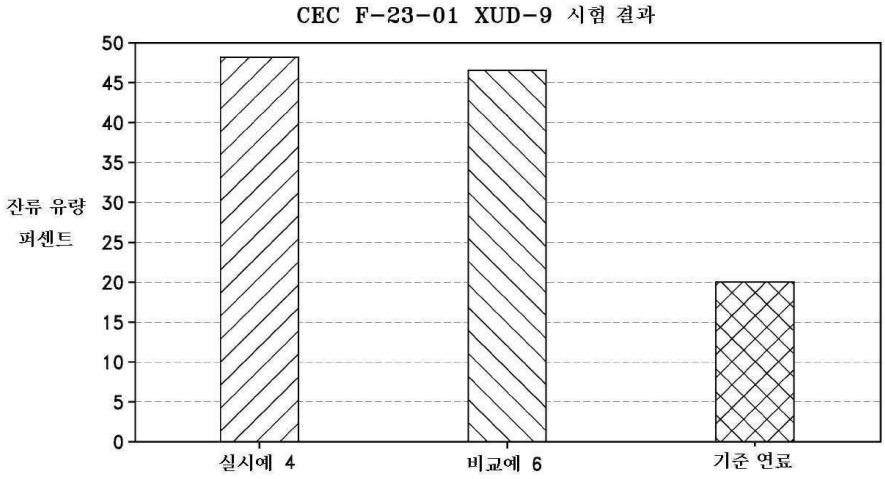
[0392] 특정 대표 실시형태와 세부 내용이 대상 발명을 예시하는 목적을 위해 제시되었지만, 통상의 기술자에게 다양한 변화와 변경이 대상 발명의 범위를 벗어나지 않고서 그 안에서 이루어질 수 있다는 사실이 명백할 것이다. 이에 관해, 본 발명의 범위는 하기 특허청구범위에 의해서만 한정될 것이다.

도면

도면1


해유화 결과
회수된 물
(ml)
시간 (분)
실시예 4
실시예 8
실시예 7
비교예 6
0
5
10
15
20
25
30

도면2


CEC F-23-01 XUD-9 시험 결과
잔류 유량
퍼센트
실시예 4
비교예 6
기준 연료
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

도면3

