



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월04일

(11) 등록번호 10-1840968

(24) 등록일자 2018년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10L 1/22 (2006.01) C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/226 (2006.01) C10L 10/00 (2006.01)
C10L 10/06 (2006.01) C10L 10/18 (2006.01)
F02B 47/04 (2006.01) F02M 65/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10L 1/22 (2013.01)
C10L 1/221 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7035716(분할)

(22) 출원일자(국제) 2010년02월25일

심사청구일자 2017년01월19일

(85) 번역문제출일자 2016년12월20일

(65) 공개번호 10-2016-0150122

(43) 공개일자 2016년12월28일

(62) 원출원 특허 10-2011-7019608

원출원일자(국제) 2010년02월25일

심사청구일자 2015년02월17일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2010/050322

(87) 국제공개번호 WO 2010/097624

국제공개일자 2010년09월02일

(30) 우선권주장

0903165.9 2009년02월25일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

WO2000009634 A1*

KR1019990082752 A

US20100299992 A1

US20060277819 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이노스펙 리미티드

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

(72) 발명자

레이드, 작켈린

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

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이진욱

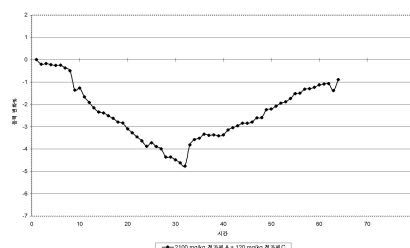
(54) 발명의 명칭 연료 조성물과 관련된 방법 및 용도

(57) 요약

(a) 알데히드; (b) 암모니아, 히드라진 또는 아민; 및 (c) 임의로 치환된 페놀 (여기서 페놀 성분 (c)의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가지고, 만일 치환기가 2개 이상인 경우, 각각의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가짐) 사이의 만니히 반응 생성물인 엔진 세정 첨가제를 포함하는 디젤 연료 조성물을 엔진에서 연소시키는

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



것을 포함하는, 디젤 엔진으로부터 침착물을 제거하는 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C10L 1/2225 (2013.01)

C10L 1/226 (2013.01)

C10L 10/00 (2013.01)

C10L 10/06 (2013.01)

C10L 10/18 (2013.01)

F02B 47/04 (2013.01)

F02M 65/008 (2013.01)

C10L 2200/0259 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

(a) 알데히드; (b) 암모니아, 히드라진 또는 아민; 및 (c) 치환된 페놀 (여기서 페놀 성분 (c)의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가지고, 만일 치환기가 2개 이상인 경우, 각각의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가짐) 사이의 만니히 반응 생성물인 엔진 세정 첨가제를 포함하는 디젤 연료 조성물을 엔진에서 연소시키는 것을 포함하며,

24시간 동안의 엔진 구동 후에 동력 출력이 3% 이상 증가하고, 디젤 엔진이 1350 bar를 초과하는 고압 연료 시스템을 갖는 것인,

디젤 엔진으로부터 침착물을 제거하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 성분 (b)가 2 내지 8개의 질소 원자를 갖는 폴리에틸렌 폴리아민인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 엔진 세정 첨가제가 30ppm 이상의 양으로 디젤 연료 조성물에 존재하는 것인 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 연료 조성물이 1종 이상의 질소-함유 세제를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 질소-함유 세제가 히드로카르빌-치환된 카르복실산 아실화제 및 아민의 반응 생성물인 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 연료 조성물이 금속-불활성화 화합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제2항에 있어서, 디젤 연료 조성물이 0.1 내지 10ppm의 금속 함유 종을 포함하는 것인 방법.

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료 조성물 및 그와 관련된 방법 및 용도에 관한 것이다. 특히 본 발명은 디젤 연료 조성물을 위한

첨가제 및 엔진 세정에서의 이러한 첨가제의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 소비자의 요구와 법안으로 인하여, 디젤 엔진은 근년에 훨씬 더 에너지 효율적이 되었고, 향상된 성능을 나타내게 되었으며, 배출이 감소되었다.
- [0003] 성능 및 배출에 있어서의 이러한 향상은 연소 공정에서의 향상에 의해 초래되었다. 이와 같이 향상된 연소에 필요한 연료 미립화를 달성하기 위하여, 더 높은 분사 압력 및 감소된 연료 분사기 노즐 홀 직경을 사용하는 연료 분사 장치가 개발되었다. 분사 노즐에서의 연료 압력은 현재 통상적으로 1500 bar ($1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$)를 초과한다. 이러한 압력을 달성하기 위하여 연료에 가해져야 하는 작업은 연료의 온도 역시 증가시킨다. 이렇게 높은 압력 및 온도는 연료의 분해를 야기할 수 있다.
- [0004] 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진에는 중장비용 디젤 엔진 및 더 소형의 승용차 유형 디젤 엔진이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 중장비용 디젤 엔진에는 20기통 변형체를 가지며 동력 출력 4300 kW 까지의 MTU 시리즈 4000 디젤과 같은 매우 강력한 엔진, 또는 6기통 및 약 240 kW 의 동력 출력을 갖는 르노(Renault) dXi 7과 같은 엔진이 포함될 수 있다. 전형적인 승용차 디젤 엔진은 4기통 및 변형체에 따라 100 kW 이하의 동력 출력을 갖는 푸조(Peugeot) DW10이다.
- [0005] 본 발명에 관련된 모든 디젤 엔진에서, 공통적인 특징은 고압 연료 시스템이다. 전형적으로 1350 bar ($1.35 \times 10^8 \text{ Pa}$)를 초과하는 압력이 사용되나, 종종 2000 bar ($2 \times 10^8 \text{ Pa}$) 이상까지의 압력이 존재할 수 있다.
- [0006] 이와 같은 고압 연료 시스템의 비제한적인 두가지 예는 다음과 같다: 연료가 고압 펌프를 이용하여 압축되고, 펌프는 커먼 레일(common rail)을 통하여 그것을 연료 분사 밸브로 공급하는 커먼 레일 분사 시스템; 및 고압 펌프와 연료 분사 밸브를 하나의 조립체로 통합함으로써, 2000 bar ($2 \times 10^8 \text{ Pa}$)를 초과하는 가능한 최고의 분사 압력을 달성하는 단위(unit) 분사 시스템. 양 시스템에서, 연료를 가압할 시, 연료는 종종 약 100°C 이상의 온도까지 뜨거워진다.
- [0007] 커먼 레일 시스템에서, 연료는 분사기로 전달되기 전에 중앙 축적장치 레일 또는 별도의 축적장치에 고압으로 저장된다. 종종, 가열된 연료 중 일부가 연료 시스템의 저압 측으로 복귀되거나, 또는 연료 탱크로 복귀된다. 단위 분사 시스템에서는, 연료가 고도의 분사 압력을 생성시키기 위하여 분사기 내에서 압축된다. 이것은 다시 연료의 온도를 증가시킨다.
- [0008] 양 시스템에서, 연료는 분사 전에 분사기 몸체에 존재하는데, 여기서 이는 연소 챔버로부터의 열로 인하여 추가적으로 가열하였다. 분사기 단부에서의 연료의 온도는 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 만큼 높을 수 있다.
- [0009] 따라서, 연료는 분사 전에 1350 bar ($1.35 \times 10^8 \text{ Pa}$) 내지 2000 bar ($2 \times 10^8 \text{ Pa}$) 초과까지의 압력 및 약 100°C 내지 350°C 의 온도에서 응력을 받으며, 때로는 다시 연료 시스템 내로 재순환됨으로써, 연료가 이러한 상황을 겪는 시간을 증가시킨다.
- [0010] 디젤 엔진과 관련된 공통적인 문제점은 분사기, 특히 분사기 몸체 및 분사기 노즐의 오손이다. 오손은 연료 필터에서 발생할 수도 있다. 분사기 노즐 오손은 노즐이 디젤 연료로부터의 침착물에 의해 막히게 되는 경우에 발생한다. 연료 필터의 오손은 연료가 다시 연료 탱크로 재순환되는 것과 관련될 수 있다. 침착물은 연료의 분해에 의해 증가된다. 침착물은 탄소질의 코크스-유사 잔류물, 또는 점착성 또는 고무-유사 잔류물의 형태를 취할 수 있다. 디젤 연료는 그것이 더 많이 가열될수록, 특히 압력하에서 가열되는 경우에 점점 더 불안정해진다. 따라서, 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진은 증가된 연료 분해를 야기할 수 있다.
- [0011] 분사기 오손 문제는 모든 유형의 디젤 엔진을 사용할 때 발생할 수 있다. 그러나, 일부 연료가 오손을 야기하기가 특히 쉬울 수 있거나, 또는 그 연료를 사용하는 경우에 더 빠르게 오손이 발생할 수 있다. 예를 들어, 바이오디젤을 함유하는 연료는 더 쉽게 분사기 오손을 발생시키는 것으로 밝혀졌다. 금속 종을 함유하는 디젤 연료 역시 증가된 침착물로 이어질 수 있다. 금속 종은 첨가제 조성물에서 고의로 연료에 첨가될 수 있거나, 또는 오염물질 종으로서 존재할 수 있다. 오염은 연료 분배 시스템, 차량 출고 시스템, 차량 연료 시스템, 기타 금속성 구성요소 및 윤활유로부터의 금속 종이 연료에 용해 또는 분산되는 경우에 발생한다.
- [0013] 구체적으로 전이 금속, 특히 구리 및 아연 종은 증가된 침착물을 야기한다. 이들은 전형적으로 수 ppb (십억분율)에서 50 ppm 까지의 농도로 존재할 수 있으나, 문제를 야기할 가능성이 있는 농도는 0.1 내지 50 ppm , 예를

들어 0.1 내지 10 ppm인 것으로 여겨지고 있다.

[0014] 분사기가 막히거나 부분적으로 막히게 되는 경우, 연료의 방출은 덜 효율적이 되며, 연료의 공기와의 혼합이 불량해진다. 시간이 지나게 되면, 이것은 엔진 동력 출력의 손실, 증가된 배출가스 방출 및 저조한 연료 경제성으로 이어진다.

[0015] 분사기 노즐 홀의 크기가 감소하게 되면, 침착물 축적의 상대적인 영향은 더 심각해진다. 간단한 산술로써, 500 μm 홀 내의 5 μm 의 침착물 층은 유동 면적을 4%까지 감소시키는 반면, 200 μm 홀의 동일한 5 μm 침착물 층은 유동 면적을 9.8%까지 감소시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 엔진에서 침착물의 형성을 감소시키는 첨가제는 공지되어 있다. 엔진에 이미 형성된 침착물, 특히 분사기 상에 형성된 침착물의 청소에 도움을 주는 디젤 연료용 첨가제를 제공하는 것은 바람직할 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명자들은, 디젤 엔진에서 연소될 경우 그로부터 침착물을 제거하여 이미 오손된 엔진을 "청소"하는 연료 조성물을 이제 발견하였다.

발명의 효과

[0018] 오손된 엔진의 "청소"는 상당한 장점을 제공할 수 있다. 예를 들어 우수한 청소는 동력의 증가 및/또는 연료 경제성의 증가로 이어질 수 있다. 또한 엔진으로부터의, 특히 분사기로부터의 침착물의 제거는 분사기 보수 또는 대체가 요구되는 시간 간격을 증가시키고 이에 따라 유지비를 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 시험 기간에 걸쳐 연료 조성물 1을 이용할 때의 엔진의 동력 출력을 나타낸다.
 도 2는 시험 기간에 걸쳐 연료 조성물 2를 이용할 때의 엔진의 동력 출력을 나타낸다.
 도 3은 시험 기간에 걸쳐 연료 조성물 3을 이용할 때의 엔진의 동력 출력을 나타낸다.
 도 4는 시험 기간에 걸쳐 연료 조성물 4를 이용할 때의 엔진의 동력 출력을 나타낸다.
 도 5 내지 10은 시험 기간에 걸친 동력 출력을 각각 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 제1 측면에 따르면, (a) 알데히드; (b) 암모니아, 히드라진 또는 아민; 및 (c) 임의로 치환된 페놀 (여기서 페놀 성분 (c)의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가지고, 만일 치환기가 2개 이상인 경우, 각각의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가짐)사이의 만니히 반응 생성물인 엔진 세정 첨가제를 포함하는 디젤 연료 조성물을 엔진에서 연소시키는 것을 포함하는, 디젤 엔진으로부터 침착물을 제거하는 방법이 제공된다.

[0021] 알데히드 성분 (a)로는 어떠한 알데히드도 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 알데히드 성분 (a)는 지방족 알데히드이다. 바람직하게는, 상기 알데히드는 1 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다. 가장 바람직하게는, 알데히드는 포름알데히드이다.

[0022] 성분 (b)는 암모니아, 히드라진 또는 아민으로부터 선택될 수 있다. 이는 모노아민, 예를 들어 임의로 치환된 알킬 아민일 수 있다. 바람직한 아민은 C1 내지 C4 1급 아민, 예를 들어 메틸아민과 2급 아민을 포함한다.

[0023] 바람직한 실시양태에서 성분 (b)는 폴리아민, 즉 2개 이상의 아민 기를 포함하는 화합물을 포함한다.

[0024] 이러한 실시양태에서, 폴리아민 성분 (b)는 2개 이상의 아민 기를 포함하는 임의의 화합물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 상기 폴리아민은 폴리알킬렌 폴리아민이다. 바람직하게는 상기 폴리아민은 알킬렌 구성요소가 1 내지 6개, 바람직하게는 1 내지 4개, 가장 바람직하게는 2 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 폴리알킬렌 폴리아민이다. 가장 바람직하게는, 폴리아민은 폴리에틸렌 폴리아민이다.

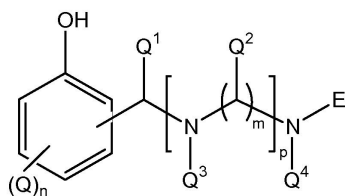
- [0025] 바람직하게는 폴리아민은 2 내지 15개의 질소 원자, 바람직하게는 2 내지 10개의 질소 원자, 보다 바람직하게는 2 내지 8개의 질소 원자를 갖는다.
- [0026] 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리아민 성분 (b)는 잔기 $R^1R^2NCHR^3CHR^4NR^5R^6$ 을 포함하며, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 독립적으로 수소, 및 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 치환기로부터 선택된다.
- [0027] 따라서, 본 발명의 방법에서 엔진 세정 첨가제로서 사용되는 만니히 반응 생성물을 제조하는데 사용되는 폴리아민 반응물은 바람직하게는 임의로 치환된 에틸렌 디아민 잔기를 포함한다.
- [0028] 바람직하게는, R^1 및 R^2 중 1종 이상이 수소이다. 바람직하게는, R^1 및 R^2 모두가 수소이다.
- [0029] 바람직하게는, R^1 , R^2 , R^5 및 R^6 중 2종 이상이 수소이다.
- [0030] 바람직하게는, R^3 및 R^4 중 1종 이상이 수소이다. 일부 바람직한 실시양태에서, R^3 및 R^4 각각이 수소이다. 일부 실시양태에서, R^3 은 수소이고, R^4 는 알킬, 예를 들어 C_1 내지 C_4 알킬, 특히 메틸이다.
- [0031] 바람직하게는, R^5 및 R^6 중 1종 이상이 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 치환기다.
- [0032] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 중 1종 이상이 수소가 아닌 실시양태에서, 각각은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 잔기로부터 선택된다. 바람직하게는, 각각이 독립적으로 수소, 및 임의로 치환된 C(1-6) 알킬 잔기로부터 선택된다.
- [0033] 특히 바람직한 화합물에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 의 각각은 수소이며, R^6 은 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 치환기다. 바람직하게는 R^6 이 임의로 치환된 C(1-6) 알킬 잔기다.
- [0034] 이와 같은 알킬 잔기는 히드록실, 아미노 (특히 비치환 아미노; $-NH-$, $-NH_2$), 술포, 설폭시, C(1-4) 알콕시, 니트로, 할로 (특히 클로로 또는 플루오로) 및 메르캅토로부터 선택되는 1개 이상의 기에 의해 치환될 수 있다.
- [0035] 알킬 쇄에 1개 이상의 헤테로원자, 예컨대 O, N 또는 S가 도입되어 존재함으로써, 에테르, 아민 또는 티오에테르를 제공할 수 있다.
- [0036] 특히 바람직한 치환기 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 또는 R^6 은 히드록시-C(1-4)알킬 및 아미노-C(1-4)알킬, 특히 $HO-CH_2-CH_2-$ 및 $H_2N-CH_2-CH_2-$ 이다.
- [0037] 적합하게는, 폴리아민은 아민 관능기만을, 또는 아민 및 알콜 관능기를 포함한다.
- [0038] 예를 들어, 폴리아민은 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사에틸렌헵타민, 헵타에틸렌옥타민, 프로판-1,2-디아민, 2(2-아미노-에틸아미노)에탄올, 및 N^1, N^1 -비스(2-아미노에틸) 에틸렌디아민 ($N(CH_2CH_2NH_2)_3$)에서 선택될 수 있다. 가장 바람직하게는, 상기 폴리아민은 테트라에틸렌펜타민 또는 특히 에틸렌디아민을 포함한다.
- [0039] 시판되는 폴리아민의 공급원들은 통상적으로 이성질체 및/또는 올리고머의 혼합물을 함유하는데, 이와 같이 시판되는 혼합물로부터 제조되는 생성물은 본 발명의 범주 내에 속한다.
- [0040] 본 발명의 엔진 세정 첨가제를 형성하는데 사용되는 폴리아민은 직쇄형 또는 분지형일 수 있고, 시클릭 구조를 포함할 수 있다.
- [0041] 임의로 치환된 페놀 성분 (c)는 방향족 고리 상에서 (페놀 OH 이외에) 0 내지 4개의 기에 의해 치환될 수 있다. 예를 들어 이는 삼- 또는 이-치환된 페놀일 수 있다. 가장 바람직하게는, 성분 (c)는 일-치환된 페놀이다. 치환은 오르토 및/또는 메타 및/또는 파라 위치(들)에서 있을 수 있다.
- [0042] 각 페놀 잔기는 알데히드/아민 잔기에 의해 오르토, 메타 또는 파라 치환될 수 있다. 알데히드 잔기가 오르토 또는 파라 치환된 화합물이 가장 통상적으로 형성된다. 화합물들의 혼합물이 생성될 수도 있다. 바람직한 실

시양태에서, 개시 페놀은 파라 치환된 것으로써, 그에 따라 오르토 치환된 생성물이 생성된다.

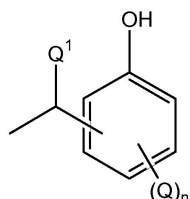
- [0043] 페놀은 임의의 통상적인 기, 예를 들어 알킬 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 니트릴 기, 카르복실산, 에스테르, 에테르, 알콕시 기, 할로 기, 추가 히드록실 기, 메르캅토 기, 알킬 메르캅토 기, 알킬 술폰시 기, 술폰시 기, 아릴 기, 아릴알킬 기, 치환 또는 비치환된 아민 기 또는 니트로 기 중 1개 이상으로 치환될 수 있다.
- [0044] 바람직하게는, 페놀은 1개 이상의 임의로 치환된 알킬 치환기를 보유한다. 상기 알킬 치환기는 예를 들어 히드록실, 할로 (특히 클로로 및 플루오로), 알콕시, 알킬, 메르캅토, 알킬 술폰시, 아릴 또는 아미노 잔기에 의해 임의의 치환될 수 있다. 바람직하게는, 상기 알킬 기는 본질적으로 탄소 및 수소 원자로 구성된다. 치환된 페놀은 1개 이상의 이중 및/또는 삼중 결합을 포함하는 알케닐 또는 알키닐 잔기를 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, 성분 (c)는 알킬 쇠가 포화되어 있는 알킬 치환된 페놀 기다. 알킬 쇠는 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0045] 바람직하게는, 성분 (c)는 모노알킬 페놀, 특히 파라-치환된 모노알킬 페놀이다.
- [0046] 바람직하게는, 성분 (c)는 페놀이 총 28개 미만의 탄소 원자, 바람직하게는 24개 미만의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 20개 미만의 탄소 원자, 바람직하게는 18개 미만의 탄소 원자, 바람직하게는 16개 미만의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 14개 미만의 탄소 원자를 갖는 1개 이상의 알킬 쇠를 보유하는 알킬 치환된 페놀을 포함한다.
- [0047] 바람직하게는, 성분 (c)의 상기 또는 각 알킬 치환기는 4 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 18개, 보다 바람직하게는 8 내지 16개, 특히 10 내지 14개의 탄소 원자를 갖는다. 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (c)는 C12 알킬 치환기를 갖는 페놀이다.
- [0048] 일부 실시양태에서, 성분 (c)는 C1 내지 C4 알킬 치환기, 예를 들어 메틸 치환기를 포함할 수 있다. 따라서 성분 (c)는 메틸 페놀 성분 (즉, 크레졸)에서 유래될 수 있다. 이러한 실시양태에서는, 오르토-크레졸 유래된 화합물이 바람직하다. 성분 (c)는 크레졸 그 자체, 예를 들어 오르토-크레졸을 포함할 수 있거나 이는 추가로 치환될 수 있다. 적합한 화합물은 파라-치환된 오르토-크레졸 화합물, 예를 들어 파라-도데실 오르토-메틸 페놀을 포함한다.
- [0049] 바람직한 실시양태에서, 페놀 성분 (c)의 치환기는 350 미만, 바람직하게는 300 미만, 보다 바람직하게는 250 미만, 가장 바람직하게는 200 미만의 분자량을 갖는다. 만일 페놀 성분 (c)의 치환기가 2개 이상인 경우, 각각의 치환기는 350 미만, 바람직하게는 300 미만, 보다 바람직하게는 250 미만, 가장 바람직하게는 200 미만의 분자량을 갖는다.
- [0050] 페놀 성분 (c)의 치환기는 적합하게는 100 내지 250, 예를 들어 150 내지 200의 분자량을 가질 수 있다. 만일 페놀 성분 (c)의 치환기가 2개 이상인 경우, 각각의 치환기는 적합하게는 100 내지 250, 예를 들어 150 내지 200의 분자량을 가질 수 있다.
- [0051] 성분 (c)의 분자는 바람직하게는 평균 1800 미만, 바람직하게는 800 미만, 바람직하게는 500 미만, 보다 바람직하게는 450 미만, 바람직하게는 400 미만, 바람직하게는 350 미만, 보다 바람직하게는 325 미만, 바람직하게는 300 미만, 가장 바람직하게는 275 미만의 분자량을 갖는다.
- [0052] 상기에 상술된 바와 같이, 성분 (b)는 암모니아, 히드라진 및 아민으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 엔진 세정 첨가제는 올리고머 또는 중합체 화합물일 수 있다.
- [0053] 당업자는 중합체 종이 전형적으로 평균 쇠 길이 정도로 분포된 다양한 쇠 길이의 분자의 혼합물을 포함한다는 것을 이해할 것이다. 바람직하게는 본 발명의 엔진 세정 첨가제가 중합체 또는 올리고머 종일 때, 이는 평균 1 내지 50개의 반복 단위, 바람직하게는 1 내지 20개의 반복 단위, 보다 바람직하게는 1 내지 10개의 반복 단위를 포함한다.
- [0054] 바람직하게는 엔진 세정 첨가제는 10,000 미만, 바람직하게는 7500 미만, 보다 바람직하게는 2000 미만, 가장 바람직하게는 1500 미만의 수 평균 분자량을 갖는다.
- [0055] 적합하게는 엔진 세정 첨가제의 수 평균 분자량은 300 내지 2000, 바람직하게는 300 내지 1500, 보다 바람직하게는 400 내지 1300이다.
- [0056] 바람직하게는 엔진 세정 첨가제는 900 미만, 보다 바람직하게는 850 미만, 가장 바람직하게는 800 미만의 분자량을 갖는다.

- [0057] 성분 (a), (b) 및 (c)는 각각 화합물들의 혼합물 및/또는 이성질체들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 엔진 세정 첨가제는, 바람직하게는 성분 (a), (b) 및 (c)를 10:1:10 내지 0.1:1:0.1, 바람직하게는 5:1:5 내지 0.1:1:0.1, 보다 바람직하게는 3:1:3 내지 0.5:1:0.5의 몰비로 반응시킴으로써 수득되는 반응 생성물이다.
- [0059] 성분 (b)가 암모니아이고, 엔진 세정 첨가제가 중합체인 일부 실시양태에서, 첨가제를 제조하는데 사용되는 성분 (a):(b):(c)의 비율은 대략 2:1:1이다.
- [0060] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 엔진 세정 첨가제를 형성하기 위하여, 성분 (a)와 (b)는 바람직하게는 4:1 내지 1:1, 적합하게는 3:1 내지 1:1 (알데히드:암모니아/히드라진/아민), 바람직하게는 2:1 내지 1:1의 몰비로 반응된다.
- [0061] 본 발명의 바람직한 엔진 세정 첨가제를 형성하기 위하여, 반응 혼합물 중 성분 (a) 대 성분 (c)의 몰비는 바람직하게는 0.75:1 이상, 바람직하게는 0.75:1 내지 4:1, 바람직하게는 1:1 내지 4:1, 보다 바람직하게는 1:1 내지 2:1이다. 과량의 알데히드가 존재할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 성분 (a) 대 성분 (c)의 몰비는 대략 1:1, 예를 들어 0.8:1 내지 1.5:1, 또는 0.9:1 내지 1.25:1이다.
- [0062] 본 발명의 바람직한 엔진 세정 첨가제를 형성하기 위하여, 엔진 세정 첨가제를 제조하는데 사용되는 반응 혼합물 중 성분 (c) 대 성분 (b)의 몰비는 적합하게는 1.2:1 이상, 보다 바람직하게는 1.3:1 이상 또는 1.4:1 이상이다. 일부 실시양태에서 이는 1.5:1 이상, 바람직하게는 1.6:1 이상, 보다 바람직하게는 1.7:1 이상, 예를 들어 1.8:1 이상 또는 1.9:1 이상일 수 있다. 성분 (c) 대 성분 (b)의 몰비는 5:1 이하일 수 있는데; 예를 들어 4:1 이하, 또는 3.5:1 이하일 수 있다. 적합하게는 이는 3.25:1 이하, 3:1 이하, 2.5:1 이하, 2.3:1 이하 또는 2.1:1 이하이다.
- [0063] 본 발명에 사용하기 위한 일부 바람직한 화합물은 전형적으로 성분 (a), (b) 및 (c)를 2 부 (a) 대 1 부 (b) $\pm$ 0.2 부 (b), 대 2 부 (c) $\pm$ 0.4 부 (c); 바람직하게는 대략 2:1:2 (a:b:c)의 몰비로 반응시킴으로써 형성된다.
- [0064] 다른 바람직한 실시양태에서 엔진 세정 첨가제는 성분 (a), (b) 및 (c)를 1 부 (a) 대 1 부 (b) $\pm$ 0.2 부 (b) 대 1 부 (c) $\pm$ 0.2 부 (c); 바람직하게는 대략 1:1:1 (a:b:c)의 몰비로 반응시킴으로써 형성된다.
- [0065] 다른 바람직한 실시양태에서 엔진 세정 첨가제는 성분 (a), (b) 및 (c)를 2 부 (a) 대 1 부 (b) $\pm$ 0.2 부 (b) 대 1.5 부 (c) $\pm$ 0.2 부 (c); 바람직하게는 대략 2:1:1.5 (a:b:c)의 몰비로 반응시킴으로써 형성된다.
- [0066] 당업자는 본 발명의 엔진 세정 첨가제의 만히 반응 생성물이 다양한 비율의 성분 (a), (b) 및 (c)의 반응으로부터 생성되는 생성물의 복합 혼합물이라는 것을 알 것이다. 이성질체의 혼합물이 또한 존재할 수도 있다.
- [0067] 본 발명의 엔진 세정 첨가제는 다양한 구조를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어 이는 하기 화학식 II에 의해 정의되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0068] <화학식 II>



- [0069]
- [0070] 상기 식에서, E는 수소 원자 또는 하기 화학식의 기를 나타낸다:



[0071]

[0072] 이는 하기 화학식 III의 화합물을 포함할 수 있다:

[0073] <화학식 III>

[0074]

[0075] 이는 하기 화학식 V의 화합물을 포함할 수 있다:

[0076] <화학식 V>

[0077]

[0078] 이는 하기 화학식 VI의 화합물을 포함할 수 있다:

[0079] <화학식 VI>

[0080]

[0081] 이는 하기 화학식 VII의 화합물을 포함할 수 있다:

[0082] <화학식 VII>

[0083]

[0084] 상기 구조 II 내지 VII에서, 그/각각의 Q는 독립적으로 임의로 치환된 알킬 기로부터 선택되며, Q¹은 알데히드 성분으로부터의 잔기이고, m은 0 내지 6이며, n은 0 내지 4이고, p는 0 내지 12이며, Q²는 수소 및 임의로 치환된 알킬 기로부터 선택되고, Q³은 수소 및 임의로 치환된 알킬 기로부터 선택되며, Q⁴는 수소, NH₂ 및 임의로 치환된 알킬 기로부터 선택되고; 예를 들어 아미노-치환된 알킬 기다.

[0085] n은 0, 1, 2, 3 또는 4일 수 있다. 바람직하게는, n은 1 또는 2, 가장 바람직하게는 1이다.

[0086] m은 바람직하게는 0, 2 또는 3이지만, 더 클 수 있으며, 알킬렌 기는 선형 사슬화 또는 분지화될 수 있다. 가

장 바람직하게는 m 은 2이다.

[0087] Q는 바람직하게는 30개 이하의 탄소를 갖는 임의로 치환된 알킬 기다. Q는 할로, 히드록시, 아미노, 술폭시, 메르캅토, 니트로, 아릴 잔기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 1개 이상의 이중 결합을 포함할 수 있다. 바람직하게는, Q는 본질적으로 탄소 및 수소 원자로 구성되는 단순 알킬 기이며, 주로 포화되어 있다. Q는 바람직하게는 5 내지 20개, 보다 바람직하게는 10 내지 15개의 탄소 원자를 갖는다. 가장 바람직하게는, Q는 12개의 탄소 원자의 알킬 체다.

[0088] Q^1 은 임의의 적합한 기일 수 있다. 이는 할로, 히드록시, 니트로, 아미노, 술폭시, 메르캅토, 알킬, 아릴 또는 알케닐에 의해 임의로 치환된 아릴, 알킬, 또는 알킬닐 기로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, Q^1 은 수소, 또는 임의로 치환된 알킬 기, 예를 들어 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기다. 가장 바람직하게는, Q^1 은 수소이다.

[0089] 바람직하게는, p 는 0 내지 7, 보다 바람직하게는 0 내지 6, 가장 바람직하게는 0 내지 4이다.

[0090] 기 Q^2 가 수소가 아닌 경우, 이는 선형 사슬화 또는 분지화된 알킬 기일 수 있다. 상기 알킬 기는 임의의 치환될 수 있다. 그러한 알킬 기는 통상적으로 1개 이상의 아미노 및/또는 히드록실 치환기를 포함할 수 있다.

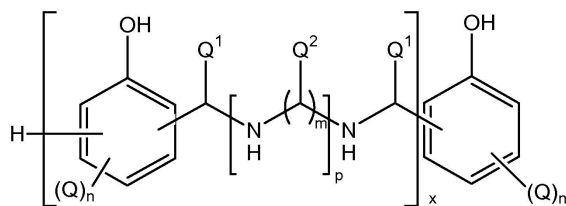
[0091] Q^3 이 수소가 아닌 경우, 이는 선형 사슬화 또는 분지화된 알킬 기일 수 있다. 상기 알킬 기는 임의의 치환될 수 있다. 그러한 알킬 기는 통상적으로 1개 이상의 아미노 및/또는 히드록실 치환기를 포함할 수 있다.

[0092] 일부 실시양태에서 Q^4 는 직쇄형 또는 분지형 알킬 기일 수 있다. 상기 알킬 기는 임의의 치환될 수 있다. 그러한 알킬 기는 통상적으로 1개 이상의 아미노 및/또는 히드록실 치환기를 포함할 수 있다. 일부 바람직한 실시양태에서, p 는 0이고, Q^4 는 아미노-치환된 알킬 기, 예를 들어 성분 (b)로서 본원에 정의된 바와 같은 폴리아민의 잔기다.

[0093] 당업자라면, 본 발명의 엔진 세정 첨가제의 만니히 반응 생성물이 생성물들의 복합 혼합물이라는 것을 알고 있을 것이다. 특히 - 당업자는 상기 생성물의 이성질체의 혼합물이 존재할 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0095] 일부 바람직한 실시양태에서 엔진 세정 첨가제는 성분 (a), (b) 및 (c)의 반응으로부터 생성된 올리고머 및 중합체를 포함할 수 있다. 이들은 도 VIII에 나타난 화학식을 갖는 분자를 포함할 수 있다.

[0096] <화학식 VIII>



[0097] 상기 식에서, Q, Q^1 , Q^2 , n, m 및 p는 상기한 바와 같고, x는 1 내지 12, 예를 들어 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 4이다.

[0099] 본 발명의 제2 측면에 따르면 제1 측면의 방법에 사용하기 위한 디젤 연료 조성물이 제공된다. 제2 측면의 바람직한 특징은 제1 측면에 관련하여 정의된 바와 같다.

[0100] 엔진 세정 첨가제는 바람직하게는 5 ppm 이상, 바람직하게는 10 ppm 이상, 보다 바람직하게는 20 ppm 이상, 예를 들어 30 ppm 이상, 40 ppm 이상 또는 50 ppm 이상의 양으로 디젤 연료 조성물에 존재한다. 일부 실시양태에서 엔진 세정 첨가제는 100 ppm 이상, 예를 들어 105 ppm 이상, 110 ppm 이상 또는 120 ppm 이상의 양으로 존재한다.

[0101] 엔진 세정 첨가제는 20,000 ppm 이하, 예를 들어 10,000 ppm 이하, 적합하게는 8000 ppm 이하, 바람직하게는 6000 ppm 이하, 예를 들어 5000 ppm 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0102] 적합하게는 첨가제는 100 내지 800 ppm, 예를 들어 200 내지 500ppm의 양으로 존재할 수 있다.

- [0103] 적합하게는 첨가제는 300 내지 1000 ppm, 예를 들어 400 내지 800 ppm의 양으로 존재할 수 있다.
- [0104] 적합하게는 첨가제는 500 내지 2000 ppm, 예를 들어 800 내지 1500 ppm의 양으로 존재할 수 있다.
- [0105] 적합하게는 첨가제는 1000 내지 3000 ppm, 예를 들어 1500 내지 2500 ppm의 양으로 존재할 수 있다.
- [0106] 적합하게는 엔진 세정 첨가제는 150 내지 700 ppm, 예를 들어 180 내지 600 ppm의 양으로 존재할 수 있다.
- [0107] 적합하게는 엔진 세정 첨가제는 120 내지 490 ppm, 예를 들어 125 내지 475 ppm의 양으로 존재할 수 있다.
- [0108] 적합하게는 엔진 세정 첨가제는 520 내지 980 ppm, 예를 들어 550 내지 950 ppm 또는 600 내지 900 ppm의 양으로 존재할 수 있다.
- [0109] 일부 실시양태에서 디젤 연료 조성물은 본원에 기술된 유형 중 2종 이상의 엔진 세정 첨가제를 포함한다. 이러한 실시양태에서, 상기에 주어진 양은 디젤 연료 조성물에 존재하는 이러한 모든 첨가제의 총량을 기준으로 한다.
- [0110] 앞서 언급된 바와 같이, 바이오디젤 또는 금속을 함유하는 연료는 오손을 야기하는 것으로 알려져 있다. 엄격 연료, 예를 들어 고농도의 금속 및/또는 고농도의 바이오디젤을 함유하는 것들은 덜 엄격한 연료에 비해 더 높은 처리율의 엔진 세정 첨가제를 필요로 할 수 있다.
- [0111] 엔진 세정 첨가제는 순수한 첨가제로서 연료에 첨가될 수 있거나 먼저 희석제, 예를 들어 방향족 용매에 용해될 수 있다. 별법으로 이는 담체에 현탁 또는 용해된 후, 디젤 연료에 첨가될 수 있다. 이어서, 담체는 생성된 연료 조성물의 요소가 될 것이다.
- [0112] 연료 첨가제를 위한 담체는 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 폴리에테르, 폴리부텐 및 광유를 포함한다. 본 발명에 사용하기 위한 바람직한 담체는 폴리에테르 담체, 예를 들어 알킬 에톡실레이트 및 알킬 프로폭실레이트를 포함한다.
- [0113] 일부 바람직한 실시양태에서 디젤 연료 조성물은 4급 암모늄 염을 포함하는 첨가제를 추가로 포함한다. 이러한 "4급 암모늄 염 첨가제"는 1개 이상의 3급 아민 기를 갖는 질소 함유 중 및 4급화제의 반응 생성물을 포함한다.
- [0114] 따라서 본 발명은 제1 측면의 엔진 세정 첨가제 ("만니히 첨가제") 및 4급 암모늄 염 첨가제를 포함하는 디젤 연료 조성물을 적합하게 제공할 수 있다.
- [0115] 4급 암모늄 염 첨가제를 만드는데 사용되는 1개 이상의 3급 아민 기를 갖는 질소 함유 중은
- [0116] (i) 히드로카르빌-치환된 아실화제, 및 1개 이상의 3급 아민 기 및 1급 아민, 2급 아민 또는 알콜 기를 포함하는 화합물의 반응 생성물;
- [0117] (ii) 3급 아민 기를 포함하는 만니히 반응 생성물; 및
- [0118] (iii) 1개 이상의 3급 아민 기를 갖는 폴리알킬렌 치환된 아민
- [0119] 으로부터 선택될 수 있다.
- [0120] 삭제
- [0121] 4급 암모늄 염의 예 및 그의 제조 방법에 대해서는, 본원에 참조로서 포함되는 다음의 특허들에 기술되어 있다: US 4,253,980, US 3,778,371, US 4,171,959, US 4,326,973, US 4,338,206 및 US 5,254,138.
- [0122] 성분 (i)은 히드로카르빌-치환된 아실화제, 및 상기 아실화제와 축합할 수 있는 질소 또는 산소 원자를 가지며 3급 아미노 기를 추가로 갖는 화합물의 반응 생성물로서 간주될 수 있다.
- [0123] 질소 함유 종이 성분 (i)을 포함할 때, 히드로카르빌 치환된 아실화제는 바람직하게는 모노- 또는 폴리카르복실산 (또는 그의 반응성 등가물), 예를 들어 치환된 숙신산, 프탈산 또는 프로피온산이다.
- [0124] 상기 아실화제의 히드로카르빌 치환기는 바람직하게는 8개 이상, 보다 바람직하게는 12개 이상, 예를 들어 30 또는 50개의 탄소 원자를 포함한다. 이는 약 200개까지의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 아실화제의 히드로카르빌 치환기는 170 내지 2800, 예를 들어 250 내지 1500, 바람직하게는 500 내지 1500, 보다 바람

직하계는 500 내지 1100 사이의 수평균 분자량 (Mn)을 갖는다. 700 내지 1300, 예를 들어 700 내지 1000의 Mn 이 특히 바람직하다.

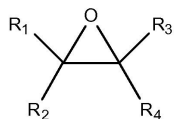
- [0125] 8개 이상의 탄소 원자를 함유하는 예시적인 히드로카르빌 치환기 기반의 기로는 n-옥틸, n-데실, n-도데실, 테트라프로페닐, n-옥타데실, 올레일, 클로르옥타데실, 트리이콘타닐 등이 있다. 상기 히드로카르빌계 치환기들은 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 모노- 및 디-올레핀, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부탄-1, 이소부텐, 부타디엔, 이소프렌, 1-헥센, 1-옥텐 등의 단독- 또는 혼성중합체 (예컨대 공중합체, 삼원중합체)로부터 제조될 수 있다. 바람직하게는 상기 올레핀은 1-모노올레핀이다. 히드로카르빌 치환기는 이러한 단독- 또는 혼성중합체의 할로겐화 (예컨대 염소화 또는 브롬화) 유사체로부터 유도될 수도 있다. 다르게는, 상기 치환기는 다른 공급원, 예를 들어 단량체형 고분자량 알켄 (예컨대 1-테트라-콘텐) 및 그의 염소화 유사체 및 염화수소화 유사체, 지방족 석유 분획, 예를 들어 파라핀 왁스 및 그의 크래킹 및 염소화 유사체 및 염화수소화 유사체, 백유, 합성 알켄, 예를 들어 지글러-나타 공정에 의해 제조된 것 (예컨대 폴리(에틸렌) 그리스), 및 당업자에게 알려져 있는 기타 공급원으로부터 제조될 수 있다. 치환기 중의 어떠한 불포화도 필요할 경우 당업계 공지의 절차에 따른 수소화에 의해 환원 또는 제거될 수 있다.
- [0127] 본원에서 사용될 때의 "히드로카르빌"이라는 용어는 분자의 나머지에 직접적으로 결합된 탄소 원자를 가지며, 주로 지방족 탄화수소 특성을 갖는 기를 나타낸다. 적합한 히드로카르빌계 기는 비-탄화수소 잔기를 함유할 수도 있다. 예를 들어, 이는 해당 비-히드로카르빌 기가 상기 기의 주된 탄화수소 특성을 상당히 변경시키지 않는다는 전제하에, 매 10개의 탄소 원자마다 1개 이하의 비-탄화수소 잔기를 함유할 수 있다. 당업자라면, 예컨대 히드록실, 할로 (특히 클로로 및 플루오로), 알콕실, 알킬 메르캅토, 알킬 술폭시 등을 포함하는 이러한 기들에 대해 알고 있을 것이다. 바람직한 히드로카르빌계 치환기는 특성이 순수하게 지방족인 탄화수소로서, 이러한 기를 함유하지 않는다.
- [0128] 상기 히드로카르빌계 치환기는 바람직하게는 주로 포화되어 있는데, 다시 말하면 존재하는 매 10개의 탄소-대-탄소 단일 결합마다 1개 이하의 탄소-대-탄소 불포화 결합을 함유한다. 가장 바람직하게는, 이는 존재하는 매 50개의 탄소-대-탄소 결합마다 1개 이하의 탄소-대-탄소 비-방향족 불포화 결합을 함유한다.
- [0129] 일부 바람직한 실시양태에서, 히드로카르빌-계 치환기는 당업계에 공지되어 있는 폴리-(이소부텐)이다. 따라서 특히 바람직한 실시양태에서 히드로카르빌 치환된 아실화제는 폴리이소부테닐 치환된 숙신산 무수물이다.
- [0130] 폴리이소부테닐 치환된 숙신산 무수물 (PIBSA)의 제조는 당업계에서 문서화되어 있다. 적절한 과정은 폴리이소부텐과 말레산 무수물의 열적 반응 (예를 들어, US-A-3,361,673 및 US-A-3,018,250 참조), 및 할로겐화, 특히 염소화 폴리이소부텐 (PIB)과 말레산 무수물의 반응 (예를 들어 US-A-3,172,892 참조)을 포함한다. 대안적으로, 폴리이소부테닐 숙신산 무수물은 말레산 무수물과 폴리올레핀을 혼합하고, 혼합물에 염소를 통과시키는 것에 의해 제조될 수 있다 (예를 들어 GB-A-949,981 참조).
- [0131] 통상적인 폴리이소부텐 및 소위 "고도로-반응성인" 폴리이소부텐이 본 발명에 사용하기에 적합하다. 이와 같은 문맥에서의 고도로 반응성인 폴리이소부텐은 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상의 말단 올레핀 이중 결합이 EP0565285에 기술되어 있는 바와 같은 비닐리덴 유형의 것인 폴리이소부텐으로 정의된다. 특히 바람직한 폴리이소부텐은 EP1344785에 기술되어 있는 것들과 같이 80 몰% 초과 내지 100 몰%까지의 말단 비닐리덴 기를 갖는 것들이다.
- [0132] 다른 바람직한 히드로카르빌 기는, 예를 들어 출원인의 공개 출원 W02007/015080에 기술된 바와 같이 내부 올레핀을 갖는 것들을 포함한다.
- [0133] 본원에서 사용되는 내부 올레핀은 비-알파 이중 결합을 주로 포함하는 임의의 올레핀, 즉 베타 또는 더 고급의 올레핀을 의미한다. 바람직하게는 이러한 물질은 실질적으로 완전히 베타 또는 더 고급의 올레핀, 예를 들어 10 중량% 미만, 보다 바람직하게는 5 중량% 미만 또는 2 중량% 미만의 알파 올레핀을 함유하는 것이다. 전형적 내부 올레핀은 셸(Shell)로부터 입수가 가능한 네오덴(Neodene) 151810를 포함한다.
- [0134] 내부 올레핀은 때때로 이성질체화된 올레핀으로 알려져 있고, 당업계에 공지된 이성질체화 과정에 의해 알파 올레핀으로부터 제조될 수 있거나, 다른 공급원으로부터 입수가 가능하다. 그들이 또한 내부 올레핀으로 알려져 있다는 사실은 그들이 반드시 이성질체화에 의해 제조될 필요는 없다는 것을 반영한다.
- [0135] 아실화제와 축합할 수 있으며, 추가로 3급 아미노 기를 갖는, 질소 또는 산소 함유 화합물의 예는 다음을 비제한적으로 포함할 수 있다: N,N-디메틸-아미노프로필아민, N,N-디에틸-아미노프로필아민, N,N-디메틸-아미노 에틸아민. 아실화제와 축합할 수 있으며, 추가로 3급 아미노 기를 갖는, 질소 또는 산소 함유 화합물은 아미노

알킬 치환된 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 1-(3-아미노프로필)이미다졸 및 4-(3-아미노프로필)모르폴린, 1-(2-아미노에틸)피페리딘, 3,3-디아미노-N-메틸다-프로필아민 및 3'3'-이미노비스(N,N-디메틸프로필아민)을 추가로 포함할 수 있다. 아실화제와 축합할 수 있으며, 3급 아미노 기를 갖는, 질소 또는 산소 함유 화합물의 다른 유형은 트리에탄올아민, 트리메탄올아민, N,N-디메틸아미노프로판올, N,N-디메틸아미노에탄올, N,N-디에틸아미노프로판올, N,N-디에틸아미노에탄올, N,N-디에틸아미노부탄올, N,N,N-트리스(히드록시에틸)아민, N,N,N-트리스(히드록시메틸)아민, N,N,N-트리스(아미노에틸)아민, N,N-디부틸아미노프로필아민 및 N,N,N'-트리메틸-N'-히드록시에틸-비스아미노에틸에테르; N,N-비스(3-디메틸아미노프로필)-N-이소프로판올아민; N-(3-디메틸아미노프로필)-N,N-디이소프로판올아민; N'-(3-(디메틸아미노)프로필)-N,N-디메틸 1,3-프로판디아민; 2-(2-디메틸아미노에톡시)에탄올 및 N,N,N'-트리메틸아미노에틸-에탄올아민을 비제한적으로 포함하는 알칸올아민을 포함한다.

- [0136] 질소-함유 종이 성분 (i)을 포함하는 적합한 4급 암모늄 염 첨가제의 제조는 WO 2006/135881에서 기술된다.
- [0137] 성분 (ii)는 3급 아민을 갖는 만니히 반응 생성물이다. 성분 (ii)를 포함하는 질소-함유 종으로부터 형성된 4급 암모늄 염의 제조는 US 2008/0052985에서 기술된다.
- [0138] 3급 아민 기를 갖는 만니히 반응 생성물은 히드로카르빌-치환된 페놀, 알데히드 및 아민의 반응으로부터 제조된다.
- [0139] 히드로카르빌 치환된 페놀의 히드로카르빌 치환기는 6 내지 400개의 탄소 원자, 적합하게는 30 내지 180개의 탄소 원자, 예를 들어 10 또는 40 내지 110개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 이 히드로카르빌 치환기는 올레핀 또는 폴리올레핀에서 유래될 수 있다. 유용한 올레핀은 시판되는 알파-올레핀, 예컨대 1-데센을 포함한다.
- [0140] 히드로카르빌 치환기를 형성할 수 있는 폴리올레핀은 잘 알려져 있는 중합 방법에 의해 올레핀 단량체를 중합함으로써 제조할 수 있고, 또한 시중에서 입수가능하다.
- [0141] 일부 바람직한 폴리올레핀은 400 내지 3000, 또 다른 경우는 400 내지 2500, 추가의 경우는 400 또는 500 내지 1500의 수 평균 분자량을 갖는 폴리이소부틸렌을 포함한다.
- [0142] 히드로카르빌-치환된 페놀은 익히 공지된 알킬화 방법을 이용하여, 페놀을 올레핀 또는 상기 폴리올레핀, 예컨대, 폴리이소부틸렌 또는 폴리프로필렌으로 알킬화시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0143] 일부 실시양태에서 페놀은, 예를 들어 제1 측면과 관련하여 기술된 것처럼 저급 분자량 알킬 치환기를 포함할 수 있다.
- [0144] 만니히 세제의 형성에 사용되는 알데히드는 1 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 일반적으로 포름알데히드 또는 그의 반응성 등가물, 예컨대 포르말린 또는 파라포름알데히드이다.
- [0145] 만니히 세제의 형성에 사용되는 아민은 모노아민 또는 폴리아민일 수 있다.
- [0146] 모노아민의 예는 에틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, n-부틸아민, 디부틸아민, 알릴아민, 이소부틸아민, 코코아민, 스테아릴아민, 라우릴아민, 메틸라우릴아민, 올레일아민, N-메틸-옥틸아민, 도데실아민, 디에탄올아민, 모르폴린 및 옥타데실아민을 비제한적으로 포함한다. 적합한 폴리아민의 예는 제1 측면과 관련하여 정의된다.
- [0147] 질소-함유 종이 성분 (iii)을 포함하는 4급 암모늄 염 첨가제의 제조는, 예를 들어 US 2008/0113890에서 기술된다.
- [0148] 본 발명의 1개 이상의 3급 아미노 기를 갖는 폴리알켄-치환된 아민은 올레핀 중합체 및 아민, 예를 들어 암모니아, 모노아민, 폴리아민 또는 그의 혼합물에서 유래될 수 있다. 그들은 다양한 방법, 예컨대 US 2008/0113890에 기재되고 언급된 것에 의해 제조될 수 있다.
- [0149] 적합한 제조 방법은 다음을 비제한적으로 포함한다: 할로젠화 올레핀 중합체를 아민과 반응시키기; 히드로포르밀화 올레핀을 폴리아민과 반응시키고 반응 생성물을 수소화하기; 폴리알켄을 상응하는 에폭시드로 전환시키고 에폭시드를 환원성 아민화에 의해 폴리알켄 치환된 아민으로 전환시키기; β -아미노니트릴을 수소화하기; 및 상응된 압력과 온도에서 촉매, CO 및 H₂의 존재 하에 폴리부텐 또는 폴리이소부틸렌을 히드로포르밀화하기.
- [0150] 올레핀 중합체가 유래되는 올레핀 단량체는 1개 이상의 에틸렌계 불포화 기, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-옥텐, 1,3-부타디엔 및 이소프렌의 존재를 특징으로 하는 중합성 올레핀 단량체를 포함한다.
- [0151] 올레핀 단량체는 통상적으로 중합성 말단 올레핀이다. 그러나, 중합성 내부 올레핀 단량체는 또한 폴리알켄을 형성하는데 사용될 수 있다.

- [0152] 종래, 익히 공지된 중합 기술에 따라 폴리알켄을 제조하는데 사용될 수 있는 말단 및 내부 올레핀 단량체의 예는 에틸렌; 프로필렌; 부텐, 예컨대 1-부텐, 2-부텐 및 이소부틸렌; 1-펜텐; 1-헥센; 1-헵텐; 1-옥텐; 1-노넨; 1-데센; 2-펜텐; 프로필렌-사량체; 디이소부틸렌; 이소부틸렌 삼량체; 1,2-부타디엔; 1,3-부타디엔; 1,2-펜타디엔; 1,3-펜타디엔; 1,4-펜타디엔; 이소프렌; 1,5-헥사디엔; 2-메틸-5-프로필-1-헥센; 3-펜텐; 4-옥텐; 및 3,3-디메틸-1-펜텐을 포함한다.
- [0153] 적합하게는 폴리알켄-치환된 아민의 폴리알켄 치환기는 폴리이소부틸렌에서 유래된다.
- [0154] 폴리알켄-치환된 아민의 제조에 사용될 수 있는 아민은 암모니아, 모노아민, 폴리아민 또는 그의 혼합물, 예컨대 다양한 모노아민의 혼합물, 다양한 폴리아민의 혼합물, 및 모노아민과 폴리아민의 혼합물 (디아민을 포함함)을 포함한다. 아민은 지방족, 방향족, 헤테로시클릭 및 카르보시클릭 아민을 포함한다.
- [0155] 단량체 및 폴리아민은 적합하게는 1개 이상의 1급 또는 2급 아민 기를 포함한다.
- [0156] 적합한 모노아민은 일반적으로 1 내지 약 50개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 히드록시카르빌 기로 치환된다. 포화 지방족 탄화수소 라디칼이 특히 바람직하다.
- [0157] 적합한 모노아민의 예는 메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 2-에틸헥실아민, 디-(2-에틸헥실)아민, n-부틸아민, 디-n-부틸아민, 알릴아민, 이소부틸아민, 코코아민, 스테아릴아민, 라우릴아민, 메틸라우릴아민 및 올레일아민을 포함한다.
- [0158] 방향족 모노아민은 방향족 고리 구조의 탄소 원자가 아민 질소에 직접적으로 결합된 모노아민을 포함한다. 방향족 모노아민의 예는 아닐린, 디(파라-메틸페닐)아민, 나프틸아민 및 N-(n-부틸)아닐린을 포함한다.
- [0159] 지방족 치환된, 시클로지방족-치환된, 및 헤테로시클릭-치환된 방향족 모노아민의 예는 각각 파라-도데실아닐린, 시클로헥실-치환된 나프틸아민 및 티에닐-치환된 아닐린을 포함한다.
- [0160] 히드록시 아민은 또한 유용한 모노아민의 유형에 포함된다. 히드록실-치환된 모노아민의 예는 에탄올아민, 디-3-프로판올아민, 4-히드록시부틸아민; 디에탄올아민 및 N-메틸-2-히드록시프로필아민을 포함한다.
- [0161] 폴리알켄-치환된 아민의 아민은 폴리아민일 수 있다. 폴리아민은 지방족, 시클로지방족, 헤테로시클릭 또는 방향족일 수 있다.
- [0162] 적합한 폴리아민의 예는 알킬렌 폴리아민, 히드록시 함유 폴리아민, 아릴폴리아민 및 헤테로시클릭 폴리아민을 포함한다.
- [0163] 에틸렌 폴리아민이 비용과 유효성의 이유로 특히 유용하다. 적합한 에틸렌 폴리아민은 제1 측면에 관련하여 기술된다.
- [0164] 적합한 히드록시 함유 폴리아민은 질소 원자 상에 1개 이상의 히드록시알킬 치환기를 갖는 히드록시알킬 알킬렌 폴리아민을 포함하고, 알킬렌폴리아민을 1종 이상의 알킬렌 옥시드와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 적절한 히드록시알킬-치환된 폴리아민의 예는 N-(2-히드록시에틸)에틸렌 디아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)에틸렌 디아민, 1-(2-히드록시에틸) 피페라진, 모노히드록시프로필-치환된 디에틸렌 트리아민, 디히드록시프로필-치환된 테트라에틸렌 펜타민, 프로필 및 N-(3-히드록시부틸)테트라메틸렌 디아민을 포함한다.
- [0165] 적합한 아릴폴리아민은, 그의 구조 내에 또 다른 아미노 질소가 존재한다는 것을 제외하고는, 상기 방향족 모노아민과 유사하다. 아릴폴리아민의 일부 예는 N,N'-디-n-부틸-파라-페닐렌 디아민 및 비스-(파라-아미노페닐)메탄을 포함한다.
- [0166] 적합한 헤테로시클릭 모노- 및 폴리아민은 당업자에게 공지될 것이다. 이러한 헤테로시클릭 아민의 구체적 예는 N-아미노프로필모르폴린, N-아미노에틸피페라진 및 N,N'-디아미노에틸피페라진을 포함한다. 히드록시 헤테로시클릭 폴리아민, 예를 들어 N-(2-히드록시에틸)시클로헥실아민, 3-히드록시시클로펜틸아민, 파라히드록시-아닐린 및 N-히드록시에틸피페라진이 또한 사용될 수 있다.
- [0167] 폴리알켄-치환된 아민의 예는 폴리(프로필렌)아민, 폴리(부텐)아민, N,N-디메틸폴리이소부틸렌아민; N-폴리부텐모르폴린, N-폴리(부텐)에틸렌디아민, N-폴리(프로필렌) 트리메틸렌디아민, N-폴리(부텐)디에틸렌트리아민, N',N'-폴리(부텐)테트라에틸렌펜타민 및 N,N-디메틸-N'폴리(프로필렌)-1,3-프로필렌디아민을 포함할 수 있다.
- [0168] 폴리알켄-치환된 아민의 수 평균 분자량은 500 내지 5000, 500 내지 3000, 예를 들어 1000 내지 1500의 범위일 수 있다.

- [0169] 2급 또는 1급 아민인 임의의 상기 폴리알켄-치환된 아민은 알킬화제의 이용을 통해 3급 아민으로 알킬화될 수 있다. 적합한 알킬화제 및 이들을 이용하는 방법은 당업자에게 공지될 것이다.
- [0170] 본 발명에 유용한 4급 암모늄 염 첨가제를 형성하기 위해, 3급 아민 기를 갖는 질소 함유 종을 4급화제와 반응시킨다.
- [0171] 4급화제는 바람직하게는 디알킬 술페이트, 벤질 할라이드, 히드로카르빌 치환된 카르보네이트, 산과 조합된 히드로카르빌 에폭시드 또는 그의 혼합물로부터 선택된다.
- [0172] 본 발명의 조성물은 상기 3급 아미노 기를 4급 질소로 전환시키는데 적합한 4급화제를 함유할 수 있으며, 상기 4급화제는 디알킬 술페이트, 알킬 할라이드, 벤질 할라이드, 히드로카르빌 치환된 카르보네이트; 및 산과 조합된 히드로카르빌 에폭시드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0173] 4급화제는 할라이드, 예컨대 클로라이드, 요오다이드 또는 브로마이드; 히드록시드; 술포네이트; 비술포이트, 알킬 술페이트, 예컨대 디메틸 술페이트; 술폰; 포스페이트; C₁₋₁₂ 알킬포스페이트; 디 C₁₋₁₂ 알킬포스페이트; 보레이트; C₁₋₁₂ 알킬보레이트; 니트라이드; 니트레이트; 카르보네이트; 비카르보네이트; 알카노에이트; O,O-디 C₁₋₁₂ 알킬디티오포스페이트; 또는 그의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0174] 한 실시양태에서, 4급화제는 디알킬 술페이트, 예컨대 디메틸 술페이트, N-옥시드, 술폰, 예컨대 프로판 및 부탄 술폰; 알킬, 아실 또는 아랄킬 할라이드, 예컨대 메틸 및 에틸 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드 또는 벤질 클로라이드, 및 히드로카르빌 (또는 알킬) 치환된 카르보네이트로부터 유래될 수 있다. 상기 아실 할라이드가 벤질 클로라이드인 경우, 방향족 고리는 임의로 알킬 또는 알케닐 기에 의해 추가적으로 치환된다. 상기 히드로카르빌 치환된 카르보네이트의 히드로카르빌 (또는 알킬) 기는 기 당 1 내지 50개, 1 내지 20개, 1 내지 10개 또는 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 한 실시양태에서, 히드로카르빌 치환된 카르보네이트는 동일하거나 상이할 수 있는 2개의 히드로카르빌 기를 함유한다. 적합한 히드로카르빌 치환 카르보네이트의 예에는 디메틸 또는 디에틸 카르보네이트가 포함된다.
- [0175] 또 다른 실시양태에서, 상기 4급화제는 산과 조합된, 하기 화학식으로 표시되는 바와 같은 히드로카르빌 에폭시드일 수 있다:



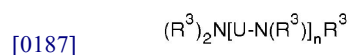
- [0176]
- [0177] 상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 H 또는 C₁₋₅₀ 히드로카르빌 기일 수 있다.
- [0178] 히드로카르빌 에폭시드의 예에는 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 스틸벤 옥시드 및 C₂₋₅₀ 에폭시드가 포함될 수 있다.
- [0179] 4급 암모늄 염 첨가제는 본 발명의 연료 조성물에서 바람직하게는 500 ppm 미만, 바람직하게는 200 ppm 미만, 적합하게는 150 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 바람직하게는 50 ppm 미만, 적합하게는 10 ppm 미만의 양으로 사용된다.
- [0180] 엔진 세정 첨가제 대 4급 암모늄 염 첨가제의 비율은, 존재하는 경우, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 보다 바람직하게는 3:1 내지 1:3, 예를 들어 2:1 내지 1:2이다.
- [0181] 일부 실시양태에서 연료 조성물은 1종 이상의 질소-함유 세제를 추가로 포함한다. 이러한 질소-함유 세제는 윤활제 또는 연료 오일에 사용하기 위해 당업계에 공지된 임의의 적합한 질소-함유 무회(ashless) 세제 또는 분산제로부터 선택될 수 있다. 적합하게는 존재하는 임의의 질소 함유 세제가 그 자체로는 (a) 알데히드; (b) 암모니아, 히드라진 또는 아민; 및 (c) 임의로 치환된 페놀 (여기서 페놀 성분 (c)의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가지고, 만일 치환기가 2개 이상인 경우, 각각의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가짐) 사이의 만니히 반응 생성물이 아니다. 가장 바람직하게는 존재하는 임의의 질소 함유 세제가 그 자체로는 (a) 알데히드; (b) 폴리아민; 및 (c) 임의로 치환된 페놀 사이의 임의의 만니히 반응 생성물이 아니다.
- [0182] 바람직한 질소-함유 세제는 카르복실산-유래 아실화제 및 아민의 반응 생성물이다.
- [0183] 탄소 원자 8개 이상의 히드로카르빌 치환기를 가지며 카르복실산 아실화제를 아미노 화합물과 반응시킴으로써

제조되는 수많은 아실화 질소-함유 화합물들이 당업자에게 알려져 있다. 이러한 조성물들에서, 아실화제는 이미도, 아미도, 아미딘 또는 아실옥시 암모늄 결합을 통하여 아미노 화합물에 결합된다. 탄소 원자 8개 이상의 히드로카르빌 치환기는 분자의 카르복실산 아실화제 유래의 부분 또는 분자의 아미노 화합물 유래의 부분 중 어느 것에, 또는 모두에 존재할 수 있다. 그러나 바람직하게는, 이는 아실화제 부분에 존재한다. 상기 아실화제는 포름산 및 그의 아실화 유도체로부터 탄소 원자 5,000, 10,000 또는 20,000개까지의 고분자량 지방족 치환기를 갖는 아실화제까지 다양할 수 있다. 상기 아미노 화합물은 암모니아 자체로부터 통상적으로 탄소 원자 약 30개 이하, 및 질소 원자 11개 이하의 지방족 치환기를 갖는 아민까지 다양할 수 있다.

[0184] 본 발명에 사용하기에 적합한 바람직한 종류의 아실화 아미노 화합물은 탄소 원자 8개 이상의 히드로카르빌 치환기를 갖는 아실화제와 1개 이상의 1급 또는 2급 아민 기를 포함하는 화합물의 반응에 의해 형성되는 것들이다. 상기 아실화제는 모노- 또는 폴리카르복실산 (또는 그의 반응성 등가물), 예를 들어 치환된 숙신산, 프탈산 또는 프로피온산일 수 있으며, 상기 아미노 화합물은 폴리아민 또는 폴리아민의 혼합물, 예를 들어 에틸렌 폴리아민의 혼합물일 수 있다. 다르게는, 상기 아민은 히드록시알킬-치환된 폴리아민일 수 있다. 이러한 아실화제의 히드로카르빌 치환기는 바람직하게는 4급 염의 질소 함유 중 (i)에 관련하여 본원에 정의된 바와 같다.

[0185] 상기 아실화제와의 반응에 유용한 아미노 화합물에는 하기가 포함된다:

[0186] (1) 하기 화학식의 폴리알킬렌 폴리아민:



[0188] 상기 식에서 각 R^3 은 독립적으로 수소 원자, 약 30개 이하의 탄소 원자를 함유하는 히드로카르빌 기 또는 히드록시-치환 히드로카르빌 기로부터 선택되며, 단 1개 이상의 R^3 은 수소 원자이고, n은 1 내지 10의 정수이며, U는 C_{1-18} 알킬렌 기다. 바람직하게는, 각 R^3 은 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸 및 그의 이성질체로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 각 R^3 은 에틸 또는 수소이다. U는 바람직하게는 C_{1-4} 알킬렌 기, 가장 바람직하게는 에틸렌이다.

[0189] (2) 히드록시알킬-치환된 폴리아민을 포함하는 헤테로시클릭-치환된 폴리아민으로서, 여기서 상기 폴리아민은 상기 기재된 바와 같고, 상기 헤테로시클릭 치환기는 질소-함유 지방족 및 방향족 헤테로사이클, 예를 들어 피페라진, 이미다졸린, 피리미딘, 모르폴린 등으로부터 선택된다.

[0190] (3) 하기 화학식의 방향족 폴리아민:



[0192] 상기 식에서, Ar은 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 핵이고, 각 R^3 은 상기 정의된 바와 같고, y는 2 내지 8이다.

[0193] 폴리알킬렌 폴리아민 (1)의 구체적인 예에는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 트리(트리-메틸렌)테트라민, 펜타에틸렌헥사민, 헥사에틸렌-헵타민, 1,2-프로필렌디아민, 및 폴리아민의 복합 혼합물을 포함하는 기타 시판되는 물질들이 포함된다. 예를 들어, 8개 이상의 질소 원자를 함유하는 더 고비점의 분획 이외에 임의로 상기 모두 또는 그 중 일부를 함유하는 더 고급의 에틸렌 폴리아민 등이 포함된다. 히드록시알킬-치환된 폴리아민의 구체적인 예에는 N-(2-히드록시에틸) 에틸렌 디아민, N,N'-비스(2-히드록시에틸) 에틸렌 디아민, N-(3-히드록시부틸) 테트라메틸렌 디아민 등이 포함된다. 헤테로시클릭-치환된 폴리아민 (2)의 구체적인 예는 N-2-아미노에틸 피페라진, N-2 및 N-3 아미노 프로필 모르폴린, N-3(디메틸 아미노) 프로필 피페라진, 2-헵틸-3-(2-아미노프로필) 이미다졸린, 1,4-비스(2-아미노에틸) 피페라진, 1-(2-히드록시 에틸) 피페라진, 및 2-헵타데실-1-(2-히드록시에틸)-이미다졸린 등이다. 방향족 폴리아민 (3)의 구체적인 예는 다양한 이성질체 페닐렌 디아민, 다양한 이성질체 나프탈렌 디아민 등이다.

[0194] 미국 특허 3,172,892; 3,219,666; 3,272,746; 3,310,492; 3,341,542; 3,444,170; 3,455,831; 3,455,832; 3,576,743; 3,630,904; 3,632,511; 3,804,763, 4,234,435 및 US6821307을 포함한 많은 특허들이 유용한 아실화 질소 화합물에 대해 기술하였다.

- [0195] 이와 같은 종류의 바람직한 한 아실화 질소-함유 화합물은 폴리(이소부텐) 치환기가 약 12 내지 약 200개 사이의 탄소 원자를 갖는 폴리(이소부텐)-치환 숙신산-유래의 아실화제 (예컨대 무수물, 산, 에스테르 등)를 에틸렌 폴리아민 당 3 내지 약 9개의 아미노 질소 원자 및 약 1 내지 약 8개의 에틸렌 기를 갖는 에틸렌 폴리아민의 혼합물과 반응시킴으로써 제조되는 것이다. 이러한 아실화 질소 화합물들은 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 보다 바람직하게는 2:1 내지 1:2, 가장 바람직하게는 2:1 내지 1:1의 아실화제:아미노 화합물의 몰비의 반응에 의해 형성된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 아실화 질소 화합물은 1.8:1 내지 1:1.2, 바람직하게는 1.6:1 내지 1:1.2, 보다 바람직하게는 1.4:1 내지 1:1.1, 가장 바람직하게는 1.2:1 내지 1:1 몰비의 아실화제 대 아미노 화합물의 반응에 의해 형성된다. 이와 같은 유형의 아실화 아미노 화합물 및 그의 제조에 대해서는 당업자에게 잘 알려져 있으며, 상기-참조된 US 특허들에 기술되어 있다.
- [0196] 추가의 바람직한 아실화 질소 화합물은 아민, 암모니아 또는 히드라진과, C1 내지 C20 알킬 치환기를 갖는 숙신산-유래 아실화제의 반응에 의해 형성된 하나이다. 이러한 실시양태에서, 숙신산 아실화제는 바람직하게는 C8 내지 C16의 치환기, 가장 바람직하게는 C12 치환기로 치환된다. 이것은 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 폴리알킬렌 폴리아민 또는 특히 히드라진과 반응된다. 아실화제 대 질소-함유 화합물의 비율은 바람직하게는 2:1 내지 1:1이다.
- [0197] 이와 같은 종류에 속하는 또 다른 유형의 아실화 질소 화합물은 상기한 알킬렌 아민을 상기한 치환 숙신산 또는 무수물 및 2 내지 약 22개의 탄소 원자를 갖는 지방족 모노-카르복실산과 반응시킴으로써 제조되는 것이다. 이러한 유형의 아실화 질소 화합물에서, 숙신산 대 모노-카르복실산의 몰비는 약 1:0.1 내지 약 1:1의 범위이다. 통상적인 모노카르복실산으로는 포름산, 아세트산, 도데칸산, 부탄산, 올레산, 스테아르산, 이소스테아르산, 톨릴산 등으로 알려져 있는 스테아르산 이성질체의 시중 혼합물이 있다. 이와 같은 물질들에 대해서는 미국 특허 3,216,936 및 3,250,715에 더 완전하게 기술되어 있다.
- [0198] 본 발명에 사용하기에 적합한 다른 유형의 아실화 질소 화합물은 약 12-30개의 탄소 원자의 지방 모노카르복실산과 상기한 알킬렌 아민, 통상적으로는 2 내지 8개의 아미노 기를 함유하는 에틸렌, 프로필렌 또는 트리메틸렌 폴리아민 및 이들의 혼합물의 반응 생성물이다. 상기 지방 모노-카르복실산은 일반적으로 12-30개의 탄소 원자를 함유하는 선형 및 분지형 사슬 지방 카르복실산의 혼합물이다. 지방 디카르복실산 역시 사용될 수 있다. 광범위하게 사용되는 유형의 아실화 질소 화합물은 상기한 알킬렌 폴리아민을 5 내지 약 30 몰%의 선형 사슬 산과 약 70 내지 약 95 몰%의 분지형 사슬 지방산을 갖는 지방산 혼합물과 반응시킴으로써 제조된다. 시판되는 혼합물 중에는 이소스테아르산으로서 시중에 널리 알려져 있는 것들이 있다. 이러한 혼합물들은, 미국 특허 2,812,342 및 3,260,671에 기술되어 있는 바와 같이, 불포화 지방산의 이량체화로부터 부산물로서 제조된다.
- [0199] 분지화 사슬 지방산은 분지가 특성상 알킬이 아닐 수 있는 것들, 예를 들어 페닐 및 시클로헥실 스테아르산 및 클로로-스테아르산을 포함할 수도 있다. 분지형 사슬 지방 카르복실산/알킬렌 폴리아민 생성물에 대해서는 당업계에 널리 기술되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 3,110,673; 3,251,853; 3,326,801; 3,337,459; 3,405,064; 3,429,674; 3,468,639; 3,857,791을 참조하라. 이들 특허들은 윤활유 제제에서의 사용을 위한 지방산/폴리아민 축합물에 대한 그의 개시가 참조된다.
- [0200] 본원에서 사용하기에 바람직한 질소-함유 세제는 다음을 포함한다: 900 내지 1100, 예를 들어 대략 1000의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물 (PIBSA)과 아미노에틸 에탄올아민 또는 트리에틸렌 테트라민의 반응에 의해 형성된 화합물; 650 내지 850, 예를 들어 약 750의 PIB 분자량을 갖는 PIBSA와 테트라에틸렌 펜타민의 반응에 의해 형성된 화합물. 각 경우에 PIBSA 대 아민의 비율은 1.5:1 내지 0.9:1, 바람직하게는 1.2:1 내지 1:1이다.
- [0201] 질소-함유 세제는, 존재하는 경우, 적합하게는 제2 측면의 연료 조성물에서 1000 ppm 미만, 바람직하게는 500 ppm 미만, 바람직하게는 300 ppm 미만, 보다 바람직하게는 200 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 가장 바람직하게는 70 ppm 미만의 양으로 존재한다. 질소-함유 세제는 1 ppm 이상, 바람직하게는 10 ppm 이상, 예를 들어 20 ppm 이상, 또는 30 ppm 이상의 양으로 존재할 수 있다.
- [0202] 1개 초과인 질소를 함유하는 세제가 존재하는 실시양태에서, 상기 양은 조성물에 존재하는 상기 모든 세제의 총량을 기준으로 한다.
- [0203] 본원에서 주어진 모든 ppm 값은 전체 조성물의 중량에 대한 백만분율을 나타낸다.
- [0204] 바람직하게는 엔진 세정 첨가제 대 질소-함유 세제의 중량비 (존재하는 경우)가 0.5:1 이상, 바람직하게는 1:1 이상, 보다 바람직하게는 2:1 이상이다. 엔진 세정 첨가제 대 질소-함유 세제의 비율은 2.5:1 이상, 바람직하게는

게는 3:1 이상, 적합하게는 4:1 이상, 바람직하게는 5:1 이상, 예를 들어 7:1 이상 또는 9:1 이상일 수 있다. 이는 10:1 이상, 예를 들어 11:1 이상, 12:1 이상 또는 15:1 이상일 수 있다. 일부 실시양태에서 비율은 17:1 이상 또는 20:1 이상일 수 있다.

[0205] 엔진 세정 첨가제 대 질소-함유 세제의 중량비는 100:1 이하, 적합하게는 50:1 이하, 예를 들어 30:1 이하일 수 있다.

[0206] 1종 초과인 엔진 세정 첨가제 및/또는 1종 초과인 질소-함유 세제가 존재하는 실시양태에서, 상기 비율은 디젤 연료 조성물에 존재하는 각 유형의 첨가제의 총량을 기준으로 한다.

[0207] 일부 실시양태에서 엔진 세정 첨가제는 120 내지 480ppm의 양으로 디젤 연료 조성물에 존재하고, 엔진 세정 첨가제 대 질소-함유 세제의 비율은 2.5:1 내지 7.5:1이다.

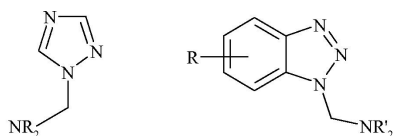
[0208] 일부 실시양태에서 엔진 세정 첨가제는 150 내지 450ppm의 양으로 디젤 연료 조성물에 존재하고, 엔진 세정 첨가제 대 질소 함유 세제의 비율은 3:1 내지 15:1이다.

[0209] 일부 실시양태에서 엔진 세정 첨가제는 150 내지 750 ppm의 양으로 디젤 연료 조성물에 존재하고, 엔진 세정 첨가제 대 질소 함유 세제의 비율은 2.5:1 내지 8:1이다.

[0210] 일부 실시양태에서, 엔진 세정 첨가제는 150 내지 1000 ppm의 양으로 디젤 연료 조성물에 존재하고, 엔진 세정 첨가제 대 질소 함유 세제의 비율은 11:1 내지 25:1이다.

[0211] 일부 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 디젤 연료 조성물은 금속 불활성화 화합물을 추가적으로 포함한다. 당업자에게 알려져 있는 어떠한 금속 불활성화 화합물도 사용될 수 있는데, 예를 들어 하기 도 IX의 치환된 트리아졸 화합물이 포함되며, 여기서 R 및 R'은 독립적으로 임의로 치환된 알킬 기 또는 수소로부터 선택된다.

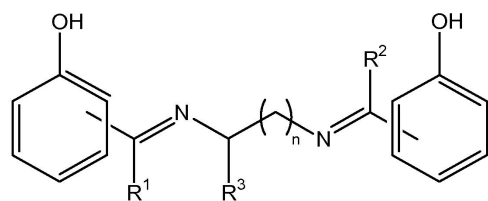
[0212] <화학식 IX>



[0213]

[0214] 바람직한 금속 불활성화 화합물은 하기 화학식 V의 것들이다:

[0215] <화학식 X>

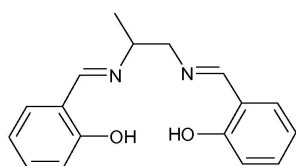


[0216]

[0217] 상기 식에서, R¹, R² 및 R³은 독립적으로 임의-치환된 알킬 기 또는 수소, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기 또는 수소로부터 선택된다. R¹은 바람직하게는 수소이며, R²는 바람직하게는 수소이고, R³은 바람직하게는 메틸이다. n은 0 내지 5의 정수, 가장 바람직하게는 1이다.

[0218] 특히 바람직한 금속 불활성화제는 N,N'-디살리시클리텐-1,2-디아미노프로판이고, 도 XI에 나타난 화학식을 갖는다.

[0219] <화학식 XI>



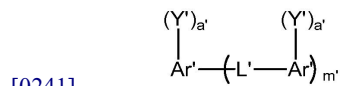
[0220]

[0221] 또 다른 바람직한 금속 불활성화 화합물은 도 XII에 나타난다:

[0238] 각각의 Y는 독립적으로 $-OR^{1'}$ 또는 화학식 $H(O(CR_2^1)_n)_yX$ -의 잔기이고, 여기서 X는 $(CR_2^1)_2$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되고; $R^{1'}$ 및 $R^{1'}$ 은 각각 독립적으로 H, C_1 내지 C_6 알킬 및 아틸로부터 선택되고; $R^{1'}$ 은 C_1 내지 C_{100} 알킬 및 아틸로 선택되고; z는 1 내지 10이고; n은, X가 $(CR_2^1)_2$ 인 경우, 0 내지 10이고, X가 O 또는 S 인 경우, 2 내지 10이고; y는 1 내지 30이고;

[0239] 각각의 a는 독립적으로 0 내지 3이고, 단 1개 이상의 Ar 잔기가 1개 이상의 기 Y를 가지며; m은 1 내지 100임);

[0240] <화학식 XII>



[0242] (상기 식에서, 각각의 Ar'은 독립적으로 알킬, 알콕시, 알콕시알킬, 히드록시, 히드록시알킬, 아실옥시, 아실옥시알킬, 아실옥시알콕시, 아틸옥시, 아틸옥시알킬, 아틸옥시알콕시, 할로 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 0 내지 3개의 치환기를 갖는 방향족 잔기를 나타내며;

[0243] 각각의 L'은 독립적으로 연결기 또는 탄소-탄소 단일 결합을 포함하는 연결 잔기이고;

[0244] 각각의 Y'은 독립적으로 화학식 $ZO-$ 또는 $Z(O(CR_2^2)_n')_yX'$ -의 잔기이며, 여기서 X'은 $(CR_2^2)_z$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^2 및 $R^{2'}$ 은 각각 독립적으로 H, C_1 내지 C_6 알킬 및 아틸로부터 선택되며; z'은 1 내지 10이고; n'은 X'이 $(CR_2^2)_z$ 일 경우 0 내지 10이고, X'이 O 또는 S일 경우 2 내지 10이며; y는 1 내지 30이고; Z는 H, 아실 기, 폴리아실 기, 락톤 에스테르 기, 산 에스테르 기, 알킬 기 또는 아틸 기이며;

[0245] 각각의 a'은 독립적으로 0 내지 3이고, 단 1개 이상의 Ar' 잔기는 Z가 H가 아닌 1개 이상의 기 Y'을 보유하며; m'은 1 내지 100임).

[0246] 이들 화합물은 EP 1884556에 추가로 기재되어 있다.

[0247] 본 발명의 엔진 세정 첨가제와 조합되어 사용되는 경우, 이와 같은 첨가제들의 처리율은 전형적으로 300 ppm 미만일 것이며, 가능하게는 50 ppm 미만, 예를 들어 20 ppm 또는 10 ppm까지 내려갈 수 있을 것이다.

[0248] 본 발명의 디젤 연료 조성물은 석유-기반의 연료유, 특히 중간 증류물 연료유를 포함할 수 있다. 이러한 증류물 연료유는 일반적으로 110℃ 내지 500℃, 예를 들어 150℃ 내지 400℃의 범위 내에서 비등한다. 디젤 연료는 대기압 증류물 또는 진공 증류물, 크래킹된 경유, 또는 열적으로 및/또는 촉매적으로 크래킹된 및 수첨크래킹된 증류물과 같은 직류 및 정련 스트림의 임의의 비율의 블렌드를 포함할 수 있다.

[0249] 디젤 연료 조성물은 비-재생성 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 연료, 예컨대 GTL (기체를-액체로) 연료, CTL (석탄을-액체로) 연료 및 OTL (오일 샌드-액체로)로 기술되는 것들을 포함할 수 있다.

[0250] 디젤 연료 조성물은 재생성 연료, 예컨대 바이오연료 조성물 또는 바이오디젤 조성물을 포함할 수 있다.

[0251] 디젤 연료 조성물은 제1 세대 바이오디젤을 포함할 수 있다. 제1 세대 바이오디젤은 예를 들어 식물성 오일, 동물 지방 및 사용된 요리용 지방의 에스테르를 함유한다. 이와 같은 형태의 바이오디젤은 오일, 예를 들어 팽지씨 오일, 대두 오일, 홍화 오일, 팜 25 오일, 옥수수 오일, 땅콩 오일, 목화 종자 오일, 탈로우, 코코넛 오일, 피직 너트(physic nut) 오일 (자트로파(Jatropha)), 해바라기 종자 오일, 사용된 요리용 오일, 수소화 식물성 오일 또는 이들의 임의의 혼합물의, 촉매 존재 하의 알콜, 보통은 모노알콜과의 에스테르교환에 의해 수득될 수 있다.

[0252] 디젤 연료 조성물은 제2 세대 바이오디젤을 포함할 수 있다. 제2 세대 바이오디젤은 식물성 오일 및 동물 지방과 같은 재생성 공급원으로부터 유래하며, 종종 정련소에서, 종종 페트로브라스(Petrobras) 사에 의해 개발된 H-바이오 공정과 같은 수가공을 사용하여 가공된다. 제2 세대 바이오디젤은 석유 기반의 연료유 스트림과 특성 및 품질 면에서 유사할 수 있어서, 예를 들어 식물성 오일, 동물 지방 등으로부터 재생성 디젤이 제조되어, 코노코필립스(ConocoPhillips) 사에 의해 재생성 디젤(Renewable Diesel)로서, 또한 네스테(Neste) 사에 의해 NExBTL로서 판매되고 있다.

- [0253] 디젤 연료 조성물은 제3 세대 바이오디젤을 포함할 수 있다. 제3 세대 바이오디젤은 BTL (바이오매스-액체) 연료로서 기술되는 것들을 포함하여, 가스화 및 피셔-트롭스크 기술을 이용한다. 제3 세대 바이오디젤은 일부 제2 세대 바이오디젤과 크게 다르지 않으나, 식물의 더 많은 비율 (바이오매스)을 활용하는 것을 목표로 하며, 그에 따라 공급원료 기반을 확장한다.
- [0254] 디젤 연료 조성물은 상기 디젤 연료 조성물들 중 어느 것 또는 모두의 블렌드를 함유할 수 있다.
- [0255] 일부 실시양태에서, 디젤 연료 조성물은 바이오-디젤을 포함하는 블렌딩된 디젤 연료일 수 있다. 이와 같은 블렌드에서, 바이오-디젤은, 예를 들어 0.5% 이하, 1% 이하, 2% 이하, 3% 이하, 4% 이하, 5% 이하, 10% 이하, 20% 이하, 30% 이하, 40% 이하, 50% 이하, 60% 이하, 70% 이하, 80% 이하, 90% 이하, 95% 이하 또는 99% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0256] 일부 실시양태에서, 디젤 연료 조성물은 2차 연료, 예를 들어 에탄올을 포함할 수 있다. 그러나 바람직하게는, 디젤 연료 조성물은 에탄올을 함유하지 않는다.
- [0257] 바람직하게는, 디젤 연료는 0.1 중량% 이하, 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.035 중량% 이하, 특히 0.015 중량% 이하의 황 함량을 갖는다. 중량 기준 50 ppm 미만, 바람직하게는 20 ppm 미만, 예를 들어 10 ppm 이하의 황을 갖는 연료와 같이 한층 더 낮은 농도의 황을 갖는 연료 역시 적합하다.
- [0258] 앞서 상세히 설명된 바와 같이, 엔진 오손의 문제는 금속-함유 종을 포함하는 연료 조성물에서 특히 분명하고, 따라서 본 발명의 방법은 이러한 연료가 이용될 때 특히 적절할 수 있다.
- [0259] 통상적으로 존재할 경우, 금속-함유 종은 예를 들어 연료에 존재하거나 윤활유에서 유래하는 산성 종에 의한 금속 및 금속 산화물 표면의 부식을 통한 오염물질로서 존재하게 된다. 사용시, 디젤 연료와 같은 연료는 예를 들어 차량 연료공급 시스템, 연료 탱크, 연료 수송 수단 등의 금속 표면과 일상적으로 접촉하게 된다. 통상적으로, 금속-함유 오염은 아연, 철 및 구리와 같은 전이 금속, 및 기타 납과 같은 것들을 포함하게 된다.
- [0260] 디젤 연료에 존재할 수 있는 금속-함유 오염 이외에도, 금속-함유 종이 고의로 연료에 첨가될 수 있는 상황이 존재한다. 당업계에 알려져 있는 바와 같이, 예를 들어 미립자 트랩의 재생을 돕기 위하여 금속-함유 연료 내장형 촉매 종이 첨가될 수 있다. 이와 같은 촉매들은 종종 혼합물 또는 단독 중 어느 것으로서의 철, 세륨, I 족 및 II족 금속, 예를 들어 칼슘 및 스트론튬과 같은 금속을 기재로 한다. 역시 사용되는 것은 백금 및 망간이다. 이와 같은 촉매의 존재는 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진에서 연료가 사용될 경우 분사기 침착물을 야기할 수도 있다.
- [0261] 금속-함유 오염은 그 근원에 따라 불용성의 미립자 또는 가용성의 화합물 또는 착물의 형태일 수 있다. 금속-함유 연료 내장형 촉매는 종종 가용성 화합물 또는 착물 또는 콜로이드성 종이다.
- [0262] 일부 실시양태에서, 상기 금속-함유 종은 연료 내장형 촉매를 포함한다.
- [0263] 일부 실시양태에서, 상기 금속-함유 종은 아연을 포함한다.
- [0265] 본 발명의 디젤 연료 조성물 중 금속-함유 종의 양은, 종들 중의 금속의 총중량 면에서 나타내자면, 디젤 연료의 중량을 기준으로 0.01 내지 50 중량ppm, 예를 들어 0.1 내지 10 중량ppm일 수 있다.
- [0266] 본 발명은 디젤 엔진으로부터 침착물을 제거하는 방법을 제공한다. 이 방법에서 침착물은, 엔진 내 침착물의 수준이 엔진 내에서의 본 발명의 연료 조성물의 연소에 따라 감소되는 식으로 제거된다.
- [0267] 본 발명의 방법에서, 엔진 상에서의 침착물의 일부 또는 전부가 제거될 수 있다. 침착물은 엔진 내에서 그들이 존재하는 모든 부분에서 제거되거나 엔진의 특정 부분, 예를 들어 분사기로부터 제거될 수 있다.
- [0268] 침착물의 제거는 점차적일 수 있으며, 이 경우에 침착물의 수준은 시간에 따라 서서히 떨어진다. 대안적으로, 침착물의 제거는 빠를 수 있으며, 이 경우에 침착물의 수준은 시간이 지나면서 신속히 떨어진다.
- [0269] 분사기를 엔진으로부터 물리적으로 제거하고 그의 무게를 측정함으로써 침착물의 수준을 측정하는 것이 가능할 수 있지만, 이러한 직접적인 측정은 바람직하지 않다.
- [0270] 침착물의 청소를 측정하는 한 바람직한 방법은 침착물이 제거된 것으로 관찰되는 엔진의 동력 출력의 증가를 측정하는 것이다.
- [0271] 동력 출력의 증가는 본 발명에 의해 제공되는 주요 장점이다. 일부 경우에서 침착물의 빠른 제거가 달성되는

경우, 결과적인 동력 증가가 사용자에게 의해 쉽게 관찰될 것이며, 이는 소비자 만족도를 증가시킬 것이다.

- [0272] 바람직하게는 본 발명의 방법은 32시간 동안의 엔진 구동 후 1% 이상의 엔진 동력 증가, 바람직하게는 2% 이상, 예를 들어 3% 이상, 적합하게는 4% 이상, 예를 들어 5% 이상의 동력 증가를 제공한다. 이 정의에서 동력의 백분율 증가는 본 발명의 방법에 따르면 엔진을 구동하기 직전의 엔진의 동력 출력에 대하여 측정된다.
- [0273] 적합하게는 본 발명의 방법은 24시간 동안의 엔진 구동 후, 1% 이상의 엔진 동력 증가, 바람직하게는 2% 이상, 예를 들어 3% 이상, 적합하게는 4% 이상, 예를 들어 5% 이상의 동력 증가를 제공한다.
- [0274] 적합하게는 본 발명의 방법은 12시간 동안의 엔진 구동 후, 1% 이상의 엔진 동력 증가, 바람직하게는 2% 이상, 예를 들어 3% 이상, 적합하게는 4% 이상, 예를 들어 5% 이상의 동력 증가를 제공한다.
- [0275] 적합하게는 본 발명의 방법은 5시간 동안의 엔진 구동 후, 1% 이상의 엔진 동력 증가, 바람직하게는 2% 이상, 예를 들어 3% 이상, 적합하게는 4% 이상, 예를 들어 5% 이상의 동력 증가를 제공한다.
- [0276] 일부 실시양태에서 본 발명의 방법은 1시간 동안의 엔진 구동 후, 1% 이상의 엔진 동력 증가, 바람직하게는 2% 이상, 예를 들어 3% 이상, 적합하게는 4% 이상, 예를 들어 5% 이상의 동력 증가를 제공한다.
- [0277] 본 발명은 오손된 엔진, 특히 오손된 분사기로부터 침착물을 제거한다. 바람직한 실시양태는 가능한 많은 침착물을 제거함으로써, 깨끗한 분사기가 장착될 때 수득되는 수준으로 엔진의 동력 출력을 복구하는 것을 목적으로 한다. 깨끗한 분사기는 새로운 분사기, 또는, 예를 들어, 초음파 조에서 제거되고 물리적으로 세정된 분사기를 포함할 수 있다.
- [0278] 적합하게는 엔진을 32시간 이상 동안 본 발명의 방법에 따라 구동한 후에, 엔진이 깨끗한 분사기를 사용할 때 얻어지는 동력 출력의 90% 이상, 적합하게는 93% 이상, 예를 들어 95% 이상, 바람직하게는 97% 이상, 예를 들어 98% 이상의 동력 출력을 갖는다.
- [0279] 적합하게는 엔진을 24시간 이상 동안 본 발명의 방법에 따라 구동한 후에, 엔진이 깨끗한 분사기를 사용할 때 얻어지는 동력 출력의 90% 이상, 적합하게는 93% 이상, 예를 들어 95% 이상, 바람직하게는 97% 이상, 예를 들어 98% 이상의 동력 출력을 갖는다.
- [0280] 적합하게는 엔진을 12시간 동안 본 발명의 방법에 따라 구동한 후에, 엔진이 깨끗한 분사기를 사용할 때 얻어지는 동력 출력의 90% 이상, 적합하게는 93% 이상, 예를 들어 95% 이상, 바람직하게는 97% 이상, 예를 들어 98% 이상의 동력 출력을 갖는다.
- [0281] 적합하게는 엔진을 5시간 이상 동안 본 발명의 방법에 따라 구동한 후에, 엔진이 깨끗한 분사기를 사용할 때 얻어지는 동력 출력의 90% 이상, 적합하게는 93% 이상, 예를 들어 95% 이상, 바람직하게는 97% 이상, 예를 들어 98% 이상의 동력 출력을 갖는다.
- [0282] 일부 실시양태에서는, 엔진을 1시간 동안 본 발명의 방법에 따라 구동한 후에, 엔진이 깨끗한 분사기를 사용할 때 얻어지는 동력 출력의 90% 이상, 적합하게는 93% 이상, 예를 들어 95% 이상, 바람직하게는 97% 이상, 예를 들어 98% 이상의 동력 출력을 갖는다.
- [0283] 고압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진에서 분사기 오손을 측정하기 위한 산업 표준 방법은 표준 시험 방법 CEC-F-98-08 (직접 분사, 커먼 레일 디젤 엔진 노즐 코킹 시험(Direct Injection, Common Rail Diesel Engine Nozzle Coking Test))에 따른 DW-10 엔진을 이용한다. 이 방법은 연료 조성물이 본 발명의 범주 내에 포함되는지의 여부를 평가하는데 사용될 수 있다. 그러나 본 발명은 이 유형의 엔진으로 제한되지 않는다.
- [0284] 침착물은 엔진의 임의의 부분에서 제거될 수 있다. 특히 본 발명은 디젤 엔진의 분사기로부터 침착물을 제거하는 방법을 제공한다.
- [0285] 본 발명의 방법은 침착물을 임의의 종류의 디젤 엔진에서 제거하는데 사용될 수 있다. 그러나 이는 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진에서 침착물을 제거하는 것에서 특히 효과적이다.
- [0286] 본 발명의 디젤 연료 조성물은 종래 디젤 엔진과 함께 사용될 때 침착물을 제거할 수 있다. 바람직하게는 본 발명은 종래 디젤 엔진에서 상기 조성물을 이용할 때 및 고압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진에서 침착물을 제거하는데 사용될 수 있다. 이는 중요한 것인데, 그 이유는 새로운 엔진 및 오래된 차량에서 사용될 수 있는 단일 연료의 제공을 가능하게 하기 때문이다.
- [0287] 고압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진은 수많은 방식으로 특징화될 수 있다. 이러한 엔진은 전형적으로 다

수의 개구부를 갖는 연료 분사기를 갖추고, 각각의 개구부는 입구와 출구를 갖는다.

- [0288] 이러한 최신 디젤 엔진은 분무-홀의 입구 직경이 출구 직경보다 더 크도록 점점 가늘어지는 개구부를 특징으로 할 수 있다.
- [0289] 이러한 최신 엔진은 500 μm 미만, 바람직하게는 200 μm 미만, 보다 바람직하게는 150 μm 미만, 바람직하게는 100 μm 미만, 가장 바람직하게는 80 μm 미만, 또는 그 미만의 출구 직경을 갖는 개구부를 특징으로 할 수 있다.
- [0290] 이러한 최신 디젤 엔진은 입구의 내부 모서리가 만곡된 개구부를 특징으로 할 수 있다.
- [0291] 이러한 최신 디젤 엔진은 1개 초과와 개구부, 적합하게는 2개 초과와 개구부, 바람직하게는 4개 초과와 개구부, 예를 들어 6개 이상의 개구부를 갖는 분사기를 특징으로 할 수 있다.
- [0292] 이러한 최신 디젤 엔진은 250°C를 초과하는 작업 팁 온도를 특징으로 할 수 있다.
- [0293] 이러한 최신 디젤 엔진은 1350 bar 초과, 바람직하게는 1500 bar 초과, 보다 바람직하게는 2000 bar 초과와 연료 압력을 특징으로 할 수 있다.
- [0294] 본 발명은 바람직하게는 상기 기술된 특성의 하나 이상을 갖는 엔진의 성능을 개선한다.
- [0295] 본 발명은 높은 압력 및 온도에서 가동되며, 연료가 재순환될 수 있고, 연료가 그를 통하여 엔진으로 전달되는 다수의 미세 개구부를 포함하는 엔진의 분사기 상 침착물 제거에 특히 유용하다. 본 발명은 중장비 차량 및 승용 차량을 위한 엔진에서 효용을 찾는다. 예를 들어, 고속 직접 분사 (또는 HSDI) 엔진을 도입한 승용 차량이 본 발명으로부터 혜택을 받을 수 있다.
- [0296] 분사기 몸체 내에는, 작동부들 사이에 겨우 1-2 μm 의 틈들이 존재하며, 당업계에서는 분사기가 들러붙는 것, 특히 분사기가 개방된 채 들러붙는 것에 의해 야기되는 엔진 문제들이 보고되어 왔다. 이 영역에서의 침착물의 제어는 매우 중요할 수 있다. 본 발명의 방법은 주입기 본체 내에서 검과 래커를 포함하는 침착물을 제거할 수 있다.
- [0297] 본 발명의 방법은 또한 차량 연료 필터에서 침착물을 제거할 수 있다.
- [0298] 차량 연료 필터에서의 침착물의 수준은 정량적으로 또는 정성적으로 측정될 수 있다. 일부 경우에서, 이것은 일단 필터가 제거하고 난 후의 필터의 점검에 의해서만 측정될 수 있다. 다른 경우, 침착물의 정도는 사용 동안에 추정될 수 있다.
- [0299] 많은 차량들이 사용 동안 시각적으로 점검하여 고체 축적의 정도 및 필터 교체의 필요성을 측정할 수 있는 연료 필터를 장착하고 있다. 예를 들어, 이러한 시스템 중 하나는 투명 하우징 내의 필터 통을 사용함으로써 필터, 필터 내의 연료 수준 및 필터 막힘의 정도가 관찰되는 것을 가능케 한다.
- [0300] 본 발명은 연료 필터로부터 침착물을 제거할 수 있어서, 필터가 훨씬 덜 자주 교체되는 것을 가능케 하며, 연료 필터가 점검 간격 사이에 고장나지 않도록 할 수 있다. 따라서, 본 발명은 유지비의 감소로 이어질 수 있다.
- [0301] 특히 바람직한 실시양태에서 본 발명의 방법은 디젤 엔진의 분사기, 특히 고압 연료 시스템을 갖는 디젤 엔진으로부터 침착물을 제거하는 방법을 포함한다.
- [0302] 본 발명은, 분사기에서의 침착물 수준을 감소시킴으로써, 분사기 보수에 대한 필요성을 감소시켜, 유지비를 줄일 수 있다.
- [0303] 침착물 수준은 통상 직접적으로 측정되지 않고, 오히려 전형적으로는 분사기를 통한 연료 유동 속도 및 동력 손실로부터 유추된다. 동력 손실은, 예를 들어 실시예 3과 관련하여 기술된 바와 같이, 제어된 엔진 시험에서 측정될 수 있다.
- [0304] 유럽에서는, 수송 연료, 윤활유 및 기타 유체에 대한 성능 시험의 개발을 위한 유럽 공동체 협의회 (CEC로 알려져 있는 산업 단체)가 "유로(Euro) 5" 법규로 알려져 있는 새로운 유럽 연합 배출 규제를 충족하는 엔진에서 사용하기에 디젤 연료가 적합한지를 평가하기 위하여, CEC F-98-08로 명명된 새로운 시험을 개발하였다. 상기 시험은 유로 5 분사기를 사용하는 푸조 DW10 엔진을 기준으로 하며, 이후 DW10 시험으로 지칭될 것이다. 그에 대해서는 실시예 맥락으로 추가 기술될 것이다.
- [0305] 바람직하게는 본 발명의 방법은 DW10 시험에 의해 측정되는 바 침착물의 감소로 이어진다.
- [0306] DW10 시험은 고압 연료 시스템을 갖는 최신 디젤 엔진의 동력 손실을 측정하는데 사용된다.

- [0307] 더 오래된 엔진에 있어서, 침착물 제거에 기인한 성능의 향상은 XUD9 시험을 이용하여 측정될 수 있다.
- [0308] 적합하게는 본 발명의 연료 조성물의 사용이 최신 디젤 엔진에서 "청소" 성능을 제공할 수 있고, 즉 이미 오손된 엔진의 분사기 상에서 침착물이 제거될 수 있다. 바람직하게는 이 성능은 오손된 엔진의 동력이, DW10 시험으로 측정되는 바, 깨끗한 분사기의 이용시 얻어지는 수준의 1% 내로 8시간 내에 돌아올 수 있도록 한다.
- [0309] 바람직하게는, 동력이 깨끗한 분사기의 이용시 관찰되는 수준의 1% 내로 4시간 내에, 바람직하게는 2시간 내에 되돌아가는 빠른 "청소"가 달성될 수 있다.
- [0310] 깨끗한 분사기는 새로운 분사기 또는, 예를 들어 초음파 조에서, 제거되고 물리적으로 세정된 분사기를 포함할 수 있다.
- [0311] 이러한 성능은 실시예에 예시된다.
- [0312] 적합하게는 본 발명은 종래 디젤 엔진에서 "청소" 성능을 제공할 수 있고, 즉 이미 오손된 엔진의 분사기 상에서 침착물이 제거될 수 있다. 바람직하게는 이 성능은 오손된 엔진의 유동 손실이, XUD-9 시험으로 측정되는 바, 10시간 내에 10% 이상만큼 증가될 수 있도록 한다.
- [0313] 본 발명의 제3 측면에 따르면, (a) 알데히드; (b) 암모니아, 히드라진 또는 아민; 및 (c) 임의로 치환된 페놀 (여기서 페놀 성분 (c)의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가지고, 만일 치환기가 2개 이상인 경우, 각각의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가짐) 사이의 만니히 반응 생성물인 엔진 세정 첨가제의, 디젤 엔진으로부터 침착물을 제거하기 위한 용도가 제공된다.
- [0314] 본 발명은 (a) 알데히드; (b) 암모니아, 히드라진 또는 아민; 및 (c) 임의로 치환된 페놀 (여기서 페놀 성분 (c)의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가지고, 만일 치환기가 2개 이상인 경우, 각각의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가짐) 사이의 만니히 반응 생성물인 엔진 세정 첨가제 및 4급 암모늄 염의 조합의, 디젤 엔진으로부터 침착물을 제거하기 위한 용도를 추가로 제공한다.
- [0315] 본 발명은 (a) 알데히드; (b) 암모니아, 히드라진 또는 아민; 및 (c) 임의로 치환된 페놀 (여기서 페놀 성분 (c)의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가지고, 만일 치환기가 2개 이상인 경우, 각각의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가짐) 사이의 만니히 반응 생성물인 엔진 세정 첨가제 및 질소 함유 세제의 조합의, 디젤 엔진으로부터 침착물을 제거하기 위한 용도를 추가로 제공한다.
- [0316] 본 발명은 (a) 알데히드; (b) 암모니아, 히드라진 또는 아민; 및 (c) 임의로 치환된 페놀 (여기서 페놀 성분 (c)의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가지고, 만일 치환기가 2개 이상인 경우, 각각의 치환기는 400 미만의 평균 분자량을 가짐) 사이의 만니히 반응 생성물인 엔진 세정 첨가제, 질소 함유 세제 및 4급 암모늄 염의 조합의, 디젤 엔진으로부터 침착물을 제거하기 위한 용도를 추가로 제공한다.
- [0317] 본 발명의 어느 측면의 어떠한 특징도 적절한 경우 임의의 다른 특징과 조합될 수 있다.
- [0318] 지금부터 본 발명이 하기의 비제한적인 실시예를 참조하여 추가적으로 정의될 것이다. 하기하는 실시예에서, 처리물에 있어서 백만분율 (ppm)로 제시된 값은, 활성제를 함유하는 첨가된 세제의 양이 아닌 활성제의 양을 표시한다.
- [0319] 실시예 1 - 첨가제 A의 제조
- [0320] 1 리터 반응기에 도데실페놀 (502.7g, 1.92 당량), 아미노에틸 에탄올아민 (99.8g, 0.959 당량) 및 카로막스 (Caromax) 20 (219.6g)을 공급하였다. 혼합물을 95℃로 가열하고, 1시간에 걸쳐 포름알데히드 용액, 36.6 wt% (166.6g, 2.03 당량)를 공급하였다. 온도를 125℃로 4시간 동안 승온시키고, 130g의 물을 제거하였다.
- [0321] 본 실시예에서 알데히드(a):아민(b):페놀(c)의 몰비는 대략 2:1:2이었다.
- [0322] 실시예 2 - 첨가제 B의 제조
- [0323] 1 리터 반응기에 도데실페놀 (524.6g, 2.00 당량), 에틸렌디아민 (60.6g, 1.01 당량) 및 카로막스 20 (250.1g)을 공급하였다. 혼합물을 95℃로 가열하고, 1시간에 걸쳐 포름알데히드 용액, 37 wt% (167.1g, 2.06 당량)를 공급하였다. 온도를 125℃로 3시간 동안 승온시키고, 125.6g의 물을 제거하였다.
- [0324] 본 실시예에서 알데히드(a):아민(b):페놀(c)의 몰비는 대략 2:1:2이었다.
- [0325] 실시예 3

[0326] 모두 RF06 기본 연료의 공통 배치로부터 추출되며, (아연 네오데카노에이트로서의) 1 ppm 아연을 함유하는 분취량에 첨가된, 표 1에 열거된 첨가제들을 포함하는 디젤 연료 조성물을 제조하였다.

[0327] 하기 표 2는 RF06 기본 연료의 명세를 나타낸다.

표 1

연료 조성물	첨가제 A (ppm 활성)	첨가제 B (ppm 활성)	첨가제 C (ppm 활성)
1	2100		120
2		375	
3		2100	120
4		2100	120

[0328]

[0329] 첨가제 C는 Mn이 대략 750인 폴리이소부텐으로부터 유래하는 폴리이소부테닐 숙신산 무수물과, 평균 조성이 대략 테트라에틸렌 펜타민인 폴리에틸렌 폴리아민 혼합물의 축합 반응으로부터 획득되는 폴리이소부테닐 숙신이미드의 60% 활성 성분 용액 (방향족 용매 중)이다.

표 2

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

[0330]

[0331] 표 1에 수록된 연료 조성물 1 내지 4는 CECF-98-08 DW 10 방법에 따라 시험하였다.

[0332] 분사기 오손 시험의 엔진은 PSA DW10BTED4이었다. 요약하면, 엔진 특성은 하기와 같다:

[0333] 디자인: 일렬 4기통, 오버헤드 캠샤프트, EGR에 의해 터보차징됨,

[0334] 용량: 1998 cm³,

[0335] 연소 챔버: 4밸브, 보울 인 피스톤(bowl in piston), 벽면 유도 직접 분사,

[0336] 동력: 4000 rpm에서 100 kW,

[0337]

토크: 2000 rpm에서 320 Nm,

[0338]

분사 시스템: 피에조(piezo) 전자 제어 6-홀 분사기를 갖는 커먼 레일,

[0339]

최대 압력: 1600 bar (1.6×10^8 Pa). 지멘스(SIEMENS) VDO 사에 의한 독점 설계,

[0340]

배출 제어: 배출 가스 후처리 시스템 (DPF)과 조합될 경우 유로 IV 제한 값에 부합.

[0341]

상기 엔진은 현재와 미래의 유럽 배출 요건에 부합할 수 있는 최신 유럽 고속 직접 분사 디젤 엔진의 대표적인 디자인으로서 선택되었다. 상기 커먼 레일 분사 시스템은 최적의 수력학적 유동을 위한 원형의 입구 가장자리 및 원추형 분무 홀을 갖는 고도로 효율적인 노즐 디자인을 사용한다. 이와 같은 유형의 노즐은, 높은 연료 압력과 조합될 경우, 연소 효율, 감소된 소음 및 감소된 연료 소비에서의 향상이 달성되는 것을 가능케 하였지만, 분무 홀에서의 침착물 형성과 같이 연료 유동을 교란할 수 있는 영향에 민감하다. 이러한 침착물의 존재는 엔진 동력 출력의 상당한 손실 및 증가된 미반응물질 배출을 야기한다.

[0342]

시험은 기대되는 유로 V 분사기 기술의 대표적인 미래 분사기 디자인을 사용하여 진행되었다.

[0343]

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

[0344]

CEC F-98-08 시험 방법에 대한 전체적인 세부사항은 CEC로부터 입수될 수 있다. 코킹 주기에 대해서는 하기에 요약한다.

[0345]

. 하기 레짐에 따른 워밍업 주기 (12분):

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

[0346]

2. 하기 주기의 8회 반복으로 구성되는 8시간의 엔진 가동:

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

[0348]

* 예상 범위에 대하여, CEC 방법 CEC-F-98-08 참조

[0349]

3. 60초 이내에 공회전으로 냉각하고, 10초 동안 공회전,

[0350]

4. 4시간의 정지 기간(soak period).

[0351]

표준 CEC F-98-08 시험 방법은 상기 단계 1-3의 4회 반복에 상응하는 32시간의 엔진 가동, 및 단계 4의 3회 반복으로 이루어져, 즉 워밍업 및 냉각을 제외하고 56시간의 총 시험 시간으로 구성된다.

[0352]

표 1에 수록된 연료 조성물 1 내지 3의 경우에, 새 분사기 및 거기에 첨가된 (네오데카노에이트로서의) 1ppm 아연을 갖는 RF-06 기본 연료를 이용하여 처음 32시간 주기를 실행하였다. 그 결과, 분사기의 오손으로 인하여

[0353]

동력 수준에서 손실이 나타났다.

- [0354] 이어서, 두번째 32시간 주기를 "청소" 단계로서 실행하였다. 첫번째 단계로부터의 더러운 분사기를, 엔진 및 거기에 첨가된 (네오데카노에이트로서의) 1ppm 아연 및 명시된 시험 첨가제를 갖는 RF-06 기본 연료로 바뀐 연료에 두었다.
- [0355] 도 1은 시험 기간에 걸쳐 연료 조성물 1을 이용할 때의 엔진의 동력 출력을 나타낸다.
- [0356] 도 2는 시험 기간에 걸쳐 연료 조성물 2를 이용할 때의 엔진의 동력 출력을 나타낸다.
- [0357] 도 3은 시험 기간에 걸쳐 연료 조성물 3을 이용할 때의 엔진의 동력 출력을 나타낸다.
- [0358] 조성물 1 내지 3을 모두 동일한 엔진에서 시험하였다. 조성물 4의 경우에는, 새 엔진을 이용하였다. 이 경우에는 엔진의 초기 오손을 야기하는데 더 긴 기간이 필요하였다. 따라서 제1 주기를 48시간으로 연장하였다.
- [0359] 도 4는 시험 기간에 걸쳐 연료 조성물 4를 이용할 때의 엔진의 동력 출력을 나타낸다.
- [0360] 실시예 4
- [0361] 첨가제 D는 다음과 같이 제조하였다:
- [0362] 1000의 PIB 분자량을 갖는 폴리이소부틸-치환된 숙신산 무수물 (PIBSA) (4021.1g, 3.27 eq) 및 방향족 용매 카로막스 20 (2907g)을 10 리터 반응기에 공급하고, 질소 하에 60℃로 가열하였다. 트리에틸렌테트라민 (398.7g, 2.7 eq)을 공급하고, 반응기 내용물을 155℃로 가열하였다. 반응수를 제거하였다.
- [0363] 표 3에 나타난 디젤 연료 조성물은, 1ppm 아연을 포함하는 RF06 기본 연료에 명시된 양의 첨가제를 첨가함으로써 제조하였다.

표 3

연료 조성물	첨가제 B (ppm 활성)	첨가제 D (ppm 활성)
5	634	195
6	567	257

- [0364]
- [0365] 연료 조성물 5 및 6을 실시예 3에서 기술된 DW10 시험 절차에 따라 시험하였다. 시험 기간에 걸친 동력 출력을 각각 도 5 및 6에 나타내었다.
- [0366] 실시예 5
- [0367] 첨가제 E는 다음과 같이 제조하였다:
- [0368] 1000의 PIB 분자량을 갖는 PIBSA (4822.4g, 3.93 eq) 및 카로막스 20 (3439g)을 반응기에 공급하고, 질소 하에 60℃로 가열하였다. 아미노에틸에탄올아민 (367g, 3.53 eq)을 공급하고, 반응기 내용물을 160℃로 가열하였다. 반응수를 제거하였다.
- [0369] 표 4에 나타난 디젤 연료 조성물은, 1ppm 아연을 포함하는 RF06 기본 연료에 명시된 양의 첨가제를 첨가함으로써 제조하였다.

표 4

연료 조성물	첨가제 B (ppm 활성)	첨가제 E (ppm 활성)
7	585	60
8	780	120
9	567	257

- [0370]
- [0371] 연료 조성물 7, 8 및 9를 실시예 3에서 기술된 DW10 시험 절차에 따라 시험하였다. 시험 기간에 걸친 동력 출

력을 각각 도 7, 8 및 9에 나타내었다.

[0372] 실시예 6

[0373] 첨가제 F, 4급 암모늄 염은 다음과 같이 제조하였다:

[0374] 1000의 PIB 분자량을 갖는 PIBSA (3794.8g, 3.07 eq) 및 카로막스 20 (2715g)을 반응기에 공급하고, 질소 하에 60℃로 가열하였다. 디메틸아미노 프로필아민 (313.76g, 3.07 eq)을 공급하고, 반응기 내용물을 162℃로 가열하였다. 반응수 (50g)를 제거하였다.

[0375] 상기 제조된 PIBSI (687.0g, 0.62eq)를, 메탄올 (205.99g), 스티렌 옥시드 (37.4g, 0.31eq) 및 아세트산 (18.64g, 0.31eq)을 갖는 1 리터 반응기에 공급하였다. 내용물을 교반하며 가열하여 5시간 동안 환류시켰다. 진공 하에 메탄올을 제거하였다.

[0376] 실시예 7

[0377] 첨가제 G는 다음과 같이 제조하였다:

[0378] 반응기에 도데실페놀 (277.5 kg, 1.06 kmole), 에틸렌디아민 (43.8 kg, 0.73 kmole) 및 카로막스 20 (196.4 kg)을 공급하였다. 혼합물을 90℃로 가열하고, 1시간에 걸쳐 포름알데히드 용액, 36.6 wt% (119.7kg, 1.46 kmole)를 공급하였다. 온도를 3시간 동안 140℃로 승온시키고, 진공 하에 물을 제거하였다. 본 실시예에서 알데히드(a):아민(b):페놀(c)의 몰비는 대략 2:1:1.45였다.

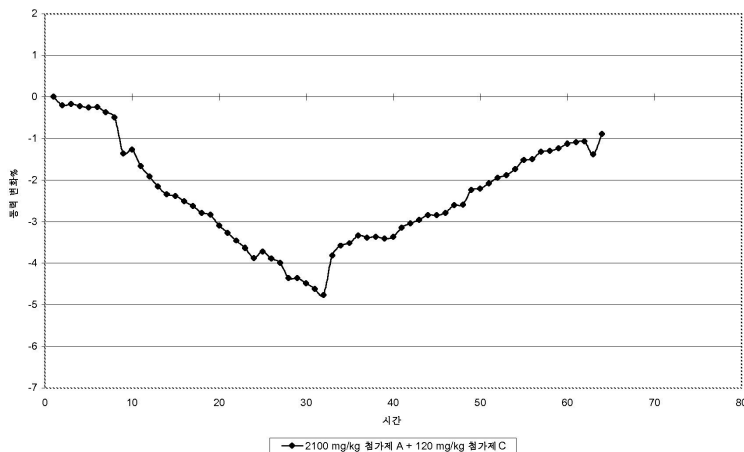
[0379] 1 ppm 아연을 포함하는 RF06 기본 연료에 133ppm 활성 첨가제 F 및 145 ppm 활성 첨가제 G를 첨가함으로써 디젤 연료 조성물을 제조하였다.

[0380] 실시예 3에서 기술된 DW10 절차에 따라 조성물을 시험하였다.

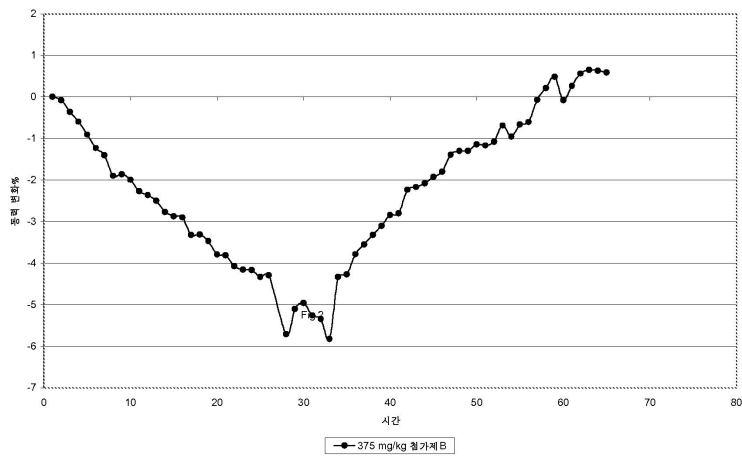
[0381] 시험 기간에 걸친 동력 출력을 도 10에 나타내었다.

도면

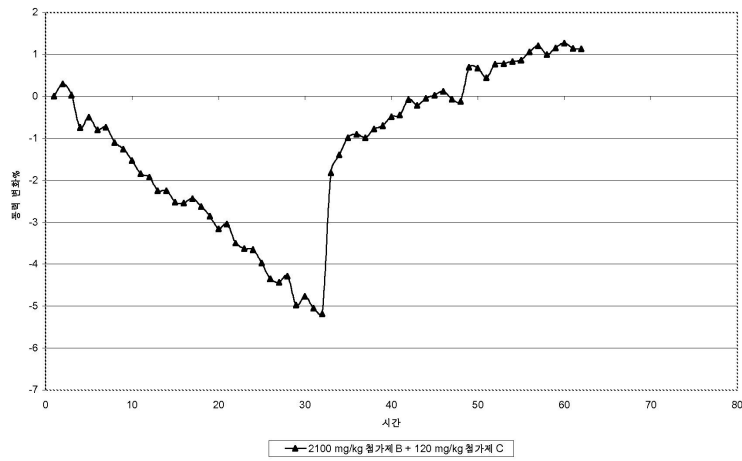
도면1



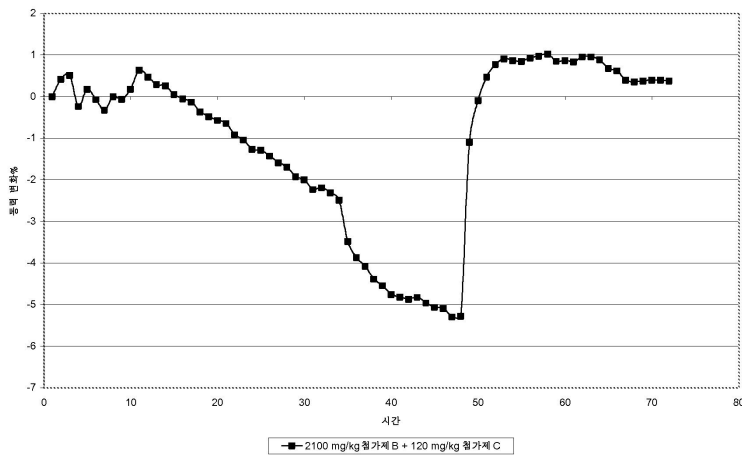
도면2



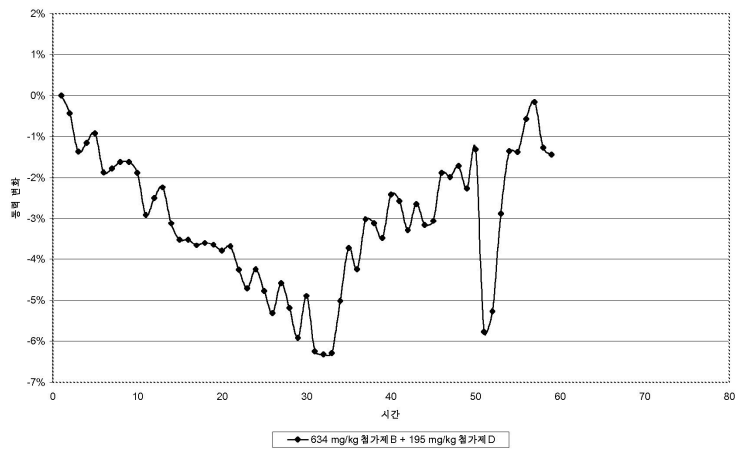
도면3



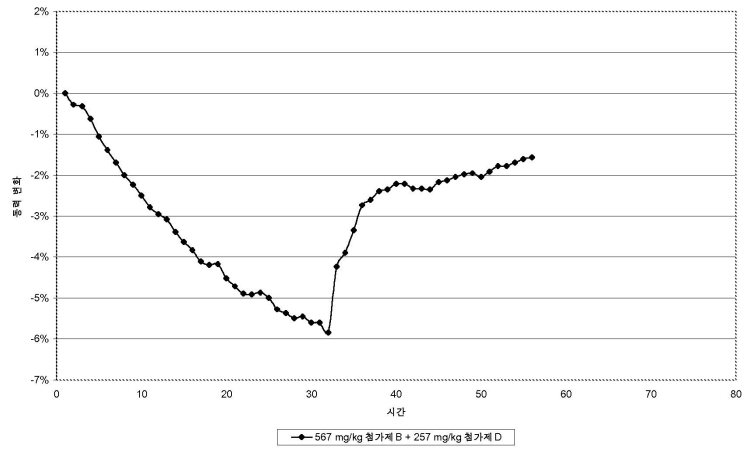
도면4



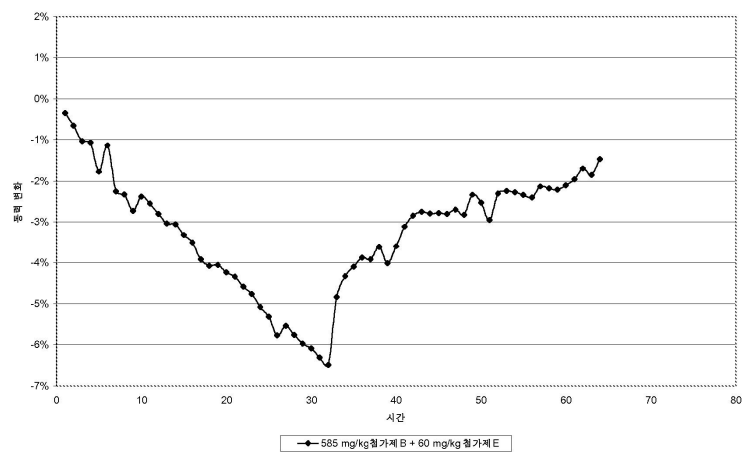
도면5



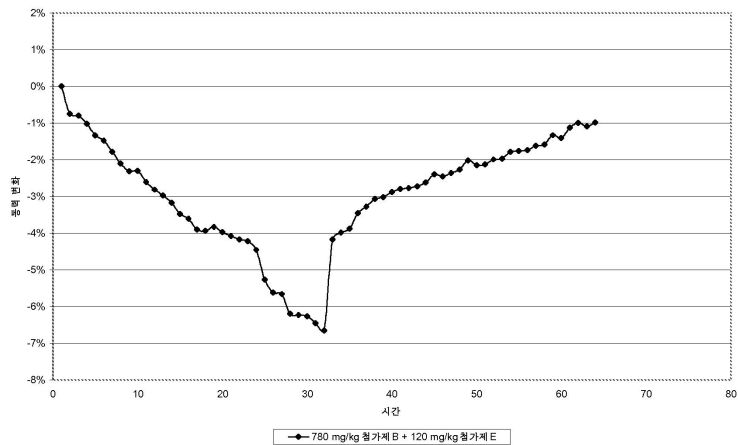
도면6



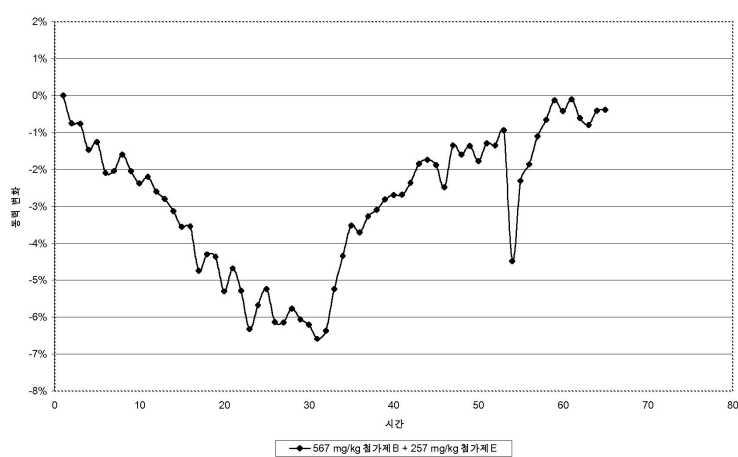
도면7



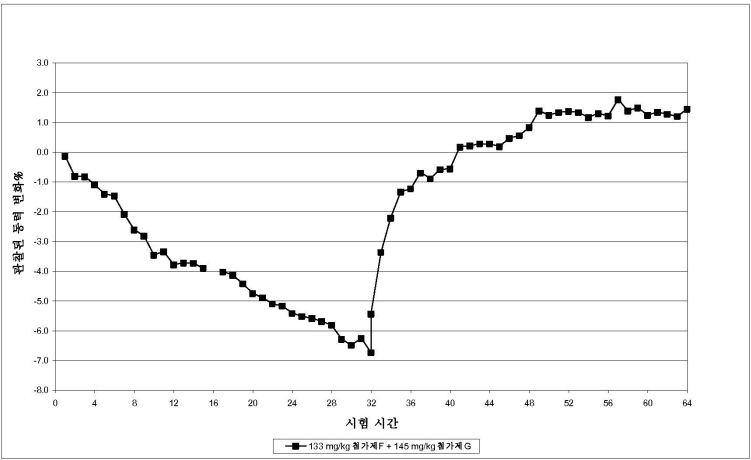
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】
【직권보정 1】
【보정항목】 청구범위
【보정세부항목】 청구항 2의 첫번째 줄

【변경전】

(c) 임의로 치환된 페놀

【변경후】

(c) 치환된 페놀