(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C11D 1/40 (2006.01)
C11D 1/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0077135
(43) 공개일자 2007년07월25일

(21) 출원번호 10-2007-0006287
(22) 출원일자 2007년01월19일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장 11/336,037 2006년01월20일 미국(US)

(71) 출원인 에프톤 케미칼 코포레이션
미국 버지니아 23219 리치몬드 500 스프링 스트리트

(72) 발명자 왕키 후 피터
미국 23832 버지니아주 체스터필드 햄프턴 밸리 미우즈 12210
말페르 데니스 제이
미국 23059 버지니아주 글렌 앨런 메이브룩 드라이브 5917
메이 더필드 토마스
미국 23234 버지니아주 리치몬드 아이론 브릿지 로드 4243
콜루치 윌리엄 제이
미국 23060 버지니아주 글렌 앨런 아르곤 코트 4501

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 탄화수소 연료용 만니히 세정제

(57) 요약

불꽃 및 압축 점화 내연 기관 내의 엔진 침전물을 감소시키는, 탄화수소 연료에 사용하기에 매우 효과적인 신규한 만니히 세정제를 기재한다. 이는 (i) 입체-장애 1 차 아미노기를 갖는 폴리아민, (ii) 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물, 및 (iii) 알데히드를 반응시켜 수득한 만니히 (Mannich) 축합 반응 생성물이다. 이러한 만니히 세정제 화합물을 액체 담체에 분산시켜, 흡입 밸브 (intake valve) 및 또한 기타 엔진 영역, 예컨대 포트 연료 분사장치 (port fuel injector) 및 연소 챔버 내에서 엔진 침전물 형성을 효과적으로 제어하는 탄화수소 엔진 연료용 연료 첨가제 농축물을 제공할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

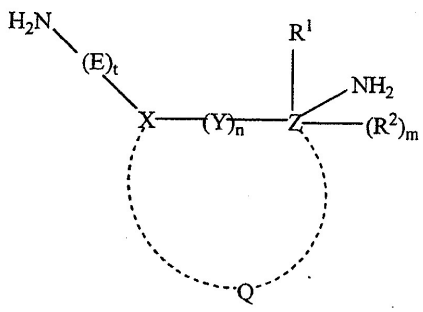
하기를 포함하는, 연료 첨가제 조성물:

(a) (i) 입체-장애 (sterically-hindered) 1 차 아미노기를 갖는 폴리아민, (ii) 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물, 및 (iii) 알데히드를 반응시켜 수득한 만니히 반응 생성물; 및

(b) 액체 담체.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 폴리아민이 하기의 일반 구조를 포함하는 연료 첨가제 조성물:



[식 중, X 및 Z 는 각각 메틸렌이고, Y 는 알킬렌 또는 알킬아미노이고, n 은 0 또는 1 이고, Q 는 X 및 Z 와 고리 구조를 형성하기에 적합한 임의적인 알킬렌 기이고, E 는 히드로카르빌기이고, t 는 0 또는 1 이고, R^1 은 히드로카르빌기 또는 수소이며, 단, n 이 1 인 경우 R^1 은 히드로카르빌이고, R^2 는 수소 또는 히드로카르빌기이고, m 은 0 또는 1 이며, 단, Q 가 존재할 경우 m 은 0 이다].

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 폴리아민이 하나 이상의 입체-장애 (sterically-hindered) 1 차 아미노기를 갖는 폴리아미노시클로알칸을 포함하는 연료 첨가제 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 폴리아민이 디아미노시클로헥산을 포함하는 연료 첨가제 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 폴리아민이 1,2-디아미노시클로헥산을 포함하는 연료 첨가제 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, (a), (b) 및 (c) 의 몰비가 각각 0.6~1.4:0.6~1.4:0.6~1.4 인 연료 첨가제 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, (a), (b) 및 (c) 의 몰비가 각각 0.9~1.1:0.9~1.1:0.9~1.1 인 연료 첨가제 조성물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물이 약 300 내지 약 2,000 의 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리올레핀으로부터 유도된 지방족 히드로카르빌 치환기를 갖는 오르토-크레졸, 또는 페놀, 또는 o-크레졸과 페놀의 혼합물을 포함하는 연료 첨가제 조성물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 지방족 히드로카르빌 치환기가 폴리이소부틸렌을 포함하는 연료 첨가제 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 담체가 액체 폴리-α-올레핀 올리고머, 액체 폴리알켄 탄화수소, 액체 수소처리된 폴리알켄 탄화수소, 광유, 액체 폴리(옥시알킬렌) 화합물, 및 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 연료 첨가제 조성물.

청구항 11.

하기의 반응 생성물을 포함하는 만니히 세정제: 1) 1,2-디아미노시클로헥산, 2) 폴리이소부틸렌이 약 300 내지 약 2,000 의 평균 분자량을 갖는 폴리이소부틸렌-치환된 크레졸 및/또는 페놀, 및 3) 포름알데히드.

청구항 12.

하기를 포함하는, 내연 기관용 연료 조성물:

(a) 주로, 불꽃-점화성 연소성 탄화수소 연료; 및

(b) (i) 하나 이상의 입체-장애 1 차 아미노기를 갖는 폴리아민, (ii) 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물, 및 (iii) 알데히드를 반응시켜 수득한 만니히 반응 생성물을 포함하는, 소량의 연료 첨가제 조성물 (여기서, 만니히 반응 생성물은 연료 조성물로 작동되는 내연 기관 내의 엔진 침전물의 중량을 감소시키기에 충분한 양으로 존재함).

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 연료 첨가제 조성물을 약 100 내지 약 1,000 ppm 의 범위의 양으로 포함하는 연료 조성물.

청구항 14.

제 12 항에 있어서, 만니히 반응 생성물이 (1) 1,2-디아미노시클로헥산, (2) 폴리이소부틸렌-치환된 크레졸 및/또는 페놀 또는 이들의 혼합물 (여기서, 폴리이소부틸렌은 약 300 내지 약 2,000 의 평균 분자량을 가짐), 및 (3) 포름알데히드를 반응시켜 수득되는 연료 조성물.

청구항 15.

제 12 항에 있어서, 항산화제, 담체 유체, 유화파괴제 (demulsifying agent), 방청제 또는 부식억제제, 금속 불활성화제, 연소 조절제 (combustion modifier), 알콜 공용매, 옥탄 개선제 (octane improver), 방출 감소제 (emission reducer), 마찰 조절제 (friction modifier), 윤활 첨가제, 보조 세정제세정제제 첨가제, 살생물제, 정전기방지 첨가제, 항력 감소제 (drag reducing agent), 흐림방지제 (dehazer), 노킹 방지 (anti-knock) 첨가제, 결빙 방지제 (anti-icing agent), 밸브 시트 후회 방지제 (anti-valve seat recession agent), 연소 개선제 (combustion improver), 마커 (marker), 및 염료로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 연료 조성물.

청구항 16.

제 12 항의 상기 연료 조성물로 상기 엔진을 작동시키는 것을 포함하는, 내연 기관 내의 엔진 침전물의 제어 방법.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 제어된 엔진 침전물이 흡입 밸브 (intake valve) 침전물을 포함하는 방법.

청구항 18.

제 16 항에 있어서, 제어된 엔진 침전물이 포트 연료 분사장치 (port fuel injector) 침전물을 포함하는 방법.

청구항 19.

제 16 항에 있어서, 제어된 엔진 침전물이 연소 챔버 침전물을 포함하는 방법.

청구항 20.

제 16 항에 있어서, 제어된 엔진 침전물이 흡입 포트 오염물을 포함하는 방법.

청구항 21.

제 16 항에 있어서, 제어된 엔진 침전물이 직접 분사장치 플러깅 (direct injector plugging) 을 포함하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

기술분야

본 발명은 내연 기관에서 엔진 침전물 (engine deposit) 을 제어하는 데 효과적인, 신규한 만니히 염기 (Mannich base) 축합 생성물, 및 상기 만니히 생성물을 포함하는 연료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

가솔린이 효과적인 침전물 조절 첨가제를 함유하지 않을 경우, 엔진 내부에 침전물이 생성되는 경향이 있다. 대부분의 베이스 가솔린 (base gasoline) 은 유사한 규정된 시방서에 따라 제형화되기 때문에, 침전물 제어 첨가제의 성능은 상이한 가솔린 브랜드를 성능 관점에서 분류하는 데 매우 중요할 수 있다. 수년에 걸쳐, 특히 불꽃 점화 내연 기관의 연료 유도 시스템에서 침전물 형성을 제어 (방지 또는 감소) 하기 위한 첨가제의 개발에 상당한 노력을 기울여 왔다.

엔진 침전물을 효과적으로 제어할 수 있는 첨가제는 당 분야에서 상당한 연구 활동의 초점이 되어 왔지만, 추가적인 개선이 요망된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

발명의 개요

본 발명은 불꽃 및 압축 점화 내연 기관에서 개선된 침전물 제어를 제공하는 데 효과적인, 탄화수소 연료에서 강력한 세정력 특성을 갖는 만니히 반응 생성물을 제공한다. 이러한 세정제 화합물은 하기의 만니히 축합 반응 생성물로서 제공된다: (i) 입체-장애 (sterically-hindered) 1 차 아미노기를 갖는 폴리아민, (ii) 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물, 및 (iii) 알데히드.

본 발명의 중요한 특징은, 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물 및 알데히드와의 만니히 축합 반응을 개시할 수 없거나 본질적으로 개시할 수 없는, 분자 내에 입체-장애 1 차 아미노기를 갖는 폴리아민의 사용이다. 결과적으로, 만니히 반응의 최종 생성물은 상당량의 미반응된 1 차 아민 함유물을 보유한다. 이러한 만니히 반응 생성물 내의 상당량의 미반응된 1 차 아민 함유물의 보유는 본 발명의 만니히 반응 생성물로 처리된 탄화수소 연료에 부여된 개선된 세정력 특성으로 해석된다는 것을 발견하였다. 이러한 만니히 반응 생성물은 흡입 밸브 침전물의 개선된 제어 뿐만 아니라, 불꽃-점화 또는 압축 내연 기관 내의 "보다 저온인" 엔진 영역에서 개선된 침전물 제어를 제공한다. 예를 들어, 이는 또한 흡입 밸브 제어 뿐만 아니라, 포트 연료 분사장치 플러깅 (plugging) 또는 직접 분사장치 침전물, 연소 챔버 침전물, 및 흡입 포트 오염물의 제어 (즉, 방지 및/또는 감소) 에 효과적인 것으로 발견되었다. 본 발명의 만니히 반응 생성물은 흡입 밸브에 관한 산업 침전물 제어 성능 시험 뿐만 아니라, 포트 연료 분사장치에 관한 산업 시험 (즉, ASTM D-6421, PFI 리그 시험) 을 충족시키고 이에 합격하였으며, 이는 PFI 리그 시험에 불합격한 비교용 만니히 세정제와 잘 비교된다.

한 구현예에서, 만니히 반응에 사용되는 입체-장애 1 차 아미노기를 갖는 폴리아민 반응물은 (A) 입체-장애 1 차 아미노기를 갖는 지방족 환식 폴리아민, 및 (B) 입체-장애 1 차 아미노기를 갖는 비환식 지방족 폴리아민, 또는 이들의 조합물에서 선택될 수 있다.

한 특정 구현예에서, 만니히 반응 생성물은 (1) 1,2-디아미노시클로헥산, (2) 폴리이소부틸렌-치환된 크레졸 및/또는 페놀, 및 (3) 포름알데히드를 반응시켜 수득된다. 더욱 특정한 구현예에서, 반응물 (1), (2) 및 (3) 은 만니히 반응에서 대략 등몰량의 비율로 사용된다. 만니히 반응 생성물은 액체 담체 내에 분산되어 탄화수소 엔진 연료용 연료 첨가제 농축물을 제공할 수 있다.

또다른 구현예는, 다양한 만니히 반응 생성물 및/또는 본원에 기재된 본 발명의 첨가제 농축물을 블렌딩한 불꽃 점화 및 압축 엔진용 연료, 및 본 발명의 연료 조성물을 사용하여 엔진을 작동시키고/시키거나 연료를 공급함으로써, 내연 기관 내의 흡입 밸브, 포트 연료 분사장치, 가솔린 직접 분사장치, 연소 챔버, 포트 연료 오염물 등 중 하나 이상을 포함하는 무수한 엔진 위치에서 엔진 밸브 침전물을 제어 (즉, 방지 또는 감소) 하는 방법을 포함한다. 본 발명의 다른 구현예및 특징들은 하기의 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위로부터 훨씬 더 명백해질 것이다.

발명의 구성

바람직한 구현예의 상세한 설명

만니히 반응 생성물. 하기의 만니히 축합 반응 생성물을 포함하는 엔진 연료 내의 침작물 제어 첨가제로서 유용한 세정제 화합물이 제공된다: (i) 입체-장애 1 차 아미노기를 갖는 폴리아민, (ii) 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물, 및 (iii) 알데히드.

입체-장애 아민기를 갖는 폴리아민: 만니히 반응에 사용되는 폴리아민 반응물은 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 반응물 및 알데히드와의 만니히 축합 반응에 관여하지 않는 아미노기를 갖는 폴리아민이다. 이해되는 바와 같이, 폴리아민은

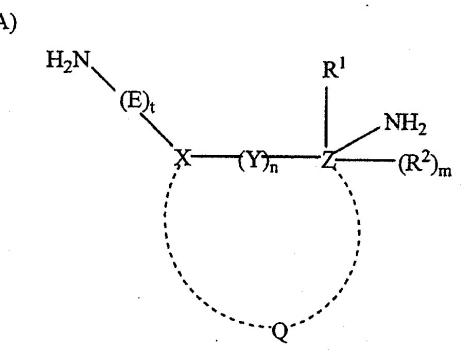
또한 만니히 반응을 뒷받침하고자 하는 목적으로 동일한 분자 내에 별도의 적절히 반응성인 아미노기를 가져야 한다. 반응성 아미노기는 분자 내에 1 차 또는 2 차 아미노기를 가질 수 있다. 특정 구현예에서, 반응성 아미노기는 비(非)-입체 장애 반응성 1 차 아미노기이다.

한 구현예에서, 만니히 반응에 유용한 폴리아민은 추가로, 만니히 반응에 관여하는 그의 능력을 방지하거나 또는 적어도 상당히 방해하기 위해 물리적으로 입체-보호된 1 차 아미노기를 가진다.

분자의 한 1 차 아미노기에 제공된 이러한 입체 장애를 갖는 폴리아민은 이러한 특징을 갖는 지방족 환식 (지환식) 폴리아민 및 비환식 지방족 폴리아민에서 선택될 수 있다.

한 구현예에서, 반응성 아미노기를 갖는 폴리아민 및 입체-장애 1 차 아미노기는 하기의 일반 구조 (A) 를 가진다:

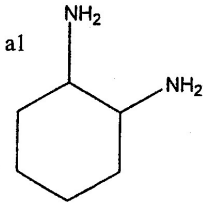
(A)



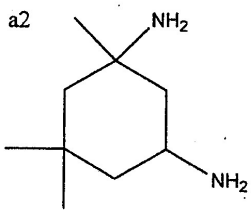
[식 중, X 및 Z 는 각각 메틸렌이고, Y 는 알킬렌 또는 알킬아미노이고, n 은 0 또는 1 이고, Q 는 X 및 Z 와 고리 구조를 형성하기에 적합한 임의적인 알킬렌 기이고, E 는 히드로카르빌기이고, t 는 0 또는 1 이고, R^1 은 히드로카르빌기 또는 수소이며, 단, n 이 1 인 경우 R^1 은 히드로카르빌이고, R^2 는 수소 또는 히드로카르빌기이고, m 은 0 또는 1 이며, 단, Q 가 존재할 경우 m 은 0 이다]. R^1 및/또는 R^2 가 히드로카르빌인 경우, 이는 특히 C_1 내지 C_8 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, t-부틸 등일 수 있다. n 이 1 인 경우, Y 는 예를 들어, C_1 내지 C_8 알킬렌일 수 있거나, 또는 알킬아미노 라디칼, 예컨대 메틸렌아미노 ($-CH_2N(H)-$), 디메틸렌아미노 ($-CH_2N(H)-CH_2-$), 메틸렌아미노-에틸렌메틸렌아미노 ($-CH_2N(H)-C_2H_4N(H)-CH_2-$) 등일 수 있다. t 이 1 인 경우, E 는 메틸렌, 에틸렌, 이소프로필렌 등일 수 있다. Q 는 알킬렌쇄, 예컨대 C_2 - C_4 알킬렌쇄일 수 있다.

한 구현예에서, 입체 장애 1 차 아미노기를 갖는 폴리아민은 지방족 환식 폴리아민, 특히 폴리아미노시클로알칸, 및 더욱 특별하게는 폴리아미노시클로헥산을 포함한다. 하기에 나타낸 바와 같이, 폴리아미노시클로헥산은 1,2-디아미노디시클로헥산, 1,3-디아미노디시클로헥산, 및 1,4-디아미노디시클로헥산, 예컨대 하기의 예시적이며 비제한적인 구조를 갖는 것들을 포함할 수 있다:

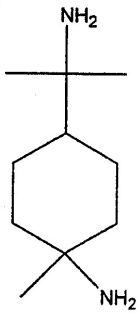
a1



a2



a3



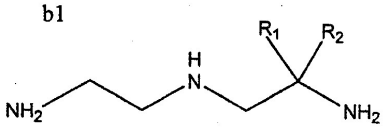
지방족 환식 폴리아민 구조의 한 특정 구현예에서, 입체 장애 히드로카르빌기는 일반적으로, 장애를 갖거나(hindered)/보호되어 있으며 반응성인 아미노기가 서로에 대해 오르토 배치 외의 배열로 존재할 때 입체-장애 1 차 아미노기가 결합되는 것과 동일한 탄소 원자에 결합된다. 구조 a3 에 나타난 바와 같이, 화합물 내의 반응성 아미노기는 고리 구조에 직접 결합될 필요는 없으며, 고리 구조에 직접 결합된 개입 치환기의 부분으로서 존재할 수 있다.

1,2-디아미노디시클로헥산은 예를 들어, 트랜스-d-, 트랜스-l-, 및 시스-이성질체의 혼합물로서 시판중이다. 이의 트랜스-d- 및 트랜스-l-이성질체는 광학 이성질체이며, 이의 시스-이성질체는 기하 이성질체이다. 이의 단리된 이성질체 형태 또는 순수 이성질체 형태가 또한 이러한 반응물로서 사용될 수 있다.

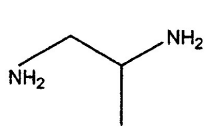
대표적인 비환식 지방족 폴리아민 반응물에는, 만니히 축합 반응에 관여하는 그의 능력을 방지하거나 적어도 상당히 방해하기 위해 물리적으로 입체-보호된 1 차 아미노기를 갖는 알킬렌 폴리아민이 포함된다. 입체 장애 1 차 아미노기는 일반적으로 폴리아민 화합물 내의 2 차 또는 3 차 탄소 원자에 부착된다. 비환식 지방족 폴리아민은 또한 만니히 반응을 뒷받침하기 위해 동일한 분자 내에 별도의 적절히 반응성인 아미노기를 가져야 한다. 반응성 아미노기는 분자 내에서 1 차 또는 2 차 아미노기일 수 있다. 또한 히드록실, 시아노, 아미도 등과 같은 기타 치환기도 폴리아민에 존재할 수 있다.

입체 방해 1 차 아미노기를 갖는 비환식 지방족 폴리아민에는, 하기의 예시적이며 비제한적인 구조를 갖는 것들이 포함된다:

b1



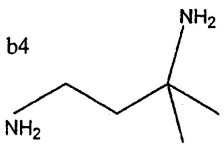
b2



b3

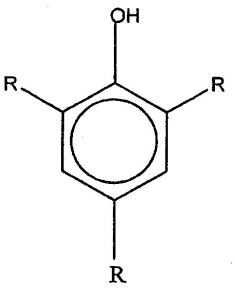


b4



[식 중, R_1 및 R_2 는 히드로카르빌기 또는 수소이며, 단, 이 중 하나 이상은 히드로카르빌기이다]. 히드로카르빌기는 C_1 내지 C_8 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 등일 수 있다.

히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물. 본 발명의 만니히 세정제 생성물의 형성에 사용될 수 있는 대표적인 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물은 하기 화학식으로 나타낸다:



[식 중, 각각의 R 은 H, C_{1-4} 알킬, 또는 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 로 측정했을 때 평균 분자량 (M_w) 이 약 300 내지 약 2,000, 특히 약 500 내지 약 1,500 의 범위인 히드로카르빌 치환기이며, 단, 하나 이상의 R 이 H 이고, 하나의 R 이 상기 정의한 바와 같은 히드로카르빌이다].

대표적인 히드로카르빌 치환기에는 폴리올레핀 중합체, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소부틸렌, 및 에틸렌 알파-올레핀 공중합체가 포함된다. 또한 기타 유사한 장쇄 히드로카르빌 치환기도 사용될 수 있다. 이의 예에는, 부틸렌 및/또는 이소부틸렌 및/또는 프로필렌의 공중합체, 및 공중합체 분자가 50 중량% 이상의 부틸렌 및/또는 이소부틸렌 및/또는 프로필렌 단위체를 함유하는, 이들과 공중합가능한 하나 이상의 모노-올레핀계 공단량체 (예컨대, 에틸렌, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등) 이 포함된다. 프로필렌 또는 이러한 부텐과 중합되는 공단량체는 지방족일 수 있으며, 또한 비(非)-지방족기, 예컨대 스티렌, o-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 디비닐벤젠 등을 함유할 수 있다. 따라서, 임의의 경우, 알킬-치환된 히드록시방향족 화합물의 형성에 사용되는 생성된 중합체 및 공중합체는 실질적으로 지방족 탄화수소 중합체이다. 폴리올레핀 중합체 히드로카르빌 치환기는 고도로 반응성인 비닐리덴 이성질체로서 탄소쇄 상의 말단 위치에 그의 올레핀 이중 결합의 20% 이상, 특히 50% 이상, 더욱 특히 70% 이상을 가질 수 있다.

폴리부틸렌이 특히 유용하다. 본원에서 달리 명시되지 않는 한, 용어 "폴리부틸렌" 은 보편적인 의미에서 "순수한" 또는 "실질적으로 순수한" 1-부텐 또는 이소부텐으로 제조된 중합체, 및 1-부텐, 2-부텐 및 이소부텐 중 둘 또는 이들 셋 모두의 혼합물로 제조된 중합체를 포함하도록 사용된다. 이러한 중합체의 시판 등급은 또한 미량의 기타 올레핀을 함유할 수 있다.

폴리이소부틸렌이 또한 특히 유용하다. 말단 비닐리덴기를 갖는 중합체 분자를 상대적으로 높은 비율로 갖는 소위 고반응성 폴리이소부텐, 즉, 폴리이소부텐 내의 총 말단 올레핀계 이중 결합의 20% 이상이, 예를 들어 미국 특허 제 4,152,499 호 및 문헌 [W. German Offenlegungsschrift 29 04 314] 에 기재된 바와 같은 방법에 의해 형성된 알킬비닐리덴 이성질체를 바람직하게는 50% 이상, 더욱 바람직하게는 70% 이상 함유하는 것은 히드로카르빌 치환된 히드록시방향족 반응물의 형성에 사용하기에 바람직한 폴리알켄이다. 또한 중합체쇄의 약 30% 이상이 말단 에틸리덴 불포화를 함유하는, 수평균 분자량이 500 내지 3,000 인 에틸렌 알파-올레핀 공중합체도 본 발명의 장쇄 치환된 히드록시방향족 반응물의 형성에 사용하기에 적합하다.

한 구현예에서, 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물은 H 인 하나의 R 을 가지며, 하나의 R 은 C_{1-4} 알킬이고, 하나의 R 은 평균 분자량이 약 300 내지 약 2,000 의 범위인 히드로카르빌 치환기이다. 만니히 반응이 일어나는 부위가 단 하나인, 즉, 단 하나의 오르토- 또는 파라-위치가 비치환된 (즉, 하나의 R = H 인) 치환된 히드록시방향족 화합물을, 본원에 정의된 바와 같은 입체-장애 폴리아민 상의 아민기 (단, 모든 1 차 아민기는 아님) 와 함께 사용함으로써, 내연기관의 상이한 영역 내의 엔진 침전물을 감소시키는 데 매우 효과적인 만니히 세정제 생성물이 수득된다. 더욱이, 본 발명의 만니히 염기 생성물은 일반적으로, 단 하나의 위치에서만 치환된 히드록시방향족 화합물로 제조된 생성물 (예를 들어, 하나의 R 이 히드로카르빌 치환기이고, 두개의 R 이 H 인 히드록시방향족 화합물, 예컨대 히드록시카르빌-치환된 페놀) 에 비해 고수율로 제조될 수 있다.

한 특정 구현예에서, 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물은, 고분자량 히드로카르빌 중합체, 예컨대 평균 분자량이 약 300 내지 약 2,000 인 히드로카르빌 중합체기로 o-크레졸을 알킬화하여 알킬-치환된 크레졸을 제공함으로써 수득

된다. 보다 특별한 구현예에서, 평균 분자량이 약 300 내지 약 2,000 인 폴리이소부틸렌으로 o-크레졸을 알킬화하여 폴리이소부틸렌-치환된 크레졸을 제공한다. 가장 특별한 구현예에서, 평균 분자량이 약 500 내지 약 1,500 인 폴리이소부틸렌 (PIB) 으로 o-크레졸을 알킬화하여 폴리이소부틸렌-치환된 크레졸 (PIB-크레졸) 을 제공한다.

또다른 특정 구현예에서, 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물은, 고분자량 히드로카르빌 중합체, 예컨대 평균 분자량이 약 300 내지 약 2,000 인 히드로카르빌 중합체기로 o-페놀을 알킬화하여 알킬-치환된 페놀을 제공함으로써 수득될 수 있다. 특정 구현예에서, 평균 분자량이 약 500 내지 약 1,500 인 폴리부틸렌으로 o-크레졸을 알킬화하여 폴리부틸렌-치환된 크레졸을 제공한다.

그러나, 만니히 축합 반응에서 용이하게 반응성이 있는 임의의 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물이 사용될 수 있다. 히드로카르빌 치환기는 일부 잔류 불포화를 함유할 수 있지만, 일반적으로는 실질적으로 포화된다.

히드록시방향족 화합물의 알킬화는 전형적으로 알킬화 촉매, 예컨대 루이스 산 촉매 (예컨대, BF_3 또는 $AlCl_3$) 의 존재 하에, 약 30 내지 약 200℃ 범위의 온도에서 수행된다. 히드로카르빌 치환기로서 사용되는 폴리올레핀에 대해, 이는 GPC 로 측정했을 때 약 1 내지 약 4, 바람직하게는 약 1 내지 약 2 의 범위의 다분산도 (polydispersity) 를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 히드록시방향족 화합물의 적합한 알킬화 방법은 일반적으로, 예를 들어 GB 1,159,368 및 미국 특허 제 4,238,628 호; 제 5,300,701 호 및 제 5,876,468 호에 교시된 바와 같이 당업계에 공지되어 있다.

알데히드. 만니히 염기 생성물의 제조에 사용되는 대표적인 알데히드에는 지방족 알데히드 및 방향족 알데히드가 포함된다. 지방족 알데히드에는, C_1 내지 C_6 알데히드, 예컨대 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부티르알데히드, 발레르알데히드, 및 헥사날 알데히드가 포함된다. 사용될 수 있는 방향족 알데히드에는, 예컨대 벤즈알데히드 및 살리실알데히드가 포함된다. 본원에 사용되는 예시적인 복소환식 알데히드는 푸르푸랄 및 티오펜 알데히드 등이다. 파라포름알데히드와 같은 포름알데히드-생성 시약, 또는 포르말린과 같은 포름알데히드 수용액이 또한 유용하다. 포름알데히드 및 포르말린이 가장 바람직하다.

만니히 반응 생성물의 합성. 본 발명의 만니히 생성물을 제조하기 위해, 폴리아민, 히드로카르빌-치환된 히드록시방향족 화합물, 및 알데히드 간의 축합 반응은 약 40℃ 내지 약 200℃ 의 범위의 온도에서 수행할 수 있다. 반응은 벌크 (희석제 또는 용매 없이) 내에서 또는 용매 또는 희석제 내에서 수행될 수 있다. 반응의 과정 동안, 물은 증발되고 공비 증류에 의해 제거될 수 있다. 전형적인 반응 시간은 2 내지 4 시간의 범위이지만, 필요시, 보다 길거나 짧은 시간이 이용될 수 있다.

본 발명의 또다른 중요한 특징은 만니히 축합 반응 혼합물 내의 반응물의 비율이다. 만니히 반응물 (i), (ii) 및 (iii) 의 일반적인 비율은, (i) 입체-장애 1 차 아미노기를 갖는 폴리아민 0.6 내지 1.4 몰부, (ii) 알킬-치환된 히드록시방향족 화합물 0.6 내지 1.4 몰부 및 (iii) 하나 이상의 알데히드 0.6 내지 1.4 몰부이며; 특히 (i):(ii):(iii) 의 몰비는 0.8~1.2:0.8~1.2:0.8~1.2; 및 더욱 특히 0.9~1.1:0.9~1.1:0.9~1.1 이다. 대략 등몰량인 비율의 세가지 만니히 반응 반응물을 사용하는 것이 바람직하다. 히드록시방향족 화합물의 몰 당 1 몰 미만의 폴리아민 및 알데히드를 사용할 경우, 일부 히드록시방향족 화합물이 미반응된 채로 남아있을 것이며 만니히 생성물은 활성을 갖지 않을 것이다. 보다 높은 비율의 폴리아민 및/또는 알데히드를 사용할 경우, 원치않은 부산물이 형성될 수 있거나, 또는 미반응된 폴리아민 또는 알데히드가 완제품에 존재할 수 있거나 또는 출발 물질의 폐기물을 생성하는 반응 혼합물로부터 제거될 수 있다. 본원에 기재된 폴리아민의 유형의 사용하면서 상기 기술한 반응물 비율을 사용하면, 우수한 성능 수용력 및 물리적 특성을 갖는 신규한 만니히 염기 생성물이 제공되는 것으로 나타났다.

반응을 실험적 규모로 수행할 경우, 전술한 비율의 유지 및 제어가 비교적 용이하다. 그러나, 대규모 공장 반응기에서 반응을 수행할 경우, 반응기 상부공간으로의 증발, 반응 혼합물로부터 물이 퍼지 (purge) 되고 있을 때 퍼지 스트림 내의 비말동반 (entrainment) 으로 인해, 보다 휘발성인 반응물 (폴리아민 및 포름알데히드) 이 손실될 가능성이 있다. 따라서, 대규모로 반응을 수행할 경우, 액체 반응 혼합물이 실제로 반응물들을 본 발명에 따라 이용되는 비율로 함유하도록 임의의 이러한 손실을 보상하도록 반응을 실시하는 것에 주의해야 한다.

첨가제 농축물 및 연료 조성물. 본 발명의 만니히 생성물은 바람직하게는 액체 담체, 유도 보조제 (induction aid) 또는 유동화제와 병용된다. 이러한 담체는 예를 들어, 액체 폴리-α-올레핀 올리고머, 액체 폴리알켄 탄화수소 (예컨대, 폴리프로펜, 폴리부텐, 폴리이소부텐 등), 액체 수소처리된 폴리알켄 탄화수소 (예컨대, 수소처리된 폴리프로펜, 수소처리된 폴리부텐, 수소처리된 폴리이소부텐 등), 광유, 액체 폴리(옥시알킬렌) 화합물, 액체 알콜 또는 폴리올, 액체 에스테르, 및 유사한 액체 담체 또는 용매와 같은 다양한 유형의 것일 수 있다. 둘 이상의 이러한 담체 또는 용매의 혼합물이 사용될 수 있다.

담체. 본 발명의 만니히 생성물은 바람직하게는 액체 담체, 유도 보조제 또는 유동화제와 병용된다. 이러한 담체는 예를 들어, 액체 폴리-α-올레핀 올리고머, 액체 폴리알켄 탄화수소, 액체 수소처리된 폴리알켄 탄화수소, 광유, 액체 폴리(옥시알킬렌) 화합물, 액체 알콜 또는 폴리올, 액체 에스테르, 및 유사한 액체 담체 또는 용매와 같은 다양한 유형의 것일 수 있다. 둘 이상의 이러한 담체 또는 용매의 혼합물이 사용될 수 있다.

본원에 기재된 만니히 세정제를 위한 구체적인 특정 액체 담체에는, 1) 광유 또는 광유의 블렌드, 특히 점도 지수가 약 120 미만인 것들, 2) 폴리-α-올레핀 올리고머 중 하나 또는 이의 블렌드, 특히 평균 분자량이 약 500 내지 1500 인 것들, 3) 폴리에테르, 특히 평균 분자량이 약 500 내지 약 1,500 의 범위인 폴리(옥시알킬렌) 화합물, 4) 하나 이상의 액체 폴리알킬렌, 또는 5) 1), 2), 3) 및/또는 4) 의 임의의 혼합물이 포함된다. 이에 제한되지는 않지만, 이러한 담체는 특히 바람직한 성능 능력을 가진다.

사용될 수 있는 광유 담체에는 파라핀계, 나프텐계 및 아스팔트계 오일이 포함되며, 각종 석유 원유에서 유도될 수 있으며 임의의 적절한 방식으로 가공될 수 있다. 예를 들어, 광유는 용매 추출된 또는 수소처리된 오일일 수 있다. 또한 재생 광유가 사용될 수 있다. 수소처리된 오일이 가장 바람직하다. 바람직하게는 사용되는 광유는 40℃ 에서 약 1,600 SUS 미만의 점도, 더욱 바람직하게는 40℃ 에서 약 300 내지 약 1,500 SUS 의 점도를 가진다. 파라핀계 광유는 가장 바람직하게는 40℃ 에서 약 475 SUS 내지 약 700 SUS 의 범위의 점도를 가진다. 최상의 결과를 위해서는, 광유가 약 100 미만, 더욱 바람직하게는 약 70 미만, 가장 바람직하게는 약 30 내지 약 60 의 범위의 점도 지수를 갖는 것이 매우 바람직하다.

사용될 수 있는 폴리-α-올레핀 (PAO) 담체에는 수소처리 및 비수소처리된 폴리-α-올레핀 올리고머, 즉, 수소화 또는 비수소화된 생성물, 주로 α-올레핀 단량체의 삼량체, 사량체 및 오량체가 포함되며, 상기 단량체들은 6 내지 12, 일반적으로는 8 내지 12, 가장 바람직하게는 약 10 개의 탄소 원자를 함유한다. 이의 합성은 문헌 [Hydrocarbon Processing, February 1982, pages 75 et seq.], 및 미국 특허 제 3,763,244 호; 제 3,780,128 호; 제 4,172,855 호; 제 4,218,330 호; 및 제 4,950,822 호에 약술되어 있다. 통상의 방법은 본질적으로 단쇄 선형 알파 올레핀 (적절하게는 에틸렌의 촉매적 처리에 의해 수득된) 의 촉매적 올리고머화를 포함한다. 담체로서 사용되는 폴리-α-올레핀은 통상 2 내지 20 센티스톡 (cSt) 의 범위의 점도 (100℃ 에서 측정됨) 을 가질 것이다. 바람직하게는, 폴리-α-올레핀은 100℃ 에서 8 cSt 이상, 가장 바람직하게는 약 10 cSt 이상의 점도를 가진다. 특히 바람직한 폴리-α-올레핀 (PAO) 에는 평균 분자량이 약 500 내지 약 1,500 인 폴리부텐, 더욱 특히 평균 분자량이 약 500 내지 약 1,500 인 폴리이소부텐 및/또는 수소처리된 폴리이소부텐이 포함된다.

담체로서 사용될 수 있는 폴리에테르에는 평균 분자량이 약 500 내지 약 1,500 인 폴리(옥시알킬렌) 화합물, 특히 하기 화학식으로 나타낼 수 있는 연료-용해성 화합물인 폴리(옥시알킬렌) 화합물이 포함될 수 있다:

$R_1-(R_2-O)_n-R_3$

[식 중, R_1 은 전형적으로 수소, 알콕시, 시클로알콕시, 히드록시, 아미노, 히드로카르빌 (예컨대, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아르알킬 등), 아미노-치환된 히드로카르빌, 또는 히드록시-치환된 히드로카르빌이고, R_2 는 탄소수 2 내지 10 (바람직하게는 탄소수 2 내지 4) 의 알킬렌기이고, R_3 은 전형적으로 수소, 알콕시, 시클로알콕시, 히드록시, 아미노, 히드로카르빌 (예컨대, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 아르알킬 등), 아미노-치환된 히드로카르빌, 또는 히드록시-치환된 히드로카르빌기이고, n 은 1 내지 500 의 정수, 바람직하게는 3 내지 120 의 범위의 정수이며, 이는 반복적인 알킬렌옥시기의 수 (통상적으로는 평균수) 를 나타낸다].

복수의 $-R_2-O-$ 기를 갖는 화합물에서, R_2 는 동일 또는 상이한 (상이한 경우, 무작위로 또는 블록으로 배치될 수 있는) 알킬렌기일 수 있다. 바람직한 폴리(옥시알킬렌) 화합물은 알콜을 하나 이상의 알킬렌 옥시드, 바람직하게는 하나의 알킬렌 옥시드와 반응시켜 형성되는 반복 단위체로 이루어진 모노올이다.

담체 유체로서 사용되는 폴리(옥시알킬렌) 의 평균 분자량은 바람직하게는 약 500 내지 약 3,000 의 범위, 더욱 바람직하게는 약 750 내지 약 2,500 의 범위, 가장 바람직하게는 약 1,000 내지 약 2,000 의 범위이다.

폴리(옥시알킬렌) 화합물의 한 유용한 하위군 (sub-group) 은 미국 특허 제 4,877,416 호의 6 열, 20 행 내지 7 열 14 행의 구절에서 언급된 바와 같은 히드로카르빌-말단 폴리(옥시알킬렌) 모노올로 이루어지며, 상기 구절에 인용된 참조문헌, 상기 구절 및 상기 참조문헌은, 완전히 기술된 경우 본원에 참조로써 병합된다.

폴리(옥시알킬렌) 화합물의 바람직한 하위군은, 희석되지 않은 상태에서, 40℃ 에서 약 70 센티스톡 (cSt) 이상 및 100℃ 에서 약 13 cSt 이상의 점도를 갖는 가솔린-용해성 액체인 알킬폴리(옥시알킬렌)모노올 중 하나 또는 이의 혼합물로 이루어진다. 이들 화합물 중, 탄소수 약 8 이상, 더욱 바람직하게는 탄소수 약 10 내지 약 18 의 범위인 알칸올 중 하나 또는 이의 혼합물의 프로폭시화에 의해 형성된 모노올이 특히 바람직하다.

본 발명의 실시에 사용되는 폴리(옥시알킬렌) 담체는 바람직하게는 희석되지 않은 상태에서, 40℃ 에서 약 60 cSt 이상 (더욱 바람직하게는 40℃ 에서 약 70 cSt 이상) 및 100℃ 에서 약 11 cSt 이상 (더욱 바람직하게는 100℃ 에서 약 13 cSt 이상) 의 점도를 갖는다. 또한, 본 발명의 실시에 사용되는 폴리(옥시알킬렌) 화합물은 바람직하게는, 희석되지 않은 상태에서, 40℃ 에서 약 400 cSt 이하 및 100℃ 에서 약 50 cSt 이하의 점도를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 이의 점도는 40℃ 에서 약 300 cSt 를 초과하지 않을 것이며, 100℃ 에서 약 40 cSt 를 초과하지 않을 것이다. 가장 바람직한 폴리(옥시알킬렌) 화합물은 40℃ 에서 약 200 cSt 이하, 및 100℃ 에서 약 30 cSt 이하의 점도를 가질 것이다.

바람직한 폴리(옥시알킬렌) 화합물은, 상기 점도 요건을 충족시키며, 에틸렌 옥시드를 사용하거나 사용하지 않고 알콜 또는 폴리알콜을 프로필렌 옥시드 및/또는 부틸렌 옥시드와 같은 알킬렌 옥시드와 반응시켜 형성된 반복 단위체로 이루어진 폴리(옥시알킬렌) 글리콜 화합물 및 모노에테르 유도체, 및 특히 분자 내의 옥시알킬렌기의 80 몰% 이상이 1,2-프로필렌 옥시드로부터 유도된 생성물이다. 이러한 폴리(옥시알킬렌) 화합물의 제조에 관한 세부사항은 예를 들어, 문헌 [Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 18, pages 633-645 (Copyright 1982 by John Wiley & Sons)] 및 거기에 인용된 참조문헌들에 언급되어 있으며, Kirk-Othmer 백과사전의 상기 인용구 및 거기에 인용된 참조문헌들은 그 전체가 참조로써 본원에 병합된다. 미국 특허 제 2,425,755 호; 제 2,425,845 호; 제 2,448,664 호; 및 제 2,457,139 호에는 또한 이러한 절차가 기재되어 있으며, 또한 본원에 완전히 기술된 경우 참조로써 본원에 병합될 것이다.

폴리(옥시알킬렌) 화합물의 특히 바람직한 하위군은, 희석되지 않은 상태에서, 40℃ 에서 약 70 센티스톡 (cSt) 이상 및 100℃ 에서 약 13 cSt 이상의 점도를 갖는 가솔린-용해성 액체인 알킬폴리(옥시알킬렌)모노올 중 하나 또는 이의 혼합물로 이루어진다. 전형적으로 상기 온도에서의 최대 점도는 40℃ 에서는 약 400 cSt 이하, 100℃ 에서는 약 50 cSt 이하이다. 더욱 바람직하게는, 이의 점도는 40℃ 에서 약 300 cSt 를 초과하지 않을 것이며, 100℃ 에서 약 40 cSt 를 초과하지 않을 것이다. 가장 바람직한 폴리(옥시알킬렌) 화합물은 40℃ 에서 약 200 cSt 이하, 및 100℃ 에서 약 30 cSt 이하의 점도를 가질 것이다. 이들 화합물 중, 탄소수 약 8 이상, 더욱 바람직하게는 탄소수 약 10 내지 약 18 의 범위인 알칸올 중 하나 또는 이의 혼합물의 프로폭시화에 의해 형성된 모노올이 특히 바람직하다.

본 발명에 따라 사용되는 폴리(옥시알킬렌) 화합물은, 폴리(옥시알킬렌) 화합물에 가솔린 용해성을 부여하기에 충분한 수의 분지형 옥시알킬렌 단위체 (예컨대, 메틸디메틸렌옥시 단위체 및/또는 에틸디메틸렌옥시 단위체) 를 함유할 것이다.

또다른 군의 담체 유체는 액체 폴리알킬렌, 예컨대 폴리프로펜, 폴리부텐, 폴리이소부텐, 폴리아밀렌, 프로펜과 부텐의 공중합체, 부텐과 이소부텐의 공중합체, 프로펜과 이소부텐의 공중합체, 및 프로펜, 부텐 및 이소부텐의 공중합체, 또는 이들의 혼합물이다. 기타 유용한 폴리알킬렌에는 수소처리된 폴리프로펜, 수소처리된 폴리부텐, 수소처리된 폴리이소부텐 등이 포함된다. 바람직한 폴리알킬렌 담체 유체에는 미국 특허 제 6,048,373 호에 교시된 바와 같이 분자량 분포가 1.4 미만인 폴리부텐이 포함된다. 기타 담체 유체와 함께 이러한 일반적인 유형의 물질을 사용하는 것은 예를 들어, 그 개시내용이 본원에 참조로써 병합되는, 미국 특허 제 5,089,028 호 및 제 5,114,435 호에 기재되어 있다.

일부 경우, 만니히 염기 세정제/분산제는 담체 유체 내에서 합성될 수 있다. 다른 경우, 예비형성된 (preformed) 세정제/분산제를 적절한 양의 담체 유체와 블렌딩한다. 원할 경우, 세정제/분산제를 적절한 용매 또는 담체 유체 내에서 형성한 후, 추가량의 동일 또는 상이한 담체 유체와 블렌딩할 수 있다.

본 발명의 연료 조성물 및 바람직한 첨가제 패키지 내의 만니히 염기에 대해 사용되는 액체 담체의 비율은, 연료 조성물이 엔진 내에서 소비될 때, 액체 담체가 없다는 것을 제외하고는 동일한 조성물로 작동되는 동일한 엔진의 흡입 밸브 청결도에 비해 개선된 흡입 밸브 청결도를 야기하도록 한다. 따라서, 일반적으로, 활성 성분, 즉, 만니히 염기를 형성하는 동안 또는 형성한 후이지만 담체 유체를 첨가하기 전에 만니히 염기의 제조에 사용되는 용매(들) (만약 존재 시) 를 제외한 활성 성분을 기준으로 한, 담체 유체 대 만니히 염기 세정제/분산제의 중량비는 통상 약 0.3:1 내지 약 2.0:1 의 범위 내, 바람직하게는 약 0.5:1 내지 약 1.5:1 의 범위 내에 속할 것이다.

전형적으로, 본 발명의 첨가제 농축물은 활성 성분을 기준으로 약 12 내지 약 69 중량%, 바람직하게는 약 22 내지 약 50 중량% 의 만니히 염기 세정제/분산제를 함유한다. 첨가제 농축물은 또한 담체 유체를 함유할 수 있으며, 그 수준은 목적한 담체 대 만니히 염기 세정제/분산제 비에 의해 결정된다.

본 발명의 연료 조성물을 제형화할 경우, 만니히 생성물 및 담체 유체 (기타 첨가제의 존재 또는 부재 하) 는 내연 기관 내의 침전물 형성을 감소 또는 억제시키기에 충분한 양으로 사용된다. 따라서, 연료는 엔진 침전물, 특히 흡입 시스템 침전물, 가장 특히 불꽃-점화 내연 기관 내의 흡입 밸브 침전물의 형성을 제어 또는 감소시키는 상기와 같이 비율이 정해진 소량의 만니히 염기 세정제/분잔제 및 액체 담체 유체를 함유할 것이다. 일반적으로, 본 발명의 연료는 상기 정의한 바와 같은 활성 성분을 기준으로, 약 5 내지 약 300 ptb (연료의 부피 1,000 배럴 당 첨가제의 중량 파운드) 의 범위, 바람직하게는 약 10 내지 약 200 ptb 의 범위의 양의 만니히 염기 세정제/분산제를 함유할 것이다. 액체 담체 유체가 사용되는 바람직한 연료 조성물에서, 담체 유체의 총량은 바람직하게는 만니히 세정제/분산제 (활성 성분을 기준으로 함) 의 중량부 당 약 0.3 내지 약 2.0 중량부의 양으로 존재할 것이며, 더욱 바람직하게는 담체 유체는 만니히 세정제/분산제 1 부 당 약 0.4 내지 1.0 중량부의 양으로 존재할 것이다.

기타 첨가제. 기타의 임의적인 첨가제, 예컨대 하나 이상의 연료-용해성 항산화제, 유화파괴제 (demulsifying agent), 방청제 또는 부식억제제, 금속 불활성화제, 연소 조절제 (combustion modifier), 알콜 공용매, 옥탄 개선제 (octane improver), 방출 감소제 (emission reducer), 마찰 조절제 (friction modifier), 윤활 첨가제, 보조 세정제/분산제 첨가제, 살생물제, 정전기방지 첨가제, 항력 감소제 (drag reducing agent), 흐림방지제 (dehazer), 노킹 방지 (anti-knock) 첨가제, 결빙 방지제 (anti-icing agent), 밸브 시트 후회 방지제 (anti-valve seat recession agent), 연소 개선제 (combustion improver), 마커 (marker), 염료 및 다관능성 첨가제 (예컨대, 메틸시클로펜타디에닐, 망간 트리카르보닐 및/또는 기타 시클로펜타디에닐 망간 트리카르보닐 화합물) 이 또한 본 발명의 첨가제 농축물 및 연료에 포함될 수 있다. 본 발명의 조성물에 사용하기 위해 어떠한 성분이 선택되든지, 각 성분은 완성된 연료 조성물에서 의도된 기능(들) 을 나타내기에 적어도 충분한 양으로 존재해야 한다.

바람직한 구현예에서, 첨가제 농축물은 추가로, 비등점이 약 200℃ 미만인 하나 이상의 불활성 탄화수소 용매를 함유한다.

베이스 연료. 본 발명의 연료의 제형화에 사용되는 베이스 연료는, 무연 모터 및 항공기 가솔린, 및 전형적으로 가솔린 비등 범위의 탄화수소 및 알콜, 에테르, 및 기타 적합한 산소-함유 유기 화합물과 같은 연료-용해성 산소처리된 블렌딩 성분을 둘 다 함유하는 소위 재제형화된 (reformulated) 가솔린과 같은 불꽃 점화 내연 기관의 작동에 사용하기에 적합한 임의의 및 모든 베이스 연료이다. 바람직한 블렌딩제에는 연료-용해성 알칸올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 및 이들의 고차 동족체, 및 연료-용해성 에테르, 예컨대 메틸 tert-부틸 에테르, 에틸 tert-부틸 에테르, 메틸 tert-아밀 에테르, 및 유사 화합물, 및 이러한 물질들의 혼합물이 포함된다. 옥시게네이트는 사용시, 일반적으로 베이스 연료 내에, 약 25 부피% 미만, 바람직하게는 전체 연료 내의 산소 함량이 약 0.5 내지 약 5 부피% 의 범위가 되게 하는 양으로 존재할 것이다. 그러나, 본 발명의 실시에 있어서, 필요하다거나, 적절하다거나 바람직하다고 생각될 때에는 언제든지 상기 비율 범위를 벗어나는 것이 허용된다.

본 발명의 바람직한 연료를 제형화하는 데 사용되는 첨가제는 개별적으로 또는 각종 하위(sub)-조합물로 베이스 연료 내로 블렌딩될 수 있다. 그러나, 본 발명의 첨가제 농축물을 사용하여 모든 성분을 동시에 블렌딩하는 것이 바람직한데, 이는 첨가제 농축물 형태일 때 성분의 조합에 의해 얻어지는 상호 호환성 (compatibility) 의 이점이 있기 때문이다. 농축물의 사용은 또한 블렌딩 시간을 감소시키고, 블렌딩 오차의 가능성을 낮춘다.

내연 기관 내의 침전물 형성 제어. 본 발명의 연료 첨가제는 불꽃-점화 및 압축 (예컨대, 디젤) 내연 기관 내의 침전물을 제어 (즉, 방지 및/또는 제거) 하는 데 유용하다. 당 분야에서의 연구는 주로 흡입 밸브 침전물 관련사항, 및 또한 어느 정도로는 연소 챔버 침전물에 초점을 맞추는 경향이 있어 왔지만, 본 발명의 연료 첨가제는 더욱 다목적인 것으로 밝혀졌다. 이는 흡입 밸브 내의 침전물을 방지/제거하는 데 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 소위 "보다 저온인" 엔진 영역, 예컨대, 특히 포트 연료 분사장치 내의 침전물을 제어하는 데 효과적인 것으로 발견되었다. 또다른 적용은 가솔린 직접 분사장치 플러깅을 방지하기 위한 것이다.

흡입 밸브 및 포트 상에 형성된 침전물은 실린더 내에서 공기 흐름을 제한할 수 있으며 공기 흐름 패턴을 변경시킬 수 있기 때문에, 엔진 동력을 감소시킬 수 있다. 저온 출발 (cold-start) 및 웜업 주행운전성 (warm-up driveability) 이 또한 좋지 않은 영향을 받을 수 있으며, 배기물 방출이 증가할 수 있다. 흡입 밸브에서의 기타 밸브 침전물 문제는 밸브 점착 (valve sticking) 및 탄 (burned) 밸브를 포함한다. 본 발명의 연료 첨가제는 이러한 유형의 침전물의 제어에 효과적이다.

연소 챔버는 침전물 형성에 관련된 또다른 엔진 영역이다. 연소 챔버 침전물은 연로 온도 및 압축비를 증가시키는 경향이 있기 때문에, 옥탄수 요건 (octane number requirement; ONR) 을 증가시킬 수 있다. 연소 챔버 침전물 형성으로 인해 엔진의 ONR 이 너무 많이 증가할 경우, 권고된 가솔린 AKI 는 노킹 (knocking), 또는 녹 (knock) 센서가 구비된 차량 내에서 녹 억제를 수반할 수 있는 동력의 손실을 방지할 수 없다. 연소 챔버 침전물 방해 (CCDI) 및 연소 챔버 침전물 플레이킹 (flaking) (CCDF) 은, 일부 엔진에서 발생할 수 있는 부가적인 엔진 침전물 문제이다. CCDI 는 그 자체가 일부 엔진 설계시 피스톤 상부의 엔진 침전물 및 실린더 헤드 상의 엔진 침전물 간의 물리적 접촉으로부터 야기된 언짢은 엔진 울림 소리 (banging noise) 로 나타날 수 있다. CCDF 는 연소 챔버 침전물이 벗겨져 밸브면 (valve face) 과 밸브시트 (valve seat) 사이에 머무를 경우 발생하며, 이는 불량한 밸브 밀폐로 인해 낮은 압축 압력을 야기한다. 본 발명의 연료 첨가제는 또한 이러한 유형의 침전물의 제어에 효과적이다.

연료 분사장치 및 카뷰레터 (carburetor) 는 또한 침전물 형성이 일어날 수 있는 관련 영역이다. 연료 분사장치의 소형 연료 통로 내의 침전물, 예컨대 분사장치 축 (pintle) 침전물은 연료 흐름을 감소시키고 분무 패턴을 변경시킬 수 있어, 동력, 연료 경제성 및 주행운전성에 악영향을 미칠 수 있다. 침전물은 카뷰레팅된 (carbureted) 엔진에 대해서도 유사한 문제를 야기할 수 있는데, 이는 카뷰레터가 또한 연료 계측을 위해 소형 채널 및 구멍을 사용하기 때문이다. 본 발명의 연료 첨가제는 또한 이러한 유형의 침전물의 제어에 효과적이다.

명시된 바와 같이, 본 발명의 연료 첨가제는 또한 보다 저온인 엔진 영역 내의 침전물의 제어에 효과적인 것으로 발견되었다. 예를 들어, 포트 연료 분사장치 (PFI) 침전물은 엔진 성능에 영향을 미치는 침전물이 발생할 수 있는 또다른 엔진 영역을 대표한다. PFI 침전물은 예를 들어, 엔진을 끈 후 고온 소크기 (hot soak period) 동안 형성될 수 있다. 주입기 말단부에 잔류하는 가솔린 잔류물은 일반적인 경험한 분사장치를 통해 흐르는 가솔린보다 더 오랫 동안 승온에 노출되며, 이는 침전물 형성을 개시하는 가솔린 분해를 야기할 수 있다. 이러한 침전물은 연료 흐름을 제한할 수 있으며, 가솔린 분사장치 말단부의 계측 구멍을 부분적으로 폐쇄 또는 완전히 플러깅하여 분무 패턴을 파괴할 수 있다. 본 발명의 연료 첨가제는 다르게는 보다 저온인 엔진 영역에서 발생할 수 있는 이러한 유형의 침전물의 제어에 효과적이다.

하기의 실시예는 본 발명에 따른 구현예를 추가적으로 예시하기 위한 것이며 제한하기 위한 것이 아니다. 본원에 기재되고 사용되는 모든 퍼센트, 비, 부, 및 양은 달리 명시되지 않는 한 중량 기준이다.

실시예

실시예 1:

1,2-디아미노시클로헥산-크레졸 만니히 ("DAC-C 만니히") 의 제조 절차

본 발명의 실시 및 이점은, 제한의 목적이 아닌 예시의 목적으로 제시된 하기 실시예에 의해 입증된다. 각 만니히 축합 반응에서, 하기의 일반 절차를 이용하였다. 트랜스 및 시스 이성질체의 혼합물로서의 1,2-디아미노시클로헥산 ("DAC"), 폴리이소부틸렌-치환된 오르토-크레졸 ("PIB-크레졸"), 및 포름알데히드 ("FA") 를 반응시켜 본 발명의 만니히 반응 생성물을 제조하였다. 오르토-크레졸을 수평균 분자량이 대략 900 인 폴리이소부틸렌으로 알킬화하여 PIB-크레졸을 형성하였다. DAC, PIB-크레졸, 및 FA 를 기계적 교반기, 질소 공급기, 딘-스타크 (Dean-Stark) 트랩, 및 가열 맨틀이 구비된 수지 플라스크 내에서 하기 방식으로 반응시켰다. 용매, Aromatic-100, 및 PIB-크레졸을 플라스크로 도입하고, 혼합물을 약간의 발열과 함께 40℃ 로 가열하였다. 이 단계에서, 총 계산된 Aromatic-100 의 대략 75% 를 첨가하였다. 혼합된 물질들을 교반하고, 40℃ 로 가열하여, 질소 기체 (N_2) 블랭킷 (blanket) 하에 성분들을 블렌딩하였다. 플라스트 내의 질소 기체압을 대략 0.1 SCFH 로 조정하였다. 혼합물이 균질해졌을 때, DAC 를 첨가하였다. 조합물의 온도는 40~45℃ 였다. 격렬한 교반을 유지하면서, FA (37%) 를 서서히 첨가하였다. 온도가 40~45℃ 로 상승함에 따라, 경미한 발열이 관찰되었다. 온도를 80℃ 로 증가시키고, 30 내지 60 분간 유지하였다. 온도를 145℃ 로 증가시켜, 딘-스타크 트랩을 이용하여 증류시켰다. 약 30 분 내에 대략 95~105℃ 의 온도에서 증류가 시작되었다. 증류가 시작되면, 질소 기체 흐름을 0.5 SCFH 로 조정하였다. 온도를 추가로 약 2 내지 2.5 시간 동안 145℃ 로 유지하였다. 증류 후 반응 플라스크 내의 생성물의 총 중량으로부터, 최종 패키지 조성물을 25% 용매로 만드는 데 필요한 추가적인 용매의 양을 계산하여 첨가하였다. 만니히 반응에 사용된 DAC:PIB-크레졸:FA 의 몰비는 각각 1.0:1.0:1.0 이었다. 이러한 설명의 목적으로, 본 실시예에 대해 수득된 만니히 반응 생성물은 "DAC-C 만니히" 라 칭한다.

비교용 반니히 생성물. 본 발명의 범주 밖의 만니히 반응 생성물은 시판중이었으며, 1,3-DAP 만니히 (즉, 1,3-디아미노프로판 만니히), PBC-PA 트리아진 만니히 (즉, 폴리이소부텐-프로필아민 트리아진 만니히로 알킬화된 장쇄 알킬화 오르토-크레졸), 및 EDA 만니히 (즉, 에틸렌디아민 만니히) 를 포함하였다.

성능 시험. 본 발명을 대표하는 만니히 반응 생성물 ("DAC-만니히"; 실시예 1) 및 비교용 만니히 조성물은 하기 성능 시험을 거쳤다:

I: 인트레피드 IVD 차량 시험 (Intrepid IVD Vehicle Test): 흡입 밸브 침전물 (IVD). 이러한 엔진 청결도 평가 IVD 시험은 표준 BMW IVD 시험 (ASTM D 5500) 과 유사하였으나, BMW 엔진 대신 다지 인트레피드 (Dodge Intrepid) 엔진을 사용하였으며 주행거리 축적을 위해 도로 경로 대신 채시스 디노 (chassis dyno) 를 사용했다는 점에서 상이하였다.

II: ASTM D-6421, PFI 리그 (rig) 시험: "통과" 율이 10% 플러깅 비율 미만인, 포트 연료 벤치 (bench) 시험

III: ASTM D-5598, 크라이슬러 터보과급기 PFI 시험 (Chrysler Turbocharger PFI test): 포트 연료 분사장치 (PFI) 엔진 시험.

이들 시험은 특정 만니히 세정제의 존재 하에 발생하는 것으로 관찰된 침전물 형성 수준의 직접적인 측정치를 제공하였다. 처리율 및 인트레피드 IVD 차량 시험에 대한 결과는 하기 표 1 에 보고하였다.

[표 1]

샘플 실험	만니히 첨가제	처리율 (PTB)	IVD (mg)
1	DAC-C 만니히	26	0.0
A	1,3-DAP 만니히	28.8	35.1
B	PBC-PA 트리아진 만니히	28.8	32.3
C	1,3-DAP 만니히	28.8	77.2
D	EDA 만니히	25.6	40.1

처리율 및 ASTM-D 6421, PFI 리그 시험에 대한 결과는 하기 표 2 에 보고하였다.

[표 2]

샘플 실험	만니히 첨가제	처리율 (PTB)	PFI 침전물 (플러깅 비율, %)
2	DAC-C 만니히	41.8	2.5
E	EDA 만니히	41.8	21.8
F	1,3-DAP 만니히	41.8	17.1

표 1~2 의 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명을 대표하는 반응 생성물 (DAC-C 만니히) 은, 실시예 1 의 만니히 생성물을 사용했을 때 비교적 더 낮은 양의 침전물이 형성된 것으로 나타난 것처럼, 시판 만니히 제품에 비해 IVD 및 PFI 리그 시험에서 우수하고 보다 양호한 세정력을 나타냈다.

또한 본 발명을 대표하는 만니히 반응 생성물의 효능을, ASTM D-5598, 크라이슬러 터보과급기 PFI 엔진 내에서 보통의 무연 연료에서 평가하였다. 또한 첨가제를 함유하지 않은 베이스 연료도 시험하였다. 결과는 하기 표 3 에 제시하였다.

[표 3]

샘플 실험	만니히 첨가제	처리율 (PTB)	PFI 침전물 (플러깅 비율, %)
3	DAC-C 만니히	80	0.42
G	베이스 연료	없음	>5

상기 표의 조사 시, 본 발명을 대표하는 만니히 반응 생성물 (DAC-C 만니히) 은, 이를 사용하였을 때 PFI 침전물의 양이 감소된 것으로 입증되었듯이, 시판중인 만니히 제품 또는 미처리된 베이스 연료에 비해 엔진 시험에서 우수하고 개선된 성능을 나타냈음이 명백하다.

실시예 2:

실시예 1 에서 DAC-C 만니히에 대해 기재된 바와 유사한 방식으로, 하기 반응물 몰비로 추가의 만니히 반응 생성물을 제조하였다. 각각, 샘플 4: 1.0:1.0:1.0 DAC:PIB-크레졸:FA, 및 샘플 5: 1.0:2.0:2.0 DAC:PIB-크레졸:FA. **성능 시험.** 샘플 4 및 5 의 만니히 반응 생성물은 각각 M102E (CEC-05-A-93) 엔진 청결도 평가 시험을 거쳤다. 또한 미처리된 베이스 연료를 동일한 표준 엔진 시험 (샘플 F) 를 이용하여 개별적으로 시험하였다.

처리율 (고형분 함량 기준) 및 M102E (CEC-05-A-93) 시험에 대한 결과를 하기 표 4 에 보고하였다.

[표 4]

샘플 실험	처리율 (PTB)	IVD (mg)
4	38.8	27.2
5	38.8	38.5
F	0	405.9

표 4 의 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명을 대표하는 샘플 4 및 5 만니히 반응 생성물은, 그의 침전물 형성 양이 상당히 더 낮은 것으로 나타난 것처럼, 미처리된 베이스 연료 (샘플 F) 에 비해 IVD 시험에서 우수하고 보다 양호한 세정력을 나타냈다. 본 발명을 대표하는 만니히 반응 생성물은 시판중인 만니히 첨가제 제품에 비해 보다 양호한 오염물 비율을 제공하는 것으로 관찰되었다.

본 명세서 또는 특허청구범위의 임의의 부분에서 단수형 또는 복수형의 화학명으로 언급된 성분 및 반응물은 화학명 또는 화학적 유형 (예를 들어, 베이스 연료, 용매 등) 으로 언급된 또다른 물질과 접촉되기 전에 존재하는 것을 말하는 것으로 이해되어야 한다. 생성된 혼합물 또는 용액 또는 반응 매질에 어떠한 화학적 변화, 변형 및/또는 반응이 일어난다해도 중요하지 않은데, 이는 이러한 변화, 변형, 및/또는 반응이 명시된 반응물 및/또는 성분을 본 개시내용에 따라 요구되는 조건 하에 함께 놓는 자연적인 결과이기 때문이다. 따라서, 반응물 및 성분은, 원하는 화학적 반응 (예컨대, 만니히 축합 반응) 의 수행에 있어 또는 원하는 조성물 (예컨대 첨가제 농축물 또는 첨가제가 첨가된 연료 블렌드) 의 형성에 있어 함께 놓여지는 성분을 말한다. 또한 첨가제 성분은 그 자체로 개별적으로 및/또는 예비형성된 첨가제 조합물 및/또는 하위-조합물의 형성에 사용되는 성분으로서, 베이스 연료 내에 또는 이와 함께 첨가 또는 블렌딩될 수 있음을 또한 인지할 것이다. 마찬가지로, 고비율의 첨가제 성분이 통상 하나 이상의 희석제 또는 용매와 블렌딩된 예비형성된 첨가제 농축물은, 후속적으로 상기 농축물이 완성된 연료 조성물의 형성 과정에서 베이스 연료와 블렌딩되도록 형성될 수 있다. 따라서, 이하의 특허청구범위가 현재 시제 ("포함한다", "이다" 등) 의 물질, 구성 성분 및/또는 성분을 언급할지라도, 이는, 현재 존재하고 있거나 본 개시내용에 따른 하나 이상의 기타 물질, 구성 성분 및/또는 성분과 최초로 블렌딩 또는 혼합되기 직전의 시간에 존재해 왔던 물질, 구성성분 또는 성분을 말하는 것이다. 따라서, 물질, 구성성분 또는 성분이 이러한 블렌딩 또는 혼합 작업의 과정 동안 화학적 반응 또는 변형을 통해 그의 본래의 정체성을 상실할 수 있다는 사실은 본 개시내용 및 이의 특허청구범위의 정확한 이해 및 해석에 전혀 중요하지 않다.

본원에서 사용되는 바와 같이, "연료-용해성" 이란 용어는, 논의되는 물질이 20℃ 에서, 그의 의도된 기능을 제공하는 데 필요한 최소 농도에 적어도 도달하기 위해 사용되도록 선택된 베이스 연료 내에 충분히 용해되어야 함을 의미한다. 바람직하게는, 물질은 베이스 연료 내에서 실질적으로 이보다 더 높은 용해도를 가질 것이다. 그러나, 물질은 베이스 연료 내에 모든 비율로 용해될 필요는 없다.

본 명세서의 임의의 부분에서 언급된 각각의 모든 특허 또는 기타 문헌들은 본원에 완전히 설명된 것처럼, 모든 목적을 위해 본 개시내용에 전체적으로 참조로써 병합된다.

본 발명은 그의 실시에 있어 상당한 변형이 가해질 수 있다. 따라서, 전술한 설명들은 제한을 위한 것이 아니며, 본 발명을 앞서 제시된 특정 예시로 제한하는 것으로 생각되어서는 안된다. 더욱이, 포함하고자 하는 것은 청구된 특허청구범위 및 법으로 허용되는 이의 동등물에 기술된 바와 같다.

발명의 효과

본 발명의 만니히 반응 생성물은 불꽃 및 압축 점화 내연 기관에서 개선된 침전물 제어를 제공하는 데 효과적이며, 탄화수소 연료에서 강력한 세정력 특성을 갖는다.