



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년11월24일
C07C 217/00 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0648425
	(24) 등록일자	2006년11월15일

(21) 출원번호	10-2002-7006850	(65) 공개번호	10-2002-0071871
(22) 출원일자	2002년05월29일	(43) 공개일자	2002년09월13일
심사청구일자	2005년11월11일		
번역문 제출일자	2002년05월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/042399	(87) 국제공개번호	WO 2001/42188
국제출원일자	2000년11월30일	국제공개일자	2001년06월14일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 리히텐슈타인, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 에쿠아도르, 필리핀,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니,

(30) 우선권주장 09/450,952 1999년11월30일 미국(US)

(73) 특허권자 텍사코 디벨롭먼트 코퍼레이션
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001

(72) 발명자 토마스에프. 데로사
미합중국코네티컷06942윌링포드브랜트우드드라이브139

조세프엠. 루소
미합중국텍사스77450캐티벤트그래스드라이브3014

벤자민제이. 카우프만
미합중국뉴욕12533호프웰정크션뉴하드플레이스35

제임스,알.캣참
미합중국뉴욕12578설트포인트데니스코트알디1

리차드,브이.케슬러
사망

프랭크,제이.데블러스
미합중국뉴욕12533호프웰정크션에드워드로드33

(74) 대리인

황주명
김석현

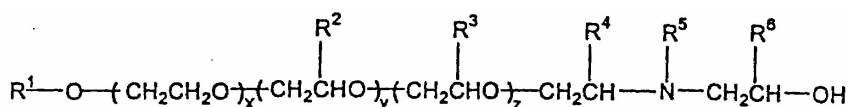
심사관 : 홍성란

전체 청구항 수 : 총 41 항

(54) 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올 및 이를 함유한 연료조성물

(57) 요약

본 발명은 하기의 일반식으로 표시되는 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올 화합물, 및 이를 함유한 내연 엔진 연료조성물에 관한 것이다:



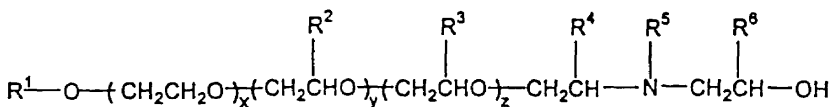
상기식에서, R¹은 알킬, 4개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 알리시클릭 또는 알킬알리시클릭 라디칼, 또는 알킬기가 4개 내지 30개의 탄소원자수인 알킬아틸이고; x는 0 내지 5의 정수이고, y는 1 내지 49의 정수이고, z는 1 내지 49의 정수이고, x+y+z의 합이 3 내지 50이고; R² 및 R³은 각각 상이하고, 1개 내지 4개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고, 각각의 옥시알킬렌 라디칼은 옥시알킬렌 유닛이 반복된 어떠한 조합도 가능하여서 불규칙 또는 블록 공중합체를 형성하고; R⁴는 R²

또는 R³과 동일하고; R⁵는 수소 또는 $\overset{\overset{R^7}{|}}{-CH_2CHOH}$, 여기서 R⁷은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고; 및 R⁶은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기의 일반식으로 표시되는 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올 화합물:



상기식에서, R^1 은 알킬, 4개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 알리시클릭 또는 알킬알리시클릭 라디칼, 또는 알킬기가 4개 내지 30개의 탄소원자수인 알킬아릴이고; x 는 0 내지 5의 정수이고, y 는 1 내지 49의 정수이고, z 는 1 내지 49의 정수이고, $x+y+z$ 의 합이 3 내지 50이고; R^2 및 R^3 은 각각 상이하고, 1개 내지 4개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고, 각각의 옥시알킬렌 라디칼은 옥시알킬렌 유닛이 반복된 어떠한 조합도 가능하여서 불규칙 또는 블록 공중합체를 형성하고; R^4 는 R^2

또는 R^3 과 동일하고; R^5 는 수소 또는 $\begin{array}{c} R^7 \\ | \\ -CH_2CHOH \end{array}$, 여기서 R^7 은 수소 또는 1개 내지 5개 탄소원자수를 갖는 알킬기이고; 및 R^6 은 수소 또는 1개 내지 5개 탄소원자수를 갖는 알킬기이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 R^1 은 6개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 알킬기를 갖는 알킬아릴인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 R^2 는 메틸, R^3 은 에틸, R^5 는 수소 및 R^6 은 에틸인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4.

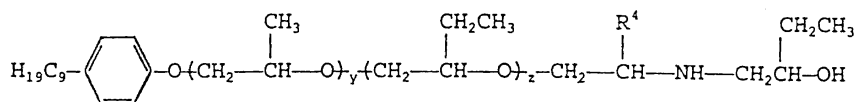
제 3항에 있어서, 상기 x 는 0이고, y 대 z 의 비율이 1.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5.

제 3항에 있어서, 상기 x 는 0이고, 옥시알킬렌 유닛은 불규칙 중합체에 포함되고, y 대 z 의 비율이 1.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6.

하기의 일반식으로 표시되는 불규칙 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올 공중합체:



상기식에서, y 는 5 내지 10의 정수이고, z 는 5 내지 10의 정수이고; 및 R^4 는 $-CH_3$ 또는 $-CH_2CH_3$ 이다.

청구항 7.

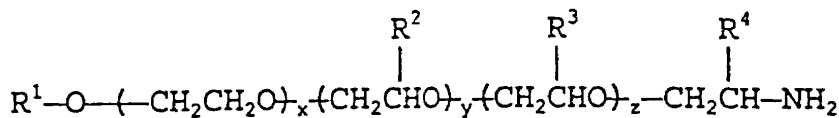
제 6항에 있어서, 상기 y 대 z 의 비율이 1 내지 3인 것을 특징으로 하는 불규칙 공중합체.

청구항 8.

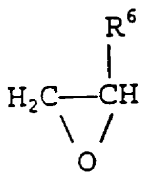
제 6항에 있어서, 상기 y 대 z의 비율이 1.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 불규칙 공중합체.

청구항 9.

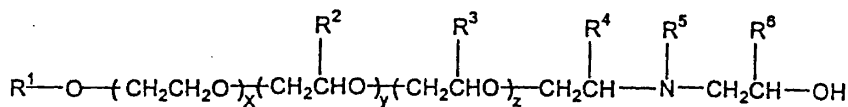
하기의 일반식으로 표시되는 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민을



하기의 일반식으로 표시되는 1,2-에폭시드와 반응시켜



하기의 일반식으로 표시되는 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올 생성물을 제공하는 단계를 포함하는 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올의 제조방법:



상기식에서, R¹은 알킬, 4개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 알리시클릭 또는 알킬알리시클릭 라디칼, 또는 알킬기가 4개 내지 30개의 탄소원자수인 알킬아릴이고; x는 0 내지 5의 정수이고, y는 1 내지 49의 정수이고, z는 1 내지 49의 정수이고, x+y+z의 합이 3 내지 50이고; R² 및 R³은 각각 상이하고, 1개 내지 4개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고, 각각의 옥시알킬렌 라디칼은 옥시알킬렌 유닛이 반복된 어떠한 조합도 가능하여서 불규칙 또는 블록 공중합체를 형성하고; R⁴는 R²

또는 R³과 동일하고; R⁶은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고; R⁵는 수소 또는 $-\overset{\overset{R^7}{|}}{CH_2}CHOH$, 여기서 R⁷은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이다.

청구항 10.

제 9항에 있어서, 상기 R¹은 알킬기가 6개 내지 24개 탄소원자수를 갖는 알킬아릴인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 9항에 있어서, 상기 R²는 메틸, R³은 에틸, R⁵는 수소 및 R⁶은 에틸인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 9항에 있어서, 상기 x는 0이고, y 대 z의 비율이 1.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

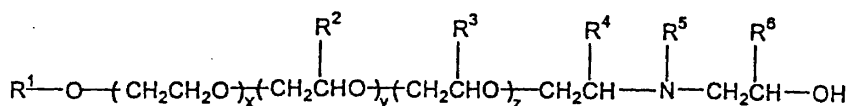
제 11항에 있어서, 1,2-에폭시드:하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민의 물비가 2:1 내지 4:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 10항에 있어서, 반응온도가 140℃ 내지 190℃ 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

내연엔진 연료를 다량 포함하고, 하기의 일반식으로 표시되는 하나 이상의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올을 연료 연소 침전을 억제하는 양으로 포함하는 연료조성물:



상기식에서, R¹은 알킬, 4개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 알리시클릭 또는 알킬알리시클릭 라디칼, 또는 알킬기가 4개 내지 30개의 탄소원자수인 알킬아릴이고; x는 0 내지 5의 정수이고, y는 1 내지 49의 정수이고, z는 1 내지 49의 정수이고, x+y+z의 합이 3 내지 50이고; R² 및 R³은 각각 상이하고, 1개 내지 4개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고, 각각의 옥시알킬렌 라디칼은 옥시알킬렌 유닛이 반복된 어떠한 조합도 가능하여서 불규칙 또는 블록 공중합체를 형성하고; R⁴는 R²

또는 R³과 동일하고; R⁵는 수소 또는 $\overset{\overset{R^7}{|}}{-CH_2CHOH}$, 여기서 R⁷은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고; 및 R⁶은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이다.

청구항 16.

제 15항에 있어서, 상기 R¹은 6개 내지 24개의 탄소원자수를 갖는 알킬기를 갖는 알킬아릴인 것을 특징으로 하는 연료조성물.

청구항 17.

제 15항에 있어서, 상기 R²는 메틸, R³은 에틸, R⁵는 수소 및 R⁶은 에틸인 것을 특징으로 하는 연료조성물.

청구항 18.

제 17항에 있어서, 상기 x는 0이고, y 대 z의 비율이 1.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 연료조성물.

청구항 19.

제 17항에 있어서, 상기 x는 0이고, 옥시알킬렌 유닛이 불규칙 공중합체로 형성되며, y 대 z의 비율이 1.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 연료조성물.

청구항 20.

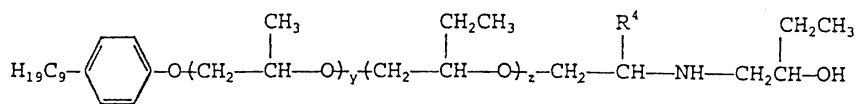
제 15항에 있어서, 상기 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올이 10 PTB 내지 2000 PTB의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 연료조성물.

청구항 21.

제 19항에 있어서, 상기 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올이 40 PTB 내지 300 PTB의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 연료조성물

청구항 22.

내연엔진 연료를 다량 포함하고, 하기의 일반식으로 표시되는 하나 이상의 불규칙 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올 공중합체를 연료 연소 침전을 억제하는 양으로 포함하는 연료조성물:



상기식에서, y는 5 내지 10의 정수이고, z는 5 내지 10의 정수이고; 및 R⁴는 -CH₃ 또는 -CH₂CH₃이다.

청구항 23.

제 22항에 있어서, 상기 y 대 z의 비율이 1 내지 3인 것을 특징으로 하는 연료조성물.

청구항 24.

제 22항에 있어서, 상기 y 대 z의 비율이 1.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 연료조성물.

청구항 25.

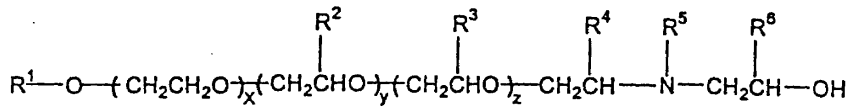
제 22항에 있어서, 상기 불규칙 공중합체가 10 PTB 내지 2000 PTB의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 연료조성물.

청구항 26.

제 22항에 있어서, 상기 불규칙 공중합체가 40 PTB 내지 300 PTB의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 연료조성물.

청구항 27.

내연엔진 연료를 다량 포함하고, 하기의 일반식으로 표시되는 하나 이상의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올을 연료 연소 침전을 억제하는 양으로 포함하는 연료조성물을 연료로 사용하여 엔진을 작동시키는 단계를 포함하는 내연 엔진내 연료 연소 침전물의 침전을 억제시키는 방법:



상기식에서, R¹은 알킬, 4개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 알리시클릭 또는 알킬알리시클릭 라디칼, 또는 알킬기가 4개 내지 30개의 탄소원자수인 알킬아릴이고; x는 0 내지 5의 정수이고, y는 1 내지 49의 정수이고, z는 1 내지 49의 정수이고, x+y+z의 합이 3 내지 50이고; R² 및 R³은 각각 상이하고, 1개 내지 4개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고, 각각의 옥시알킬렌 라디칼은 옥시알킬렌 유닛이 반복된 어떠한 조합도 가능하여서 불규칙 또는 블록 공중합체를 형성하고; R⁴는 R²

또는 R³과 동일하고; R⁵는 수소 또는 $\overset{\overset{R^7}{|}}{-CH_2CHOH}$, 여기서 R⁷은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고; 및 R⁶은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이다.

청구항 28.

제 27항에 있어서, 상기 R¹은 6개 내지 24개의 탄소원자수를 갖는 알킬기를 갖는 알킬아릴인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29.

제 27항에 있어서, 상기 R²는 메틸, R³은 에틸, R⁵는 수소 및 R⁶은 에틸인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30.

제 29항에 있어서, 상기 x는 0이고, y 대 z의 비율이 1.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31.

제 29항에 있어서, 상기 x는 0이고, 옥시알킬렌 유닛이 불규칙 공중합체로 형성되며, y 대 z의 비율이 1.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32.

제 27항에 있어서, 상기 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올이 10 PTB 내지 2000 PTB의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33.

제 31항에 있어서, 상기 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올이 40 PTB 내지 300 PTB의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 34.

i) 일반식 R¹OH로 표시되는 하이드록실기 함유 화합물을 불규칙 공중합체 형태로 성형된 프로필렌 산화물 및 부틸렌산화물과 1.5 내지 2의 몰비로 반응시키되, 반응한 프로필렌 산화물 및 부틸렌산화물 결합물이 최대 50몰까지 존재하여서, 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 수산화물을 생성하는 단계;

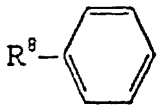
ii) 상기 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 수산화물을 암모니아와 반응시켜 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민을 생성하는 단계; 및

iii) 상기 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 수산화물을 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물, 부틸렌산화물, 펜틸렌산화물, 헥실렌 산화물 및 헵틸렌산화물로 이루어진 군에서 선택된 1,2-에폭시드와 반응시켜 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올을 생성시키는 단계를 포함하는 제조방법을 통하여 제조되는 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올 화합물:

상기 i)단계 일반식에서 R¹은 알킬, 4개 내지 30개 탄소원자수를 갖는 알리시클릭 또는 알킬알리시클릭 라디칼, 또는 알킬기가 4개 내지 30개 탄소원자수를 포함하는 알카릴 라디칼이다.

청구항 35.

제 34항에 있어서, 상기 하이드록실기 함유 화합물 R¹OH의 R¹이



라디칼인 것을 특징으로 하는 화합물:

상기식에서 R⁸은 4개 내지 30개 탄소원자수를 갖는 하이드로카빌기이다.

청구항 36.

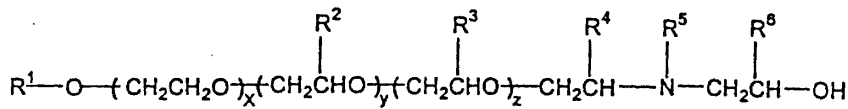
내연엔진 연료를 다량 포함하고, 하나 이상의 제 34항의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올을 연료 연소 침전을 억제하는 양으로 포함하는 연료조성물.

청구항 37.

내연엔진 연료를 다량 포함하고, 하나 이상의 제 35항의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올을 연료 연소 침전을 억제하는 양으로 포함하는 연료조성물.

청구항 38.

연료 연소 침전을 억제하는 양의 하기 일반식으로 표시되는 하나이상의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올, 및 항노킹제(antiknock agent), 항동결 첨가제(anti-icing additive), 항산화제(antioxidant), 금속 탈활성화제(metal deactivators) 및 에멀션 파쇄제(demulsifier)로 이루어진 군에서 선택된 하나이상의 첨가제 성분을 포함하는 내연 엔진 연료용 가솔린 연료에 사용되는 가솔린 첨가제 조성물:

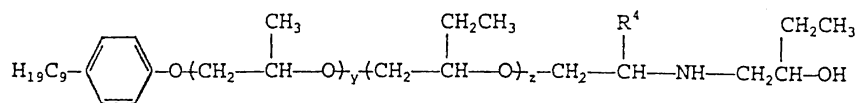


상기식에서, R^1 은 알킬, 4개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 알리시클릭 또는 알킬알리시클릭 라디칼, 또는 알킬기가 4개 내지 30개의 탄소원자수인 알킬아틸이고; x 는 0 내지 5의 정수이고, y 는 1 내지 49의 정수이고, z 는 1 내지 49의 정수이고, $x+y+z$ 의 합이 3 내지 50이고; R^2 및 R^3 은 각각 상이하고, 1개 내지 4개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고, 각각의 옥시알킬렌 라디칼은 옥시알킬렌 유닛이 반복된 어떠한 조합도 가능하여서 불규칙 또는 블록 공중합체를 형성하고; R^4 는 R^2

또는 R^3 과 동일하고; R^5 는 수소 또는 $-\overset{\overset{R^7}{|}}{CH_2}CHOH$, 여기서 R^7 은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고; 및 R^6 은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이다.

청구항 39.

연료 연소 침전을 억제하는 양의 하기 일반식으로 표시되는 하나이상의 불규칙 공중합체, 및 항노킹제(antiknock agent), 항동결 첨가제(anti-icing additive), 항산화제(antioxidant), 금속 탈활성화제(metal deactivators) 및 에멀션 파쇄제(demulsifier)로 이루어진 군에서 선택된 하나이상의 첨가제 성분을 포함하는 내연 엔진 연료용 가솔린 연료에 사용되는 가솔린 첨가제 조성물:



상기식에서, y 는 5 내지 10의 정수이고, z 는 5 내지 10의 정수이고; R^4 는 $-CH_3$ 또는 $-CH_2CH_3$ 이다.

청구항 40.

제 39항에 있어서, 상기 y 대 z 의 비율이 1 내지 3인 것을 특징으로 하는 가솔린 첨가제 조성물.

청구항 41.

제 39항에 있어서, 상기 y 대 z 의 비율이 1.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 가솔린 첨가제 조성물.

명세서

기술분야

본 발명은 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올 및 이를 함유한 내연엔진 연료조성물에 관한 것이다.

배경기술

내연엔진에서 연료가 연소되면, 일반적으로 연소챔버의 여러 부위 및 엔진의 연료 흡입 및 방출 시스템상에 침전물이 형성되고 축적된다. 내연엔진 내부에 이와 같은 침전물이 존재하면, (1) 엔진의 작동효율 감소; (2) 연소챔버와 엔진 냉각 시스템간의 열전달 억제; 및 (3) 엔진의 설계된 압축비율보다 높은 압축비율을 유발시킬 수 있는 연소영역의 부피감소 등과 같

은 문제들을 종종 유발시킨다. 또한, 엔진의 노킹현상은 연소챔버에 형성 및 축적된 침전물로부터 유발될 수 있다. 이와 같은 엔진의 노킹현상이 오랜 기간동안 지속되면, 피스톤, 커넥팅 로드 베어링(connecting rod bearing) 및 캠로드(cam rod) 등과 같은 엔진 구성요소들의 응력(stress) 약화 및 마모 등을 유발시킬 수 있다.

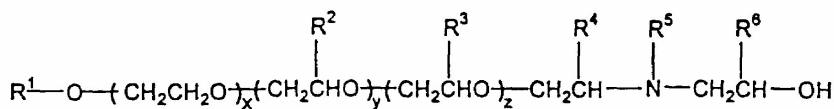
흡입밸브에 형성 및 축적된 침전물은 밸브의 폐쇄를 방해할 수 있으며, 결국에는 밸브의 연소(burning)를 유발시킬 수 있다. 또한, 이와 같은 침전물은 밸브의 운동력과 밸브의 수용력을 억제시킬 수 있으며, 이는 엔진의 부피효율을 감소시키고 설계된 최대 구동력을 제한시키는 경향이 있다.

또한, 침전물은 배출가스 재순환(EGR) 흐름부를 구성하고 있는 튜브 및 활주부에 축적될 수 있다. 이와 같은 침전물의 축적은 배출가스 재순환(EGR) 흐름을 감소시킬 수 있다. 또한, 이는 엔진의 노킹현상을 유발시키고, 산화질소의 방출을 증가시킬 수 있다.

내연엔진의 연소챔버와 연료 흡입 및 배출 시스템상에서의 침전물의 형성 및 축적과 연관된 상기 언급된 문제점들을 개선하기 위하여, 엔진내 침전물의 침적을 억제시킬 수 있는 연료첨가제의 개발을 위하여 다양한 노력들이 행해져왔다. 이와 같은 연료첨가제로서는 미합중국 특허번호 제 5,234,478호 및 제 5,383,942호에 개시된 아미도 알카놀아민(amido alkanolamine) 및 미합중국 특허번호 제 5,527,364호에 개시된 알킬페녹시폴리옥시알킬렌 아민 락톤(alkylphenoxypolyoxyalkylene amine lactone) 등을 예로 들 수 있다.

발명의 요약

본 발명은 하기의 일반식으로 표시되는 하이드로카빌 불규칙 또는 블록 폴리옥시알킬렌 아미노알코올(hydrocarbyl random or block polyoxyalkylene aminoalcohol)을 제공한다:

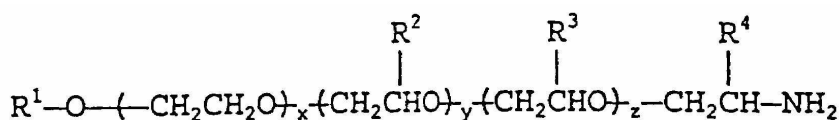


상기식에서, R¹은 알킬(alkyl), 4개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 알리시클릭(alicyclic) 또는 알킬알리시클릭(alkylalicyclic) 라디칼, 또는 알킬기가 4개 내지 30개의 탄소원자수인 알킬아릴(alkylaryl)이고; x는 0 내지 5의 정수이고, y는 1 내지 49의 정수이고, z는 1 내지 49의 정수이고, x+y+z의 합이 3 내지 50이고; R² 및 R³은 각각 상이하고, 1개 내지 4개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고, 각각의 옥시알킬렌 라디칼은 옥시알킬렌 유닛이 반복된 어떠한 조합도 가능하

여서 불규칙 또는 블록 공중합체를 형성하고; R⁴는 R² 또는 R³과 동일하고; R⁵는 수소 또는 $\begin{matrix} R^7 \\ | \\ -CH_2CHOH \end{matrix}$, 상기식에서 R⁷은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고; 및 R⁶은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이다.

상기 일반식에서 폴리옥시알킬렌 사슬을 구성하고 있는 옥시알킬렌기는 불규칙 또는 블록 시퀀싱(sequencing)을 포함할 수 있다는 것으로 본 발명에서 이해되어야 한다.

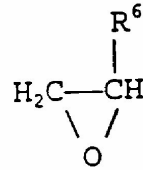
또한, 본 발명은 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올 생성물을 제조하는 방법을 제공하는데 하기의 일반식으로 표시되는 하이드로카빌 불규칙 또는 블록 폴리옥시알킬렌 아민과



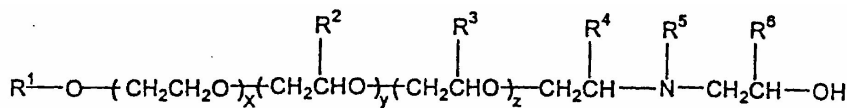
삭제

상기식에서, R¹은 알킬, 4개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 알리시클릭 또는 알킬알리시클릭 라디칼, 또는 알킬기가 4개 내지 30개의 탄소원자수인 알킬아릴이고; x는 0 내지 5의 정수이고, y는 1 내지 49의 정수이고, z는 1 내지 49의 정수이

고, $x+y+z$ 의 합이 3 내지 50이고; R^2 및 R^3 은 각각 상이하고, 1개 내지 4개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고, 각각의 옥시알킬렌 라디칼은 옥시알킬렌 유닛이 반복된 어떠한 조합도 가능하여서 불규칙 또는 블록 공중합체를 형성하고; R^4 는 R^2 또는 R^3 와 동일하고, 하기의 일반식으로 표시되는 1,2-에폭시드(epoxide)와의 반응을 포함한다.

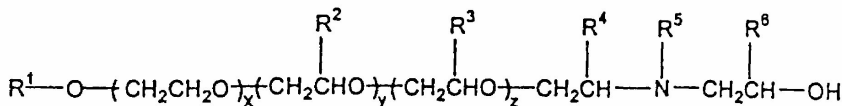


상기식에서 R^6 은 수소 또는 하기의 일반식으로 표시되는 하이드로카빌 불규칙 또는 블록 폴리옥시알킬렌 아미노알콜 생산물을 제공하기위한 1 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이다.



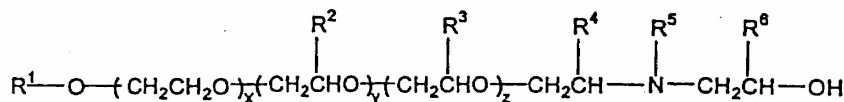
상기식에서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, x, y$ 및 z 는 앞서 기술한 것과 같고 R^5 는 수소 또는 $-CH_2\overset{\overset{R^7}{|}}{CHOH}$, 여기서 R^7 은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이다.

또한, 본 발명은 내연엔진 연료를 다량 포함하고, 하기의 일반식으로 표시되는 하나 이상의 하이드로카빌 불규칙 또는 블록 폴리옥시알킬렌 아미노알코올을 연료 연소 침전을 억제하는 양으로 포함하는 연료조성물을 제공한다:



상기식에서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, x, y$ 및 z 는 앞서 기술한 것과 같다.

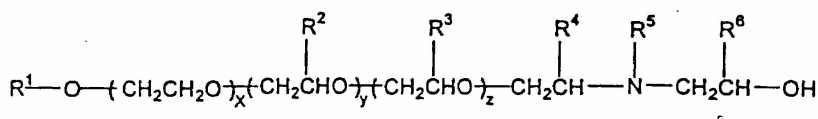
또한, 본 발명은 내연엔진 연료를 다량 포함하고, 하기의 일반식으로 표시되는 하나 이상의 하이드로카빌 불규칙 또는 블록 폴리옥시알킬렌 아미노알코올을 연료 연소 침전을 억제하는 양으로 포함하는 연료조성물을 연료로 사용하여 엔진을 작동시키는 단계를 포함하는 내연 엔진내 연료 연소 침전물의 침전을 억제시키는 방법을 제공한다:



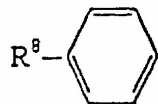
상기식에서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, x, y$ 및 z 는 앞서 기술한 것과 같다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 하이드로카빌 불규칙 또는 블록 폴리옥시알킬렌 아미노알코올은 하기의 일반식으로 표시된다:

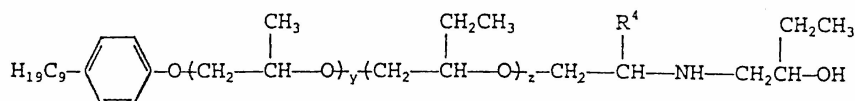


상기식에서, x는 0 내지 5의 정수이고, y는 1 내지 49, 바람직하게는 5 내지 40, 보다 바람직하게는 5 내지 10의 정수이고, z는 1 내지 49, 바람직하게는 5 내지 40, 보다 바람직하게는 5 내지 10의 정수이고, x+y+z의 합이 3 내지 50이고; R¹은 알킬, 4개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 알리시클릭 또는 알킬알리시클릭 라디칼, 또는 알킬기가 4개 내지 30개의 탄소원자수인 알킬아틸이고, 실례로서 치환되지 않은 직선 또는 분지된 지방족기, 시클로지방족기 및 방향족기, 및 하나 이상의 직선 또는 분지된 지방족기, 시클로지방족기 및/또는 방향족기로 치환된 시클로지방족기 및 방향족기를 포함한다. 즉, 예를 들면, R¹은 하기의 일반식으로 나타낼 수 있다:



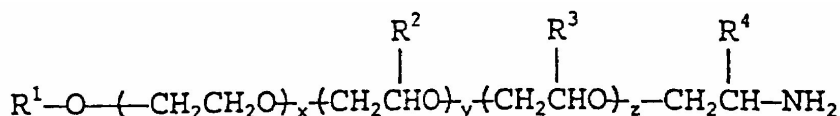
상기식에서, R⁸은 4개 내지 30개의 탄소원자수를 갖는 하이드로카빌기이고, 예로서 6개 내지 24개의 탄소원자수, 바람직하게는 8개 내지 20개의 탄소원자수 및 보다 바람직하게는 9개 내지 18개의 탄소원자수를 갖는 1가 지방족 라디칼을 포함한다. R² 및 R³ 각각은 서로 상이하고, 1개 내지 4개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고, 각각의 옥시알킬렌 라디칼은 옥시알킬렌 유닛이 반복된 어떠한 조합도 가능하여서 본 발명에 사용하기에 바람직한 불규칙 공중합체를 보유한 불규칙 또는

블록 공중합체를 형성하고; R⁴는 R² 또는 R³과 동일하고; R⁵는 수소 또는 $\text{R}^7-\text{CH}_2\text{CHOH}$, 상기식에서 R⁷은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이고; 및 R⁶은 수소 또는 1개 내지 5개의 탄소원자수를 갖는 알킬기이다. 본 발명에서 연료첨가제로 사용하기에 바람직한 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올은 불규칙 공중합체 4-n-노닐페녹시폴리-(프로필렌산화물-코-부틸렌산화물)-(2-(N-부틸알코올)-아민-1-부틸 에테르, 즉, 하기의 일반식으로 표시되는 모노알콕실화 생성물이다:

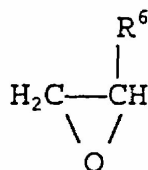


상기식에서, y의 평균값은 7 내지 8이고, z의 평균값은 y 평균값의 절반으로, 즉, 3.5 내지 4이고, y 대 z의 비율이 1 내지 3, 바람직하게는 1.5 내지 2이고; R⁴는 -CH₃ 또는 -CH₂CH₃이고, 프로필렌/부틸렌 산화물들은 불규칙 공중합체로 포함된다.

본 발명의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올은 하기의 일반식으로 표시되는 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민을

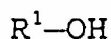


하기의 일반식으로 표시되는 1,2-에폭시드와 반응시켜 수득될 수 있다.

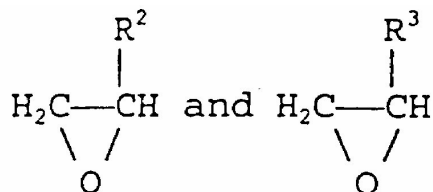


상기식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁶, x, y, 및 z는 상기에서 언급한 의미를 갖는다.

본 기술분야에서 알려진 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민의 대표 화합물은 예를 들면 이의 내용이 본 명세서의 인용문헌으로 포함된 미합중국 특허번호 제 5,383,942호 등에 개시되어 있다. 일반적으로, 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민은 하기의 일반식으로 표시되는 알킬아릴 또는 하이드로카빌 알코올을

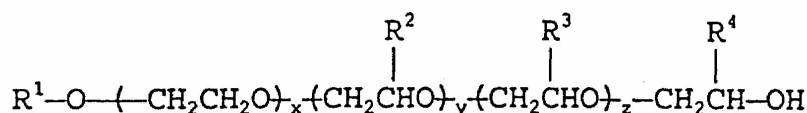


하기의 일반식으로 표시되는 2개 이상의 1,2-에폭시드와 일차적으로 반응시켜 제조될 수 있다.



상기식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 상기에서 기술된 의미를 갖는다.

소량의 에틸렌산화물, 예를 들면, 최대 35%까지의 에틸렌산화물을 전술한 반응과정에 선택적으로 첨가하여 하기의 일반식으로 표시되는 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 수산화물을 생성시킬 수 있다:



상기식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , x , y 및 z 는 상기에서 기술된 의미를 갖는다. 본 발명에 사용하기에 바람직한 1,2-에폭시드는 에틸렌산화물, 프로필렌산화물, 부틸렌산화물 등을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

하이드로카빌 알코올과 2개 이상의 1,2-에폭시드는 일반적으로 몰비가 5 내지 30, 바람직하게는 10 내지 20으로 유리하게 반응하여 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 수산화물을 생성시킨다. 이와 같은 반응은 일반적으로 90℃ 내지 120℃, 바람직하게는 100℃ 내지 115℃의 온도범위하에서 수행된다. 바람직한 매개변수 조건하에서 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 수산화물을 제조하는 시간은 일반적으로 8시간을 초과하지 않는다.

이후, 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 수산화물은 암모니아와 반응하여 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민을 생성시킨다. 일반적으로, 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 수산화물과 반응하는 암모니아의 양은 1.0 cc/min 내지 3.0 cc/min, 바람직하게는 1.5 cc/min 내지 2.5 cc/min이다. 상기 반응온도는 일반적으로 160℃ 내지 209℃, 바람직하게는 190℃ 내지 208℃이다.

이후, 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민은 1,2-에폭시드 또는 이의 혼합물과 반응하여 본 발명에 사용되는 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올을 생성시킨다. 상기 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민과 반응하기에 적당한 1,2-에폭시드로는 에틸렌산화물, 프로필렌산화물, 부틸렌산화물, 펜틸렌산화물, 헥실렌산화물 및 헵틸렌산화물 등을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 본 발명에 사용되기에 바람직한 1,2-에폭시드는 부틸렌산화물이다. 일반적으로, 상기 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민과 상기 1,2-에폭시드는 유리하게 반응하여 생성물 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올을 포함하는 생성물 혼합물을 생성시킨다. 이와 같은 축합반응 과정에서 생성물 혼합물에서 주로 생성되는 생성물은 모노-부톡실화 아민이다. 본 기술분야의 숙련가라면 용이하게 예상할 수 있는 바와 같이, 이와 같은 반응과정중에 생성물 혼합물 내에는 필연적으로 기타의 생성물들이 존재한다. 예를 들면, 상기 생성물 혼합물 내에는 모노부톡실화 아민 생성물이 주로 존재하며, 이외에도 0.1 중량% 내지 25 중량%의 (a) 미반응 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민 및/또는 (b) 디-부톡실화 아민이 포함될 수 있다.

일반적으로, 1,2-에폭시드와 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아민은 몰비가 1:1 내지 50:1, 바람직하게는 1:1 내지 7:1로 반응한다. 특히 유리한 몰비의 범위는 2:1(실시예 1에서 사용됨) 내지 4:1(실시예 2에서 사용됨)이다. 상기 반응온도는 일반적으로 140℃ 내지 190℃, 바람직하게는 150℃ 내지 180℃이다. 상기 반응의 시간주기는 일반적으로 8시간을 초과하지 않는다.

본 발명의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올은 연소챔버 및 내연엔진의 흡입밸브와 배출 시스템내 연료 연소 침전물의 침전을 억제시키는 내연엔진 연료조성물의 첨가제로 특히 유용하다. 일반적으로, 연료조성물은 다량의 내연엔진 연료를 포함하고, 연료 연소 침전물의 형성 및 축적을 억제시키는 유효량의 하나 이상의 본 발명의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올을 포함한다.

상기 연료조성물은 스파크 점화 내연엔진에 사용되는 것이 바람직하지만, 여기에 제한되지는 않는다. 이와 같은 연료조성물, 즉, 가솔린-기반 원료는 일반적으로 90°F 내지 370°F의 가솔린 비등범위에서 비등하는 탄화수소 혼합물을 포함한다. 이와 같은 연료는 직쇄 또는 측쇄 파라핀, 시클로파라핀, 올레핀, 방향족 탄화수소, 또는 이의 혼합물로 구성될 수 있다. 상기 연료는 기타의 화합물, 스트레이트 런 나프타(straight run naphtha), 폴리머 가솔린, 천연 가솔린중에서 유래될 수 있으며, 또한 촉매적으로 분해되거나 열로 분해된 탄화수소 및 촉매적으로 개질된 원료로부터 유래될 수 있다. 일반적으로, 상기 연료의 조성 및 옥탄 수준(level) 등은 중요하지 않으며, 어떠한 상용 연료도 본 발명에 사용될 수 있다.

일반적으로, 본 연료조성물에 연료첨가제로서 사용되는 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올의 양은 10 내지 2000 파운드/1000 배럴(PTB), 바람직하게는 20 PTB 내지 1000 PTB, 및 보다 바람직하게는 40 PTB 내지 300 PTB이다.

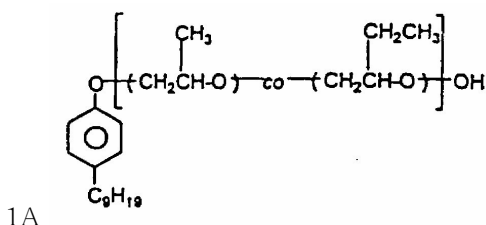
연료조성물에 있어서, 본 발명의 첨가제와 함께 기타의 연료첨가제가 사용될 수 있으며, 예를 들면, 테트라에틸 납(lead) 화합물과 같은 항노킹제(antiknock agents), 항동결 첨가제(anti-icing additives), 항산화제(antioxidants), 금속 탈활성화제(metal deactivators), 에멀전 파쇄제(demulsifiers) 등을 포함한다.

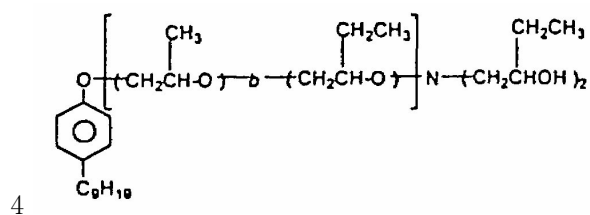
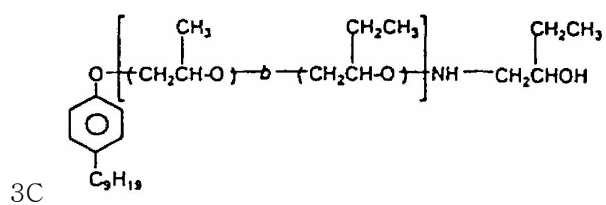
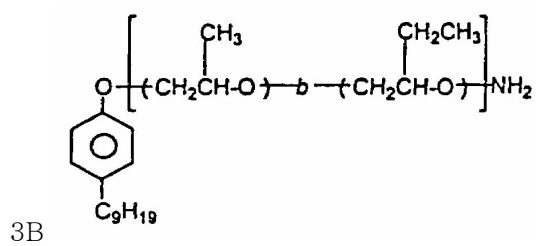
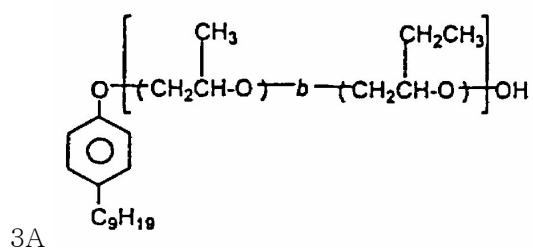
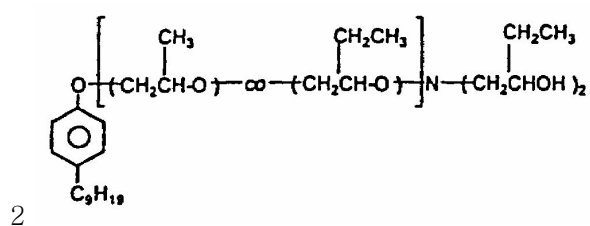
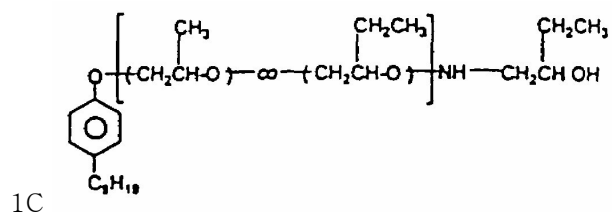
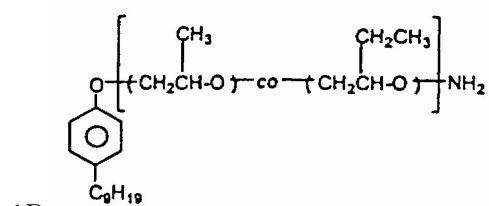
하기의 실시예 1 내지 4는 본 발명의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올의 제조 및 내연엔진내 연료 연소 침전물의 침전을 억제시키기 위한 연료 첨가제로서의 용도에 관하여 기술되어 있다. 또한, 비교 실시예 1 내지 5(비교 실시예 모두는 본 발명의 범위 밖에 있다.)는 미합중국 특허번호 제 4,261,704호에 개시된 실시예 1 및 2에서 수득된 화합물 및 미합중국 특허번호 제 4,460,379; 4,526,587; 및 4,604,103호 각각의 실시예 1에서 수득된 화합물의 제조, 및 내연엔진내 연료 연소 침전물의 침전을 억제하기 위한 이들 화합물의 연료첨가제로서의 용도와 본 발명의 실시예 1 및 2의 연료첨가제의 용도와의 비교에 대하여 기술되어 있다.

I. 실시예 1 내지 4의 요약

A. 물질

실시예 번호 생성물 구조





본 기술분야의 숙련가에 의해 용이하게 예상할 수 있는 정도로서, 실시예 1A 내지 1C, 2, 3A 내지 3C 및 4에 대한 상기 도
시된 생성물 구조는 또한 폴리옥시알킬렌 사슬내에 형성된 마지막 프로필렌산화물기 또는 부틸렌산화물기에 결합하는 프
로필렌기 또는 부틸렌기중 어느 하나를 포함할 수 있다. 이와 같은 생성물 구조는 하기한 실시예 1C, 2, 3C 및 4 각각에 도
시되어 있다.

실시예 번호 첨가제 상태 특징적인 구조성분

1A 중간 생성물-1 불규칙 공-폴리에테르 알코올

1B 중간 생성물-2 불규칙 공-폴리에테르 아민

1C 실험 첨가제-1 불규칙 공-폴리에테르

아미노알코올

2 실험 첨가제-2 불규칙 공-폴리에테르 아민

3A 중간 생성물-3 블록 공-폴리에테르 알코올

3B 중간 생성물-4 블록 공-폴리에테르 아민

3C 실험 첨가제-3 블록 공-폴리에테르

아미노알코올

4 실험 첨가제-4 블록 공-폴리에테르 아민

B. 본 발명의 불규칙 공중합체의 제조

실시예 1A

4-n-노닐페녹시폴리(프로필렌산화물-코-부틸렌산화물)-(2-하이드록실)-1-부틸 에테르의 제조

10 갤론(gallon) 부피의 주전자에 4.2 파운드(pound)의 노닐페놀과 57g의 50% 수성 수산화칼륨을 충전시켰다. 이후 반응
기를 미리 정화시킨 질소로 세척하였다. 질소 세척을 수행하면서 반응기를 100℃로 가열하고, 진공 박토(stripping) 및 질
소 박토를 사용하여 0.1% 이하의 수분함량이 될 때까지 노닐페놀레이트 염을 건조시켰다. 이후, 10.3 lbs.의 프로필렌산화
물 과 6.9 lbs.의 1,2-부틸렌산화물의 혼합물을 115℃, 90 psig하에서 6시간 동안 반응시켰다. 이후, 반응 혼합물을
115℃ 내지 120℃에서 평형압력까지 분해하고 30분 동안 질소로 세척하였다. 이후, 알칼라인 생성물을 수성 슬러리
(slurry)에 첨가된 173g의 마그네솔(Magnesol) 30/40 흡착제와 함께 95℃에서 2시간 동안 교반을 실시하여 중화시켰다.
이후, 중화생성물을 100℃ 내지 120℃에서 최소압력까지 진공 박토시키고, 질소 박토 및 여과를 실시하였다. 최종 생성물
의 특성을 하기 표 I에 기재하였다.

[표 I]
최종 생성물의 특성

산 개수(mg KOH/g)	<0.01
하이드록실 개수 (mg KOH/g)	56
수분 (중량%)	최대 0.1
색도 (Pt-Co)	최대 150
점도 (40℃, cST)	132

실시예 IB

4-n-노닐페녹시폴리 (프로필렌산화물-코-부틸렌산화물)-(2-아민)-1-부틸 에테르의 제조

0.127 lb/hr의 실시예 1A의 생성물, 0.169 lb/hr의 암모니아 및 6 L/hr의 수소를 455g의 라니(Raney) 니켈 촉매가 충전된 반응기에 첨가하였다. 반응기의 압력은 2,750 psig이고 반응기의 온도는 205℃이었다. 반응기의 조 유출물(crude effluent)을 깨끗이 건조된 주전자에 주입하였다. 이후, 이를 75℃까지 질소 박토를 수행하고, 진공하에 위치시켜 100℃까지 가열하였다. 생성물의 분석결과를 표 II에 나타내었다.

[표 II]

	meq/g
총 아세틸화 가능물(acetylatables)	1.0
총 아민	0.96
일차 아민	0.96

실시예 IC

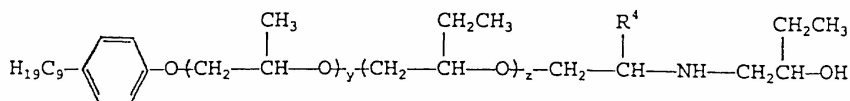
4-n-노닐페녹시폴리 (프로필렌산화물-코-부틸렌산화물)-(2-(N-부틸알코올) 아민)-1-부틸 에테르의 제조

온도계, 교반기 및 질소 배출구를 장착한 1 갈론의 멸균기에 2000g의 실시예 1B의 아민생성물과 274g의 부틸렌산화물을 충전시켰다. 혼합물을 160℃로 8시간 동안 가열하였다. 표 III에 기술된 바와 같이, 최종 생성물은 하기와 같은 분석결과를 나타내었다.

[표 III]

	meq/g
총 아세틸화 가능물(acetylatables)	1.0
총 아민	0.9

최종 생성물은 하기의 일반식으로 표시되는 모노알콕실화 생성물을 주요 구성성분으로 하는 생성물의 혼합물이다.



이때, 실시예 1C에서 사용된 부틸렌 생성물 대 아민 생성물의 몰비는 약 1:1이고; 상기식에서 R⁴는 -CH₃ 또는 -CH₂CH₃이고, 프로필렌산화물/부틸렌산화물은 불규칙 공중합체로 포함된다.

실시예 2

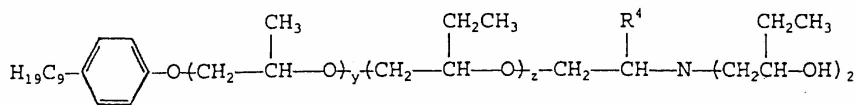
4-n-노닐페녹시폴리 (프로필렌산화물-코-부틸렌산화물)-(2-(N,N-디-부틸알코올) 아민)-1-부틸 에테르의 제조

온도계, 교반기 및 질소 배출구를 장착한 2 갈론의 멸균기에 2000g의 실시예 1B의 아민생성물과 584g의 부틸렌산화물을 충전시켰다. 혼합물을 160℃로 8시간 동안 가열하였다. 표 IV에 기술된 바와 같이, 최종 생성물은 하기와 같은 분석결과를 나타내었다.

[표 IV]

	meq/g
총 아세틸화 가능물(acetylatables)	1.0
총 아민	0.9

최종 생성물은 하기의 일반식으로 표시되는 디알콕실화 생성물을 주요 구성성분으로 하는 생성물의 혼합물이다.



이때, 부틸렌 산화물 대 아민 생성물의 몰비는 약 2.4:1이고; 상기식에서 R⁴는 -CH₃ 또는 -CH₂CH₃이고, 프로필렌산화물/부틸렌산화물은 불규칙 공중합체로 포함된다.

C. 본 발명의 블록 공중합체의 제조

실시예 3A

4-n-노닐페녹시폴리 (프로필렌산화물-b-부틸렌산화물)-(2-하이드록실)-1-부틸 에테르의 제조

화학양론을 이용하여 순차적으로 공-시약(co-reagent) 에폭시드를 반응기에 첨가하고 이를 분해시킨 후, 실시예 1A의 방법에 따라 상기 블록 공중합체를 제조하였다.

실시예 3B

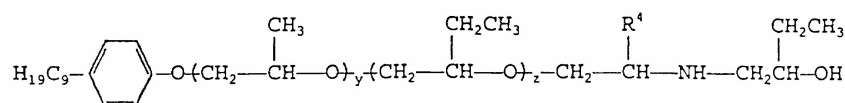
4-n-노닐페녹시폴리 (프로필렌산화물-b-부틸렌산화물)-(2-아미노)-1-부틸 에테르의 제조

실시예 3A의 생성물을 실시예 1B의 방법에 따라 아민화하여 상기 블록 공중합체를 제조하였다.

실시예 3C

4-n-노닐페녹시폴리 (프로필렌산화물-b-부틸렌산화물)-(2-(N-부틸알코올) 아민)-1-부틸 에테르의 제조

실시예 1C의 방법에 따라 실시예 3B의 생성물을 부틸렌산화물과 반응시켜 상기 블록 공중합체를 제조하였다. 최종 생성물은 하기의 일반식으로 표시되는 모노알콕실화 생성물을 주요 구성성분으로 하는 생성물의 혼합물이다.

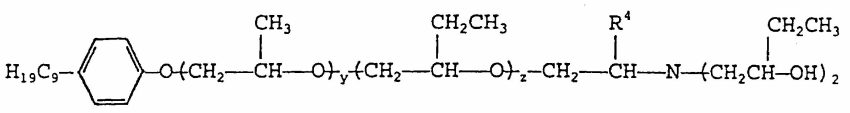


이때, 부틸렌산화물 대 아민 생성물의 몰비는 약 1:1이고; 상기식에서 R⁴는 -CH₃ 또는 -CH₂CH₃이고, 프로필렌산화물/부틸렌산화물은 블록 공중합체로 포함된다.

실시예 4

4-n-노닐페녹시폴리 (프로필렌산화물-b-부틸렌산화물)-(2-(N,N-디-부틸알코올) 아민-1-부틸 에테르의 제조

실시예 2의 방법에 따라 실시예 3B의 생성물을 부틸렌산화물과 반응시켜 상기 블록 공중합체를 제조하였다. 최종 생성물은 하기의 일반식으로 표시되는 디알콕실화 생성물을 주요 구성성분으로 하는 생성물의 혼합물이다.

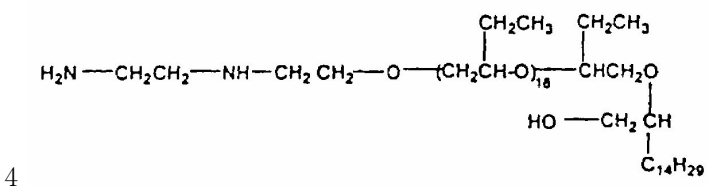
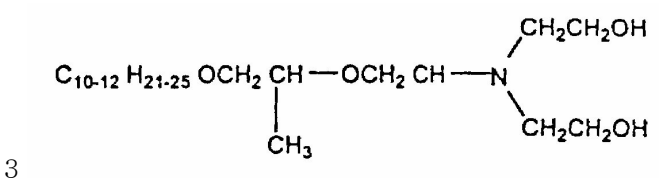
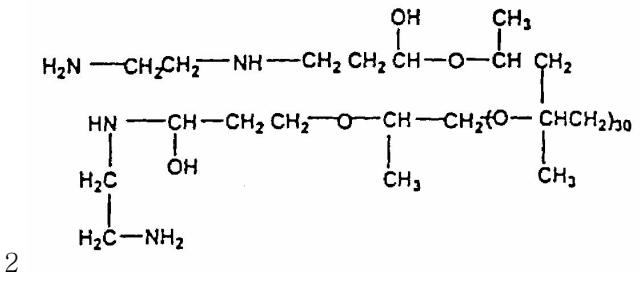
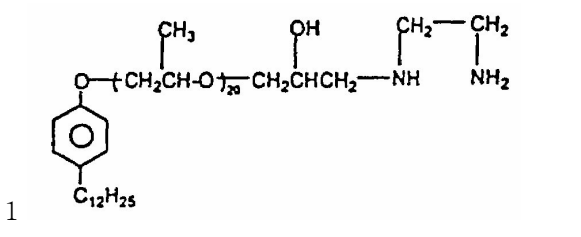


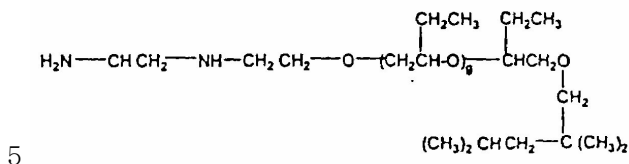
이때, 부틸렌산화물 대 아민 생성물의 몰비는 약 2.4:1이고; 상기식에서 R⁴는 -CH₃ 또는 -CH₂CH₃이고, 프로필렌산화물/부틸렌산화물은 블록 공중합체로 포함된다.

II. 비교 실시예 1 내지 11의 요약

A. 물질

비교실시예 번호 생성물 구조



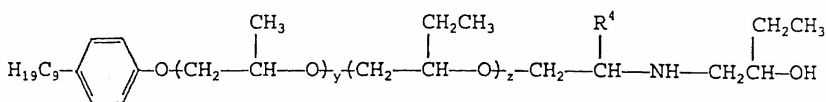


5

비교실시예 번호 특징적인 구조성분

- 1 호모폴리에테르 디아민
- 2 호모폴리에테르 폴리아민 디알코올
- 3 지방족 디에테르 아미노 디알코올
- 4 호모폴리에테르 아미노 알코올
- 5 호모폴리에테르 아민

비교실시예 6 내지 11에서 제조된 생성물의 구조는 하기의 일반식을 갖는다:



상기식에서, R⁴는 -CH₃ 또는 -CH₂CH₃이고, 옥시알킬렌 유닛은 불규칙 공중합체로 포함되며, 비교실시예 6 내지 11 각각의 y 대 z의 몰비는 아래 표와 같다.

비교실시예 번호	프로필렌산화물(y) 및 부틸렌산화물(z)의 몰 수		특징적인 공-폴리에테르
6	y=14.2	z=0	호모폴리에테르 아미노 알코올
7	y=0	z=14.2	호모폴리에테르 아미노 알코올
8	y=7.1	z=7.1	불규칙 공-폴리에테르
9	y=5.0	z=9.2	불규칙 공-폴리에테르
10	y=10.6	z=3.3	불규칙 공-폴리에테르
11	y=3.3	z=10.6	불규칙 공-폴리에테르

B. 하기에는 비교실시예 1 내지 11의 제조방법을 기술한다

비교실시예 1

랭돈(Langdon)의 미합중국 특허번호 제4,261,704호에 기술된 실시예 1의 방법에 따라 본 실시예의 구성성분을 제조하였다.

비교실시예 2

랭돈(Langdon)의 미합중국 특허번호 제4,261,704호에 기술된 실시예 2의 방법에 따라 본 실시예의 구성성분을 제조하였다.

비교실시예 3

스위니 등(Sweeney et al.)의 미합중국 특허번호 제4,460,379호에 기술된 실시예 1의 방법에 따라 본 실시예의 구성성분을 제조하였다.

비교실시예 4

캠프벨(Campbell)의 미합중국 특허번호 제4,526,587호에 기술된 실시예 1의 방법에 따라 본 실시예의 구성성분을 제조하였다.

비교실시예 5

캠프벨(Campbell)의 미합중국 특허번호 제4,604,103호에 기술된 실시예 1의 방법에 따라 본 실시예의 구성성분을 제조하였다.

비교실시예 6 내지 11

상기 II의 A에 기재된 바와 같은 프로필렌산화물 및 부틸렌산화물(y 및 z)의 물비를 다양하게 사용하는 것을 제외하면, 실시예 1A 내지 1C의 화합물과 유사한 방법으로 비교실시예 6 내지 11을 각각 제조하였다.

III. 연료첨가제의 평가

A. 연료

연소챔버 및 흡입밸브 침전물을 억제시키는 각 연료첨가제의 효능을 검사하기 위하여, 혼다 제너레이터 검사방법을 사용하여 연료조성물내에서 각 연료첨가제의 연소챔버 및 흡입밸브용 세정제로서의 역할을 시험함으로써 실시예 1 및 2의 연료첨가제와 비교실시예 1 내지 5의 연료첨가제 및 상용 세정제 패키지(package)를 비교하였다. 부가 연료조성물 및 비부가 연료조성물, 즉, 상용 세정제 패키지를 함유한 연료조성물을 각각 연료 1 및 연료 2로 나타낸다.

연료 1

검사	특성
API 중력 60°F	55.5
RVP (psi)	7.7
황 (ppm)	304.0
검(gum) 함량, 세척 mg (mg/100ml)	2.0
산화안정성, (분)	1440.0
FIA	
방향족 (부피%)	33.6
올레핀 (부피%)	12.7
포화	53.7
ASTM 증류, °F	
IBP	91.4
5%	126.8
10%	144.4

20%	170.6
30%	192.3
40%	210.5
50%	227.3
60%	243.8
70%	262.9
80%	294.0
90%	341.0
95%	371.3
FBP	418.4
손실%	1.0
Res %	1.3
산소화물	없음

연료 2

검사	특성
API 중력 60°F	55.2
RVP (psi)	7.6
황 (ppm)	310.0
검(gum) 함량, 세척 mg (mg/100ml)	2.0
산화안정성, (분)	1418.0
FIA	
방향족 (부피%)	32.9
올레핀 (부피%)	12.5
포화	54.6
ASTM 종류, °F	
IBP	87.0
5%	123.0
10%	144.0
20%	177.0
30%	199.0
40%	215.0
50%	228.0
60%	240.0
70%	256.0
80%	287.0
90%	344.0
95%	375.0
FBP	423.0
손실%	1.4
Res %	1.1
산소화물	없음

B. 혼다 제너레이터 검사방법

본 검사방법은 (1) 흡입밸브에 대한 첨가제의 세척력 및 (2) 첨가제가 흡입밸브의 끈적거림을 유도하는지의 여부를 측정하기 위하여 개발되었다.

두 개의 소형 실린더 가솔린엔진에 있어서, 흡입밸브는 다량의 연료 연소 침전물을 축적시키며, 이는 엔진의 작동을 방해한다. 이와 같은 침전물의 생성을 억제시키기 위하여 세정제/확산제가 요구된다. 혼다 제너레이터 검사방법은 연료첨가제의 흡입밸브 침전물(IVD)의 생성 억제능, 즉 세척력을 측정하기 위하여 개발되었다. 하기의 두 가지 방법에 따라 측정을 실시하였다: (1) CRC 등급을 사용하여 검사 마지막 단계에서 흡입밸브의 등급을 매기는 방법, 즉, 10 등급의 밸브는 완전히 깨끗한 상태를 의미하고, 6 이하의 등급을 갖는 밸브는 심각한 침전물 수준을 포함함을 의미하고, 및 (2) 흡입밸브 침전물의 중량을 측정하는 방법이다. 또한, 흡입시스템 침전/흡입밸브 끈적거림 검사는 전기 제너레이터로 이루어져 있으며, 상기 전기 제너레이터는 근대의 자동차엔진과 많은 부분에 있어서 유사한 특징을 갖는 현재 기술의 가솔린엔진에 의해 구동된다. 상기 제너레이터 세트 디자인은 엔진용 동력계로서 상기 전기 제너레이터를 사용하여 엔진이 쉽게 로딩되도록 유도한다. 상기 세트는 3600 rpm의 결정속도로 작동되며, 하기 표 V에 기술된 바와 같이 트윈 실린더(twin cylinder), 오우버 헤드 캠축(overhead cam shaft) 및 수냉 엔진(watercooled engine)을 포함한다.

[표 V]
ES6500 혼다 제너레이터에 대한 엔진 데이터

형태: 4-행정	오우버헤드 캠, 2 실린더
냉각시스템	액체 냉각
배기량	359 cc
내경 × 행정	58 × 68 mm
구조	알루미늄 헤드 및 블록, 고정 주조철 실린더 라이너
압축률	8.5:1
최대 동력	9.1 Kw/3600 rpm
최대 토크(torque)	240 kg-cm
연료시스템	카부레터

IV. 검사 결과

A. 카테고리 1 불규칙 공중합체

형태-1

1.84 공-모노머 비율로 14.2몰 에테르를 함유한 불규칙 공폴리에테르

실시에 1A 내지 1C 및 실시에 2, 비교실시에 1 내지 5, 및 상용 첨가제에 대한 검사결과를 표 VI에 요약하였다.

[표 VI]
혼다 제너레이터 흡입 검사 결과

	적용량 (PTB)	CRC 값(등급)	IVD 중량(g)	끈적거림 (푸쉬(push) lbs.)
실시에 1C	236	9.73	0.0062	0.00
실시에 1C	188	9.23	0.0072	0.20
실시에 2	236	5.00>	0.1500>	1.00>

실시예 1A	236	5.00>	0.1500>	1.00>
실시예 1B	236	7.61	0.0090	0.60
비교실시예 1	236	7.35	0.0893	0.80
비교실시예 2	236	5.00>	0.1500>	1.00>
비교실시예 3	236	7.02	0.0910	0.90
비교실시예 4	236	6.93	0.1044	1.00
비교실시예 5	236	6.42	0.1111	1.00
상용 첨가제	236	9.43	0.0232	0.00
비부가(unadditized)	236	5.00>	0.1500>	1.00>

실시예 1C의 연료첨가물을 함유한 연료조성물, 즉, 본 발명의 모노알콕실화 생성물은 236 PTB하에서 실질적으로 흡입밸브에 침전물을 형성시키지 않으면서, 즉, 6.2 mg 이하, 우수한 CRC 등급을 제공한다는 사실은 명백하다.

비록 실시예 1B의 비알콕실화 아민에 대해서는 오직 한계 세정력만이 관찰되었지만, 실시예 2의 디-알콕실화 유사물에 대해서는 세정력이 관찰되지 않았다. 실시예 1A는 계면 활성제로서 작용할 것이라고 예상하였기 때문에 세정력이 없다는 것이 놀라운 것은 아니었다.

비교실시예 1 내지 5의 연료첨가물을 함유한 연료조성물, 즉, 미합중국 특허번호 제 4,261,704호의 실시예 1 및 2, 미합중국 특허번호 제 4,460,379호, 4,526,587호 및 4,604,103호 각각의 실시예 1의 연료첨가제 (본 발명의 범위 밖의 연료첨가제를 함유한 연료조성물)는 236 PTB하에서 흡입밸브상에 실질적으로 보다 많은 양의 침전물을 형성시키면서 실시예 1 (본 발명의 연료 첨가제를 함유한 연료조성물)의 CRF 등급보다 현저히 낮은 CRC 등급을 일관되게 제공한다. 또한, 상용 첨가제 패키지는 236 PTB하에서 흡입밸브에 실질적으로 보다 많은 양의 침전물을 형성시키면서, 즉, 23.2 mg의 양으로 형성시키면서, 실시예 1C의 연료첨가제를 함유한 연료의 CRC 등급보다 낮은 등급을 제공한다. 즉, 상기 언급한 미합중국 특허번호 제 4,261,704호, 4,460,379호, 4,526,587호 및 4,604,103호, 즉, 본 발명의 범위를 벗어난 비교실시예 1 내지 5의 연료첨가제와 비교할 경우, 실시예 1C의 연료첨가제, 즉, 본 발명의 모노알콕실화 생성물은 최상의 결과를 나타내는 실시예 1C의 모노알콕실화 생성물과 함께 내연엔진내 연료 연소 침전물의 형성을 현저히 억제시킨다.

형태-2

다양한 공-모노머(co-monomer) 비율로 14.2몰 에테르를 함유한 불규칙 공중합체

하기의 표 VII은 상기 기술된 혼다 제너레이터 검사방법을 사용하여 세정력 검사를 실시한 다양한 비율의 프로필렌산화물 대 부틸렌산화물을 함유한 실시예 1의 모노알콕실화 유사물의 특성을 나타내고 있다.

[표 VII]
가솔린 첨가제

	프로필렌산화물 몰수(y)	부틸렌산화물 몰수(z)	몰비(y:z)	총 폴리에테르 함량(몰)
실시예 1C	9.2	5.0	1.84:1	14.2
비교실시예 6	14.2	-	없음	14.2
비교실시예 7	-	14.2	없음	14.2
비교실시예 8	7.1	7.1	1:1	14.2
비교실시예 9	5.0	9.2	0.54:1	14.2
비교실시예 10	10.6	3.3	3.21:1	14.2
비교실시예 11	3.3	10.6	0.31:1	14.2

표 VII에 기재된 상기 첨가제들의 검사결과를 하기 표 VIII에 나타내었다.

[표 VIII]

	적용량(PTB)	CRC 값(등급)	IVD 중량(g)	끈적거림(푸쉬(push) lbs.)
실시예 1C	236	9.73	0.0062	0.0
실시예 1C	188	9.29	0.0072	0.6
비교실시예 6	236	8.12	0.0844	0.6
비교실시예 7	236	8.71	0.0706	0.6
비교실시예 8	236	7.68	0.0892	0.8
비교실시예 9	236	7.90	0.0853	0.7
비교실시예 10	236	8.63	0.0796	0.6
비교실시예 11	236	8.21	0.0851	0.6

이와 같은 결과는 연료조성물의 연료첨가제로 사용되는, 본 발명의 범위안의 프로필렌산화물 대 부틸렌산화물 몰비를 갖는 실시예 1C의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올이 236 PTB 및 188 PTB하에서 실질적으로 흡입밸브상에 침전물을 형성시키지 않는 양, 즉, 각각 6.2 mg 및 7.2 mg의 양으로 침전물을 형성시키면서, 우수한 CRC 등급, 즉, 9.73 및 9.29 등급을 제공한다는 사실을 나타내고 있다. 또한, 236 PTB하에서 사용된 연료첨가제는 0.0의 끈적거림을 나타내었을 뿐만 아니라, 188 PTB하에서 사용된 연료첨가제에 대해서도 실질적으로 끈적거림이 없었다. 그러나, 본 발명의 범위 밖의 프로필렌산화물 대 부틸렌산화물의 몰비를 갖는 비교실시예 6 내지 11의 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올은 실시예 1C의 연료첨가제를 함유한 연료조성물의 CRC 등급보다 현저히 낮은 등급, 즉, 7.68 내지 8.71의 CRC 등급을 나타내었다. 또한, 비교실시예 6 내지 11의 연료첨가제를 함유한 연료는 실질적으로 보다 많은 양의, 즉, 70.6 mg 내지 89.2 mg의 침전물을 흡입밸브에 형성시켰으며, 약간의 끈적거림도 발생하였다.

B. 카테고리 2 블록 공중합체

표 IX에는 실시예 3A 내지 3C 및 4에서 제조된 블록 공중합체에 대한 혼다 제너레이터 검사결과가 기재되어 있다.

[표 IX]

혼다 제너레이터 흡입검사 결과

	적용량(PTB)	CRC 값(등급)	IVD 중량(g)	끈적거림(푸쉬(push) lbs.)
실시예 3C	236	8.18	0.0082	0.60
실시예 4	236	5.00>	0.1500>	1.00>
실시예 3A	236	5.00>	0.1500>	1.00>
실시예 3B	236	7.01	0.0087	0.70
비부가(unadditized) 연료	236	5.00>	0.1500	1.00>

이와 같은 결과는 알콕실화 블록 공폴리에테르 아민이 세정력을 갖고 있다는 효과를 실험적으로 강조하고 있다. 향상된 연료세정제는 실시예 3에서와 같이 실시예 3B를 모노알콕실화함으로써 제조될 수 있고, 실시예 4에서와 같이 디알콕실화를 통하여 제거될 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 3A의 불규칙 또는 블록 공폴리에테르 알코올은 계면활성제로서 작용함으로써, 이들이 세정제로 작용하지 않을 것으로 예상되었다.

본 발명의 하이드로카빌 불규칙 폴리옥시알킬렌 아미노알코올인, 1.84 공-모노머 비율을 갖는 14.2몰의 에폭시드로 구성된 4-n-노닐페녹시폴리-(프로필렌산화물-부틸렌산화물)-(2-(N-부틸알코올) 아미노)-1-부틸 에테르가 가솔린 연료에 용해되었을 경우 연료 세정제로 작용함을 알 수 있었다. 또한, (a) 본 발명의 범위 밖의 공-모노머 비율, 즉, 약 1 내지 약 3의 공-모노머 비율 이외의 공-모노머 비율을 갖는, 또는 (b) N-N-(디-부틸 알코올) 아미노 말단을 함유한 하이드로카빌 폴리옥시알킬렌 아미노알코올 조성물은 세정제로서 효과가 없다.