(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C10L 1/30

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0205079
(24) 등록일자 1999년03월31일

(21) 출원번호	10-1993-0700087	(65) 공개번호	특1993-0701574
(22) 출원일자	1993년01월13일	(43) 공개일자	1993년06월12일
(86) 국제출원번호	PCT/US 92/03179	(87) 국제공개번호	WO 92/20764
(86) 국제출원일자	1992년04월15일	(87) 국제공개일자	1992년11월26일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 및 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 모나코 그리스 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 OA OAPI특허 : 베넹 부르키나파소 카메룬 중앙아프리카 챠드 콩고 코트디부아르 가봉 기니 말리 모리타니 토고 국내특허 : 오스트레일리아 대한민국 불가리아 브라질 캐나다 체코슬로바키아 노르웨이 핀란드 헝가리 루마니아 러시아 일본		
(30) 우선권주장	699,051 1991년05월13일 미국(US)		

(73) 특허권자 더 루우브리졸 코오포레이션 스티븐에이디비아세
미합중국 오하이오주 44092-2298 위클리프시 레이크랜드 부라바아드 29400

(72) 발명자 크리스토퍼 제이 콜프
미합중국 오하이오주 44092 유클리드시 레이크쇼어 부라바아드 26151
대니얼 티모시 델리
미합중국 오하이오주 44120 쉐이커 하이츠시 레이드햄로오드 3684
나이 종 후앙
미합중국 오하이오주 44124 메이휘일드 하이츠시 캔트웰드라이브 5879
프레드릭 윌리엄 코흐
미합중국 오하이오주 44094 윌로우바이힐즈시 비이취힐드라이브 36752
스콧트 테드 졸리
미합중국 오하이오주 44060 멘터어시 빅토리아 드라이브 7094
스티븐 하워드 스톨트
미합중국 오하이오주 44077 콩코드타운쉽시 사우스메도우 드라이브 7390
리이드 후버 월쉬
미합중국 오하이오주 44060 멘터어시 스프링밸리 드라이브 8785
리차드 에스코트 데니스
미합중국 오하이오주 44022 오버언 타운쉽시 인디언힐즈 드라이브 17615

(74) 대리인 차순영, 차윤근

심사관 : 백승준

(54) 구리-함유 유기금속 착물 및 이를 함유하는 농축물 및 디이젤 연료

요약

본 발명은 구리-함유 유기 금속 착물, 및 상기 착물을 함유하는 농축물 및 디이젤 연료에 관한 것이다. 디이젤 연료는 배기 장치 미립자 트랩이 장치된 디이젤 엔진에 유용하다. 구리-함유 유기금속 착물은 트랩에 수집된 배기 입자의 점하온도를 낮추기 위해 사용된다. 구리-함유 유기ㄱ금속 착물ㅇㄴ 디이젤 연료에 용해되거나 안정하게 분산되며 (i) 탄화수소 결합에 부착된 적어도 두개의 관능기를 함유하는 유기 화합물, 및 (ii) 유기 화합물(i)와 착물을 형성할 수 있는 구리-함유 금속 반응물로부터 유래된다. 관능기는

$$=X,\quad -XR,\quad -NR_2,\quad -NO_2,\quad =NR,\quad =NXR,\quad =N-R^*-XR,$$

$$-N-(R^*N)-R,\quad -P(X)XR,\quad -P(X)XR,\quad -CN,\quad -N=NR \text{ 또는 } -N=CR_2$$

이며, 이때 X는 O 또는 S이고, R은 H 도는 히드로카르빌이고, R^*은 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴이며 a는 숫자(예컨대, 0 내지 약 10)이다. 구리는 Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mo, Fe, Co, Zn, B, Pb, Sb, Ti, Mn 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속과 결합될 수 있다. 또한 본 발명은 전술한 디이젤 연료를 상요하는 배기 장치 미립자 트랩이 자치된 디이젤 엔진의 작동 방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

구리-함유 유기금속 착물 및 이를 함유하는 농축물 및 디이젤 연료

[발명의 기술 분야]

본 발명은 구리-함유 유기금속 착물 및 상기 착물을 함유한 농축물 및 디이젤 연료에 관한 것이다. 디이젤 연료는 배기장치 미립자 트랩이 장치된 디이젤 엔진에 유용하다. 구리-함유 유기금속 착물은 트랩에 수집된 배기 입자들의 점화 온도를 낮추기 위해 사용된다. 구리-함유 유기금속 착물은 디이젤 연료에 용해되거나 안정하게 분산되며(i) 탄화수소 결합에 부착된 적어도 두개의 관능기를 함유하는 유기 화합물, 및 (ii) 유기 화합물 (i)와 착물을 형성할 수 있는 구리-함유 금속 반응물로부터 유래된다. 구리는 Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mo, Fe, Co, Zn, B, Pb, Sb, Ti, Mn 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속과 결합될 수 있다.

[발명의 배경]

디이젤 엔진은 비교적 낮은 연료비 및 개선된 주행거리 때문에 수송 수단용 엔진으로서 사용되어왔다. 그러나, 그의 작동 특성때문에, 디이젤 엔진은 가솔린 엔진에 비하여 많은 양의 카아본 블랙 입자 또는 매우 세분의 응축 입자 또는 그의 응결물을 배출한다. 이들 입자 또는 응축물은 때때로 디이젤 그을음으로 언급되고, 상기 입자 또는 그을음의 배출은 공해를 초래하여 바람직하지 않다. 더욱이, 디이젤 그을음은 응축된 다중핵 탄화수소가 풍부하다고 관찰되었고, 이들중 몇몇은 발암성 물질로 인지되었다. 따라서, 카아본 블랙 및 응축 입자를 수집할 수 있는 미립자 트랩 또는 필터가 디이젤 엔진에 사용하기 위해 고안되었다.

통상적으로, 미립자 트랩 또는 필터 다공성 세라믹 또는 금속 섬유로 형성된 냉열성 필터 요소와 필터 요소에 의해 수집된 탄소 입자를 가열하고 점화하기 위한 전기 히터로 구성된다. 정상 작동 조건 하 디이젤 배기 가스의 점화하기 위한 전기 히터로 구성된다. 정상 작동 조건 하 디이젤 배기 가스의 온도는 필터 또는 트랩에 수집된 축적 그을음을 태워 버리기에 불충분하므로 히터가 필요하다. 일반적으로, 약 450-600℃의 온도가 필요하고, 히터는 트랩에 수집된 입자를 점화하고 트랩을 재생하기 위해 필수적인 배기 온도를 상승시킨다. 그렇지 않으면 카아본 블랙이 축적되고, 결국 트랩을 막아 배기 배압(back pressure) 증대로 인한 작동상의 문제를 야기한다. 상기 서술된 가열된 트랩은, 수송수단은 정상조건하에서 움직이나 배기 가스의 온도가 탄소 입자의 점화온도보다 낮고 유동 배기 가스의 부피가 클때 전기 히터에 의해 발생된 열이 유동 배기 가스에 의해 퇴출되기 때문에 이 문제점에 대한 완전한 해결책을 제공하지 않는다. 대안적으로, 주기적으로 디이젤 엔진에서 연소되는 공기/연료 혼합물을 풍부하게 하여 이로써 배기 가스 온도를 높혀 트랩에서 온도를 높힐 수 있다. 그러나, 이같은 고온은 폭주 재생을 야기하여 트랩을 손상시킬 수 있는 매우 집중된 온도를 초래할 수 있다,

이는 입자가 가능한 가장 낮은 온도에서 타기 시작하도록 입자의 점화 온도를 저하시켜 트랩내 입자의 축적을 조절할 수 있음을 시사한다. 점화온도를 저하시키는 한가지 방법은 배기 미립자에 연소 개량체를 첨가하는 것을 포함하며, 배기 미립자에 연소 개량제의 첨가를 수행하는 가장 실제적인 방법은 연료에 연소 개량제를 첨가하는 것이다. 디이젤 연료를 포함하는 연료용 연소 개량제로서 구리 화합물이 제안되었다.

미합중국 환경 보호국(EPA)는 고속도로상 디이젤 연료의 평균 황 함량이 대략 0.25중량%라고 추정하고 이 수준이 1993년 10월 1일까지 0.05중량% 이하로 감소되어야 한다고 요구했다. EPA는 또한 디이젤 연료가 40의 최소 세탄 지수 규격치(또는 35%의 최대 방향족 함량에 부합하는)를 가질 것으로 요구했다. 이 법규의 목적은 황산염 미립자 및 탄소의 및 유기 미립자 방출을 감소시키는 것이다. 참고, 관보 55권, 제162호 제1990호 8월 21일자, 페이지 34120-34151. 상기 방출 요구에 부합하는 저-황 디이젤 연료 및 기술은 아직 상업적으로 수행되지 않았다. 이들 요구에 부합하는 하나의 접근 디이젤 엔진의 미립자 트랩에 수집된 그을음을 점화 온도를 낮추기 위해 저-황 디이젤 연료 환경에서 효과적으로 사용될 수 있는 저-황 디이젤 연료 첨가물을 제공하는 것이다.

미합중국 제3,346,493호는 탄화수소-치환 숙신 산(예컨대, 폴리이소부틸렌-치환 무수 숙신 산) 화합물 및 알킬렌 아민(예컨대, 폴리알킬렌 폴리아민)의 반응 생성물로써 생성된 금속 착물을 함유하는 윤활제 조성물을 공개하며, 상기 착물은 적어도 약 0.1당량의 착물-형성 금속 화합물을 반응 생성물과 반응시켜 형성된다. 금속은 24 내지 30의 원소 번호를 갖는 것들(즉, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn)이다.

미합중국 특허 제4,673,412호는 금속 화합물 및 옥심을 함유하는 연료 조성물(예컨대, 디이젤 연료, 증류 연료, 가열 오일, 잔여 연료, 연료 차 연료)을 공개한다. 이 참고문은 상기 조합물을 함유하는 연료가 저장시에 안정하고 내연기관의 배기 가스에서 그을음 형성을 감소시키는 데 효과적이다. 바람직한 금속 화합물은 만니히(Mannich) 염기의 전이 금속 착물이고, 만니히 염기는 (A) 방향족 페놀, (B) 알데히드 또는 케톤, 및 (C) 히드록실 및/또는 티올-함유 아민으로부터 유래된다. 바람직한 금속은 Cu, Fe, Zn, Co, Ni 및 Mn인 것으로 확인된다.

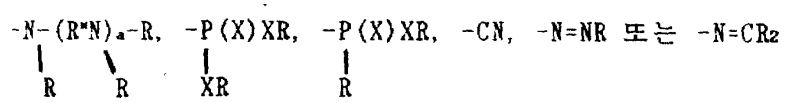
미합중국 특허 4,816,038은 히드록실-및/또는 티올-함유 방향족 만니히와 시프(Schiff) 염기의 전이금속 착물인 반응 생성물을 함유하는 연료조성물(예컨대, 디이젤 연료, 증류 연료, 가열 오일, 잔여 연료, 연료차 연료)을 공개한다. 이 참고문은 상기 조합물을 함유하는 연료가 저장시에 안정하고 내연엔진의 배기 가스에서 그을음 형성을 감소시키는 데 효과적임을 나타낸다. 상기 만니히는 (A) 히드록실-및/또는 티올-함유 방향족, (B) 알데히드 또는 케톤, 및 (C) 히드록실-및/또는 티올-함유 아민으로부터 유래된다. 바람직한 금속은 Cu, Fe, Zn 및 Mn 이다.

국제 공개 제 WO 88/02392호는 트랩에 수집된 배기 입자의 축적을 감소시키기 위한 배기 장치 미립자 트랩이 장치된 디이젤 엔진의 작동 방법을 공개한다. 이 방법은 트랩에 수집된 배기 미립자의 점화 온도를 낮추는 유효량의 티타늄 또는 지르코늄 화합물 또는 착물을 함유하는 연료로써 디이젤 엔진을 작동하는

것으로 구성된다.

[발명의 요약]

본 발명은 구리-함유 유기금속 착물 및 상기 착물을 함유한 농축물 및 디이젤 연료에 관한 것이다. 디이젤 연료는 배기장치, 미립자 트랩이 장치된 디이젤 엔진에 유용한다. 구리-함유 유기금속 착물은 트랩에 수집된 배기 입자들의 점화 온도를 낮추기 위해 사용된다. 구리-함유 유기금속 착물은 디이젤 연료에 용해되거나 안정하게 분산되며 (ⅰ) 탄화수소 결합에 부착된 적어도 두개의 관능기를 함유하는 유기화합물, 및 (ⅱ) 유기화합물 (ⅰ)와 착물을 형성할 수 있는 구리-함유 금속 반응물로부터 유래된다.

관능기는  이며; 이 때 X는 O 또는 S이고, R은 H또는 히드로카르빌이고, R*은 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴이고, a는 숫자(예컨대, 0 내지 약 10)이다. 구리는 Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mo, Fe, Co, Zn, B, Pb, Sb, Ti, Mn 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 하나 잇아의 금속과 결합될 수 있다. 또한 본 발명은 전술한 디이젤 연료를 사용하는 배기장치미립자 트랩이 장치된 디이젤 엔진의 작동 방법에 관한 것이다.

[바람직한 실시양태의 서술]

용어 히드로카르빌 및 동종의 용어 예컨대 히드로카르빌렌, 히드로카르빌리덴, 탄화수소-기재, 등은 나머지 분자에 직접 부착된 탄소원자를 갖고 탄화수소 또는 본 발명의 내용 내의 주로 탄화수소 특성을 갖는 화학기를 나타낸다. 상기 기는 하기를 포함한다 :

(1) 탄화수소기; 즉, 지방족, (예컨대, 알킬 또는 알케닐), 지환식(예컨대, 시클로알킬 또는 시클로알케닐), 방향족, 지방족-및 지환식-치환 방향족, 방향족-치환 지방족 및 지환식 기, 등 뿐만아니라 고리가 분자의 또다른 부분을 통하여 완성된 시클릭 기 (즉, 임의의 두개 지시된 치환체가 함께 지환식 기를 형성할 수 있다). 상기 기들은 당업자들에게 공지되어 있다. 실례는 메틸, 에틸, 옥틸, 데실, 옥타데실, 시클로헥실, 페닐 등을 포함한다.

(2) 치환된 탄화수소기; 즉, 본 발명의 내용내의 기의 주된 탄화수소 특성을 변경시키지 않는 비-탄화수소 치환체를 함유하는 기. 당업자는 적합한 치환체를 안다. 실례는 할로, 히드록시, 니트로, 사아노, 알콕시, 아실 등을 포함한다.

(3) 헤테로기; 즉, 주로 본 발명의 내용내 특성의 탄화수소인 한편, 탄소원자로 구성된 사슬에 또는 그렇지 않으면 고리에 탄소가 아닌 다른 원자를 함유하는 기. 적합한 헤테로 원자는 당업자들에 있어 명백할 것이고, 예컨대 질소, 산소 및 황을 포함한다.

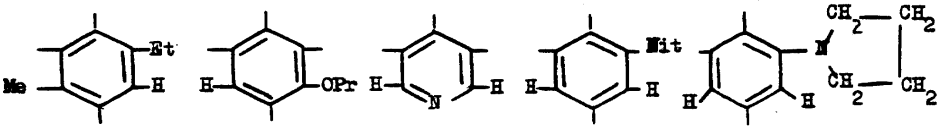
일반적으로, 약 3개 이하의 및 바람직하게 1개 이하의 치환체 또는 헤테로 원자 히드로카르빌기내의 각 10개 탄소 마다 존재할 것이다.

용어 예컨대 알킬-기재, 아릴-기재, 등은 알릴 기, 아릴 기 등에 대해 상기와 유사한 의미를 갖는다.

여기서 히드로카르빌, 알킬, 알케닐, 알콕시 등과 같은 용어와 함께 사용된 용어 저급은 총 7개 이하의 탄소 원자를 함유하는 기를 서술하는데 쓰인다.

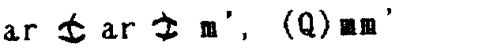
본 발명의 유기금속 착물의 구조에 관한 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 및 몇몇 실시예에서 언급된 방향족 기는 제공된 일반식에서 Ar로 표현되며, 일핵, 예컨대 페닐, 피리딜, 티에닐, 또는 다핵일 수 있다. 다핵 기는 나프틸, 안트라닐, 아자나프틸 등에서 발견되는 바와 같이 방향족 핵이 두 지점에서 다른 핵과 융합된 융합 유형일 수 있다. 다핵 기는 또한 적어도 두개의 핵이(일핵 또는 다핵) 서로 브리징 결합을 통해 결합된 결합 유형일 수도 있다. 상기 브리징 결합은 탄소-대-탄소 단일 결합, 에테르 결합, 케토 결합, 설파이드 결합, 2내지 약 6황원자의 폴리설파이드 결합, 설피닐 결합, 설포닐 결합, 알킬렌 결합, 알킬리덴 결합, 저급 알킬렌 에테르 결합, 알킬렌 케토 결합, 저급 알킬렌 황 결합, 2내지 약 6탄소 원자의 저급 알킬렌 폴리설파이드 결합, 아미노 결합, 폴리아미드 결합 및 상기 이가 브리징 결합들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 몇몇 실시예에서, 하나이상의 브리징 결합이 두개의 방향족 핵 사이에 존재할 수 있다; 예컨대, 플루오렌 핵은 메틸렌 결합 및 공유 결합 둘다에 의해 결합된 두개의 벤젠 핵을 갖는다. 이런 핵은 세개의 핵을 가지나 그들중 단지 두개가 방향족이라고 생각된다. 그러나, 보통 방향족 기는 그자체로(임의의 알킬 또는 알콕시 치환제 존재를 더하여) 방향족 핵내에 단지 탄소 원자만을 함유할 것이다.

방향족 기는 하기 일반식에 의해 표현되는 일 고리 방향족일 수 있다 : ar(Q)m 이때, ar은 4내지 10탄소 원자의 일 고리 방향족 핵 (예컨대, 벤젠)을 나타내고, 각 Q는 독립적으로 저급 알킬 기, 저급 알콕시기 또는 니트로기이고, m은 0 내지 4이다. 방향족 기가 일 고리 방향족기 일때 이의 구체예는 하기를 포함한다 :

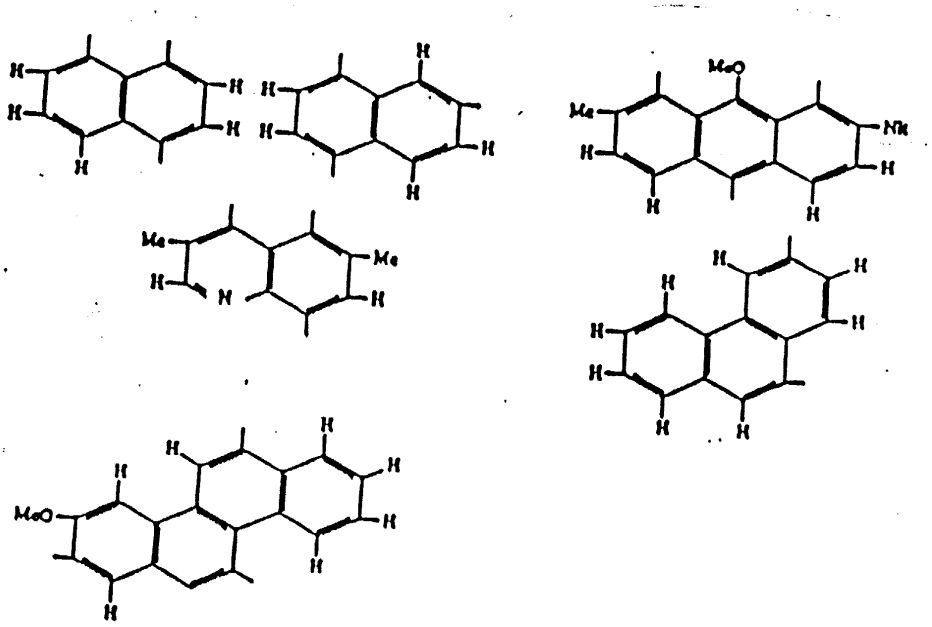


이때 Me는 메틸이고, Et는 에틸이고, Pr은 프로필이고, Nit는 니트로이다.

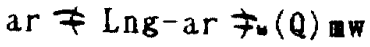
방향족 기가 다핵 융합-고리 방향족 기일때, 그것은 하기 일반식 표현될 수 있다.

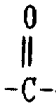
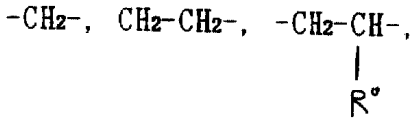
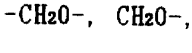


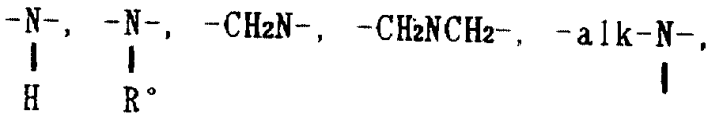
이때, ar, Q 및 m은 상기 정의된 바와 같고, m'은 1 내지 4이고  은 두개의 인접한 고리의 각각의 고리의 두 탄소 원자 부분을 만들기 위한 두고리를 융합한 융합 결합의 쌍을 나타낸다. 방향족 기가 융합된 고리 방향족 기일때 구체예는 하기를 포함한다 :



방향족 기가 결합된 다핵 방향족 기 일때, 그것은 하기 일반식으로 표현될 수 있다 :



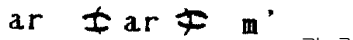
이때, w는 1 내지 약 20의 수이고, ar은, 단 전체 ar기에 적어도 두개의 불포화 (즉, 유리) 원자가 있다는 조건으로 상기 서술된 바와 같고, Q 및 m은 상기 정의된 바와 같고, 각 Lng는 따로따로 탄소-대-탄소 단일 결합, 에테르 결합(예컨대, -O-), 케토 결합(에컨대, ), 설파이드 결합(예컨대, -S-), 2 내지 6 탄소원자의 폴리설파이드 결합(예컨대, $-S-_{2-6}$), 설피닐 결합(예컨대, -S(O)-), 설포닐 결합(예컨대, ), -S(O)$_{2-}$), 저급 알킬렌 결합(예컨대, ), 디(저급 알킬)-메틸렌 결합(예컨대, CR°$_{2-}$), 저급 알킬렌 에테르 결합(예컨대,), 저급 알킬렌 설파이드 결합(예컨대, 저급 알킬렌 에테르 결합내 하나이상의 -O-를 -S- 원자로 치환한다), 저급 알킬렌 폴리설파이드 결합(예컨대, 하나 이상의 -O-를 $-S-_{2-6}$ 기로 치환한다), 아미노 기(예컨대,



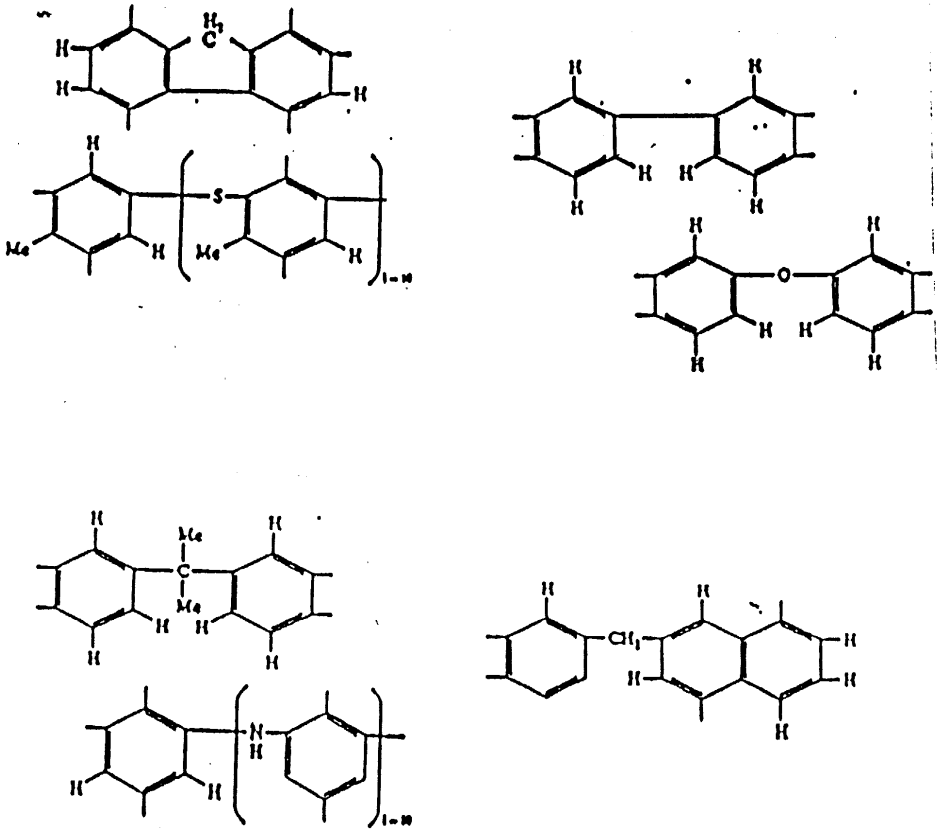
이때, a1k는 저급 알킬렌이다, 등), 폴



리아미노 결합(예컨대, 불포화 유기 N 원자가는 H 원자 또는 R° 기로부터 취해진다), 및 상기 브리징 결합의 혼합물이다(각 R° 는 저급 알킬기이다). 상기 결합된 방향족 기내 하나 이상의 ar



기가 과 같은 융합 핵에 의해 치환되는 것 또한 가능하다. 방향족 기가 결합된 다핵 방향족 기일 때의 구체예는 하기를 포함한다 :



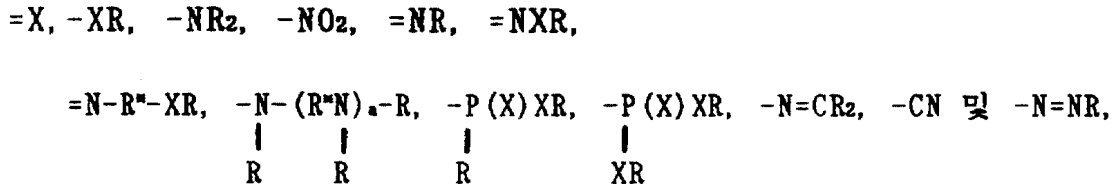
비용, 유효성, 성능등의 이유 때문에, 방향족 기는 보통 벤젠 핵, 저급 알킬렌 브리징 벤젠 핵, 또는 나프탈렌 핵이다.

[유기금속 착물]

본 발명의 유기금속 착물은 (i) 탄화수소 결합에 부착된 적어도 두개의 관능기를 함유하는 유기 화합물, 및 (ii) 성분 (i)과 함께 착물을 형성할 수 있는 금속 반응물로부터 유래된다. 이들 착물은 디이젤 연료에서 용해되거나 안정하게 분산된다. 디이젤 연료에 용해되는 상기 착물은 25℃에서 리터 당 적어도 1g정도 용해된다. 디이젤 연료에 안정하게 분산가능 하거나 안정하게 분산된 착물은 25℃에서 적어도 약 24시간 동안 상기 디이젤 연료에 분산된 채로 남는다.

성분 (i) :

유기 화합물(i)은 뉴욕주에 소재하는 프렌티스-홀 인코포레이팃드의 마르텔 및 칼빈에 의한 금속 킬레이트 화합물의 화학을 포함하는 몇몇 책에 서술된 화학 화합물의 공지된 부류에 대해 채택된 용어인 금속 킬레이트 화제로 언급될 수 있다. 성분 (i)은 탄솨수소 결합 및 적어도 두개의 관능기를 함유하는 유기 화합물이다. 동일하거나 상이한 관능기가 성분 (i)에서 사용될 수 있다. 상기 관능기는



이며

이때, X는 O 또는 S이고, R은 H 또는 히드로카르빌이고, R*은 히드카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴이고, a

는 바람직하게 0 내지 10 범위의 수이다.

$$=X,\ OH,\ -NR_2,\ -NO_2,\ =NR,\ =NOH,\ -\underset{\underset{R}{|}}{N}-(R^a\underset{\underset{R}{|}}{N})_aR$$

바람직한 관능기는 및 -CN이다. 한 실시양태에서 관능기는 탄화수소 결합의 상이한 탄소 원자상에 있다. 한 실시양태에서 관능기는 서로에 대해 인접한 또는 베타 위치에 있다.

성분 (i)는, 모노카르복시산 또는 디카르복시산이 이들 산들의 산 기(즉, -COOH)의 =O 및 =OH와 다른 하나 이상의 상기-제시된 관능기를 또한 함유하지 않으면 상기 모노카르복시산 또는 디카르복시산 이외의 것이다.

성분 (i)는 히드록실 -및/또는 티올-함유 방향족 화합물, 알데히드 또는 케톤, 및 히드록실 -및/또는 티올-함유 아민으로부터 유래된 방향족 만니히 이외의 것이다.

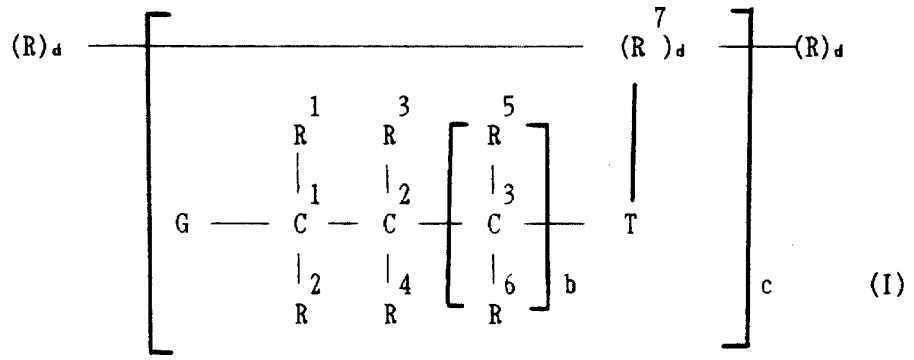
성분 (i)는 약 130℃ 이상의 온도에서 페놀, 알데히드, 및 폴리아민으로부터 제조된 고온 방향족 만니히 이외의 것이다.

성분 (i)는 탄화수소 치환기내에 적어도 50개의 지방족 탄소 원자를 갖는 탄화수소-치환 숙신산 화합물의 알킬렌 아민과의 반응에 의해 제조된 생성물 이외의 것이다.

성분 (i)는 살리실알데히드, 히드록시방향족 시프 염기, 말론 알데히드-디-니트로아닐, 또는 베타-디케논 이외의 것이다.

본 발명의 유기금속 착물은 구리 디히드로카르빌 티오인 산염, 구리 디히드로카르빌 디티오인산염, 구리 디티오카르바민산염, 구리 설폰산염, 구리 석탄산염, 또는 구리 아세틸 아세트산염 이외의 것이다.

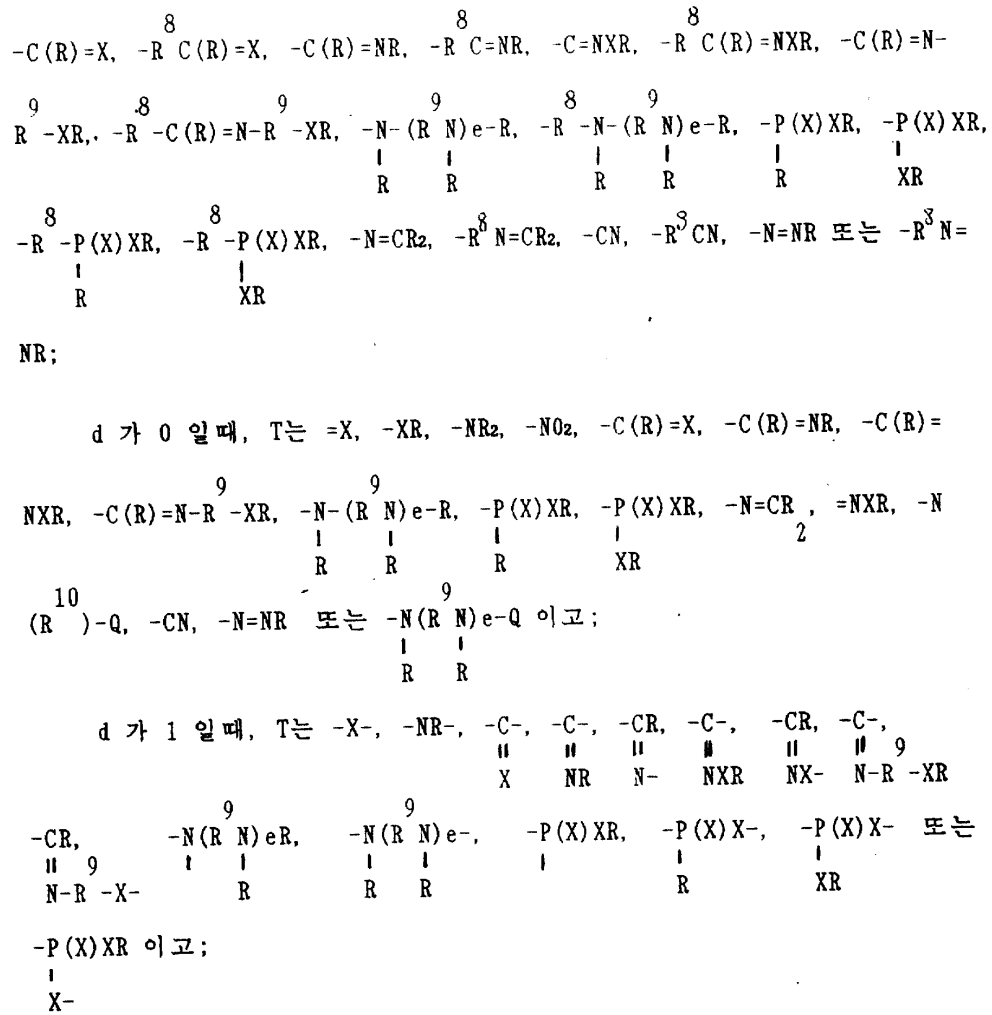
한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현되는 화합물이다 :



상기 식 (I)에서 :

b는 0 내지 약 10, 바람직하게 0 내지 약 6, 보다 바람직하게 0 내지 약 4, 보다 바람직하게 0 내지 약 2 범위의 수이고; c는 1 내지 약 1000, 또는 1 내지 약 500, 또는 1 내지 약 250, 또는 바람직하게 1 내지 약 100, 또는 1 내지 약 50 범위의 수이고; d는 0 또는 1이고; c가 1 보다 클때, d가 1이고; 각 R은 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기이고; R^1은 히드로카르빌기 또는 G 이고; R^2 및 R^4는 독립적으로 H, 히드로카르빌 기 이거나, 함께 C^1 및 C^2 사이에 이중결합을 형성할 수 있고; R^3은 H, 히드로카르빌 기 또는 G이고; R^1, R^2, R^3 및 R^4는 함께 C^1 및 C^2 삼중결합을 형성할 수 있고; R^1 및 R^3는 C^1 및 C^2와 함께 지환식, 방향족, 복소환, 지환식-복소환, 지환식-방향족, 복소환-방향족, 복소환-지환식, 방향족-지환식 또는 방향족-복소환 기; 또는 히드로카르빌-치환 지환식, 히드로카르빌-치환 방향족, 히드로카르빌-치환 복소환, 히드로카르빌-치환 지환식-복소환, 히드로카르빌-치환 지환식-방향족, 히드로카르빌-치환 복소환-방향족, 히드로카르빌-치환 복소환-지환식, 히드로카르빌-치환 방향족-지환식 또는 히드로 카르빌-치환 방향족-복소환 기를 형성할 수 있고; 각 R^5 및 R^6는 독립적으로 H, 히드로카르빌 기 또는 G이고; R^7은 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기이고; 각 G는, 독립적으로,

$$=X,\ -XR,\ -NR_2,\ -NO_2,\ -R^aXR,\ -R^aNR_2,\ -R^aNO_2,$$

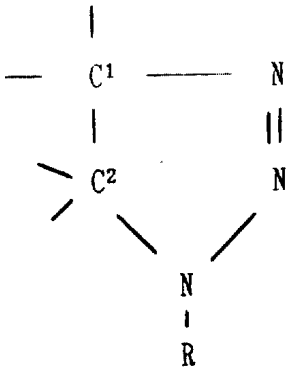


NR;

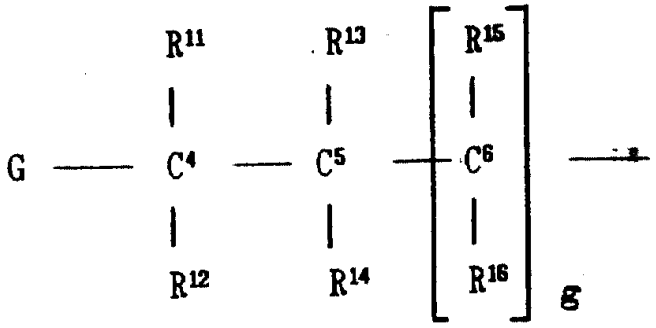
d 가 0 일때, T는 =X, -XR, -NR2, -NO2, -C(R)=X, -C(R)=NR, -C(R)=

d 가 1 일때, T는 -X-, -NR-, -C-, -C-, -CR, -C-, -CR, -C-,

G 및 T는 C^1 및 C^2와 함께 기



를 형성할 수 있고; X는 O 또는 S이고; 각 e는 독립적으로 0 내지 약 10, 바람직하게 1 내지 약 6, 보다 바람직하게 1 내지 약 4범위의 수이고; 각 R^6은 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 히드록시-치환 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 또는 아민-치환 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기이고; 각 R^9은 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기이고, R^{10}은 H, 히드로카르빌 기 또는 히도록시-치환 이드로카르빌 기 이고; Q는 하기 일반식으로 표현되며;



이때, g는 0 내지 약 10, 바람직하게 0 내지 약 6, 보다 바람직하게 0 내지 약 4, 보다 바람직하게 0 내지 약 2범위의 수이고; R^{11}은 히드로카르빌 기 또는 G이고; R^{12} 및 R^{14}는 독립적으로 H, 히드로카르빌 기이거나, 함께 C^4 및 C^5 사이에 이중 결합을 형성할 수 있고; R^{13}은 H, 히드로카르빌 기 또는 G이고; R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14}는 함께 C^4 와 C^5 사이에 삼중 결합을 형성할 수 있고; R^{11} 및 R^{13}는 C^4 및 C^5와 함께 지환식, 방향족, 복소환 치환식-복소환, 지환식-방향족, 복소환-방향족, 복소환-지환식, 방향족-지환식 또는 방향족-복소환 기; 또는 히드로카르빌-치한 지환식, 히드로카르빌-치환 방향족, 히드로카르빌-치환 복소환, 히드로카르빌-치환 지환식 복소환 방향족 히드로카르빌-치환 지환식-방향족, 히드로카르빌-치환 복소환-방향족, 히드로카르빌-치환 복소환-지환식, 히드로카르빌-치환 방향족-지환식 또는 히드로카르빌-치환 방향족-복소환 기를 형성할 수 있고; 및 각 R^{15} 및 각 R^{16}은 독립적으로 H, 히드로카르빌 기 또는 G이다.

R, R^1, R^3, R^{11} 및 R^{13}은 독립적으로 바람직하게 약 250 이하 탄소원자, 바람직하게 약 200 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 150 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하 탄소원자인 히드로카르빌 기이다. R, R^3 및 R^{13}는 또는 H일 수 있다. R^1 및 R^3 중의 하나 또는 둘다는 G일 수 있다.

R^2, R^4, R^5, R^6, R^{12}, R^{14}, R^{15} 및 R^{16}은 독립적으로 H 또는 약 20 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 12 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 이하 탄소원자인 히드로카르빌 기이다.

R^7, R^8 및 R^9는 독립적으로 바람직하게 약 40 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 20 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 2 내지 약 6 탄소원자, 보다 바람직하게 약 2 내지 약 4 탄소원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬렌 기, 보다 바람직하게, 알킬렌 기 이다.

R^{10}은 H 또는 바람직하게 약 200 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 이하 탄소원자의 히드로카르빌 기 또는 히드록시-치환 히드로카르빌 기이다.

G는 바람직하게 =X, -XR, $-NR_2$, $-NO_2$, -C(R)=X, -C(R)=NR, C(R)=NXR,

$-N=CR_2$ 또는 $-R^9N=CR_2$

d가 0일때, T는 바람직하게 =X, -XR, $-NR_2$, $-NO_2$, -C(R)=X, -C(R)=NR, -C(R)=NXR, $-N=CR_2$, $-N(R^{10})$ 또는 $-N(R^9N)_eR$ (R, R)

이다.

d가 1일때, T는 바람직하게 -X-, -NR-, -C(X)-, -C(NR)-, -CR(N-)-, -C(NXR)-, -CR(NX-)-, $-N(R^9N)_eR$ (R)

또는 $-N(R^9N)_e-$ (R, R)

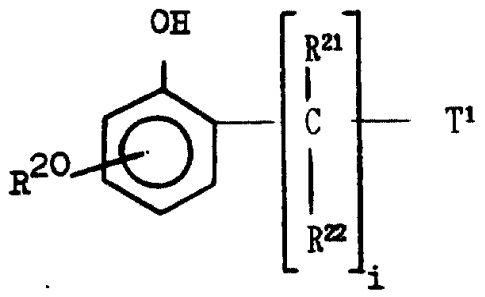
이다.

한 실시양태에서 R^9은 G가 -OH일때 에틸렌 이외의 것이다.

한 실시양태에서 G 및 T는 $-NO_2$ 이외의 것이다. 한 실시양태에서 성분 (i)은 N,N'-디-(3-알케닐 살리실리

덴)-디아미노알칸 이외의 것이다. 한 실시양태에서 성분 (i)는 N,N'-디-살리실리덴-1, 2-에탄디아민 이외의 것이다.

한 실시양태에서 성분 (i)은 하기 일반식으로 표현된다 :



(II)

상기식(II)에서, i는 0 내지 약 10, 바람직하게 1 내지 약 8 범위의 숫자이다. R^{20}은 H 또는 바람직하게 약 200 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 150 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 내지 약 60 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. R^{21} 및 R^{22}는 독립적으로 H 또는 약 40 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 20 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 이하 탄소원자의 히드로카르빌 기이다. T^1 은 $-XR$, $-NR_2$, $-NO_2$, $-CN$, $-C(R)=X$, $-C(R)=NR$, $-C(R)=NXR$, $-N=CR_2$, $-N(R^{10})-Q$ 또는 $-\underset{\underset{R}{|}}{N}(R^9\underset{\underset{R}{|}}{N})_eR$ 이다. R, X, Q, R^9, R^{10} 및 e는 일반식 (I)에 관해 상기 정의된 바와 같다.

성분 (i)은 두개이상의 상기 논의된 관능기를 함유하는 매우 다양한 유기 화합물로부터 선택될 수 있다. 이들은 방향족 만니히, 히드록시 방향족 케톡심, 시프 염기, 칼리자렌, β-치환 페놀, α-치환 페놀, 카르복시 산 에스테르, 아실화 아민, 히드록시아질렌, 벤조트리아졸, 아미노 산, 히드록삼 산, 연결된 페놀 화합물, 방향족 이관능성 화합물, 키산틴산염, 포르마질, 피리딘, 보론화 아실화 아민, 인-함유 아실화 아민, 피롤 유도체 포르피린 및 EDTA 유도체를 포함한다.

(1) 방향족 만니히

한 실시양태에서 성분(i)은 히드록시 및/또는 티올 함유 방향족 화합물, 알데히드 또는 케톤, 및 아민으로부터 유래된 방향족 만니히이다. 상기 방향족 만니히는 바람직하게 하기의 반응생성물이며, 성분 (A-1), (A-2) 및 (A-3) 사이의 상기 반응은 약 120℃ 이하의 온도에서 수행된다 :

(A-1) 하기 일반식을 갖는 히드록시 및/또는 티올-함유 방향족 화합물 :

$$(R^1)n - \overset{\overset{R_2}{|}}{Ar} - (XH)m \qquad (A-1)$$

상기 식(A-1)에서 Ar은 방향족 기이고; m은 1, 2 또는 3이고; n은 1 내지 약 4의 수이고; 각 R^1은 독립적으로 H 또는 1 내지 약 100 탄소원자를 갖는 히드로카르빌 기이고; R^2는 H, 아미노 또는 카르복실이고; X는 O, S, 이거나 m이 2 이상일때 둘다이며;

(A-2) 하기 일반식을 갖는 알데히드 또는 케톤 또는 그의 전구체 :

$$R^3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - R^4 \qquad (A-2)$$

상기 식 (A-2)에서, R^3 및 R^4는 독립적으로 H, 1 내지 약 18탄소 원자를 갖는 포화 히드로카르빌 기이고, R^4는 또한 1 내지 18탄소 원자를 갖는 카르보닐-함유 히드로카르빌 기일 수 있으며;

(A-3) 적어도 하나의 1차 또는 2차 아미노 기를 함유하며, 히드록실 및/또는 티올기의 부재를 특징으로하는 아민.

식(A-1)에서 Ar은 벤젠 또는 나프탈렌 핵일 수 있다. Ar은 커플링된 방향족 화합물이고, 커플링제는 바람직하게 O, S, CH_2, 1 내지 약 6탄소 원자를 갖는 저급알킬렌 기, NH등이며, R^1 및 XH는 일반적으로 각 방향족 핵으로부터의 펜던트이다. 구체적인 커플링된 방향족 화합물의 실례는 디페닐아민, 디페닐메틸렌등을 포함한다. m은 보통 1 내지 3이고, 바람직하게 1 또는 2이며, 1이 바람직하다. n은 보통 1 내지 4, 바

람직하게 1 또는 2이며, 1이 바람직하다. X는 O 및 /또는 S이며 O이 바람직하다. m이 2라면 X는 둘다 O, 둘다 S, 또는 하나는 O이고 하나는 S일수 있다. R^1은 바람직하게 약 250 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 150 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. R^1은 약 100 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 4 내지 약 20 탄소원자, 보다 바람직하게 약 7 내지 약 12 탄소원자를 함유하는 알킬기일 수 있다. R^1은 알킬 기들의 혼합물일 수 있으며, 각 알킬기는 1 내지 약 70 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 4 내지 약 20 탄소원자를 갖는다. R^1은 바람직하게 2 내지 약 30 탄소원자, 보다 바람직하게 약 8 내지 약 20 탄소 원자를 갖는 알케닐 기일 수 있다. R^1은 4내지 약 10 탄소 원자를 갖는 시클로알킬기, 약 6 내지 약 30 탄소 원자를 갖는 방향족 기, 총 약 7 내지 약 30 탄소원자, 바람직하게 약 7 내지 약 12 탄소 원자를 갖는 방향족-치환 알킬기 또는 알킬-치환 방향족 기일 수 있다. R^1은 바람직하게 약 4 내지 약 20 탄소원자, 바람직하게 약 7 내지 약 12 탄소원자를 갖는 알킬기이다. 적합한 히드로카르빌-치환 히드록실-함유 방향족 (A-1)의 실례는 다양한 나프톨, 및 보다 바람직하게, 다양한 알킬-치환 카테콜, 레조르시놀, 및 히드로퀴논, 다양한 크실레놀, 다양한 크레졸, 아미노페놀 등을 포함한다. 구체예는 헬틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 데실페놀, 도데실페놀, 프로필렌 테트라머페놀, 아이코실페놀등을 포함한다. 도데실페놀, 프로필렌 테트라머페놀 및 헵틸페놀이 바람직하다. 적합한 히드로카르빌-치환 티올-함유 방향족의 실례는 헬틸티오페놀, 옥틸티오페놀, 노닐티오페놀, 도데실티오페놀, 프로필렌 테트라머티오페놀 등을 포함한다. 적합한 티올 및 히드록시-함유 방향족의 실례는 도데실모노티오레조르시놀을 포함한다.

식(A-2)에서, R^3 및 R^4는 독립적으로 H, 바람직하게 약 18 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 1 또는 2 탄소원자를 함유하는 히드로카르빌기이다. R^3 및 R^4는 독립적으로 페놀 또는 약 18 이하 탄소 원자, 보다 바람지가게 약 12 이하 탄소원자를 갖는 알킬-치환 페닐일 수 있다. 적합한 알데히드 및 케톤(A-2)의 실례는 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부티르알데히드, 발레르알데히드, 벤즈알데히드 등 뿐만아니라, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 에틸 프로필 케톤, 부틸 메틸 케톤, 글리옥살, 글리옥시 산등을 포함한다. 본 발명의 반응 조건 하에서 알데히드로서 반응하는 상기 화합물을 전구체들이 또한 사용될 수 있으며 이는 파라포름알데히드, 포르말린, 트리옥산 등을 포함한다. 포름알데히드 및 그의 중합체, 예컨대 파라포름알데히드가 바람직하다. 다양한 (A-2) 반응물의 혼합물이 사용될 수 있다.

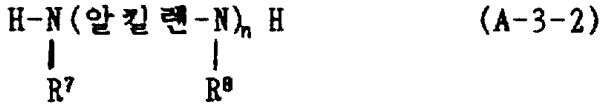
방향족 만니히의 제조시에 사용되는 세번째 화합물은 적어도 하나의 1차 또는 2차 기를 함유하는 (A-3)아민이다. 그러므로 아민은 적어도 하나의 N-H 기의 존재를 특징으로 한다. 상기 질소 원자의 잔여 원자가는 바람직하게 직접 탄소-대-탄소 결합을 통하여 상기 질소에 결합된 수소, 아미노, 또는 유기 기에 의해 포화된다. 아민(A-3)는 하기 일반식으로 표현될 수 있다 :



(A-3-1)

상기 식(A-3-1)에서, R^5는 히드로카르빌 기, 아미노-치환 히드로카르빌, 또는 알콕시-치혼 히드로카르빌기이다. R^6는 H 또는 R^5이다. 따라서, 질소-함유기를 유도할 수 있는 화합물은 주로 암모니아, 지방족 아민, 방향족 아민, 복소환 아민, 또는 카르복실 아민을 포함한다. 아민은 1차 또는 2차 아민이고 또한 알킬렌 아민, 아릴렌 아민 및 시클릭 폴리아민과 같은 폴리아민일 수 있다. 실례는 메틸아민, N-메틸-에틸아민, N-메틸옥틸아민, N-시클로헥실 아닐린, 디부틸아민, 시클로헥실아민, 아닐린, 디(p-메틸)아민, 도데실아민, 옥타데실아민, O-페닐렌디아민, N,N'-디-n-부틸-p-페닐렌디아민, 모르폴린, 피페라진, 테트라히드로피라진, 인돌, 헥사히드로-1, 3, 5-트리아진, 1-H-1, 2,4-트리아졸, 멜라민, 비스-(P-아미노페닐)메탄, 페닐-메틸렌이민 멘탄디아민, 시클로헥사민, 피롤리딘, 3-아미노-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진, 퀴논디아민, 1,3-인단디이민, 2-옥타데실이미다졸린, 2-페닐-4-메틸-이미다졸리딘, 옥사졸리딘, 및 2-헵틸-옥사졸리딘을 포함한다.

아민 (A-3)은 하기 일반식으로 표현되는 폴리아민일 수 있다.



(A-3-2)

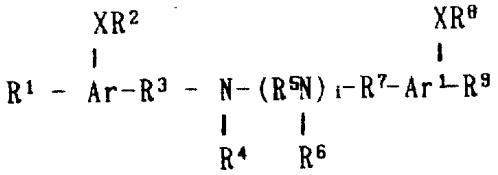
상기 식 (A-3-2)에서, n은 0 내지 약 10, 보다 바람직하게 약 2 내지 약 7 범위의 수이다. R^7 및 R^8은 독립적으로 H 또는 약 30 이하 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. 알킬렌기는 바람직하게 약 10 이하의 탄소 원자를 함유하며 메틸렌, 에틸렌 및 프로필렌이 바람직하다. 이들 알킬렌 아민은 메틸렌 아민, 에틸렌 아민, 부틸렌 아민, 프로필렌 아민, 펜틸렌 아민, 헥실렌 아민, 헵틸렌 아민, 옥틸렌 아민, 다른 폴리 메틸렌 아민 및 또한 상기 아민의 시클릭 및 고급 동족체 예컨대 피페라진 및 아미노-알킬-치환 피페라진을 포함한다. 이들의 구체에는 하기와 같다 : 에틸렌 디아민, 트리에틸렌 테트라민, 프로피렌 디아민, 데카메틸렌 디아민, 옥타메틸렌 디아민, 디(헵타메틸렌)트리아민, 트리프로필렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 트리메틸렌 디아민, 펜타에틸렌 헥사민, 디(트리메틸렌)-트리아민, 2-헵틸-3-(2-아미노프로필)이미다졸린, 4-메틸-이미다졸린, 1,3-비스(2-아미노에틸)이미다졸린, 피리미딘, 1-(2-아미노프로필)피페라진, 1,4-비스(2-아미노에필)피페라진 및 2-메틸-1-(2-아미노부틸)피페라진, 둘 이상의 상기-예시된 알킬렌 아민을 축합시켜 얻어진것과 같은 고급 동족체도 유용하다.

아미노기를 통한 상기-예시된 알킬렌 아민의 축합에 의해 얻어진 것과 같은 고급 동족체도 또한 반응물 (A-3)로서 융용하다. 아미노 기를 통한 축합은 암모니아의 제거를 수반하는 고급 아민을 결과함이 인지될 것이다.

방향족 만니히의 제조는 당업체에 공지된 다양한 방법에 의해 수행될 수 있다. 한가지 방법은 (A-1) 히드록실 및/또는 티올-함유 방향족 화합물, (A-2)알데히드 또는 케톤, 및 (A-3)아민 화합물을 적합한 용기에 첨가하고 가열하여 반응을 수행하는 것을 포함한다. 약 주변온도 내지 약 120℃ 반응 온도를 사용할 수 있다. 반응 중에, 물을 스파징에 의해 제거시킨다. 바람직하게, 반응은 방향족 형 오일과 같은 용매에서 수행된다. 사용된 다양한 반응물의 양은 바람직하게 각 (A-3) 2차 아미노기에 대해 (A-1) 및 (A-2)의 몰 대 몰 기준이거나 각 (A-3) 일차 아미노 기에 대해 (A-1) 및 (A-2)의 2-몰 기준이며, 또한 보다 많거나 보다 적은 양이 사용될 수 있다.

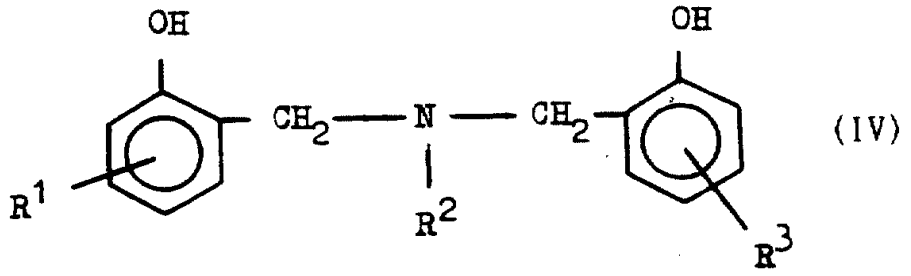
방향족 만니히의 또다른 제조 방법에서, 히드록시 및/또는 티올-함유 방향족 화합물 (A-1) 및 아민 화합물 (A-3)를 반응 용기에 첨가한다. 알데히드 또는 케톤 (A-2)을 일반적으로 신속하게 첨가하고 생성된 발열성 반응을 반응 온도가 약 60℃ 내지 약 90℃가 되도록 온화한 가열에 의해 보충한다. 바람직하게 첨가 온도는 물의 비점보다 낮고, 그렇지 않다면, 물은 끓어올라 가공 문제점을 야기할 것이다. 반응이 근본적으로 완료된 후에, 물 부산물을 그의 증발과 같은 임의 통상적인 방법에 의해 제거시키고, 이때 증발은 진공에 적용시키고, 스파지에 적용시키고, 가열시키는 등에 의해 성취가능하다. 질소 스파지는 종종 약 100℃ 내지 120℃의 온도에서 사용된다. 더 낮은 온도도 사용가능하다.

한 실시양태에서, 성분 (i)은 하기일반식으로 표현되는 방향족 만니히이다 :



상기 식(III)에 있어서, Ar 및 Ar^1은 방향족 기, 바람직하게 벤젠 핵 또는 나프탈렌 핵, 보다 바람직하게, 벤젠 핵이다. R^1, R^2, R^4, R^6, R^8 및 R^9은 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 250 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 200 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 150 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하 탄소 원자의 지방족 히드로카르빌 기이다. R^4는 히드록시-치환 지방족 히드로카르빌 기일수 있다. R^3, R^5 및 R^7은 독립적으로 바람직하게 약 40 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 20 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 4 이하 탄소원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴기, 보다 바람직하게 알킬렌 기이다. X는 O 또는 S, 바람직하게 O이다. i는 5 이상인 수로, 바람직하게 5 내지 약 10 범위, 보다 바람직하게 5 내지 약 7 범위의 수이다. 한 실시양태에서, i는 5 이상이고, Ar 및 Ar^1은 벤젠 핵이고, XR^2 및 XR^8은 OH이며, R^5는 에틸렌이다.

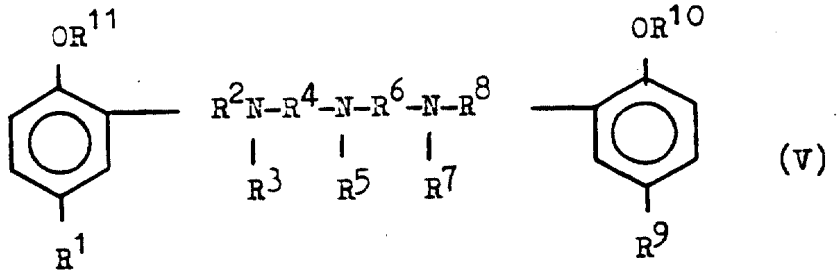
한 실시양태에서, 성분 (i)는 하기 일반식으로 표현되는 방향족 만니히이다 :



(IV)

상기 식(IV)에서, R^1 및 R^3는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자의 지방족 히드로카르빌기이다. R^2는 바람직하게 약 40 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 4 이하의 탄소원자의 지방족 히드로카르빌 기이다. 한 실시양태에서, R^1 및 R^3는 OH기에 대해 오르토위치에 있고 각각 약 6 내지 약 18 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 내지 약 14 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 12 탄소원자의 알킬기이고, R^2는 부틸이다.

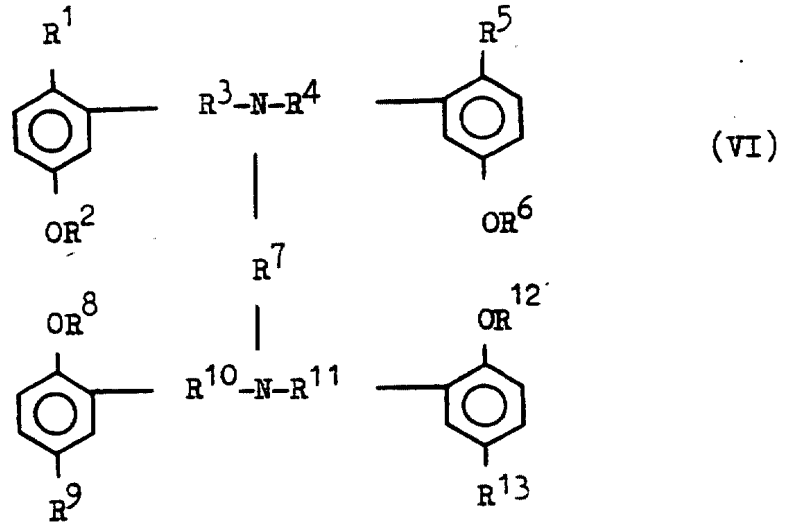
한 실시양태에서, 성분 (i)은 하기 일반식으로 표현되는 방향족 만니히이다 :



(V)

상기 식(V)에서, R^1, R^3, R^5, R^7, R^9, R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하 탄소 원자의 지방족 히드로카르빌 기이다. R^2 및 R^8는 독립적으로 약 20 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 4 이하 탄소 원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴기, 보다 바람직하게 알킬렌 기이다. R^4 및 R^6은 독립적으로 3 내지 약 20 탄소 원자, 보다 바람직하게 3 내지 약 10 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 3 내지 약 6 탄소원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴기, 보다 바람직하게 알킬렌 기이다. 한 실시양태에서 R^4 및 R^6 중의 하나 또는 둘다는 약 3 내지 약 4 탄소 원자의 알킬렌 기이고, 바람직하게 각각 프로필렌이다. 한 실시양태에서, R^2 및 R^8은 메틸렌이고; R^4 및 R^6은 프로필렌이고; R^5는 메틸이고; R^3, R^7, R^{10} 및 R^{11}은 H 이고; R^1 및 R^9은 독립적을 약 30 이하 탄소 원자, 바람직하게 약 2 내지 약 18 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 4 내지 약 12 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 8 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 7 탄소 원자의, 지방족 히드로카르빌 기, 바람직하게 알킬기이다.

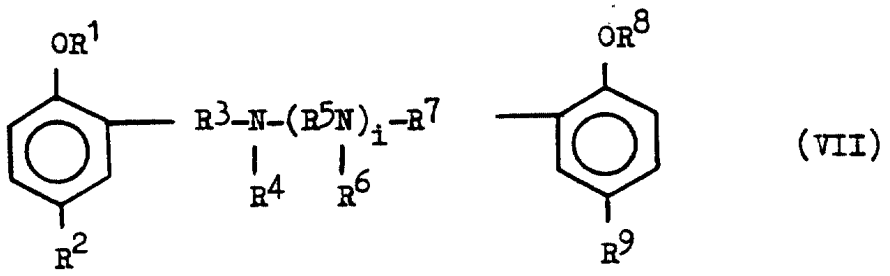
한 실시양태에서 성분(i)은 하기 일반식으로 표현되는 방향족 만니히이다 :



(VI)

상기 식(VI)에서, R^1, R^2, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{12} 및 R^{13}은 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하 탄소 원자의 지방족 히드로카르빌기이다. R^3, R^4, R^7, R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 바람직하게 약 20 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 4 이하 탄소 원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴기, 보다 바람직하게 알킬렌 기이다. 한 실시양태에서 R^3, R^4, R^{10} 및 R^{11}은 메틸렌이고; R^7은 에틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게 에틸렌이고; R^1, R^6, R^8 및 R^{12}는 H 이고; R^1, R^5, R^9 및 R^{13}은 독립적으로 약 30 이하 탄소 원자, 바람직하게 약 2 내지 약 18 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 4 내지 약 12 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 8 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 7 탄소원자의 지방족 히드로카르빌 기 바람직하게 알킬기이다.

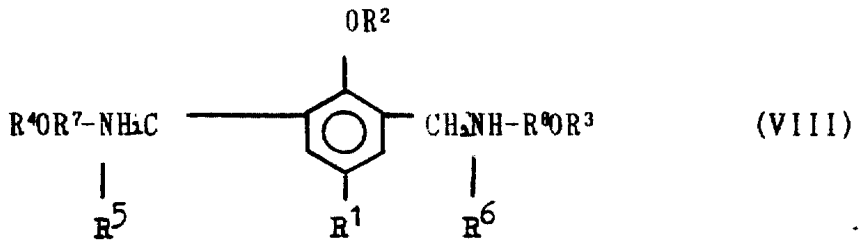
한 실시양태에서 성분 (i)은 하기 일반식으로 표현되는 방향족 만니히이다 :



(VII)

상기 식(VII)에서 R^1, R^2, R^4, R^6, R^8 및 R^9은 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자,보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자의 지방족 히드로카르빌기이다. R^3, R^5 및 R^7은 독립적으로 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 4 이하의 탄소 원자의, 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴기, 보다 바람직하게 알킬렌 기이다. i는 0 내지 약 10, 보다 바람직하게 1 내지 약 6, 보다 바람직하게 약 2 내지 약 6 범위의 수이며, 단 R^1 및 R^8이 H 이고, R^5이 에틸렌일 때, i는 5 이상, 바람직하게 5 내지 약 100이다. 한 실시양태에서 R^3 및 R^7은 메틸렌이고; R^5는 프로필렌이고; R^4는 H 또는 메틸이고; R^1, R^6 및 R^8은 H 이고 ; R^2 및 R^9은 약 6 내지 약 30 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 12 탄소원자의 지방족 히드로카르빌 기, 바람직하게 알킬기이며; i는 1 내지 약 6 이다.

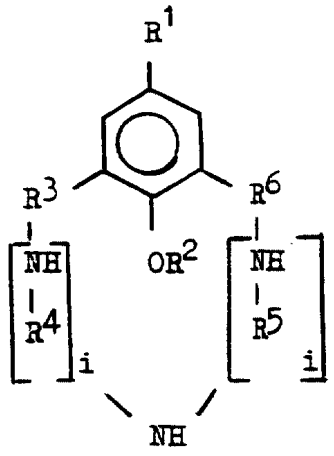
한 실시양태에서 성분 (i)은 하기 일반식으로 표현되는 방향족 만니히이다 :



(VIII)

상기 식(VIII)에서 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6은 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌기이다. R^7 및 R^8은 독립적으로 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 3 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 2 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴기, 보다 바람직하게 알킬렌기이다. 한 실시양태에서, R^1은 바람직하게 약 3 내지 약 12 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 8 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 7 탄소 원자의 알킬 기이고; R^2, R^3 및 R^4는 H 이고; R^5 및 R^6는 메틸이고; R^7 및 R^8은 각각 에틸렌이다.

한 실시양태에서 성분 (i)은 하기 일반식으로 표현되는 방향족 만니히이다.

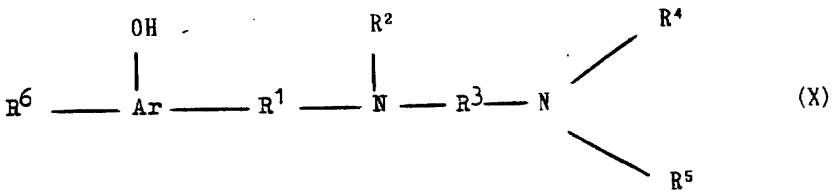


(IX)

상기 식(IX)에서 : R^1 및 R^2는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게

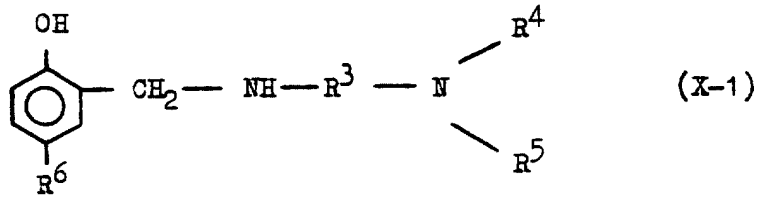
약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌기이다. R^3, R^4, R^5 및 R^6는 독립적으로, 1 내지 약 10 탄소 원자, 보다 바람직하게 1 내지 약 4 탄소원자, 보다 바람직하게 1 또는 2 탄소 원자의 알킬렌 또는 알킬리덴기이다. i 및 j는 독립적으로 1 내지 약 6, 보다 바람직하게 1 내지 약 4, 보다 바람직하게 약 2의 범위인 수이다. 한 실시양태에서, R^1은 약 4 내지 약 12 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 8 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 7 탄소 원자의 알킬기이고; R^2는 H 이고; R^3 및 R^6는 메틸렌이고; R^4 및 R^5는 에틸렌이고, i 및 j는 각각 2 이다.

한 실시양태에서 성분(i)은 하기 일반식으로 표현되는 방향족 만니히이다 :



(X)

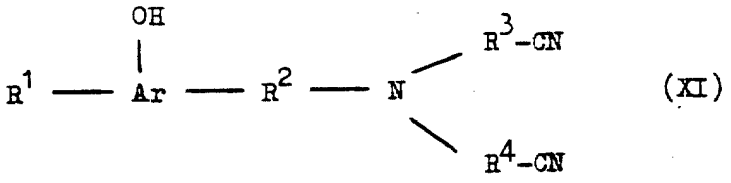
상기 식(X)에서, Ar은 방향족 기, 바람직하게 벤젠 핵 또는 나프탈렌 핵, 보다 바람직하게 벤젠 핵이다. R^1 및 R^3는 독립적으로 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 12 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 6 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴기, 바람직하게 알킬렌 또는 알키리덴 기, 보다 바람직하게, 알킬렌 기이다. R^2는 H 또는 저급 히드로카르빌(바람직하게 알킬)기이다. R^4 및 R^5는, 독립적으로, H, 지방족 히드로 카르빌 기, 히드록시-치환 지방족 히드로카르빌 기, 아민-치환 지방족 히드로카르빌 기 또는 알콕시-치환 지방족 히드로카르빌 기이다. R^4 및 R^5는 독립적으로 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소 원자를 함유한다. R^6 또는 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30 탄소 원자의 지방족 히드로카르빌 기이다. 한 실시양태에서 일반식(X)로 표현되는 화합물은 하기 구조를 갖는다.



(X-1)

상기 식(X-1)에서, R^3, R^4, R^5 및 R^6는 일반식(XI)에서와 동일한 의미를 갖는다. 한 실시양태에서 성분(i)은 일반식(XI-1)에 의해 표현되는 구조를 가지며, 이때 R^3은 프로필렌이고, R^4는 H 이고, R^5는 약 16 내지 약 18 탄소 원자를 함유하는 알케닐 또는 알킬 기이고, R^6은 헵틸이다. 한 실시양태에서, 성분(i)는 일반식(XI-1)으로 표현되는 구조를 가지며, 이때 R^3는 프로필렌이고, R^4 및 R^5는 메틸이고 R^6는 헵틸이다. 한 실시양태에서, 성분(i)는 일반식(X-1)로 나타낸 구조를 가지며, 이때 R^2는 메틸렌이고, R^3는 프로필렌이고, R^4 및 R^6는 H 이고, R^5는 약 12 내지 약 24 탄소원자, 보다 바람직하게 약 16 내지 약 20 탄소원자, 보다 바람직하게 약 18 탄소 원자의 알케닐 또는 알킬 기이다.

한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현되는 방향족 만니히이다 :



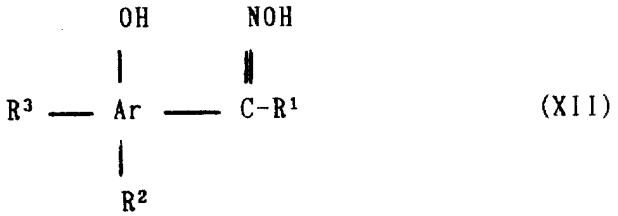
(XI)

상기 식(XI)에서, Ar은 방향족 기, 바람직하게 벤젠 또는 나프탈렌 헥이고, 보다 바람직하게 벤젠 헥이다. R^1은 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자의 지방족 히드로카르빌기이다. R^2, R^3및 R^4는 독립적으로 약 20 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 4 이하의 탄소원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴 기 보다 바람직하게 알킬렌기 이다. 한 실시양태에서, Ar은 벤젠 핵이고; R^2는 메틸렌이고; R^3 및 R^4는 독립적으로 에틸렌 또는 프로필렌, 바람직

하게 에틸렌이고; R^1은 약 30 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 18 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 내지 약 14 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 12 탄소 원자의, 지방족 히드로카르빌 기, 바람직하게 알킬기이고 유리하게 R^1은 프로필렌 테트라머이다.

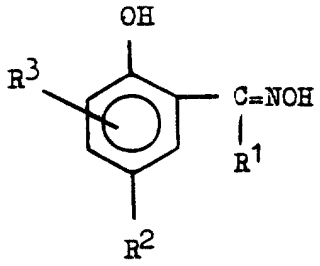
(2) 히드록시방향족 케톡심

한 실시양태에서 성분(i)는 히드록시방향족 케톡심이다. 이들 케톡심은 하기 일반식으로 표현되는 화합물을 포함한다.



(XII)

상기 식(XII)에서, Ar은 방향족 기이며, 바람직하게 벤젠 핵 또는 나프탈렌 핵, 보다 바람직하게 벤젠 핵이다. R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로 바람직하게 약 200 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌 기이거나, R^2 및 R^3는 독립적으로 H 일 수 있다. R^1은 지방족이어야 하고 약 20 이하의 탄소 원자를 함유할 수 있다. R^2 및 R^3는 독립적으로 약 6 내지 약 30 탄소 원자를 함유할 수 있다. R^2 및 R^3는 또한 독립적으로 $CH_2N(R^4)_2$ 또는 $COOR^4$ 일 수 있으며, 이때 R^4는 H, 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30 탄소 원자의 지방족 히드로카르빌 기이다. 한 실시양태에서, 일반식(XII)로 표현된 화합물은 하기 구조를 갖는 케톡심이다 :



(XII-1)

상기 식(XII-1)에서, R^1, R^2 및 R^3는 일반식(XII)에서와 동일한 의미를 갖는다. 한 실시양태에서, 성분(i)은 일반식(XII-1)로 표현된 화합물이며, 이때 R^1은 저급 알킬이고, 바람직하게 메틸이고; R^2는 약 6 내지 약 18 탄소원자의 알킬기이고 바람직하게 도데실 또는 프로필렌 테트라머이며; R^3은 H 또는 저급 알킬기이고 바람직하게 H 이다.

(3) 시프 염기

한 실시양태에서, 한 성분(i)는 일반식 C=NR로 표현되는 적어도 하나의 기를 함유하는 화합물인 시프 염기이다.

상기 제시된 바와같이, 이들 시프 염기는 히드록시방향족 시프 염기이외의 것이다.

성분(i)로서 유용한 시프 염기 화합물은 하기 일반식으로 표현된 화합물을 포함한다 :

$$R^1\text{-}Ar\text{-}CH{=}N\text{-}R^2\text{-}N{=}CH\text{-}Ar^1\text{-}R^3 \qquad \text{(XIII)}$$

상기 식(XIII)에서, Ar 및 Ar^1은 독립적으로 방향족 기, 바람직하게 벤젠 또는 나프탈렌핵이고, 보다 바람직하게 벤젠 핵이다. R^1 및 R^3는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소원자를 함유하는 히드로카르빌 기이다. R^2는 바람직하게 약 20 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 3 이하의 탄소원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌렌 기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴 기, 보다 바람직하게 알킬렌 기이다. 한 실시양태에서, Ar 및 Ar^1은 벤젠 핵이고; R^1 및 R^3는 H 이고; R^2는 에틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게 에틸렌이다.

한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현된 카르보닐-함유 시프 염기이다;

$$R^1-N=CH-COOR^2 \qquad (XIV)$$

상기 식(XIV)에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. R^1 및 R^2 내 탄소 원자의 총수는 상기 성분으로 형성된 결과의 유기금속 착물이 디이젤 연료에 용해되거나 안정하게 분산되도록 하기에 충분해야 한다. 바람직하게, R^1 및 R^2 내 탄소 원자의 총수는 적어도 약 6 탄소 원자, 보다 바람직하게 적어도 약 10 탄소 원자이다. R^1은 약 10 내지 약 20 탄소 원자, 바람직하게 약 12 내지 약 18 탄소 원자의 알킬 또는 알케닐 기 일 수 있다. 한 실시양태에서 R^1은 약 12 내지 약 18 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 알케닐 기의 혼합물이고, R^2는 H 이다.

한 실시양태에서 성분(i)는 하기 일반식으로 표현된 옥심-함유 시프 염기이다.

$$R^1-N=CHCH=N-OH \qquad (XV)$$

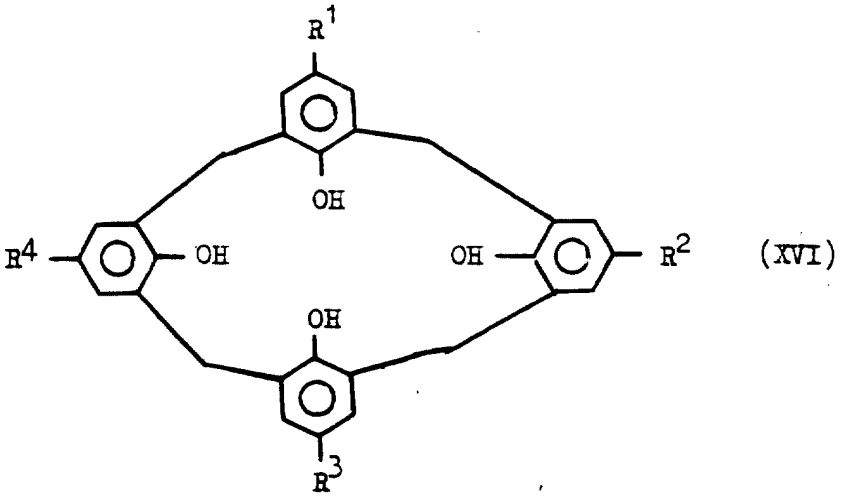
상기 식(XV)에서, R^1은 바람직하게 약 6 내지 약 200 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 100 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 50 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30 탄소 원자의 히드로카르빌기이다. R^1은 약 10 내지 약 20 탄소 원자, 바람직하게 약 12 내지 약 18 탄소 원자의 알킬 또는 알케닐 기일수 있다. 한 실시양태에서 R^1은 약 12 내지 약 18 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 알케닐 기의 혼합물이다.

(4) 칼리자렌

한 실시양태에서 성분(i)는 칼리자렌이다. 이들 화합물은 전형적으로 바구니-모양 또는 옥수수-모양 기하학 또는 부분적으로 바구니-모양 또는 옥수수-모양 기하학을 갖고 칼리자렌, Royal Society of Chemistry, 1989에서 C. David Gutsche에 의해 서술되었다. 한 실시양태에서 성분 (i)는 하기 일반식으로 표현될 수 있는 칼리즈[4]아렌이다 :

상기 식(XVII)에서, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 18 탄소 원자의 히드로카르빌기이다. 한 실시양태에서, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 각각 약 10 내지 약 14 탄소원자, 보다 바람직하게 약 12 탄소 원자의 알킬기이고, 보다 바람직하게 각각 프로필렌 테트라머이다.

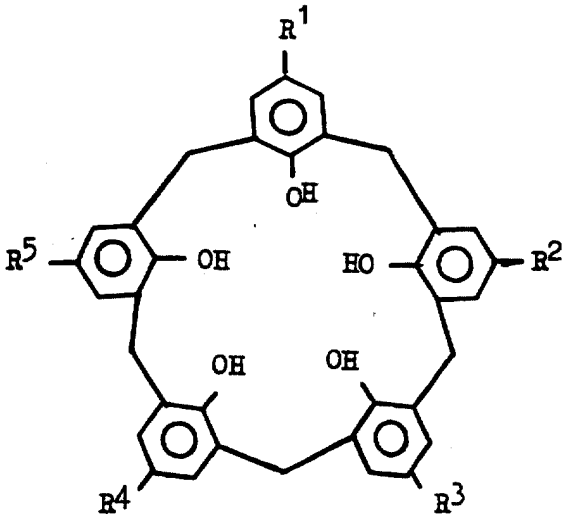
한 실시양태에서 성분(i)는 하기 일반식으로 표현될 수 있는 칼리즈[6]아렌이다.



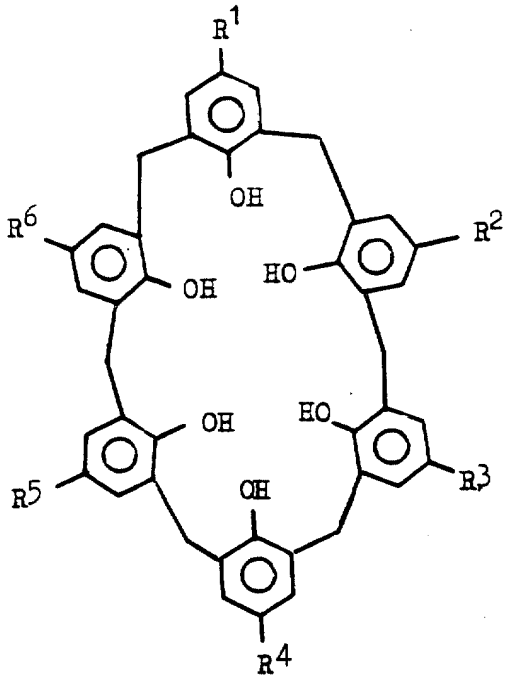
(XVI)

상기 식(XVI)에서 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 18 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. 한 실시양태에서 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 약 10 내지 약 14 탄소원자, 보다 바람직하게 약 12 탄소 원자의 알킬기이고, 보다 바람직하게 각각 프로필렌 테트라머이다.

한 실시양태에서 성분(i)는 하기 일반식으로 표현될 수 있는 칼리즈[5]아렌이다 :



(XVII)

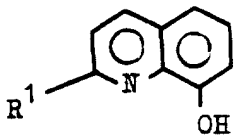


(XVIII)

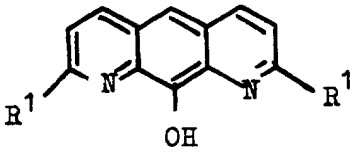
상기 식(XVIII)에서 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6는 독립적으로 H 또는 약 200 이하 탄소 원자, 바람직하게 약 100 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 18 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. 한 실시양태에서, 각각의 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6는 약 10 내지 약 14 탄소원자, 보다 바람직하게 약 12 탄소 원자의 알킬기이고, 보다 바람직하게 각각 프로필렌 테트라머이다.

(5) β-치환 페놀

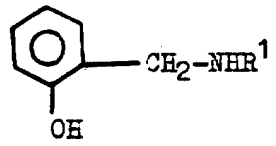
한 실시양태에서 성분(i)는 하기 일반식 중의 하나로 표현된 β-치환 페놀이다 :



(XIX-1)



(XIX-2)



(XIX-3)

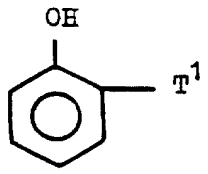
상기 식(XIX-1), (XIX-2) 및 (XIX-3)에서, 각 R^1은 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. 하나 이상의 고리 탄소 원자가 히드로카르빌 기, 바람직하게 저급 알킬 기로 치환된 상기-제시된 화합물의 유도체들이 유용하다. 한 실시양태에서, R^1은 약 10 내지 약 14 탄소원자, 바람직하게 약 12 탄소 원자의 알킬기이다. R^1은 또한 하기 일반식으로 표현된 기 일 수 있다 :

$$R^2R^3NR^4 -$$

이때, R^2 및 R^3는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. R^4는 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴기, 보다 바람직하게 알킬렌기이다. 한 실시양태에서, R^2는 약 10 내지 약 20 탄소 원자, 바람직하게 약 12 내지 약 18 탄소 원자의 알킬 기이고; R^4는 메틸렌이고; R^3는 H 이다.

(6) α-치환 페놀

한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현된 α-치환페놀이다 :



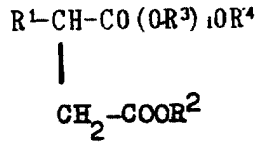
(XX)

상기 식(XX)에서, T^1은 NR^1_2 SR^1 또는 NO_2 이고, 이때 R^1은 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. 하나이상의 고리 탄소 원자가 히드로카르빌 기, 바람직하게 저급 알킬 기로 치환된 상기-제시된 화합물의 유도체가 유용하다.

(7) 카르복시산 에스테르

한 실시양태에서 성분(i)는 카르복시산 에스테르이다. 이들 화합물은 적어도 하나의 카로복시산 에스테르기, 즉 -COOR, 및 적어도 하나의 부가적 관능기가 존재하고 각 기가 탄화수소 결합의 상이한 탄소 원자상에 있음을 특징으로 한다.

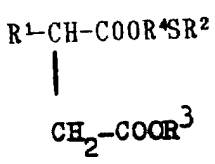
한 실시양태에서 성분(i)는 하기 일반식으로 표현된 카르복시산 에스테르이다 :



(XXI)

상기 식(XXI)에서, R^1, R^2 및 R^4는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. R^3는 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 2 내지 약 4 탄소 원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴기, 보다 바람직하게 알킬렌기이다. i는 1 내지 약 10, 보다 바람직하게 1 내지 약 6, 보다 바람직하게 1 내지 약 4, 보다 바람직하게 1 또는 2범위의 수이다. 한 실시양태에서 R^1는 약 6 내지 약 20 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 내지 약 14 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 12 탄소 원자의 알킬기이고; R^2 및 R^4는 H 이고; R^3는 에틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게 에틸렌이고; i는 1 내지 약 4, 바람직하게 약 2 이다.

한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현되는 카르복시 산 에스테르이다 :



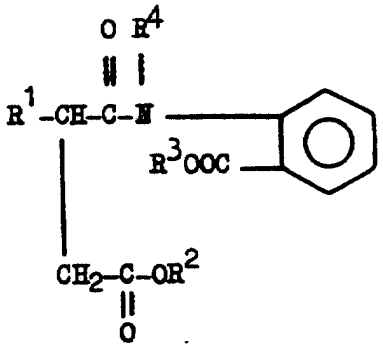
(XXII)

상기 식(XXII)에서, R^1은 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. R^2 및 R^3는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 40 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소원자의 히드로카르빌 기이다. R^4는 바람직하게 약 20 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 4 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 2 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴기, 보다 바람직하게 알킬렌 기이다. 한 실시양태에서, R^1 및 R^2는 약 6 내지 약 18 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 12 탄소 원자의 알킬 기이며, R^1은 바람직하게 도데실이고 R^2는 바람직하게 도데실이고; R^3는 H 이고; R^4는 메틸에틸렌이다.

(8) 아실화 아민

한 실시양태에서 성분(i)는 아실화 아민이다. 이들 화합물은 탄소 수소 결합의 상이한 탄소 원자 상에, 적어도 하나의 아실 기, 즉 RCO-, 및 적어도 하나의 아미노 기, 즉 $-NR_2$의 존재를 특징으로 한다. 이들 아실화 아민은 또한 상기 논의된 유형의 다른 관능기를 함유할 수있다. 상기 제시된 바와같이, 이들 아실화 아민은, 탄화수소 치환기 내 적어도 50개의 지방족 탄소 원자를 갖는 탄화수소-치환 숙신산 화합물의 알킬렌 아민과의 반응에 의해 제조된 생성물 이외의 것이다.

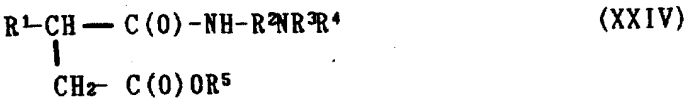
한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현된 아실화 아민이다.



(XXIII)

상기 식(XXIII)에서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 40 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. R^1은 바람직하게 약 6 내지 약 30 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 18 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 내지 약 14 탄소 원자를 함유한다. R^2 및 R^3 바람직하게 H 또는 저급 알킬이다. 한 실시양태에서는, R^1은 약 10 내지 약 14 탄소원자, 바람직하게 약 12 탄소 원자의 알킬 기이고; R^2, R^3 및 R^4는 H 이다.

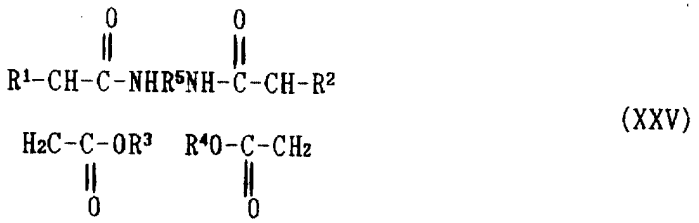
한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현된 아실화 아민이다.



(XXIV)

상기 식(XXIV)에서, R^1, R^3, R^4 및 R^5는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 40 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자의, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. R^2는 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 2 내지 약 4 탄소 원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴, 보다 바람직하게 알킬렌 기이다. R^1은 약 6 내지 약 20 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 내지 약 14 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 12 탄소 원자의 바람직하게 히드로카르빌 기, 보다 바람직하게 알킬기이다. 한 실시양태에서, R^1은 약 10 내지 약 14 탄소원자, 바람직하게 약 12 탄소 원자의 알킬기이고, R^2는 에틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게 에틸렌이며, R^3, R^4 및 R^5는 H 이다.

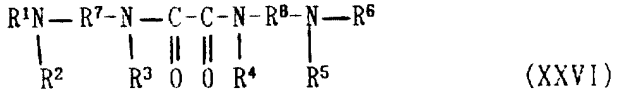
한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현된 아실화 아민이다.



(XXV)

상기 식(XXV)에서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 40 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소원자의 히드로카르빌기이다. R^5는 바람직하게 약 20 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 2 내지 약 4 탄소원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴, 보다 바람직하게, 알킬렌 기이다. R^1 및 R^2는 약 6 내지 약 20 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 10 내지 약 14 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 12탄소원자의, 바람직하게 히드로카르빌기, 보다 바람직하게 알킬기이다. 한 실시양태에서, R^1 및 R^2는 10 내지 약 14 탄소원자, 바람직하게 약 12 탄소 원자의 알킬기이고, R^5는 에틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게 에틸렌이며, R^3 및 R^4는 H이다 :

한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현된 아실화 아민이다.



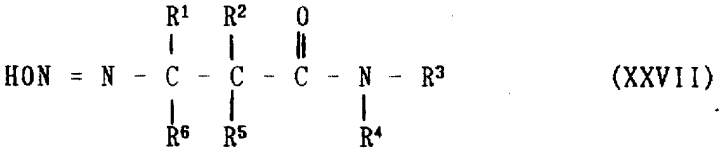
(XXVI)

상기 식 (XXVI)에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30의 탄소원자의 히드로카르빌기이다. R^7 및 R^8은 독립적으로 바람직하게 약 20 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 2 내지 약 4의 탄소원자의 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴기, 바람직하게 알킬렌 또는 알킬리덴기, 보다 바람직하게 알킬렌 기이다. 한 실시양태에서, R^1 및 R^6는 독립적으로 약 6 내지 약 30 탄원소자, 보다 바람직하게 약 12 내지 약 24 탄소원자, 보다 바람직하게 약 18 탄소 원자의 알킬기 또는 알케닐기이고; R^2, R^3, R^4 및 R^5는 H이고; R^7 및 R^8은 독립적으로 1 내지 약 4 탄소원자의 알킬렌기, 바람직하게 에틸렌 또는 프로필렌, 보다 바람직하게 프로필렌이다.

(9) 히드록시아질렌

한 실시양태에서 성분(i)는 히드록시아질렌이다. 이들 화합물은 적어도 하나의 히도록시아질렌 기, 즉 NOH, 및 상기 논의된 유형의 적어도 하나의 다른 관능기의 존재를 특징으로 한다. 다른 관능기는 또한 히드로시아질렌 기일 수 있다.

한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현되는 히드록시아질렌이다 :



(XXVII)

상기 식(XXVII)에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소원자의 히드로카르빌기이다.

한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현되는 히드록시아질렌이다 :



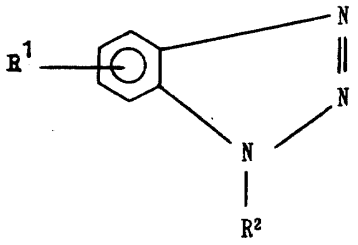
(XXVIII)

상기 식(XXVIII)에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 40 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30 탄소원자, 보다 바람직하게 약 12 내지 약 20 탄소 원자의 히드로카르빌기이다. R^1 및 R^2 내 탄소 원자의 총수는 상기 성분으로 형성된 결과의 유기금속 착물이 디이젤 연료의 용해되거나 안정하게 분산되도록 하기에 충분해야 한다. 바람직하게, R^1 및 R^2 내 탄소 원자의 총수는 적어도약 6 탄소원자, 보다 바람직하게 적어도 약 10 탄소 원자이다.

(10) 벤조트리아졸

한 실시양태에서 성분 (i)는 치환 또는 비치환될 수 있는 벤조트리아 졸이다. 적합한 화합물의 실례는 벤조트리아졸, 알킬-치환 벤조트리아졸(예컨대, 톨릴트리아졸, 에틸벤조트리아졸, 헥실벤조트리아졸, 옥틸벤조트리아졸, 등), 아릴-치환 벤조트리아졸(예컨대, 페닐벤조트리아졸, 등), 알크아릴- 또는 아릴알크-치환 벤조트리아졸, 및 치환 벤조트리아졸이며, 이때 치환기는, 예컨대 히드록시, 알콕시, 할로(특히 클로로), 니트로, 카르복시 또는 카르브알콕시일 수 있다.

한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현되는 벤조트리아졸이다 :



(XXIX)

상기 식(XXIX)에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소원자의 히드로카르빌기이다. 한 실시양태에서, R^1은 약 6 내지 약 18 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 내지 약 14 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 12 탄소원자의 알킬기이고, R^2 는 H이다. 유용한 화합물의 실례는 도데실 벤조트리아졸이다.

(11) 아미노 산

한 실시양태에서, 성분(i)는 하기 일반식으로 표현되는 아미노 산이다 :



(XXX)

상기 식(XXX)에서, R^1은 H 또는 히드로카르빌기이고; R^2는 R^1 또는 아실기이고; R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 H 또는 저급알킬이고; Z는 0 또는 1 이다. 히드로카르빌 기 R^1 및 R^2는 상기 광범위하게 정의된 히드로카르빌 기중의 임의 하나일 수 있다. 바람직하게, R^1 및 R^2는 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 페닐, 알킬-치환 페닐, 벤질 또는 알킬 -치화나 벤질기이다. 한 실시양태에서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 1 내지 약 18 탄소 원자를 함유하는 알킬기; 시클로헥실; 페닐; 페닐 고리의 4-위치에 1 내지 약 12 탄소 원자를 함유하는 알킬 치환체를 함유하는 페닐기; 벤질; 또는 페닐 고리의 4-위치에 1 내지 약 12 탄소 원자의 알킬기를 갖는 벤질이다. 일반적으로, 일반식(XXX)내 R^1은 저급알킬, 예컨대 메틸기이고, R^2는 약 4 내지 약

18 탄소원자를 갖는 알킬이다.

한 실시양태에서, R^1은 상기 정의된 바와같고 R^2는 아실기이다. 다양한 아실기가 R^2로서 사용될 수 있으며, 아실기는 일반적으로 하기 일반 식으로 표현가능하다 :

$R^5C(O)-$

이때, R^5는 약 30 이하 탄소원자를 함유하는 지방족 기이다. 보다 일반적으로, R^5는 약 12 내지 약 24 탄소원자를 함유한다. 상기 아실-치환 아미노 카르복시 산은 카르복시 산 또는 카르복시 할라이드와 아미노 카르복시 산의 반응에 의해 얻어진다. 예컨대, 지방산은 아미노 카르복시 산과 반응하여 원하는 아실-치환 아미노 카르복시산을 형성할 수 있다. 산, 예컨대 도데카노익산, 올레인 산, 스테아린 산, 리놀레인산 등을, R^2가 H인 일반식(XXX)로 표현되는 것과 같은 아미노 카르복시 산과 반응시킬수 있다.

일반식 (XXX)내 기 R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 H 또는 저급 알킬기이다. 일반적으로, R^3 및 R^4는 독립적으로 H 또는 메틸기이고, 및 가장 빈번히, R^3 및 R^4는 H이다.

일반식 (XXX)에서, Z는 0 또는 1이다. Z가 0일때, 아미노산 화합물은 글리신, 알파-알라닌 및 글리신 및 알파-알라닌의 유도체이다. Z가 1일때, 일반식 (XXX)에 의해 표현된 아미노 카르복시 산은 베타-알라닌 또는 베타-알라닌의 유도체이다.

성분(i)로서 유용한 일반식 (XXX)의 아미노 산 화합물은 선행 기술에서 서술된 방법에 의해 제조가능하고, 몇몇 상기 아미노 산은 상업적으로 구입 가능하다. 예컨대, 글리신, 알파-알라닌, 베타-알라닌, 발린, 아르기닌, 및 2-메틸-알라닌, Z가 1인 일반식 (XXX)에 의해 표현된 아미노산 화합물의 제조는 예컨대 미합중국 특허 4,077,941에 서술되어 있다. 예커대, 아미노 산은 하기 일반식의 아민을 :

R^1R^2NH

(이때, R^1 및 R^2는 일반식 (XXX)에 대해 상기 정의된 바와 같음) 하기 일반식의 화합물과 반응시키고 :

$R^3CH=C(R^4)-COOR^6$

(이때, R^3 및 R^4는 일반식 (XXX)에 대해 상기 정의된 바와 같고, R^6는 저급알킬, 바람직하게 메틸 또는 에틸임), 이어서 강산으로 에스테르를 가수분해 하고 산성화시켜 제조가능하다. 불포화 에스테르와 반응가능한 아민들은 하기와 같다 : 디시클로헥실아민, 벤질메틸아민, 아닐린, 디페닐아민, 메틸에틸아민, 시클로헥실아민, n-펜틸아민, 디이소부틸아민, 디이소프로필아민, 디메틸아민, 도데실아민, 옥타데실아민, N-n-옥틸아민, 아미노펜탄, sec-부틸아민, 프로필아민, 등

R^2가 메틸 또는 아실기인 일반식 (XXX)의 아미노산 화합물은 하기 일반식의 일차 아민을 :

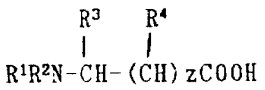
R^1NH_2

(이때, R^1은 일반식 (XXX)에 대해 상기 정의된 바와 같음)하기 일반식의 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다 :

$R^3CH=C(R^4)-COOR^6$

(이때, R^3, R^4 및 R^6는 상기 정의된 바와같음). 이어서, 상기 중간체를 N-메틸화 및 에스테르의 가수분해에 이어서 산성화에 의해 메틸 유도체로 전환시킨다. 상응하는 아실 유도체는 상기 중간체와 산 또는 산 할라이드, 예컨대 스테아린산, 올레인산 등을 반응시켜 형성된다. 일반식 (XXX)로 표현된 유형의 특정 아미노 산은 하기 표 1에 예시된다.

[표 1]



R^1	R^2	R^3	Z	R^4
H	H	H	0	--
H	H	H	1	H
H	H	H	1	CH_3
CH_3	H	H	1	H
CH_3	CH_3	H	1	H
H	H	CH_3	1	CH_3
CH_3	이소아밀	H	1	H
CH_3	옥타데실	H	1	H
CH_3	옥타데실	H	1	CH_3
CH_3	n-부틸	C_2H_5	1	H
n-옥틸	n-옥틸	n-프로필	1	CH_3
시클로헥실	시클로헥실	H	1	H
CH_3	n-옥타데실	CH_3	1	H
CH_3	이소프로필	H	1	H
CH_3	올레일	H	1	H
CH_3	CH_3	H	0	--
H	H	CH_3	0	--
CH_3	CH_3	CH_3	0	--
H	올레오일	H	0	--
Me	올레오일	H	0	--
H	스테아로일	H	0	--
Me	스테아로일	H	0	--
H	올레오일	H	1	H
Me	스테아로일	H	1	H

(12) 히드록삼 산

한 실시양태에서 성본 (i)는 하기 일반식으로 표현되는 히드록삼 산이다 :

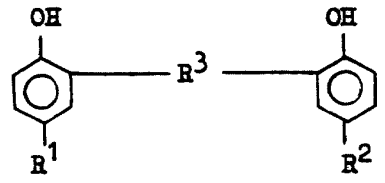


상기 식(XXXI)에서, R^1은 약 6 내지 약 200 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 100 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 50 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 30 탄소원자의 히드로카르빌기이다.

한 실시양태에서, R^1는 약 12 내지 약 24 탄소원자, 보다 바람직하게 약 16 내지 약 20 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 18 탄소 원자의 알킬 또는 알케닐기이다. 유리하게, R^1은 올레일이다.

(13) 연결된 페놀 화합물

성분 (i)는 하기 일반식으로 표현되는 페놀 화합물일 수 있다 :

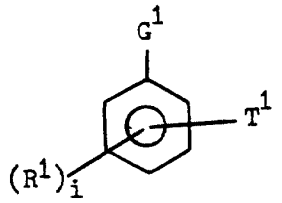


(XXXII)

상기 식(XXXII)에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 히드로카르빌기이다. R^3는 CH_2, S 또는 CH_2OCH_2이다. 한 실시양태에서, R^1 및 R^2는 독립적으로, 일반적으로 약 4 내지 약 20 탄소 원자를 함유하는 지방족기이다. 전형적인 R^1 및 R^2의 실례는 부틸, 헥실, 헵틸, 2-에틸-헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실등을 포함한다. 일반식(XXXII)로 표현되는 페놀 화합물은 적당히 치환된 페놀을 포름 알데히드 또는 황 화합물 예컨대 이염화황고 반응시켜 제조할 수 있다. 1몰의 포름알데히드가 2몰의 치환 페놀과 반응 할때, 브리징기 R^3는 CH_2이다. 포름알데히드 대 치환 페놀의 몰비가 1 : 1일때, 기 CH_2OCH_2에 의해 브리징된 비스-페놀 화합물이 형성될 수 있다. 2몰의 치환-페놀이 1몰의 이염화 황과 반응할때, 황 원자에 의해 브리징된 비스-페놀 화합물이 형성된다. 한 실시양태에서, R^1 및 R^2는 프로필렌 테트라머이고 R^3는 S이다.

(14) 방향족 이관능성 화합물

성분 (i)은 하기 일반식으로 표현된 방향족 이관능성 화합물일 수 있다 :



(XXXIII)

상기 식(XXXIII)에서, R^1은 1 내지 약 100 탄소원자를 함유하는 히드로카르빌 기이다. i는 0 내지 4, 바람직하게 0 내지 2, 보다 바람직하게 0 또는 1의 수이다. T^1은 G^1에 대하여 오르토 또는 메타위치이다. G^1 및 T^1은 독립적으로 OH, NH_2, NR_2, COOR, SH 또는 C(O)H이며, 이때 R은 H 또는 히드로카르빌기이다. 한 실시양태에서, 이 화합물은 아미노 페놀이다. 바람직하게, 아미노 페놀은 히드로카르빌 기와 같은 다른 치환기를 함유할 수 있는 오르토-아미노 페놀이다. 한 실시양태에서, 이 화합물은 니트로 페놀이다. 바람직하게, 니트로 페놀은 히드로카르빌기와 같은 다른 치환기를 함유할 수 잇는 오르토-니트로 페놀이다. 한 실사양태에서 일반식(XXXIII)로 표현되는 화합물은 R^1이 도데실이고, i가 1이고, G^1이 OH이고, T^1이 NO_2인 니트로 페놀이며, NO_2는 OH에 대해 오르토 위치이고, 화합물은 도데실 니트로 페놀이다.

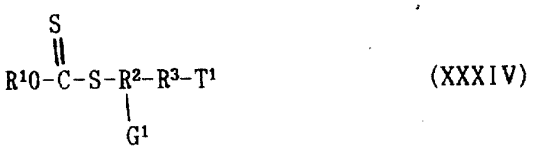
한 실시양태에서 일반식(XXXIII)내 G^1은 OH이고, T^1은 NO_2이며 OH에 대해 오르토이고, i는 1 이고 R^1은 하기 일반식으로 표현된다 :

$$R^1R^2N-R^4-NR^5-R^6$$

이때, R^2, R^3 및 R^5는 독립적으로 H 또는 약 40 이하 탄소 원자의 히드로 카르빌기이고, R^4 및 R^6는 독립적으로 1 내지 약 6 탄소 원자의 알킬렌 또는 알킬리덴 기이다. 한 실시양태에서 R^2는 약 16 내지 약 20 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 18 탄소 원자의 알킬 또는 알케닐이고, R^3 및 R^5는 H이고, R^4는 에틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게 프로필렌이고 R^6는 메틸렌 또는 에틸렌, 바람직하게 메틸렌이다.

(15) 키산틴산염

성분(i)은 R이 히드로카르빌기인 기 $R^1OC(=S)S-$를 함유하는 화합물인 키산틴산염일 수 있다. 상기 키산틴산염은 상기 논의된 유형의 적어도 하나의 다른 관능기를 함유해야 한다. 다른 관능기를 키산틴산염임일 수 있다. 한 실시양태에서 성분 (i)는 하기 일반식으로 표현되는 키산틴산염이다 :

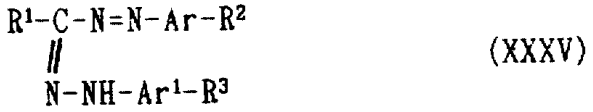


(XXXIV)

상기 식(XXXIV)에서, R^1은 약 40 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 30 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 내지 약 20 탄소원자의 히드로카르빌기이다. R^1은 바람직하게 지방족, 보다 바람직하게 알킬기다. R^2 및 R^3는 약 10 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 6 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 2 또는 약 3 탄소 원자의 알킬렌 기이다. G^1 및 T^1은 독립적으로 OH 또는 CN이다. 한 실시양태에서, R^1은 1 내지 약 10 탄소원자의 알킬기이고; R^2 및 R^3는 에틸렌 또는 프로필렌이고, 바람직하게 각각 에틸렌이고; G^1 및 T^1은 CN이다. 한 실시양태에서,1 R^1은 $R^5R^6NR^7$-으로서, 이때 R^5 및 R^6는 독립적으로 H 또는 저급알킬, 바람직하게 H 이고, R^7은 에틸렌 또는 프로필렌, 바람직하게 프로필렌이고, R^2 및 R^3는 각각 에틸렌 또는 프로필렌이고 G^1 및 T^1은 CN 또는 OH이다. 한 실시양태에서 R^1은 $R^5R^6NR^7$-으로서, 이때 R^5은 약 16 내지 약 20 탄소 원자 알킬 또는 알케닐 기이고, R^6는 H이고, R^7은 에틸렌 또는 프로필렌 이고, R^2 및 R^3는 각각 에틸렌 또는 프로필렌이고, G^1 및 T^1은 CN 또는 OH 이다.

(16) 포르마질

한 실시양태에서 성분(i)는 하기 일반식으로 표현되는 포르마질이다 :

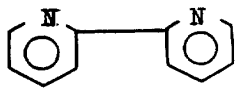


(XXXV)

상기 식(XXXV)에서, Ar 및 Ar^1은 독립적으로 방향족 기이고, 바람직하게 벤젠 핵 또는 나프탈렌 핵, 보다 바람직하게 벤젠핵이다. R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소 원자의 히드로카르빌기 이다. 한 실시양태에서 Ar 및 Ar^1은 각각 벤젠 핵이고; R^1은 약 4 내지 약 12 탄소원자, 보다 바람직하게 약 6 내지 약 10 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 8 탄소원자의 알킬기 또는 분지 알킬기이고; R^2는 H 또는 저급 알킬이고; R^3는 약 6 내지 약 18 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10 내지 약 14 탄소원자의 알킬이다. 한 실시양태에서, Ar 및 Ar^1 모두는 벤젠 핵이고, R^1은 1-에틸 펜틸이고, R^2는 도데실이고 R^3는 H이다.

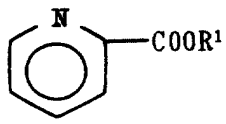
(17) 피리딘

성분 (i)은 피리딘 유도체일 수 있다. 한 실시양태에서 성분 (i)는 하기 일반식으로 표현되는 2,2' -바이피리딘이다 :



(XXXVI)

상기 식(XXXVI)에서 하나이상의 고리탄소원자는 히드로카르빌기, 바람직하게 저급 알킬기로 치환될 수 있다. 한 실시양태에서 성분 (i)는 하기 일반식으로 표현되는 성분 (i)이다. :



(XXXVII)

상기 식(XXXVII)에서, R^1은 H 또는 바람직하게 약 200 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 100 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소원자, 보다 바람직하게 약 20 이하의 탄소원자의 히드로카르빌 기이다. R^1은 바람직하게 H 또는 저급 알킬이다. 일반식(XXXVII)에서 하나이상의 고리 탄소원자가 히드로카르빌기, 바람직하게 저급알킬기로 치환될 수 있다.

(18) 보론화 아실화 아민

성분 (i)은 보론화 아실화 아민일 수 있다. 상기 화합물은 먼저 히드로카르빌=치환 숙신 산-생성 화합물(때때로 숙신 산 아실화제로 언급됨)을 산-생성 화합물의 당량 당 적어도 약 1/2당량의, 니트로기에 부착된 적어도 하나의 수소를 함유하는 아민과 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 방식으로 얻어진 질소-함유 조

성물은 보통 착물 혼합물이다. 이들 질소-함유 조성물은 때때로 여기서 아실화 아민으로 언급된다. 그다음 질소-함유 조성물은 그것을 보론 트로옥사이드, 보론 할라이드, 보론산, 보론 아미드, 및 보론 산의 에스테르로 구성되는 기로부터 선택된 보론 화합물과 반응시켜 보론화 시킨다.

아실화 아민은 하기를 포함하는 많은 미합중국 특허에 서술되었다 :

3,172,892 3,341,542 3,630,904

3,215,707 3,346,493 3,632,511

3,272,746 3,444,170 3,787,374

3,316,177 3,454,607 4,234,435

3,541,012

상기 미합중국 특허는 여기서 유용한 아실화 아민의 제조를 지도하기 위해 참고문으로 특별히 통합된다.

일반적으로, 아실화 아민의 통상적인 제조 경로는 히드로카르빌-치환 숙신 산-생성 화합물(카르복시 산 아실화제)을 질소원자에 부착된 적어도 하나의 수소 (즉, H-N=)를 함유하는 아민과 반응시키는 것으로 구성된다. 탄화수소-치환 숙신산-생성 화합물은 숙신산, 숙신산 무수물, 숙신산 할라이드 및 숙신산 에스테르를 포함한다. 숙신산-생성 화합물 상의 탄화수소 치환체내 탄소원자의 수는 광범위한 범위에 걸쳐 변화 가능하나, 단 그로부터 생성된 유기금속 착물이 디이젤 연료에 용해되거나 안정하게 분산 되어야 한다. 탄화수소 치환체는 일반적으로 적어도 약 10 개 지방족 탄화수소, 바람직하게 적어도 약 30 개 지방족 탄화수소, 보다 바람직하게 적어도 약 50개 지방족 탄화수소의 평균치를 함유할 것이다.

실질적으로 탄화수소 치환체의 원천은 주로 고분자량의 실질적으로 포화 석유 유분 및 실질적인 포화 올레핀 중합체, 특히 2 내지 30 탄소 원자를 갖는 모노-올레핀을 포함한다. 특히 유용한 중합체는 1-모노-올레핀 예컨대, 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 이소부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 2-메틸-1-헵텐, 3-시클로헥실-1-부텐, 및 2-메틸-5-프로필-1-헥센의 중합체이다. 중간 올레핀, 즉 올레핀 결합이 말단 위치에 있지 않은 올레핀의 중합체는 또한 유용하다. 그들은 2-부텐, 3-펜텐, 및 4-옥텐으로 예시된다.

또한 방향족 올레핀, 시클릭 올레핀, 및 폴리올레핀과 같은 다른 공중합가능한 올레핀 물질과 함게 상기 에시된 것들 같은 올레핀의 공중합체가 유용하다. 상기 공중합체는, 예컨대 스티렌과 이소부텐; 부타디엔과 이소부텐; 이소프렌과 프로펜; 피페릴렌과 에틸렌; 클로로프렌과 이소부텐; p-메틸 스티렌과 이소부텐; 1,3-헥사디엔과 1-헥센; 1-헥센과 1-옥텐; 1-펜텐과 1-헵텐; 1-옥텐과 3-메틸-1부텐; 1-헥센과 3,3-디메틸-1-펜텐; 스티렌 및 피페릴렌과 이소부텐; 등을 중합하여 제조된 것들을 포함한다.

공중합체내 모노-올펜 대 다른 단량체의 상대 비율은 상기 공중합체로부터 유래된 최종 생성물의 안전성 및 오일-안전성에 영향을 미친다. 그러므로, 오일-안전성 및 안정성의 때문에 본 발명에서의 사용되는 공중합체는 실질적으로 지방족이고 실질적으로 포화되어야 한다. 즉 그들은 중량을 기준으로 적어도 약 80%, 바람직하게 적어도 약 95%의 지방족 모노올레핀으로부터 유래된 단위 및 탄소-대-탄소 공유 결합의 총수를 기준으로 약 5% 이상의 올레핀 결합을 함유해야 한다. 대부분의 경우에, 올레핀 결합의 페센트는 탄소-대-탄소 공유 결합의 총수의 약 2% 미만이어야 한다.

상기 공중합체의 구체예는 이소부텐 95%와 스티렌 5%의 공중합체(중량%); 이소부텐 98%와 피페릴렌 1% 및 클로로프렌 1%의 삼원공중합체; 이소부텐 95%와 1-부텐 2% 및 1-헥센 3%의 삼원공중합체; 이소부텐 80%와 1-펜텐 20% 및 1-옥텐 20%의 삼원공중합체; 1-헥센 80% 및 1-헵텐 20%의 공중합체; 이소부텐 90%와시클로헥센 2% 및 프로펜 8%의 삼원공중합체; 및 에틸렌 80% 및 프로펜 20%의 공중합체를 포함한다.

실질적으로 탄하수소 기의 또다른 원천은 포화 지방족 탄화수소, 예컨대 매우 정제된 고분자량 화이트 오일 또는 상기 예시된 고분자량 올레핀 또는 고분자량 올레핀 물질의 수소화에 얻어지는 합성 알칸을 포함한다.

약 700-10,000의 수평균 분자량 (Mn)을 갖는 올레핀 중합체의 사용이 바람직하다. 한 실시양태에서 치환체는 약 700 내지 약 10,000의 Mn 값, 및 1.0 대 약 4.0의 Mw/Mn 값을 특징으로 하는 폴리올레핀으로부터 유래된다.

치환된 숙신산 아실화제의 제조시에, 하나이상의 상기 서술된 폴리알켄을 말레인산 또는 푸마르산 반응물 예컨대, 산 또는 무수물로 구성되는 군으로부터 선택된 하나이상의 산성 반응물과 반으시킨다. 본통 말레인산 또는 푸마르산 반응물은 말레인 산, 푸마르산, 무수말레인산 또는 그의 둘이상의 혼합물일 것이다. 말레인산 반응물이 보다 용이하게 구입가능하고, 일반적으로, 보다 용이하게 폴리알켄 (또는 그의 유도체)과 반응하여 본 발명에 유용한 치환된 숙신산-생성 화합물을 생성하기 때문에 입반적을 말레인산 방응물이 푸마르산 반응물보다 바람직하다. 특히 바람직한 반응물은 말레인 산, 무수말레인산, 및 그의 혼합물이다. 반응의 유효성 및 용이함 때문에, 일반적으로 무수 말레인산이 사용될 것이다.

편리함과 간결함을 의해, 이후에 종종 용어 말레인산 반응물이 사용된다. 사용되었을때, 용어가 상기 반응물이 혼합물을 포함하는 말레인산 및 푸마르산 반응물로부터 선택된 산성 반응물에 대한 총칭임이 이해되어야 한다. 또한, 여기서 용어 숙신산 아실화제는 치환된 숙신산-생성 화합물을 나타내기 위해 사용된다.

본 발명의 치환된 숙신산 아실화제의 한 제조 절차가, 부분적으로, 숙신산, 아실화제 제조에 관한 그의 지도를 위해 특별히 참고로 통합된 미합중국 특허 3,219,666에 서술되어 있다. 이 절차는 통상적으로 2-단계절차로 명명된다. 상기 절차는 먼저 폴리알켄을 염소화시킨 다음 염소화된 폴리알켄을 말레인산 반응물과 반응시키는 것을 포함한다.

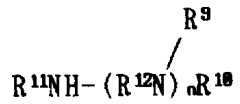
상기 치환된 숙신 산 아실화제의 또다른 제조 절차는 상기 방법에 관한 그들으 지도를 위해 참고로 특별히 여기에 통합된 미합중국 특허 3,912,764 및 영국 1,440,2 19에 서술된 방법을 사용한다. 이 방법에 따라, 폴리 알켄 및 말레인산 반응물을 먼저 직접 알킬화 절차로 그들을 함께 가열하여 반응시킨다. 직접

알킬화 단계가 완료될 때, 염소를 반응 혼합물에 도입시켜 잔류 비반응 말레인 반응을 촉진시킨다.

본 발명의 치환된 숙신산 아실화제의 또다른 제조방법은 소위 1-단계 반응이다. 이 방법은 미합중국 특허 3,215,707 및 3,231,587에 서술되어 있다. 둘다 이 방법에 관한 그들의 지도 때문에 참고로 여기에 특별히 삽입된다. 1-단계 방법은 둘의 필요한 양을 함유하는, 폴리알켄 및 말레인산 반응물의 혼합물을 제조하여 본 발명의 원하는 치환된 숙신산 아실화제를 제공하는 것으로 구성돈다. 이는 치환기의 각 당량에 대해 적어도 하나의 숙신 기가 있을 수 있도록 폴리알켄의 각 몰에 대해 말레인산 반응물의 적어도 1몰이 있어야함을 의미한다. 그다음 일반적으로 교반하면서 혼합물에 염소 기체를 통과시키므로써 혼합물에 염소를 도입시킨다.

숙신산-생성 화합물과 반응하여 아실화 아민을 형성하는 아민은 본 발명의 방향족 만니히 제조시에 사용하는 상기 서술된 아민 (A-3)중의 어느 하나 일 수 있다. 상기 아민중 바람직한 유형은 상기 일반식(A-3-3)로 표현되는 알킬렌 폴리아민이다.

상기 논의된 아민 (A-3)외에도, 본 명세서에 유용한 아민은 또한 하기 일반식으로 표현되는 히도록실-함유 아민을 포함한다 :



이때 각각의 R^9, R^{10} 및 R^{11}은 독립적으로 H 또는 히드로카르빌, 히드록시히드로카르빌, 아미노히드로카르빌, 또는 히드록시아미노히드로카르빌 기이며 단 적어도 하나의 R^9은 히드록시히드로카르빌 또는 히드록시아미노히드로카르빌 기이다. R^{12}는 바람직하게 알킬렌 기, 보다 바람직하게 에틸렌 또는 프로필렌, 보다 바람직하게 에틸렌이다. n은 0 내지 약 5의 수이다. 실례는 에탄올아민, 2-아미노-1-부탄올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 2-아미노-1-부탄올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 3-아미노-2-메틸-1-프로판올, 3-아미노-1-프로판올, 2-아미노-2-메틸-1,3-프로판디올, 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올, 디에탄올아민, 디-(2-히드록시프로필)-아민, N-(히드록시프로필)-프로필아민, N-(2-히드록시에틸)-시클로헥실아민, 3-히드록시시클로펜틸아민, N-히드록시에틸 피페라진, 등을 포함한다.

히드록시알킬-치환 알킬렌 아민, 즉, 질소 원자 상에 하나이상의 히드록시알킬 치환기를 갖는 알키렌 아민도 마찬가지로 여기에 사용하기 위해 숙고된다. 히드록시알킬-치환 알킬렌 아민은 바람직하게 알킬기가 약 6 미만의 탄소 원자를 갖는, 즉 저급 알킬 기이다. 상기 아민의 실례는 N-(2-히드록시에틸)에틸렌 디아민, N,N'-비스(2-히드록시에틸)에틸렌 디아민, 1-(2-히드록시에틸)피페라진, 모노히드록시프로필-치환 디에틸렌 트리아민, 1,4-비스-(2-히드록시프로필)피페라진, 디-히드록시프로필-치환 테트라에틸렌 펜타민, N-(3-히드록시프로필)테트라메틸렌 디아민, 및 2-헵타데실-1 (2-히드록시에틸)이미다졸린을 포함한다.

상기 서술된 아민 및 숙신산-생성 화합물의 반응에 의해 얻어진 아실화아민은 아민염, 아미드, 이미드, 이미다졸린 뿐만아니라 그의 혼합물일 수 있다. 아실화 아민을 제조하기 위하여, 하나 이상의 숙신산-생성 화합물 및 하나 이상의 아민을, 임의로 보통 액체, 실질적으로 불활성 유기 액체 용매/희석액의 존재하에, 일반적으로 약 80℃ 내지 혼합물 또는 생성물의 분해점이 이하의 범위인 고온에서 가열시킨다. 보통, 단 300℃가 분해점을 초과하지 않는다는 조건으로 약 100℃ 내지 약 300℃ 이하의 범위인 온도가 사용된다.

숙신산-생성 화합물 및 아민은, 산-생성 화합물의 당량당 아민 적어도 약 ½ 당량을 제공하기 충분한 양으로 반응한다. 일반적으로 존재하는 아민의 최대량은 숙신산-생성 화합물의 당량 당 약 2 몰의 아민일 것이다. 본 발명에 위하여, 아민의 당량은 아민의 총중량을 존재하는 질소 원자의 총수로 나눈것에 상응하는 아민의 양이다. 그러므로, 옥틸 아민은 그의 분자량과 같은 당량을 갖고; 에틸렌 디아민은 그의 분자량 ½과 같은 당량을 갖고; 아미노에틸 피페라진은 그의 분자량 ⅓과 같은 당량을 갖는다. 숙식산-생성 화합물의 당량수는 탄화수소-치환 숙신산-생성 화합물에 존재하는 카르복시 관능의 수에 좌우된다. 그러므로, 탄화수소-치환 숙식산-생성 화합물의 당량수는 그곳에 존재하는 숙신기의 수에 따라 변화할 것이며, 일반적으로 아실화제내 각 숙신 기에 대해 아실화제 2당량이 있다. 통상적인 기술을 사용하여 카르복시 관능가 (예컨대, 산가, 비누화가)을 측정할 수 있으므로, 아실화제의 당량가는 아민과의 반응에 유용하다. 상기 아실화 아민 제조 절차의 부가적인 상세 및 실시예는, 예컨대 그의 명세서가 참고로 통합된 미합중국 특허 3,172,892; 3,219,666; 3,272,746; 및 4,234,435에 포함되어 있다.

그다음 아실화아민은 보론 트리옥사이드, 보론 할라이드, 보론산, 보론 아미드 및 보론산의 에스테르로 구성된 부류로부터 선택된 적어도 하나의 보론 화합물과 반응된다. 일반적으로 아실화아민 중간체와 반응하는 보론 화합물의 아실화 아민의 각 몰에 대해 0.1 원자비의 보론 내지 상기 아실화 아민의 질소의 각 원자비에 대해 약 10 이하 원자비를 제공하기에 충분하다. 보다 일반적으로 존재하는 보론 화합물의 양은 아실화 아민의 각 몰에 대해 약 0.5 원자비의 보론 내지 사용된 질소의 각 원자비에 대해 약 2 원자비의 보론을 제공하기에 충분하다.

유용한 보론 화합물은 보론 옥사이드, 보론 옥사이드 수화물, 보론 트리옥사이드, 보론 트리플루오라이드, 보론 트리브로마이드, 보론 트리 클로라이드, 보론 산, 예컨대 보론산 (즉, 알킬-$B(OH)_2$ 또는 아실 -$B(OH)_2$), 붕산 (즉, H_3BO_3), 사붕산 (즉, $B_2B_4O_7$), 메타붕산 (즉, HBO_2), 무수보론, 보론 아미드 및 상기 보론산의 다양한 에스테르를 포함한다. 보론 트리할라이드와 에테르, 유기산, 무기산, 또는 탄화수소의 착물의 사용은 반응 혼합물에 보론 반응물을 도입하는 통상적인 방법이다. 상기 착물은 공지되어 있고, 예컨대 보론-트리플루오라이드-트리에틸 에스테르, 보론 트리플루오라이드-인산, 보론트리클로라이드-클로로아세트산, 보론 트리브로마이드-디옥산, 및 보론 트리플루오라이드-메틸에틸에테르이

다.

보론 산의 구체예는 메틸 보론산, 페닐-보론산, 클로로헥실 보론산, p-헵틸페닐 보론산 및 도데실 보론산을 포함한다.

보론 산 에스테르는 특히 알콜 또는 페놀, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 시클로헥산올, 시클로펜탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 도데ㅏㅋㄴ올, 비헤닐 알콜, 올레일 알콜, 스테아릴 알콜, 벤질 알콜, 2-부틸 시클로 헥산올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜,-트리메틸렌 글리콜, 1,3-부탄디올 2,4-헥산디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-옥탄디올, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디에틸렌 글리콜, 카르비톨, 셀로솔브, 트리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 페놀, 나프톨, p-부틸페놀, o,p-디 헵틸페놀, n-시클로헥실페놀, 2,2-비스-(p-히드록시페놀)-프로판, 폴리이소부텐 (분자량 1500)-치환 페놀, 에틸렌 클로히드린, o-클로로페놀, m-니트로페놀, 6-브로모옥탄올, 및 7-케토-데칸올과 붕산의 모노-, 디- 및 트리-유기 에스테르를 포함한다. 저급 알콜, 1,2-글리콜, 및 1-3-글리콜, 즉 약 8 미만의 탄소 원자를 갖는 것들이 특히 본 발명을 위한 붕산 에스테르 제조에 유용하다.

보론 산의 에스테르 제조 방법은 공지되어 있고 당업계에 공개되어 있다 (예컨대 Chemical reviews, pp. 959-1064, 56권). 따라서, 한 방법은 보론 트리클로라이드와 3 몰의 알콜 또는 페놀의 반응으로 구성되어 트리-유기 보레이트를 결과한다. 또 다른 방법은 알콜 또는 페놀과 보론 산화물의 반응을 포함한다. 또다른 방법은 알콜 또는 페놀 3몰과 사붕산의 직접 에스테르화를 포함한다. 또 다른 방법은 글리콜과 붕산의 직접 에스테르화에 의한 예컨대 시클릭 알킬렌 보레이트의 형성을 포함한다.

보론 화합물과 아실화 아민의 반응은 원하는 온도에서 반응물들을 단순히 혼합하여 수행될 수 있다. 불활성 용매의 상요은 임의적이나 종종,. 특히 반응 혼합물에 점성의 또는 고체 반응물이 존재할 때 바람직하다. 불활성 용매는 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 나프타, 시클로헥산, n-헥산, 또는 광유일 수 있다. 반응의 온도는 광범위한 범위로 변화가능하다. 보통 약 50℃ 내지 약 250℃가 바람직하다. 몇몇 경우에 25℃또는 보다 낮을 수 있다. 온도의 상한 한계는 특정 반응 혼합물 및/또는 생성물의 분해점이다.

반응은 보통 짧은 기간, 예컨대 0.5 내지 6시간 내에 완료된다. 반응이 완료된 후에, 생성물은 용매에 용해되고 결과 용액은 그가 탁하게 보이거나 불용성 물질을 함유한다면 원심분리 또는 여과에 의해 정제된다. 보통 생성물은 부가적인 정제가 불필요하거나 임의적일 정도로 충분히 순수하다.

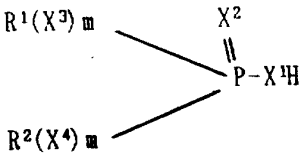
보론 화합물과 아실화 아민의 반응은 아실화 아민 반응물에 원래 존재하는 실질적으로 모든 질소 및 보론을 함유하는 생성물을 결과한다. 반응이 보론과 질소사이에 착물을 형성한다고 믿어진다. 상기 착물은 몇몇 경우에 질소의 1원자비와 보론의 하나이상의 원자비를 함유하고 몇몇 경우에 보론의 1원자비와 질소의 하나이상의 원자비를 함유한다. 착물의 성질이 명백히 이해되지는 않는다.

착물 형성의 정확한 화학양론의 공지되지 않은 까닭에, 반응에 사용되는 반응물의 상대 비율은 주로 본 발명을 위한 생성물의 유용성에 대한 고려에 기초한다. 이에 관하여, 유용한 생성물이 반응혼합물로부터 얻어지며, 이때 반응물은 아실화 아민의 각 물에 대해 보론의 약 0.1 원자비 내지 사용된 상기 아실화 아민의 질소의 각 원자비에 대해 약 10탄소원자비를 제공하는 만큼의 상대 비율로 제공된다. 생성물의 유용한 양은 아실화 아민의 각 몰에 대해 보론의 약 0.5 원자비 내지 아실화 아민의 각 몰에 대해 보론 약 2 원자 비를 제공하는 정도이다. 예시하기 위하여, 분자당 5개소 질소 원자를 갖는 아실화 아민 1몰과 사용되는 분자당 1보론 원자를 갖는 보론 화합물의 양은 약 0.1 몰 내지 약 50몰, 바람직하게 약 0.5몰 내지 약 10몰의 범위내이다.

한 실시양태에서, 이들 보론화 아실화 아민은 본 발명의 유기금속 착물의 형성시에 성분 (i)로서 유용하다. 또다른 실시양태에서, 이들 보론화 아실화 아민은 본 발명의 유기금속 착물로서 유용하다.

(19) 인-함유 아실화 아민

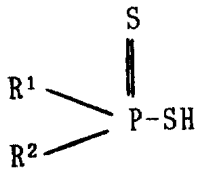
성분(i)은 인-함유 아실화 아민일 수 있다. 이 화합물은 (P-1)적어도 하나의 카르복시산 아실화제, (P-2) 구조내에 적어도 하나의 H-N= 기의 존재를 특징으로 하는 적어도 하나의 아민, 및 하기 일반식의 적어도 하나의 인-함유 산의 반응에 의해 제조된다.



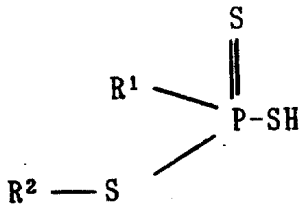
(P-3-1)

상기 식 (P-3)-1에서, 각 X^1, X^2, X^3 및 X^4는 독립적으로 산소 또는 황, 각 m은 0 또는 1, 각 R^1 및 R^2는 독립적으로 히드로카르빌 기이다. 카르복시 아실화제 (P-1) 및 아민 (P-2)는 보론화 아실화 아민의 제조에서 상기 서술되어 있다. 인-함유 산(P-3)는 하기를 포함한다 :

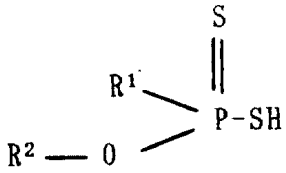
1. 하기 일반식에 상응하는 디히드로카르빌 포스피노디티오 산



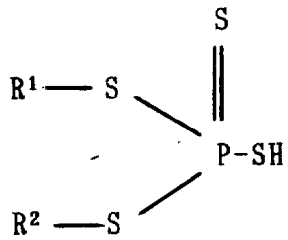
2. 하기 일반식에 상응하는 S-히드로카르빌 히드로카르빌 포스포 노트리티오 산



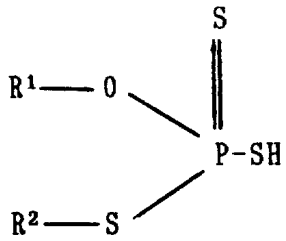
3. 하기 일반식에 상응하는 O-히드로카르빌 히드로카르빌 포스포노디티오 산



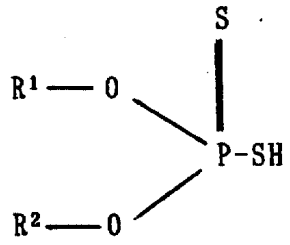
4. 하기 일반식에 해당하는 S, S-디히드로카르빌 포스포로테트라티오 산



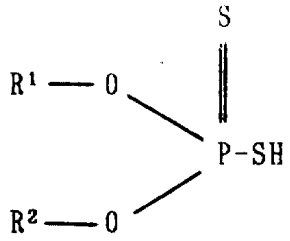
5. 하기 일반식에 해당하는 O,S-디히드로카르빌 포스포로트리티오 산



6. 하기 일반식에 상응하는 0,0-디히드로카르빌 포스포로디티오 산



하기 일반식의 유용한 산은:



오황화인 (P_2S_5) 및 알콜 또는 페놀의 반응에 의해 쉽게 얻을 수 있다. 반응은 오황화인 1몰과 알콜 또는 페놀 4몰을 약 20 내지 약 200℃의 온도에서 혼합하는 것을 포함한다. 황화수소는 이 반응에서 유리된다. 이들 산의 산소-함유 동족체는 디티오 산을 물 또는 스팀으로 처리하여 황 원자의 하나 또는 둘다를 효과적으로 치환하여 통상적으로 제조한다.

유용한 인-함유산은 인-및 황-함유 산이다. 이들 산은 적어도 하나의 X^1 또는 X^2가 황이고, 보다 바람직하게 X^1 및 X^2 모두가 황이고, 적어도 하나의 X^3 및 X^4 가 산소 또는 황이고, 보다 바람직하게 X^3 및 X^4 모두가 산소이고 m 이 1인 산들을 포함한다. 상기 산의 혼합물이 사용될 수 있다.

각 R^1 및 R^2 는 독립적으로, 바람직하게 아세틸렌이 없고 또한 보통 에틸렌형 볼포화가 없으며 약 1 내지 약 50 탄소원자, 바람직하게 약 1내지 약 30 탄소원자, 및 보다 바람직하게 약 3 내지 약 18탄소 원자를 갖는 히드로카르빌-기재 기이다. 한 실시양태에서 각 R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하고 약 4 내지 약 8 탄소원자를 갖는다. 각 R^1 및 R^2 는 예컨대, 이소프로필, 이소부틸, 4-메틸-2-펜틸, 2-에틸헥실, 이소-옥틸 등일 수 있다. 그들은 상이하고 둘중의 하나 또는 둘다 혼합물일 수 있으며, 각 R^1 및 R^2 이 서로 동일할수도 있다. 각 R^1 및 R^2는 바람직하게 알킬, 가장 바람직하게 분지 알킬이다.

인-함유 아실화 아민을 형성하는 반응은 임의순서로 성분(P-1), (P-2) 및 (P-3)를 혼합하므로써 수행할 수 있다. 세 반응물 모두는 실온에서 혼합되고 아실화를 수행하기 위해 약 80℃이상의 온도로 가열된다. 반응은 또한 먼저 성분 (P-2) 및 (P-3)를 반응시킨 다음 중간체 생성물을 성분 (P-1)으로 아실화시키거나, 성분 (P-2)를 성분 (P-1)으로 아실화시킨 다음 아실화 아민을 성분 (P-3)와 반응시키므로서 수행될 수 있다. 바람직한 아실화 수행 온도는 약 100℃ 내지 300℃, 바람직하게 약 150℃ 내지 250℃이다.

아실화는 물의 형성을 수반한다. 형성된 물의 제거는 반응 혼합물을 100℃ 이상으로 가열하여 수행할 수 있다. 그것은 상기 가열중에 질소와 같은 불활성 기체로 반응 혼합물에 불어넣음으로써 촉진될 수 있다. 그것은 또한 반응 혼합물에서 물과 동시-증류되는 공비혼합물을 형성하는 불활성 용매를 사용하므로써 촉진될 수 있다. 상기 용매의 실례는 벤젠, n-헥산, 톨루엔, 크실렌 등이다. 상기 용매의 사용은 실질적으로 낮은 온도, 예컨대 80℃에서 물을 제거시킨다.

공정에서 사용되는 반응물의 상대비는 공정에 포함된 반응의 화학양론 및 본 발명을 위해 그로부터 얻어진 생성물의 유용성에 기초한다. 사용되는 성분(P-1)및 (P-3)의 최소량은 성분(P-2)의 각 몰에 대해 각각의 상기 성분(P-1) 및 (P-3)의 약 0.5 당량이다. 사용되는 성분 (P-1) 및 (P-3)의 최대량은 사용된 성분 (P-2)의 총당량수에 기초한다.

인-함유 아실화 아민의 제조를 위해 아민 (P-2)의 당량수는 상기 아민내 HN기의 수에 기초한다. 아민의 당량은 존재하는 HN 기의 총수로 아민의 총 중량을 나눈 것이다. 따라서, 에틸렌 디아민은 그의 분자량 ½에 사응하는 당량을 갖고 ; 테트라에틸렌 펜타민은 그의 분자량 1/5 상응하는 당량을 갖는다. 또한, 예컨대 아민의 상업적으로 구입가능한 혼합물의 당량은 아민내 함유된 질소의 중량 %로 질소의 원자량(14)를 나누어 측정할 수 있다. 그러므로, 34의 N%을 갖는 아민 혼합물은 41.2의 당량을 가질 것이다. 아민의 당량수는 그이 당량으로 그의 총중량을 나눈 것으로 측정할 수 있다.

아실화제 (P-1)의 당량수는 아실화제 내에 존재하는 카르복시 관능 (예컨대, 카르복시 산기 그의 관능 유도체)의 수에 좌우된다. 따라서, 아실화제의 당량수는 그내에 존재하는 카르복시기의 수에 따라 변할 것이다. 아실화제의 당량수 측정시에, 카르복시산 아실화제로서 반응할 수 없는 카르복시 관능은 제외된다. 그러나, 일반적으로 아실화제내 각 카르복시기에 대해 아실화제 1당량이 있다. 예컨대, 1몰의 올레핀 중합체 및 1몰의 무수 말레인산의 반응으로부터 유래된 아실화제내에 2개의 카르복시기가 있을 것이다. 카르복시 관능가(예컨대, 산가, 비누화가) 및 아민과의 반응에 유효한 아실화제의 당량수 측정을 위해 통상

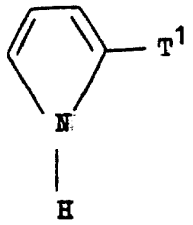
적인 기술을 용이하게 사용할 수 있다.

성분(P-3)의 당량은 -PXXH기의 수로 성분(P-3)의 분자량을 나누어 측정할 수 있다. 이들은 보통 성분(P-3)의 일반식으로부터 또는 실험적으로 널리 공지된 적정 절차를 통하여 측정가능하다. 성분(P-3)의 당량수는 그의 당량으로 성분(P-3)의 중량을 나눈 것으로 측정가능하다.

성분 (P-2)의 1몰과 반응가능한 성분 (P-1) 및 (P-3)의 최대의 합한 담량은 HN기의 수와 같다. 과량의 성분 (P-1) 및 (P-3)가 사용된다면, 이 과량은 반응에 참가하지 않을 것이다. 반면에, 사용된 성분 (P-1) 및 (P-3)의 총량이 최대양보다 적다면, 생성물은 반응하지 않은 유리 아미노 질소 원자를 함유할 것이다. 유용한 생성물은 약 0.5 : 4.5 내지 약 4.5 : 0.5의 당량비의 한계내에서 상대량으로 성분 (P-1) 및 (P-3)를 사용하므로써 얻어진 것들이다. 반응물의 상대비의 한계를 예시하는 구체예는 하기와 같다. 1몰의 테트라알킬렌 펜타민이 폴리이소부텐-치환 숙신산 무수물 약 0.5 내지 약 4.5 당량 및 포스포로디티오산의 약 0.5 내지 약 4.5 당량과 반응한다.

(20) 피롤 유도체

성분 (i)은 하기 일반식으로 표헌되는 피론 유도체일 수 있다.

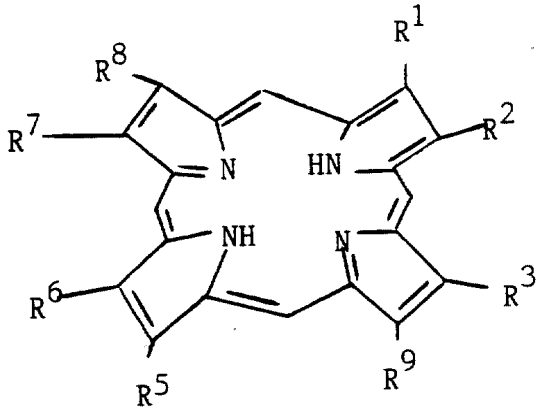


(XXXVIII)

상기 식(XXXVIII)에서, T^1은 OH, NH_2, NR_2, COOR, SH, 또는 C(O)H 이며, 이때 R 은 H 또는 히드로카르빌기, 바람직하게 저급알킬기이다. 각각의 고리탄소 원자는 히드로카르빌기, 바람직하게 저급알킬기로 치환가능하다.

(21) 포르피린

성분(i)는 하나 이상의 포르피린일 수 있다. 포르피린은 메틸렌 기에 의해 합해진 4 피롤 기를 함유하는 복소환 화합물의 부류이다. 상기 화합물은 하기 일반식으로 표현할 수 있다 :

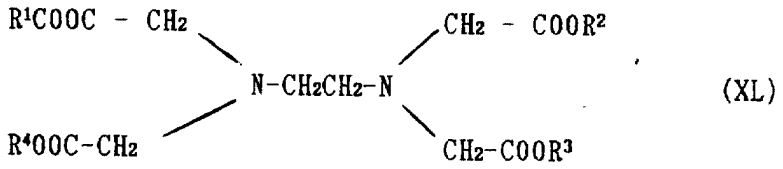


(XXXIX)

상기 식 (XXXIX)에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8 은 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200 이하 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 30 이하의 탄소 원자, 보다 바람직하게 10이하 탄소 원자의 히드로카르빌 기이다. 한 실시양태에서, 각각의 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8 은 독립적으로 H, 저급 알킬, 저급 알케닐, 저급 히드록시-치환 알킬, 또는 -COOH - 치환 저급 알킬이다. 실례는 피롤포로피린, 로도포르피린, 필로포르피린, 필로로에리트린, 두에테로포르피린, 에티오포르피린III, 프로토포르피린, 레마토포르피린, 메조포르피린 IX, 코프로포르피린, 우로포르피린 및 비리루빈을 포함한다.

(22) EDTA 유도체

성분(i) 하기 일반식으로 표현되는 에틸렌 디아민 테트라아세트산 (EDTA)유도체일 수 있다 :



(XL)

상기 식(XL)에서, R^1, R^2, R^3, 및 R^4 독립적으로 H 또는 바람직하게 약 200이하 탄소 원자, 보다 바람직하게 약 100 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 50 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 30 이하 탄소원자, 보다 바람직하게 약 10이하 탄소원자의 히드로카르빌 기이다. 한 실시양태에서, R^1, R^2, R^3, 및 R^4 독립적으로 H 또는 저급 지방족 히드로카르빌 기, 바람직하게 H 또는 저급 알킬기이다.

성분(ii) :

구리-함유 유기금속 착물내 사용된 금속은 Cu 이거나 하나 이상의 Na , K, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mo, Fe, Co, Zn, B, Pb, Sb, Ti, Mn, Zr 또는 이들의 둘이상의 혼합물과 결합된 Cu이다. 금속은 하나 이상의 Fe, V 또는 Mn과 결합된 Cu로 구성될 수 있다. 금속은 하나 이상의 Fe, B, Zn, Mg, Ca, Na, K, Sr, Ti, Mn 또는 Zr과 결합된 Cu 일 수 있다.

금속 반응물(ii)는 질산염, 아질산염, 할라이드, 카르복실산염, 인산염, 아이산염, 황산염, 아황산염, 탄산염, 보레이트, 수산화물 또는 산화물일 수 있다. 금속 반응물(ii)로서 유용한 구리 화합물은 프로피온산, 제2구리, 아세트산 제2구리, 메타보레이트 제2구리, 안식향산 제2구리, 개미산구리, 라우린구리. 질산구리, 산염화구리, 팔미틴산구리, 살리실산구리, 탄산구리, 나프텐산 구리를 포함한다.

다른 금속이 구리와 함께 사용될때 유용한 금속 반응물(ii)은 질산 제 1코발트, 산화 제1코발트, 산화 제2코발트, 아질산코발트, 인산 제2코발트, 염화 제1코발트, 탄산 코발트, 아세트산 제1크롬, 아세트산 제2크롬, 브롬화 제2크롬, 염화 제1크롬, 불화 제2크롬, 산화 제1크롬, 아황산 제2크롬, 황산 제1크롬 육수화물, 황산 제2크롬, 포름산 제2크롬, 제2크롬 헥사노에이트, 산염화 크롬, 인산 제2크롬, 아세트산 제 1철, 안식향산 제 2철, 브롬화 제1철, 탄산 제1철, 포름산 제2철, 유산 제 1철, 산화 제 1철, 산화 제2철, 차아인산 제 2철, 황산 제 2철, 아황산 제1철, 차아황산 제 2철, 안식향산 아연, 보론산아연, 브롬화아연, 요오드화아연, 유산아연, 산화아연, 스테아린산아연, 아황산아연, 아세트산나트륨, 안식향산나트륨, 중탄산나트륨, 중황산나트륨, 중아황산나트륨, 브롬화나트륨, 탄산나트륨, 염화나트륨, 구연산 나트륨, 수산화나트륨, 차아인산나트륨, 요오드화나트륨, 메타중아황산 나트륨, 나프텐산나트륨, 아질산나트륨, 인산나트륨, 아황산나트륨, 아세트산칼륨, 안식향산칼륨, 중탄산칼륨, 중황산칼륨, 중아황산칼륨, 브롬화칼륨, 탄산칼륨, 염화칼륨, 구연산칼륨, 수산화칼륨, 치아인산칼륨, 요오드화칼륨, 메타중아황산 칼륨, 나프텐산 칼륨, 아질산 칼륨, 오보론산 칼륨, 인산칼륨, 아황산칼륨, 산화붕소, 삼브롬화 붕소, 삼염화붕소, 삼불화붕소, 아세트산 칼슘, 중아황산칼슘, 브롬화칼슘, 탄산칼슘, 염화칼슘, 이산화칼슘, 볼화칼슘, 수산화칼슘, 요오드화칼슘, 라우르산 칼슘, 나프텐산칼슘, 질산칼슘, 아질산칼슘, 옥살산칼슘, 과산화칼슘, 인산칼슘, 아인산칼슘, 스테아린산칼슘, 황산칼슘, 아황산 칼슘, 아세트산 마그네슘, 중아황산마그네슘, 브롬화그네슘, 탄산마그네슘, 염화마그네슘, 불화마그네슘, 수산화마그네슘,
요오드화마그네슘, 라우린산마그네슘, 나프텐산 마그네슘, 아질산마그네슘, 수산마그네슘, 인산마그네슘, 아인산마그네슘, 스테아린산마그네슘, 황산 마그네슘, 아황산마그네슘, 아세트산스트론튬, 중아황산 스트론튬, 브롬화스트론튬, 탄산스트론튬, 염화 스트론튬, 불화 스트론튬, 요오드화 스트론튬, 라우린산 스트론튬 나프텐산 스트론튬, 아질산 스트론튬, 수산 스트론튬, 인산스트론튬, 아인산스트론튬, 스테아린산스트론튬, 황산스트론튬, 아황산스트론튬, 아세트산바륨, 중아황산 바륨, 브롬화바륨, 탄산바륨, 염화바륨, 불화바륨, 수산화 바륨, 요오드화바륨, 라우린산 바륨, 나프텐산바륨, 아질산바륨, 수산바륨, 인산바륨, 아인산바륨, 스테아린산바륨, 황산바륨, 아황산 바륨, 아세트산 망간 안식향산 망간, 탄산망간, 이염화망간, 삼염화망간, 구연산 망간, 포름산망간, 질산망간, 수산망간, 인산 망간, 피로인산망간,
메타인산망간, 발레르산망간, 일산화티타늄, 이산화티타늄, 수산티타늄, 황산티타늄, 사염화티타늄, 아세트산지르코늄, 산화지르코늄, 탄산지르코늄, 염화지르코늄, 불화지르코늄, 수산화지르코늄,
유산지르코늄, 나프텐산지르코늄, 질산 지르코늄, 오르토인산지르코늄, 인산지르코늄, 피로인산지르코늄, 황산지르코늄, 사염화지르코늄, 및 사불화지르코늄을 포함한다, 상기 화합물의 수화물이 유용하다.

유기금속 착물 형성 반응

본 발명의 유기금속 착물이 성분 (i) 및 (ii)로부터 형성되는 반응은 원하는 온도에서 반응물을 혼합함으로써 간단히 수행할 수 있다. 반응은 적어도 약 80℃의 온도에서 수행가능하다. 몇몇 경우에 반응온도는 약 20℃와 같이 실온만큼 낮을 수 있다. 반응 온도의 상한 한계는 250℃이상의 온도가 거의 필요하지는 않지만 반응 혼합물의 분해점이다.

반응은 바람직하게 반응물이 가용성이거나 생성물이 가용성인 희석제 또는 용매의 존재하에 수행된다. 용매는 임의의 유동성, 불활성 용매, 예컨대 벤젠, 크실렌, 톨루엔, 케로센, 광유, 클로로벤젠, 디옥산등일수 있다.

성분 (i) 및 (ii)의 상대량은 광범위한 범위내에 변화한다. 보통 성분 (ii)의 적어도 약 0.1 당량이 성분 (i)의 매 당량마다 사용된다. 성분 (ii)의 양은 바람직하게 성분 (i)의 당량당 바람직하게 약 0.05 내지 약 1, 보다 바람직하게 약 0.1 내지 0.4 당량의 성분 (ii)일 수 있다. 성분 (i)의 당량은 성분 (ii)내에 금속과 착물을 형성할수 있는 성분 (i)내 관능기의 수에 기초한다. 따라서, 프로필렌 테트라머 니트로페놀의 당량은 그의 분자량의 1/2과 같다. 성분 (ii)의 당량은 그의 분자내 금속 원자의 수에 기초한다. 따라서, 산화제일철의 당량의 그의 분자량의 1/2이고 수산화제이철의 당량은 그의 분자량이다. 또

한, 성분(ii)의 상대량은 성분(ii) 반응물의 금속의 배위 수에 어느정도 기초한다. 예컨대, 성분(i)의 b 당량 만큼이, 금속이 b의 배위수를 갖는 금속 반응물의 1당량과 결합할 수 있다.

성분 (i)과 성분(ii)의 반응에 의해 얻어진 생성물은 유기금속 착물이다. 즉, 그것은 성분(i)내 관능기과 금속의 제 2원자가에 의한 성분(ii)의 금속의 결합으로부터 초래된다. 유기금속 착물의 명확한 성질은 공지되어있지 않다. 본 발명을 위해 상기 착물이 디이젤 연료내에서 충분히 안정하여 배기 장지 미립자 트랩이 장치된 디이젤 엔진에서 사용되어 상기 트립에 수집된 배기 입자의 점화온도를 낮추는 것이 필수적이다.

한 실시양태에서 유기금속 착물은 시프 염기와 조합된, 방향족 페놀, 알데히드 또는 케톤, 및 히드록시-및/또는 티올-함유 아민으로부터 유래된 방향족 만니히의 전이금속 착물 이외의 것이다.

한 실시양태에서 유기금속 착물은 옥심과 조합된, 방향족 페놀, 알데히드 또는 케톤, 및 히드록시-및/또는 티올-함유 아민으로부터 유래된 방향족 만니히의 전이 금속 착물 이외의 것이다.

한 실시양태에서 유기금속 착물은 도데실 살리실알독심과 조합된, 도데실페놀, 에탄올아민 및 파라포름알데히드로부터 유래된 방향족 만니히의 구리 착물이외의 것이다.

하기 실시예는 본 발명에 따라 사용된 유기금속 착물의 제조 방법을 예시한다. 달리 지시되지 않는다면, 하기 실시예 뿐만 아니라 전체 명세서 및 첨부된 청구범위 모두에서, 모든 부 및 퍼센트는 중량에 의하고, 모든 압력은 대기압이며, 모든 온도는 섭씨 온도이다.

[실시예 1]

파트 A : 물 응축기가 장치된 플라스크에서, 8-히드록시퀴놀린 290g, 파라포름알데히드 66g, Armeen 0L (약 95중량 % 의 1차 아민 함량을 갖고, 그 나머지가 2차 및 3차 아민이며, 사슬 길이는 C_{12} 내지 C_{18}의 범위이며, 약 79 중량 %가 C_{18} 인 지방 아민의 혼합물인 Armak 의 제품)556g 및 톨루엔 80ml를 함께 혼합하고, 환류 온도로 가열하고 2-3시간 동안 환류 조건하에서 유지시켰다. 물 45g을 응축기에 수집했다. 용매를 진공을 사용하여 혼합물로부터 스트리핑했다. 혼합물을 규조토를 통해 여과시켜 오일 형태인 생성물 848g을 제공했다.

파트 B : 파트 A 의 생성물 212g, 탄산구리 28g, 톨루엔 250ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 함께 혼합시켰다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 2시간 동안 환류 조건하에서 유지시켰다. 용매를 제거하고 잔류물을 규조토를 통해 여과시켜 오일 형태이고 5.3중량 %의 구리 함량을 갖는 생성물 255g을 제공했다.

[실시예 2]

알록심 200(7-도데실-8-히드록시 퀴놀린과 동일한 Henkel 제품) 78g, 탄산구리 14g, 100N 광유 55g 및 톨루엔 100ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 함께 혼합했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 2시간 동안 환류 조건하에서 유지시켰다. 물 4g을 응축기에서 수집했다. 진공을 사용하여 혼합물로부터 용매를 제거하여 녹색 오일의 형태이고 4.3 중량 %의 구리 함량을 갖는 생성물 120g을 제공했다.

[실시예 3]

파트 A : p-헵틸 페닐 203g, Duomeen T (N-탈로우-1,3-디아미노프로판과 같은 Armak의 제품)350g, 파라포름알데히드 33g 및 톨루엔 250ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 함께 혼합했다. 혼합물을 환류온도로 가열하고 2시간 동안 환류 조건하에서 유지시켰다. 물 23g을 물 응측기에서 수집했다. 진공을 사용하여 혼합물로부터 용매를 스트리핑하여 갈색 오일 형태인 생성물 500g을 제공했다.

파트B : 파트 A 의 생성물 141g, 8중량 %의 구리 함량을 갖는 나프텐산 구리 157g, 및 톨루엔 200ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 함께 혼합했다. 혼합물을 60℃로 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 2시간 동안 환류 조건하에 유지시켰다. 20mmHg의 절대압의 진공에서 150℃까지 혼합물을 가열하여 혼합물로부터 용매를 스트리핑했다. 혼합물을 여과시켜 녹갈색 오일이고 4.6 중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 260g를 제공했다.

[실시예 4]

파트 A : 프로필렌 케트라머 페놀 530g 및 아세트산 400g을 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합하고 냉각욕에 침수시켰다. 혼합물의 온도를 15℃이하로 유지시키는 한편, 70% 질산용액 140ml를 혼합물에 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가열하고 2-3시간 동안 교반하면서 실온에서 유지시켰다. 혼합물을 100℃로 가열했다. 200mmHg의 절대압에서 130-140℃의 온도로 혼합물을 가열하여 혼합물로부터 아세트산 및 물을 스트리링했다. 혼합물을 규조토를 통하여 여과시켜 오렌지-갈색 오일 형태인 생성물 600g을 제공했다.

파트 B : 파트 A의 생성물 200g, 8중량 %의 구리 함량을 갖는 나프텐산 구리 255g, 및 톨루엔 250ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 질소 블랭킷 하에 함께 혼합했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 2시간 동안 환류 조건하에서 유지시켰다. 진공을 사용하여 혼합물로부터 용매를 스트리핑했다. 혼합물을 규조토를 통해 여과시켜 녹색 오일형태이고 4.8 중량 %의 구리 함량을 갖는 생성물 390g을 제공했다.

[실시예5]

파트 A : p-헵틸 페놀 203g, 파라포름알데히드 66g, 테트라에틸렌펜타아민 206g 및 톨루엔 250 ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합시켰다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 2시간 동안 환류 조건하에서 유지시켰다. 물 40g을 응축기에 수집했다. 100N 광유 150g을 첨가했다. 혼합물을 규조토를 통해 여과시켜 오일 형태인 생성물 560g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 242g 및 8중량 %구리 함량을 갖는 나프텐산 구리 393g을 100-120℃의 온도로 가열하고 교반하면서 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 휘발물 25g을 진공하 증발을 사용하여 혼합물로부터 제거했다. 120° F의 온도에서 혼합물을 규조토를 통하여 여과시켜 녹청색 오일의 형태이고

3.84 중량 %의 구리 함량을 갖는 생성물 563g을 제공했다.

[실시예 6]

파트 A : p- 헵틸 페놀 406g, 파라포름알데히드 66g, 에틸렌디아민 31g 및 톨루엔 250ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합시켰다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에서 2시간 동안 유지시켰다. 물 40g을 응축기에 수집했다. 진공을 사용하여 용매를 증발시켜 생성물 470g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 270g, 및 구리함량 8 중량%를 갖는 나프텐산구리 459g을 혼합하고 100-120℃의 온도까지 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 유지했다. 혼합물을 규조토를 통하여 여과시켜 녹색 오일의 형태이고 5.06 중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 653g을 제공했다.

[실시예 7]

파트 A : p-헵틸 페놀 406g, 디메틸프로필렌디아민 204g, 파라포름알데히드 66g, 및 톨루엔 250ml를 물 응축기가 장치된 플라스크를 혼합했다. 혼합물을 환류 온도까지 가열하고 환류 조건하에서 2-3시간 동안 유지시켰다. 물 37g을 응축기에 수집했다. 용매를 제거하고 혼합물을 여과시켜 오일 형태인 생성물 580g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 178g 및 8중량 %구리 함량을 갖는 나프텐산 196g을 혼합하고, 90-100℃의 온도까지 가열하고, 교반하면서 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 녹색 오일 형태이고 4.4중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 360g을 제공했다.

[실시예 8]

파트 A : p-헵틸 페놀 406g, 3,3'-디아미노 - N -메틸디프로필아민 145g, 파라포름알데히드 66g 및 톨루엔 200ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합시키고, 환류 온도까지 가열하며 환류 조건하에서 2-3시간 동안 유지시켰다. 물 35g을 응축기에 수집했다. 진공을 사용하여 용매를 제거했다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 오일의 형태인 생성물 510g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 290g및 구리함량 8중량%를 갖는 나프텐산 구리 393g을 90-100℃의 온도까지 가열하고 이 온도에서 교반하면서 2시간 동안 유지시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 오일의 형태이고 4.9중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 628g을 제공했다.

[실시예 9]

파트 A : 도데실 무수숙신산 262g, 12중량%의 황함량을 갖는 프로필렌 산화물 및 t-도데실 메르캅탄의 히드록시 티오에테르 266g, p-톨루엔설폰산 5g 및 톨루엔 200ml를 혼합하고, 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에서 8-10시간 동안 유지시켰다. 용매를 제거하고 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 담황색 오일의 형태인 생성물 520g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 396g, 탄산구리 41g, 100N 광유 200g 및 톨루엔 250ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합시키고 50-60℃의 온도로 가열시켰다. 수성 수산화암모늄 50g을 혼합물에 첨가시켰다. 질소를 불어넣으면서 혼합물을 90-110℃의 온도로 가열하고 환류 조건하에서 2시간 동안 유지시켰다. 진공을 사용하여 용매를 제거했다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 녹색 오일의 형태이고 3.64중량%의 구리함량을 갖는 생성물 590g을 제공했다.

[실시예 10]

이염화황과 프로필렌 테트라머 페놀의 반응 생성물 410g, 탄산구리 55g및 톨루엔 250ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합하고 50℃의 온도로 가열했다. 28.9 중량%의 암모니아 함량을 갖는 수성 수산화암모늄 58g을 교반하면서 혼합물에 첨가했다. 혼합물을 환류온도로 가열하고 2시간 동안 환류 조건하에서 유지시켰다. 물 40g을 응축기에 수집했다. 증발을 사용하여 용매를 제거했다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 암갈색 오일의 형태이고 7.14 중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 390g을 제공했다.

[실시예 11]

도데실 무수숙신산 262g, p-톨루엔 설폰 산 2g, 톨루엔 150ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합했다. 디에틸렌 글리콜 106g을 교반하면서 혼합물에 첨가했다. 혼합물을 70-80℃로 가열하고 이 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 혼합물의 온도를 50℃로 낮추고 탄산구리 55g을 교반하면서 첨가시켰다. 수성 수산화암모늄 58g을 혼합물에 첨가시켰다. 혼합물을 90℃의 온도로 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 물 42g을 응축기에서 수집했다. 20mmHg의 절대압에서 120℃로 혼합물을 가열하므로써 혼합물로부터 용매를 스트리핑했다. SC-100 솔벤트를 혼합물에 첨가하여 점도를 감소시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 청녹색 오일의 형태이고 3.7중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 515g을 제공했다.

[실시예 12]

파트 A : p-헵틸 페놀 609g, 파라포름알데히드 282g 및 100N 광유 150g을 응축기가 장치된 플라스크에 첨가했다. 36중량% 수성 수산화 나트륨 용액 5.4g을 혼합물에 첨가했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 질소를 불어넣으면서 환류조건하에서 4시간 동안 유지시켰다. 물 23g을 응축기에 수집했다. 혼합물을 톨루엔으로 희석하고 5%염산 용액을 첨가하여 pH 7의 혼합물을 제공했다. 혼합물로부터 물을 제거했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에 유지시켜 잔류 물을 제거했다. 진공을 사용하여 용매를 제거하여 생성물 815g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 268g 및 구리함량 8중량 %를 갖는 나프텐산 구리 275g을 100℃의 온도로 가열하고 교반하면서 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 녹색 오일의 형태이고 4.39중량 %의 구리 함량을 갖는 생성물 415g을 제공했다.

[실시예 13]

글리옥실 산 46g 및 톨루엔 250ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에 서 혼합했다. 교반하면서 Armeen 0L 140g을 혼합물에 첨가했다.

혼합물은 실온 내지 50℃로 발열했다. 혼합물은 환류 온도까지 가열하고 환류 조건하에서 2시간 동안 유지시켰다. 물 16g을 응축기에 수집했다. 혼합물을 50℃로 냉각시켰다. 탄산 구리 28g을 교반하면서 첨가했다. 29중량%의 암모니아 함량을 갖는 수성 수산화암모늄 28ml를 혼합물에 첨가했다. 혼합물을 80-90℃의 온도로 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 물 21g을 응축기에서 수집했다. 진공을 사용하여 용매를 증발시켰다. SC-100 솔벤트 100g을 혼합물에 첨가시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 녹색 오일의 형태이고 4.15중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 150g을 제공했다.

[실시예 14]

파트 A : 글리시돌 74g, 이황화탄소 95g 및 톨루엔 200ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합시켰다. 플라스크를 영하 20℃의 온도에서 얼음 욕내에 유지시켰다. Armeen 2C (지방 2차 아민의 혼합물인 Armak의 제품) 390g을 1-1.5시간에 걸쳐 적가시켰다. 혼합물을 2-3시간 동안 실온에서 교반시켰다. 진공을 사용하여 용매를 제거시켰다. 이 혼합물을 규조토를 통하여 여과시켜 담황색 오일의 형태인 생성물 519g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 135g 및 구리 함량 8중량%를 갖는 나프텐산구리 196g을 플라스크에 첨가하고, 80-90℃ 온도로 가열하고 교반하면서 2시간 동일 이 온도에서 유지시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 갈색을 띤 오일의 형태이고 4.68중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 325g을 제공했다.

[실시예 15]

도데실 무수숙신산 131g, 안트라닐산 69g 및 톨루엔 250ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합하고, 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에서 2-3시간 동안 유지시켰다. 용매를 이 혼합물로부터 증발시켰다. 구리 함량 8중량%를 갖는 나프텐산 구리 394g을 혼합물에 첨가시켰다. 혼합물을 80℃ 온도로 가열하고 교반하면서 이 온도에서 2시간 동안 유지 시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 녹색 오일의 형태이고 4.3중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 500g을 제공했다.

[실시예 16]

파트 A : 2-메틸렌 글루타로니트릴 318g, 이황화탄소 342g 및 톨루엔 250ml를 플라스크에서 혼합했다. 혼합물의 온도를 10-15℃로 유지하면서, 디부틸 아민 387g을 2시간 동안 적가시켰다. 혼합물을 실온에서 교반하면서 2시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 50℃로 가열하고 이 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 용매를 혼합물로부터 증발시켰다. 혼합물을 규조토를 통하여 여과시켜 오일의 형태인 생성물 855g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 80g 및 구리 함량 8중량%를 갖는 나프텐산구리 99g을 80℃의 온도로 가열하고 이 온도에서 교반하면서 2시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 여과시켜 녹색 오일의 형태이고 4.34중량%의 구리함량을 갖는 생성물 155g을 제공했다.

[실시예 17]

파트 A : 글리옥산 40중량%를 함유하는 글리옥살 수용액 145g 및 $NH_2OH \cdot HCl$ 69g을 물 200ml에 함께 혼합하고 드라이 아이스를 사용하여 15℃ 이하로 냉각시켰다. 1.5시간에 걸쳐 중탄산나트륨 84g을 혼합물에 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가열하고 이 온도에서 10시간 동안 교반하면서 유지시켰다. Armeen 0L 278g 및 톨루엔 500ml를 함께 혼합하고 혼합물에 첨가시켰다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에 유지시켜 물을 증류시켰다. 용매를 혼합물로부터 분리시켰다. 규조토를 통하여 용매를 여과시켜 오일 형태인 생성물 285g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터 생성물 167g 및 8중량%의 구리 함량을 갖는 나프텐산 구리 196g을 70-80℃의 온도로 함께 가열하고, 이 온도에서 2시간 동안 교반하면서 유지시켰다. 규조토를 통해 혼합물을 여과시켜 3.1중량%의 구리 함량을 갖고 갈색을 띤 오일의 형태인 생성물 350g을 제공했다.

[실시예 18]

파트 A : 프로필렌 테트라머 페놀 530g, 파라포름 알데히드 66g, 에틸렌 디아민 60g 및 톨루엔 500ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에서 2시간 동안 유지시켰다. 물 43g을 응축기에 수집했다. 진공을 사용하여 용매를 제거했다. 혼합물을 규조토를 통해 여과시켜 오일 형태의 생성물 580g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 307g, 100N 광유 100g 및 톨루엔 100ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에 첨가시켰다. 혼합물을 60-70℃로 가열하고 탄산구리 28g을 첨가했다. 혼합물을 90℃ 발열했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에서 1시간 동안 유지 시켰다. 물 4.3g을 응축기에 수집했다. 혼합물을 140℃에서 0.5시간 동안 유지시켰다. 진공을 사용하여 용매를 제거시켰다. 규조토를 통하여 용매를 제거시켜 녹색 오일의 형태이고 3.9중량%의 구리함량을 갖는 생성물 390g을 제공했다.

[실시예 19]

도데실벤조트리아졸 287g 및 8중량%의 구리 함량을 갖는 나프텐산 구리 236g을 함께 혼합하고, 90℃의 온도로 가열하고 교반하면서 2시간 동안 이 온도에서 유지시켰다. 규조토를 통해 이 혼합물을 여과시켜 녹색 오일의 형태이고 3.41중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 495g을 제공했다.

[실시예 20]

파트 A : 프로필렌 테트라머 페놀 265g, $NH(CH_2CH_2CN)_2$ 123g, 파라 포름알데히드 33g 및 톨루엔 250ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에서 3시간 동안 유지시켰다. 물 20g을 응축기에서 수집했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 유지시켰다. 진공을 사용하

여 용매를 증발시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 오일 형태인 생성물 370g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 200g, 8중량%의 구리 함량을 갖는 나프텐산구리 158g, 폴리이소부테닐(950의 수평균 분자량) 무수 숙신 산 및 상업적으로 구입가능한 폴리아민 앙금 생성물의 반응 생성물 35g을 80℃의 온도로 가열하고 교반하면서 한 시간 동안 이 온도에서 유지시켰다. 혼합물을 여과시켜 암녹색 오일의 형태이고 2.24중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 370g을 제공했다.

[실시예 21]

파트 A : $NH_2OH \cdot HCl$ 69g을 메탄올 300ml와 혼합시켰다. 수산화 나트륨 80g을 메탄올 300ml와 혼합시켰다. 15℃이하의 온도로 혼합물을 유지시키는 한편, 수산화나트륨-메탄올 용액을 2시간 동안에 걸쳐 $NH_2OH \cdot HCl$-메탄올 용액에 적가시켰다. 메틸 올레이트 269g을, 혼합물을 15℃이하로 유지시키면서 0.5시간 동안 혼합물에 적가시켰다. 혼합물을 실온으로 가열하고 교반하면서 3-5시간 동안 이 온도에서 유지시켰다. 혼합물을 여과시켜 생성물 210g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터의 생성물 81g, 구리 함량 8중량%를 갖는 나프텐산 구리 79g, 및 SC-100 솔벤트 40g을 혼합하고, 80-90℃의 온도로 가열하고 교반하면서 이 온도에서 2시간 동안 유지시켜 녹색 겔의 형태이고 1.93중량%의 구리 함량을 갖는 생성물 175g을 제공했다.

[실시예 22]

파트 A : 프로필렌 테트라머 페놀 795g 및 파라포름알데히드 99g을 물응축기가 장치된 플라스크에서 톨루엔과 혼합시켰다. 부틸 아민 109g을 혼합물에 첨가시켰다. 혼합물을 환류온도로 가열하고 2시간 동안 환류 조건하에서 유지시켰다. 물 60g을 응축기에서 수집했다. 진공을 사용하여 용매를 제거시켰다. 혼합물을 규조토를 통하여 여과시켜 오일 형태인 생성물 938g을 제공했다.

파트 B : 물 응축기가 장치된 플라스크에서 파트 A로부터의 생성물 188g, 탄산구리 11g 및 톨루엔 150ml를 함께 혼합하고 50℃의 온도로 가열했다. 30%수산화암모늄 수용액 10ml를 혼합물에 첨가시켰다. 혼합물을 환류온도로 가열하고 환류 조건하에서 2시간 동안 유지시켰다. 물 12g을 응축기에 수집했다. 용매를 진공을 사용하여 혼합물로부터 제거했다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 암갈색-녹색 점성 오일의 형태이고 3.98중량%의 구리함량을 갖는 생성물 155g을 제공했다.

[실시예 23]

파트 A : 프로필렌 테트라머 페놀 1143g 및 무수아세트산 482g을 함께 혼합하고, 120℃로 가열하고 이 온도에서 5시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 1.5시간 동안 125℃ 및 100㎜Hg 절대압에서 진공 스트리핑시켜 갈색 액체의 형태인 생성물 1319g을 제공했다.

파트 B : $AlCl_3$ 44.7g 및 미네랄 스피리트 200g을 질소 블랭킷 하 실온에서 함께 혼합했다. 파트 A로부터의 생성물 154g을 0.5시간에 걸쳐 첨가했다. 혼합물은 37℃로 발열했다. 혼합물을 142℃로 가열하고 이 온도에서 25시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 80℃로 냉각하고 물 50g을 첨가했다. 혼합 물을 110-115℃로 가열하고 이 시간에서 1.25시간 동안 유지시킨 다음 실온으로 냉각시켰다. 물, 스피리트 및 이소프로필알콜을 사용하여 혼합물을 세척하였다. 혼합물을 7㎜Hg 절대압에서 147℃로 가열하여 스트리핑시켰다. 규조토를 사용하여 혼합물을 여과시켜 맑은 암적색 용액의 형태인 생성물 121g을 제공했다.

파트 C : 수산화나트륨 17.7g을 물 108.8g에 용해시켰다. 파트 B로 부터의 생성물 40g, n-부틸 알콜 32ml 및 $(HONH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ 27.7g을 실온에서 함께 혼합시켰다. 수산화나트륨 용액을 혼합물에 첨가시키고, 혼합물을 35℃로 가열하고 이 온도에서 질소 블랭킷 하에서 5시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고 이 온도에서 밤새도록 유지시켰다. 혼합물을 35℃로 가열하고 이 온도에서 1시간동안 유지시켰다. 아세트산 26.55g을 0.05시간에 걸쳐 첨가했다. 혼합물이 40℃로 발열했다. 혼합물을 교반하면서 실온으로 냉각시켰다. 톨루엔 100ml를 첨가했다. 각 세척에 있어 물 100ml를 사용하여 혼합물을 3번 세척했다. 혼합물을 물 응축기가 장치된 플라스크에 놓고, 교반하고, 질소 블랭킷 하에서 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에 유지시켜 물을 제거했다. 혼합물을 냉각시키고 여과시켰다. 여과물을 스트리핑하여 맑은, 암갈색 액체의 형태인 생성물 41g을 제공했다.

파트 D : 탄산구리 4.62g 및 톨루엔 50g을 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합시켰다. 혼합물의 온도를 실온으로 유지시키는 한편, 파트 C로부터의 생성물 38g을 톨루엔 90g과 혼합하고 0.2시간에 걸쳐 교반하면서 탄산구리-톨루엔 혼합물에 첨가시켰다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 1시간 동안 환류 조건하에 유지시키고 50℃로 냉각시켰다. 수산화 암모늄 4.5g을 혼합물에 첨가시켰다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 물 4.6g이 응축기에 수집될때 까지 환류 조건하에 유지시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고 규조토를 통해 여과시켜 암갈색 점성 액체의 형태이고 6.04중량%의 구리함량을 갖는 생성물 42g을 제공했다.

[실시예 24]

파트 A : Duomeen O (N-올레일-1,3-디아미노프로판인 Armak의 제품) 17 5g을 물 응축기가 장치된 플라스크에 첨가시켰다. 디에틸옥살레이트 36.5g을 첨가했고 혼합물은 69℃로 발열했다. 혼합물을 120℃로 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 에탄올 17.9g을 응축기에서 수집했다. 혼합물을 실온으로 냉각시켜 흰색 고체 형태인 생성물 190.8g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터 생성물 177.9g을 응축기가 장치된 플라스크에서 80℃로 가열했다. 톨루엔 70g 및 56.2중량%의 구리함량을 갖는 탄산 구리 21.7g을 혼합물에 첨가했다. 농축 수성 수산화암모늄 28.2g을 0.1시간에 걸쳐 혼합물에 적가시켰다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 0.5 표준 ft^3/0.5 h의 속도로 혼합물에 질소를 불어넣었다. SC-100 솔벤트 30g 및 규조토 10g을 혼합물에 첨가시켰다. 데실 알콜 27g을 혼합물에 첨가시켰다. 혼합물을 100℃로 가열하고 여과시켜 파란색 겔 형태이고 3.34중량%의 구리함량을 갖는 생성물 286.5g을 제공했다.

[실시예 25]

파트 A : p-헵틸페놀 304g, Duomeen T 525g, 파라포름알데히드 50g 및 톨루엔 350ml를 응축기가 장치된 플라스크에 함께 혼합했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에서 3시간 동안 유지시켰다. 물 35g을 응축기에 수집했다. 진공을 사용하여 혼합물로부터 용매를 스트리핑 시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 담갈색 오일 형태인 생성물 729g을 제공했다.

파트 B : 실시예 35의 파트 A로부터 생성물 112g, 실시예 30의 파트 A로부터 생성물 24g, 30% Cu Cem All 23g, 및 SC-100 솔벤트 40g을 교반하면서 80℃로 가열했고 질소블랭킷 하에서 2시간 동안 이 온도에서 유지시켰다. 규조토를 통하여 생성물을 여과시켜 3.5중량%의 구리 함량을 갖는 갈색 오일 형태인 생성물 185g을 제공했다.

[실시예 26]

실시예 22의 파트 A로부터 생성물 25g, 실시예 25의 파트 A로부터 생성물 112g, 및 8중량%의 구리 함량을 갖는 나프텐산 구리 79g을 함께 혼합하고, 교반하면서 80-90℃의 온도로 가열하고 질소블랭킷 하에 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 2.55중량%의 구리함량을 갖는 암갈색 오일 생성물 200g을 제공했다.

[실시예 27]

파트 A : 도데실 무수숙신산 262g 및 톨루엔 150ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 함께 혼합하고 70-80℃ 온도로 가열했다. 에틸렌 디아민 60g을 톨루엔 50ml와 혼합시켰다. 에틸렌 디아민-톨루엔 혼합물을 0.5-1시간에 걸쳐 도데실 무수숙신산-톨루엔 혼합물에 첨가했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에 1시간 동안 유지시켰다. 20mmHg 절대압에서 혼합물을 130℃ 온도로 가열하여 혼합물로부터 용매를 스트리핑시켰다. 100N 광유 50g을 교반하면서 혼합물에 첨가시켜 열은 오렌지색 형태인 생성물 350g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터 생성물 186g 및 8중량%의 구리함량을 갖는 나프텐산구리 118g을 함께 혼합하고, 교반하면서 70-80℃ 온도로 가열하고, 이 온도에서 2시간 동안 유지시켜 3.27 중량%의 구리함량을 갖는 파란색 오일 형태인 생성물 300g을 제공했다.

[실시예 28]

파트 A : Duommen O 175g 및 이황화탄소 76g을 15℃ 이하온도에서 이소프로필 알콜 100ml 및 톨루엔 150ml와 혼합했다. 2,4-디시아노 부텐-1 53g을 혼합물에 첨가시켰다. 혼합물을 실온으로 가열하고 이온도에서 1시간동안 유지시켰다. 그다음 이혼합물을 40-50℃로 가열시키고 이온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 진공을 사용하여 용매를 제거시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 거무스름한 오렌지색 오일 형태인 생성물 245g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터 생성물 133g, 및 8중량%의 구리함량을 갖는 나프텐산 구리 157g을 80℃ 온도로 가열했고 2시간 동안 교반하면서 이 온도에서 유지시켰다. 규조토를 통하여 생성물을 여과시켜 3.5중량%의 구리 함량을 갖는 거무스름한 오일 형태인 생성물 266g을 제공했다.

[실시예 29]

실시예 4의 파트 A로부터 생성물 200g, 탄산구리 36g 및 톨루엔 250ml를 응축기가 장치된 플라스크에서 함께 혼합했다. 혼합물을 60℃로 가열하고 수성 수산화암모늄 38g을 첨가했다. 혼합물을 3표준 ft^3/2h의 속도로 2시간동안 질소를 불어넣었다. 혼합물을 80-90℃로 가열했다. 물 25g을 응축기에 수집했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 환류조건하에서 0.5시간 동안 유지시켰다. 20mmHg 절대압에서 혼합물을 120℃ 온도로 가열하여 혼합물로부터 톨루엔을 스트리핑시켰다. 혼합물을 여과시켜 0.77 중량%의 구리함량을 갖는 갈색을띤 오일 형태인 생성물 150g을 제공했다.

[실시예 30]

글리시돌 37g, 이황화탄소 76g 및 톨루엔 100ml를 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합시켰다. 플라스크를 15℃ 이하온도에서 얼음욕에 두었다. 이소프로필 알콜 100ml를 첨가했다. Duomeen O 175g을 한시간에 걸쳐 적가시켰다. 혼합물을 실온에서 1시간동안 교반시켰다. 혼합물을 40-50℃로 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 진공을 사용하여 용매를 제거했다. 8 중량% 구리 함량을 갖는 나프텐산 구리 393g을 혼합물에 첨가시켰다. 혼합물을 온도 70-80℃로 가열하고 이온도에서 교반하면서 2시간동안 유지시켰다. 혼합물을 여과시켜 4.88중량%의 구리 함량을 갖는 오일 형태인 생성물 630g을 제공했다.

[실시예 31]

o-니트로페놀 103g 및 파라포름알데히드 33g을 물응축기가 장치된 플라스크내 톨루엔과 혼합시켰다. Duommen O 262g을 0.5시간에 걸쳐 첨가했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 환류 조건하에서 2-3시간 동안 유지시켰다. 물 15g을 응축기에 수집했다. 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 탄산 구리 33g을 첨가했다. 혼합물을 한류 온도로 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 유지시켜 물을 제거했다. 진공하 증발을 사용하여 혼합물로부터 휘발물 25ml를 제거했다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 4.14중량%의 구리 함량을 갖는 녹색 오일 형태인 생성물 380g을 제공했다.

[실시예 32]

파트 A : 페닐 히드라진 108g을 실온에서 에탄올 200ml와 혼합했다. 2-에틸헥산알 128g을 교반하면서 혼합물에 적가시켰다. 혼합물은 약 25℃로 발열했다. 혼합물을 0.5시간 동안 교반하고 실온으로 냉각시켰다. 맑은 노란색 용액이 얻어질 때까지부가적인 에탄올을 첨가시켰다.

파트 B : 도데실아닐린 130g을 실온에서 에탄올 300ml와 혼합했다. 혼합물을 0℃로 냉각했다. 농축(38 중량%) 염산 60g을 혼합물에 첨가하고 혼합물을 22℃로 발열했다. 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. $NaNO_2$ 40g을

물 100ml에 용해시켰다. 결과의 $NaNO_2$ 용액을 혼합물 온도를 5℃ 이하로 유지시키면서 0.75시간에 걸쳐 혼합물에 적가시켰다. 텍스타일 스피리트(저비점 탄화수소용매) 100ml를 혼합물에 첨가하여 $NaNO_2$의 용해를 촉지시켰다.

파트 C : 농축 수성 NaOH (50 중량%) 300g을 에탄올 1000ml와 혼합시켜 용액을 형성했다. 파트 A로부터 생성물 109g 및 파트 B로부터 생성물 136g을 동시에 교반하면서 NaOH 용액에 첨가했다. 결과 용액을 실온에서 밤새도록 유지시켰다. 헥산 500ml 및 물 500ml를 혼합물에 첨가하여 결과로 수성층 및 유기층이 형성되었다. 유기층을 수성층과 분리시키고, 물로 세번 세척하고, 건조시키고, 여과시키고 스트리핑시켜 생성물 60g을 제공했다.

파트 D : 파트 C로부터 생성물 48.8g을 아세톤 50ml에 용해시키고 50℃로 가열하여 첫번째 용액을 형성했다. 아세트산제이구리 10g을 물 150ml 및 메탄올 50ml의 혼합물에 용해시켜 두번째 용액을 형성했다. 두번째 용액을 50℃로 가열했다. 첫번째 용액을 두번째 용액과 혼합시켜 세번째 용액을 형성했다. 물 100ml 및 나프타 100ml를 세번째 용액에 첨가하여 결과로 수성층 및 유기층이 형성되었다. 유기층을 수성층과 분리시켰다. 물 100ml 및 나프타 100ml를 분리된 유기상에 첨가하여 결과로 수성상 및 유기상이 형성되었다. 유기상을 수성상과 분리시켰다. 분리된 유기상을 건조시키고, 여과시키고 스트리핑시켜 2.21중량%의 구리함량을 갖는 생성물 44g을 제공했다.

[실시예 33]

파트 A : 프로필렌 테트라머 페놀 265g, Duomeen O 350g, 파라포름알데히드 33g 및 톨루엔 200ml를 물응축기가 장치된 플라스크에 함께 혼합했다. 혼합물을 환류 조건하에서 3-4시간 동안 가열했다. 물 22g을 응축기에 수집했다. 진공을 사용하여 혼합물로부터 용매를 스트리핑했다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 오일 형태인 생성물 628g을 제공했다.

파트 B : 실시예 46의 파트 A로부터 생성물 63g, 실시예 30의 파트 A로부터 생성물 63g, 및 8중량%의 구리함량을 갖는 나프텐산구리 78.7g을 함께 혼합하고, 교반하면서 70-80℃ 온도로 가열하고 이 온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 암녹색 오일 형태이고 2.98 중량%의 구리함량을 갖는 생성물 195g을 제공했다.

[실시예 34]

에틸렌 폴리아민과 폴리이소부테닐 (수평균 분자량 950) 무수숙신산의 보론화 반응 생성물 144g과 8중량%의 구리 함량을 갖는 나프텐산 구리 196g을 함께 토루엔 250ml에 혼합시켰고, 환류온도로 가열시키고 질소 블랭킷 하에 이온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 진공을 사용하여 혼합물을 스트리핑시키고 규조토를 통하여 여과시켜 녹색 오일 형태인 생성물 305g을 제공했다.

[실시예 35]

파트 A : 폴리이소부테닐(수평균 분자량 950) 무수 숙신산 및 상업적으로 구입가능한 폴리아민 앙금 생성물의 반응 생성물 561g을 톨루엔 500ml와 혼합시켰다. H_3BO_3 93g을 첨가했다. 물응축기가 장치된 플라스크에서 혼합물을 교반하면서 60℃로 가열했다. 혼합물을 환류 온도로 가열하고 물 30g이 응축기에 수집될 때까지 환류 조건하에 유지시켰다. 혼합물의 온도를 200℃로 조정하고 부가적으로 물 5g을 응축기에 수집했다. 진공을 사용하여 혼합물로부터 용매를 스트리핑했다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 갈색 오일 형태인 생성물 722g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터 생성물 152g 및 8 중량%의 구리 함량을 갖는 탄산구리 158g을 혼합하고, 80-90℃ 온도로 가열하고 질소하에서 교반하면서 이 온도에서 2-3시간 동안 유지시켰다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 녹색 오일 형태인 생성물 320g을 제공했다.

[실시예 36]

파트 A : 프로필렌 테트라머 페놀 212.5g 및 t-부틸 아민 60g을 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합시켰다. 혼합물을 70℃로 가열하고 파라포름알데히드 27.8g을 첨가했다. 혼합물이 발포하기 시작했고 거품 트랩을 첨가했다. 혼합물을 90℃로 가열하고 이 온도에서 15분간 유지시켰다. 거품 150ml를 거품 트랩에서 수집했다. 거품이 넘치는 물질을 플라스크 내로 원상태로 첨가했다. 혼합물을 2.5 표준 ft^3/h의 속도로 질소로 퍼어지시키고, 최종 온도는 140℃이었다. 물 14.8g을 응축기에 수집했다. 톨루엔 104.2ml를 혼합물로부터 스트리핑시켜 황금색 액체 형태인 생성물 339g을 제공했다.

파트 B : 파트 A로부터 생성물 169.5g, 56.2 중량%의 구리함량을 갖는 탄산구리 15.05g, 이소옥탄올 34.5g 및 톨루엔 67.8g을 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합시켰다. 혼합물 50℃로 가열하고 수성 수산화암모늄 (암모니아 29 중량%) 36.6g을 15분에 걸쳐 혼합물에 적가시켰다. 0.5 표준 ft^3/h의 속도로 혼합물에 공기를 불어 넣고 120℃의 환류온도로 가열했다. 혼합물을 120℃에서 2시간 동안 유지시킨 다음 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 혼합물을 환류온도로 가열하고 이온도에서 7시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각하고 실온에서 3일동안 유지시켰다. 혼합물을 150℃로 가열했다. 물 31.4g을 제거했다.

혼합물을 80℃로 냉각하고, SC-100용매 57.5g을 첨가했다. 규조토를 통하여 혼합물을 여과시켜 2.88 중량%의 구리함량을 갖는 생성물 215g을 제공했다.

[실시예 37]

실시예 36의 파트 A로부터 생성물 169.5g, 아세트산 구리 26.61g 및 톨루엔 103.4g을 물 응축기가 장치된 플라스크에서 혼합시켰다. 0.5 표준 ft^3/h의 속도로 혼합물에 공기를 불어 넣었다. 혼합물을 120℃의 환류온도로 가열하고 환류조건하에서 3시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 다음, 환류온도로 가열하고 이 온도에서 7시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각하고 이온도에서 3일 동안 유지시

켰다. 혼합물을 145℃로 가열하면서, 아세트산 및 물의 혼합물 9.35g을 물 응축기에 수집했다. SC-100 용매 57.5g, 이소옥탄알 34.5g 및 규조토 5g을 혼합물에 첨가했다. 혼합물을 여과시켜 1.20 중량%의 구리함량을 갖는 생성물 237.5g을 제공했다.

[디이젤 연료]

본 발명에 유용한 디이젤 연료는 임의 디이젤 연료일 수 있다. 한 실시양태에서, 디이젤 연료 X-선 분광분석법에 의한 석유제품내 황에 대한 표준 시험법으로 표제된 ASTM D 2622-87에 상세된 시험법에 의해 측정된 바 0.1 이하 중량%, 바람직하게 약 0.05 이하 중량%의 황 함량을 갖는다. 디이젤형 엔진에 사용하기 적합한 비등 범위 및 점도를 갖는 임의 연료를 사용할 수 있다. 상기 연료는 전형적으로 약 300℃ 내지 약 390℃, 바람직하게 약 330℃ 내지 약 350℃ 범위인 90% 포인트 증류 온도를 갖는다.상기 연료의 점도는 전형적으로 40℃에서 약 1.3 내지 약 24 센티스톡 범위이다. 상기 디이젤 연료는 디이젤 연료 오일에 대한 표준 명세서로 표제된 ASTM D 975에 서술된 바대로 임의 등급 번호 1-D, 2-D, 또는 4-D로서 분류할 수 있다. 상기 디이젤 원료는 알콜 또는 에스테르를 함유할 수 있다.

본 발명의 디이젤 연료 조성물은 상기 서술된 하나이상의 구리-함유 유기금속 착물을 유효량 함유하여 디이젤 연료의 연소시에 형성된 배기 미립자의 점화온도를 낮춘다. 본 발명의 디이젤 연료 내 상기 유기금속 착물의 농도는 보통 상기 착물로부터 금속의 첨가 수준으로 표현된다. 상기 디이젤 연료는 바람직하게 연료 백만부 당 상기 금속 1 내지 약 5000부, 보다 바람직하게 연료 백만부 당 금속 약 1 내지 약 500부, 보다 바람직하게 연료 백만부 당 금속 1 내지 약 100부를 함유한다.

본 발명의 디이젤 연료 조성물은 상기 제시된 유기금속 착물에 대하여, 당업자에게 널리 공지된 그 밖의 첨가제를 함유할 수 있다. 이것은 항산화제, 염료, 세탄 개량제, 녹방지제, 에컨대 알킬화 숙신 산 및 무수물, 정균제, 검 방지제, 금속 탈활성화제, 해유화제, 상부 실린더 윤활제 및 착수 방지제를 포함한다.

상기 디이젤 연료 조성물은 무회 분산제와 혼합할 수 있다. 적합한 무회 분산제는 아실부분에 적어도 약 30 탄소 원자를 함유하는 고분자량 모노-또는 폴리카르복시산 아실화제 및 모노-또는 폴리올의 에스테르를 포함한다. 상기 에스테르는 당업자에게 널리 공지되어 있다. 참고, 예컨대 프랑스 특허 1,396,645; 영국 특허 981,850; 1,055,377; 및 1,306,529; 및 미합중국 특허 3,255,108; 3,311,558; 3,331,776; 3,346,354; 3,522,179; 3,579,450; 3,542,680; 3,381,022; 3,639,242; 3,697, 428; 및 3,708,522. 상기 특허들은 적합한 에스테르 및 그들이 제조방법의 그들 명세서에 대해 참고로 특별히 여기에 통합되었다. 상기 분산제가 사용될 때, 상기 서술된 유기금속 착물 대 상기 무회 분산제의 중량비는 약 0 : 1 : 1 내지 약 10 : 1, 바람직하게 약 1 : 1 내지 약 10 :1 이다.

본 발명의 유기 금속 착물은 연로에 직접 첨가될 수 있거나 그들은 실제로 불할성인, 보통 액체 유기 희석제, 예컨대 나프타, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 보통 액체 연료와 희석되어 첨가 농축물을 형성할 수 있다. 유사하게, 상기 서술된 항산화제는 연료에 직접 첨가하거나 또한 농축물에 혼입할 수 있다. 상기 농축물은 일반적으로 본 발명의 유기금속 착물 약 1% 내지 약 90%를 함유한다. 농축물은 또한 하나 이상의 상기 서술된 항산화제를 90중량% 까지, 일반적으로 약 1% 내지 약 90중량%를 함유할 수 있다. 상기 농축물은 또한 당업계에 공지되거나 상기 서술된 통상적인 첨가제를 하나이상 함유할 수 있다.

본 발명의 한 실시양태에서 유기금속 착물은 직접 첨가에 의해, 또는 상기 서술된 바와같이 농축물의 일부로 혼합되고, 디이젤 연료를 사용하여 배기 장치 미립자 트랩이 장치된 디이젤 엔진이 작동한다. 유기금속 착물을 함유하는 디이젤 연료를 연료 탱크에 담고, 연료가 연소하는 디이젤 엔진으로 이동되고 유기금속 착물이 배기 장치 미립자 트랩에 수집된 배기 입자의 점화 온도를 낮춘다. 또 다른 실시양태에서는, 유기금속 착물은 차안에 실린 채로 유지되며, 상기 장치가 디이젤 연료와 별도로 분리 연료 첨가 디스펜서에서 디이젤 엔진(예컨대, 자동차, 버스, 트럭 등)에 의해 동력이 공급되는 것을 제외하고 상기 작동 절차를 사용한다. 유기금속 착물은 디이젤 엔진의 작동 중에 디이젤 연료와 블렌딩되거나 혼합된다. 후자의 실시양태에서, 연료 첨가 디스펜서에 유지되는 유기금속 착물은 상기 논의된 유형의 연료 첨가 농축물의 일부로 형성될 수 있으며, 이때 농축물은 디이젤 엔진의 작동 중에 디이젤 연료와 혼합된다.

하기 농축 배합물은 본 발명을 예시하기 위해 제공된다. 각 배합물에서, 실시예 1-37로부터 제시된 구리 착물을 사용하고, 처리 수준은 농축물에 첨가된 상기 실시예로부터 생성물의 양을 기준으로 한 중량부로 표현한다. 실시예 1-37로부터 각각의 생성물에 대해, 두개의 농축 배합물을 제공하고, 하나는 황산화제를 함유하는 배합물-1(예컨대, 농축 배합물 A-1)이고, 또다른 하나는 항산화제를 함유하지 않는 배합물-2(예컨대, 농축 배합물 A-2)이다. 황산화제 5-도데실 살리실알독심이다. 황산화제 처리 수준은 중량부로 나타낸다. 모든 배합물에서 잉여물은 중량부로 표현된 크실렌이다.

구리 착물

농축 배합물	실시예	착체 (부)	황산화제 (부)	크실렌 (부)
A-1	1	377	35	412
A-2	1	377	--	377
B-1	2	465	35	500
B-2	2	465	--	465
C-1	3	435	35	470
C-2	3	435	--	435
D-1	4	417	35	452
D-2	4	417	--	417
E-1	5	521	35	556
E-2	5	521	--	521
F-1	6	395	35	430
F-2	6	395	--	395
G-1	7	455	35	490
G-2	7	455	--	455
H-1	8	408	35	443
H-2	8	408	--	408
I-1	9	549	35	584
I-2	9	549	--	549
J-1	10	280	35	315
J-2	10	280	--	280
K-1	11	541	35	576

K-2	11	541	--	541
L-1	12	456	35	491
L-2	12	456	--	456
M-1	13	417	35	452
M-2	13	417	--	417
N-1	14	427	35	462
N-2	14	427	--	427
O-1	15	465	35	500
O-2	15	465	--	465
P-1	16	461	35	496
P-2	16	461	--	461
Q-1	17	645	35	680
Q-2	17	645	--	645
R-1	18	513	35	548
R-2	18	513	--	513
S-1	19	587	35	622
S-2	19	587	--	587
T-1	20	893	35	928
T-2	20	893	--	893
U-1	21	1036	35	1071
U-2	21	1036	--	1036
V-1	22	503	35	538
V-2	22	503	--	503
W-1	23	331	35	366
W-2	23	331	--	331
X-1	24	599	35	634
X-2	24	599	--	599
Y-1	25	571	35	606
Y-2	25	571	--	571
Z-1	26	784	35	819

Z-2	26	784	--	784
AA-1	27	612	35	647
AA-2	27	612	--	612
BB-1	28	571	35	606
BB-2	28	571	--	571
CC-1	29	2597	35	2632
CC-2	29	2597	--	2597
DD-1	30	410	35	445
DD-2	30	410	--	410
EE-1	31	483	35	518
EE-2	31	483	--	483
FF-1	32	905	35	940
FF-2	32	905	--	905
GG-1	33	671	35	706
GG-2	33	671	--	671
HH-1	34	417	35	452
HH-2	34	417	--	417
II-1	35	488	35	523
II-2	35	488	--	488
JJ-1	36	694	35	729
JJ-2	36	694	--	694
KK-1	37	1667	35	1702
KK-2	37	1667	--	1667

하기 디이젤 연료 배합물은 본 발명을 예시하기 위해 제공된다. 각각의 하기 디이젤 연료 배합물에서, 0.05 중량%의 황함량을 갖는 등급 2-D 디이젤 연료를 사용한다. 각 배합물에서, 실시예 1-37로부터 제시된 구리 착물을 사용하고, 처리 수준으로 연료에 첨가된 상기 실시예로부터 생성물의 양을 기준으로 백만당 부(ppm)로 표현된다. 실시예 1-37로부터 각각의 생성물에 대해, 두개의 디이젤 연료 배합물을 제공하고, 하나는 항산화제를 함유하는 배합물-1 (예컨대, 디이젤 연료 배합물 A-1)이고, 또다른 하나는 항산화제를 함유하지 않는 배합물-2 (예컨대, 디이젤 연료 배합물 A-2)이다. 항산화제는 5-도데실 살리실알독심이다. 항산화제 처리 수준은 백만당부로 나타낸다. 모든 배합물에서 잉여물은 중량부로 표현된 상기 제시된 저황 디이젤 연료이다.

구리 착물

연료 배합물	실시예	처리 (ppm)	함산화제 (ppm)	디이젤연료 (wt%)
A-1	1	377	35	99.9588
A-2	1	377	--	99.9623
B-1	2	465	35	99.9500
B-2	2	465	--	99.9535
C-1	3	435	35	99.9530
C-2	3	435	--	99.9565
D-1	4	417	35	99.9548
D-2	4	417	--	99.9583
E-1	5	521	35	99.9444
E-2	5	521	--	99.9479
F-1	6	395	35	99.9570
F-2	6	395	--	99.9605
G-1	7	455	35	99.9510
G-2	7	455	--	99.9545
H-1	8	408	35	99.9557
H-2	8	408	--	99.9592
I-1	9	549	35	99.9416
I-2	9	549	--	99.9451
J-1	10	280	35	99.9685
J-2	10	280	--	99.9720

K-1	11	541	35	99.9424
K-2	11	541	--	99.9459
L-1	12	456	35	99.9509
L-2	12	456	--	99.9544
M-1	13	417	35	99.9548
M-2	13	417	--	99.9583
N-1	14	427	35	99.9538
N-2	14	427	--	99.9573
O-1	15	465	35	99.9500
O-2	15	465	--	99.9535
P-1	16	461	35	99.9504
P-2	16	461	--	99.9539
Q-1	17	645	35	99.9320
Q-2	17	645	--	99.9355
R-1	18	513	35	99.9452
R-2	18	513	--	99.9487
S-1	19	587	35	99.9378
S-2	19	587	--	99.9413
T-1	20	893	35	99.9072
T-2	20	893	--	99.9107
U-1	21	1036	35	99.8929
U-2	21	1036	--	99.8964
V-1	22	503	35	99.9462
V-2	22	503	--	99.9497
W-1	23	331	35	99.9634
W-2	23	331	--	99.9669
X-1	24	599	35	99.9366
X-2	24	599	--	99.9401
Y-1	25	571	35	99.9394
Y-2	25	571	--	99.9429

Z-1	26	784	35	99.9181
Z-2	26	784	--	99.9216
AA-1	27	612	35	99.9353
AA-2	27	612	--	99.9388
BB-1	28	571	35	99.9394
BB-2	28	571	--	99.9429
CC-1	29	2597	35	99.7368
CC-2	29	2597	--	99.7403
DD-1	30	410	35	99.9555
DD-2	30	410	--	99.9590
EE-1	31	483	35	99.9482
EE-2	31	483	--	99.9517
FF-1	32	905	35	99.9060
FF-2	32	905	--	99.9095
GG-1	33	671	35	99.9294
GG-2	33	671	--	99.9329
HH-1	34	417	35	99.9548
HH-2	34	417	--	99.9583
II-1	35	488	35	99.9477
II-2	35	488	--	99.9512
JJ-1	36	694	35	99.9271
JJ-2	36	694	--	99.9306
KK-1	37	1667	35	99.8298
KK-2	37	1667	--	99.8333

본 발명은 그의 바람직한 실시양태와 연관하여 설명하였지만, 다양한 그의 변형물이 본 명세서를 읽는 당업자들에게 명확해짐이 이해될 것이다. 그러므로, 기재된 본 발명은 첨부된 청구 범위의 영역 내에 있는 변형물을 포괄함이 이해될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(i) 하기의 성분 (i)과 하기의 성분(ii)를 접촉시켜 얻을 수 있는 디젤 연료내 용해되거나 안정하게 분산 가능한 구리-함유 유기 금속 착물로서 : 상기 성분 (i)은 탄화수소 결합 및 두개이상의 관능기를 함유하는 하나 이상의 킬레이트제로서, 상기 각각의 관능기는 독립적으로

=X, -XR, $-NR_2$,

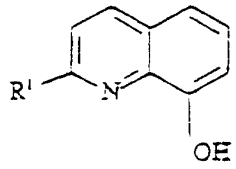
$-NO_2$, =NXR, $=N-R^*-XR$, $-N-(R^*N)a-R$, $-P(X)XR$, $-P(X)XR$, $-N=CR_2$,

(R, R, R, XR)

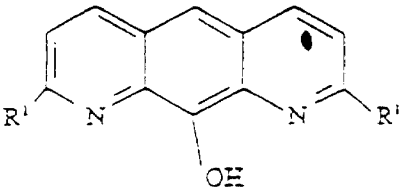
-CN 및 -N=NR

로 구성되는 군으로 부터 선택되며, 이때 X는 O 또는 S이고, R은 H 또는 히드로카르빌기 이고, R*은 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴기 이며, a는 0 내지 약 10 범위의 수이며; 상기 킬레이트제는 하기로 구성된 군으로 부터 선택되고 : (a) 히드록실- 및/또는 티올-함유 아민으로 부터 유래된 방향족 만니히 화합물, 및 (b) 알킬렌이 에틸렌 또는 프로필렌인 알킬렌 폴리아민으로 부터 유래된

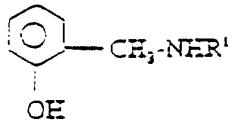
방향족 만니히 화합물이외의 방향족 만니히 화합물; 히드록시방향족 케톡심, 단 그 히드록시 방향족 케톡심이 히드록시 방향족 시프 염기이외의 살리실산-알킬-케톡심 시프 염기는 아니다; 칼리사렌; 하기 일반식으로 표현되는 치환된 페놀



(XIX-1)



(XIX-2)

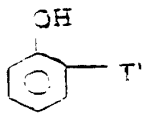


(XIX-3)

(상기 식(XXX-1), (XXX-2) 및 (XXX-3)에서, 각각의 R^1은 H 또는 히드로카르빌기이거나, 또는 각각의 R^1은 식

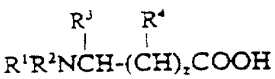
$$R^2R^3NR^4-$$

(식에서, R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기이며, R^4는 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴기임); 하기 일반식으로 표현되는 오르토-치환된 페놀



(XX)

(상기 식(XX)에서, T는 NR^1_2, SR^1 또는 NO_2이고, 이때 R^1은 H 또는 히드로카르빌기임); 히드록시아질렌; 벤조트리아졸; 하기 일반식으로 표현되는 아미노산

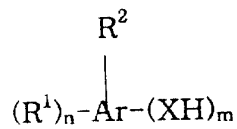


(XXX)

(상기 식(XXX)에서, R^1은 H 또는 히드로카르빌기이고; R^2는 R^1 또는 아실 기이고; R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 H 또는 저급 알킬기이며; z는 0 또는 1임); 히드록삼산, 단 그 히드록삼산은 살리실히드록삼산이 아니다; 연결된 페놀 화합물(이때 연결기는 $-CH_2-$또는 $-CH_2OCH_2-$임); 크산테이트; 포르마질; 피리딘; 치환된 피롤, 이때 치환체는 -OH, $-NH_2$, $-N(R)_2$, -COOR, -SH 또는 -C(O)H이며 상기 R은 H 또는 히드로카르빌기이다; 포르피린; 에틸렌 디아민 테트라아세트산 또는 에스테르 : 성분(ii)는 하나이상의 구리 함유 화합물로서, 그 구리 함유 화합물을 질산염, 아질산염, 할라이드, 카르복실산염, 인산염, 아인산염, 황산염, 아황산염, 탄산염, 봉산염, 수산화물 또는 산화물인 조성물.

청구항 2

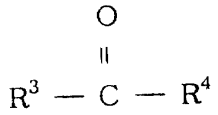
제1항에 있어서, 성분(i)이 방향족 만니히 화합물로서, 상기 방향족 만니히 화합물은 (A-1) 하기 일반식을 갖는 히드록시 및/또는 티올-함유 방향족 화합물



(A-1)

(상기식 (A-1)에서, Ar은 방향족 기이고; m은 1, 2 또는 3 이고; n은 1 내지 4의 수이고; 각 R^1은 독립적으로 H 또는 1 내지 100 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌기이고; R^2는 H, 아미노 또는 카르복실기이고; X는 O, S 또는 m이 2 이상일 때 둘다임);

(A-2) 하기 일반식을 갖는 알데히드 또는 케톤



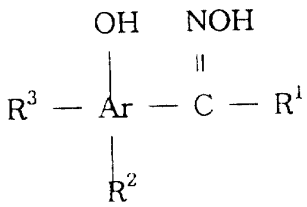
(A-2)

또는 그의 전구체; (상기식 (A-2)에서, R^3 및 R^4는 독립적으로 H, 1 내지 18 탄소 원자를 갖는 포화 히드로카르빌 기이고, R^4는 또한 1 내지 18 탄소 원자를 갖는 카르보닐-함유 히드로카르빌 기일 수 있음); 및

(A-3) 적어도 하나의 1차 또는 2차 아미노 기를 함유하는 아민으로서, 상기 아민은 히드록실 및/또는 티올 기가 없는 것을 특징으로하며 상기 아민은 알킬렌이 에틸렌 또는 프로필렌인 알킬렌 폴리아민이외의 것인 아민의 반응 생성물인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분(i)이 하기 일반식으로 표현되는 히드록시 방향족 케톡심

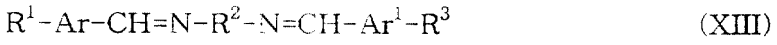


(XII)

(상기 식(XII)에서, Ar은 방향족 기이고, R^1은 히드로카르빌기이고, R^2 및 R^3는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기임) 이나, 단 R^1이 알킬기인 살리실케톡심이 아닌 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분(i)이 하기 일반식으로 표현되는 화합물



(XIII)

(상기 식(XIII)에서, Ar 및 Ar^1은 독립적으로 방향족 기이고, R^1 및 R^3는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기이고, R^2는 히드로카르빌렌 또는 히드로카르빌리덴 기임); 또는 하기 일반식으로 표현되는 화합물



(XIV)

(상기 식(XIV)에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기이고, R^1 및 R^2내 탄소원자의 총수는 6개 이상임); 또는 하기 일반식으로 표현되는 화합물

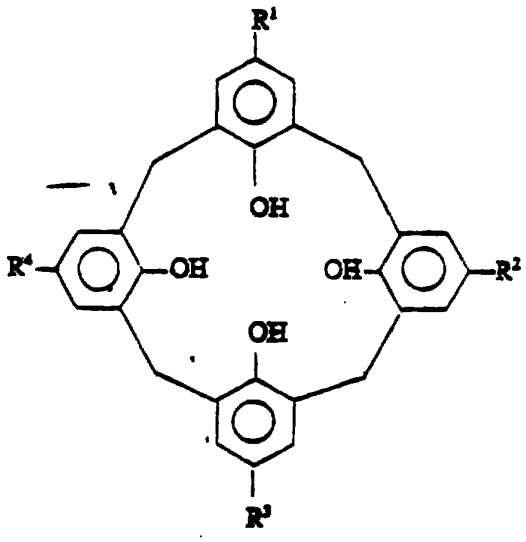


(XV)

(상기 식(XV)에서, R^1은 6 내지 200 탄소 원자의 히드로카르빌 기임)인 조성물.

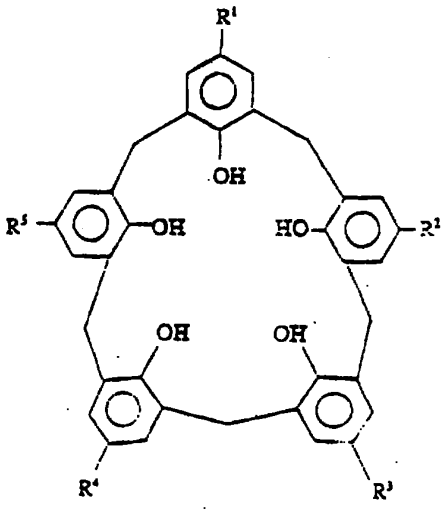
청구항 5

제1항에 있어서, 성분(i)이 하기 일반식으로 표현되는 카릭스아렌 화합물 :



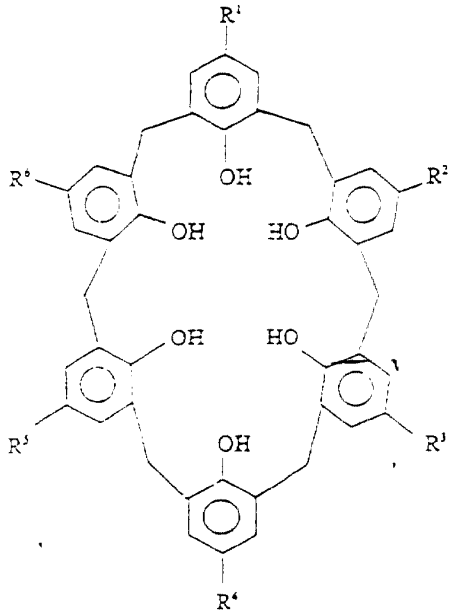
(XVI)

(상기 식(XVI)에서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기임); 또는 하기 일반식으로 표현되는 카릭스아렌 화합물



(XVII)

(상기 식(XVII)에서 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기임); 또는 하기 일반식으로 표현되는 카릭스아렌 화합물 :

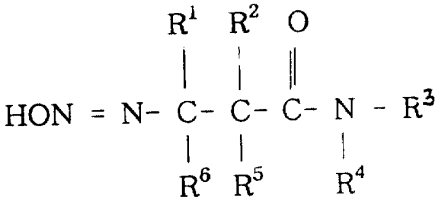


(XVIII)

(상기 식(XVIII)에서 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기임)인 조성물.

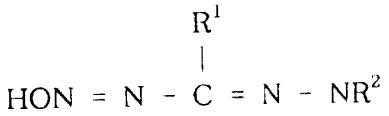
청구항 6

제1항에 있어서, 성분(i)이 하기 일반식으로 표현되는 화합물



(XXVII)

(상기 식(XXVII)에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기임); 또는 하기 일반식으로 표현되는 화합물 :

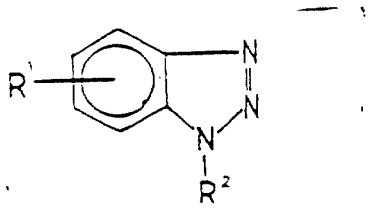


(XXVIII)

(상기 식(XXVIII)에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기이고, R^1 및 R^2내 탄소 원자의 총수는 6개 이상임)인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 성분(i)이 하기 일반식으로 표현되는 화합물

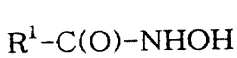


(XXIX)

(상기 식(XXXIX)에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기임)인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 성분(i)이 하기 일반식으로 표현되는 화합물

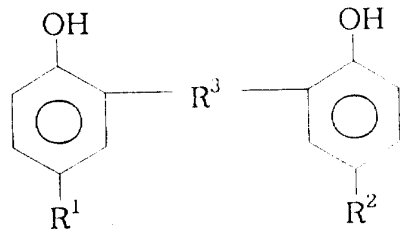


(XXXI)

(상기 식(XXXI)에서 R^1은 6 내지 200 탄소 원자의 히드로카르빌 기임)인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 성분(i)이 하기 일반식으로 표현되는 화합물

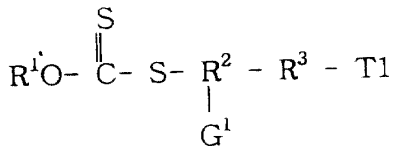


(XXXII)

(상기 식(XXXII)에서, R^1 및 R^2는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기이고, R^3는 CH_2, 또는 CH_2OCH_2 임)인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 성분(i)이 하기 일반식으로 표현되는 화합물

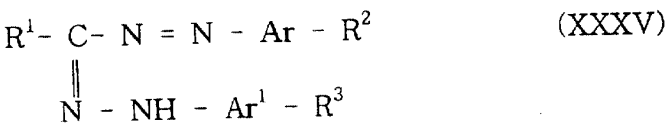


(XXXIV)

(상기 식(XXXIV)에서, R^1은 H 또는 히드로카르빌 기이고, R^2 및 R^3는 알킬렌 이고, G^1 및 T^1은 독립적으로 OH 또는 CN 임)인 조성물).

청구항 11

제1항에 있어서, 성분(i)이 하기 일반식으로 표현되는 화합물

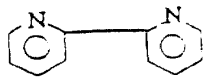


(XXXV)

(상기 식(XXXV)에서, Ar 및 Ar^1은 독립적으로 방향족 기이고, R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로 H 또는 히드로카르빌 기임)인 조성물.

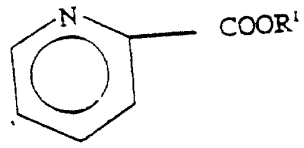
청구항 12

제1항에 있어서, 성분(i)이 하기 일반식으로 표현되는 화합물



(XXXVI)

(상기 식(XXVI)에서, 고리 탄소 원자의 하나 이상의 히드로카르빌 기로 치환 될 수 있음); 또는 하기 일반식으로 표현되는 화합물 :

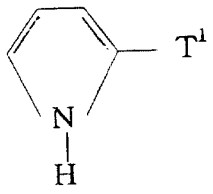


(XXXVII)

(상기 식(XXXVII)에서, R^1은 H 또는 히드로카르빌 기이고, 고리 탄소 원자의 하나 이상이 히드로카르빌기로 치환될 수 있음)인 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 성분(i)은 하기 일반식으로 표현되는 화합물

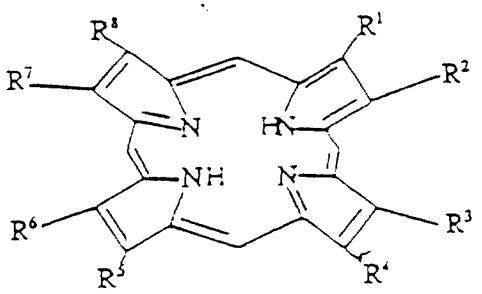


(XXXVIII)

(상기 식(XXXVIII)에서, T^1은 OH, NH_2, NR_2, COOR, SH 또는 C(O)H로서, 이때 R은 H 또는 히드로카르빌 기임)인 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 성분(i)은 하기 일반식으로 표현되는 화합물

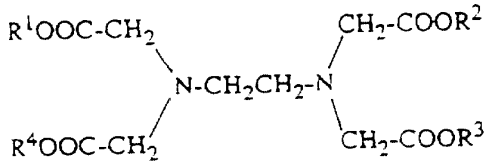


(XXXIX)

(상기 식(XXXIX)에서 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8은 독립적으로 H, 히드로카르빌 기이고, 히드로시-치환 히드로카르빌 기, 또는 -COOH 치환 히드로 카르빌 기임)인 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 성분(i)은 하기 일반식으로 표현되는 화합물



(XL)

(상기 식(XL)에서 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 독립적으로 H, 히드로카르빌 기)인 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 성분(i)이 하나이상의 히드록시 및/또는 티올-함유 방향족 화합물과 하나이상의 알데히드 또는 케톤 및 하나 이상의 아민을 반응시켜 얻을 수 있는 하아니상의 방향족 만니히 화합물로서, 단 상기 아민은 히드록실 및/또는 티올기가 없는 것을 특징으로하며, 상기 아민은 알킬렌이 에틸렌 또는 프로필렌인 알킬렌 폴리아민이외의 것인 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 착물이 Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mo, Fe, Co, Zn, B, Pb, Sb, Tl, Mn 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 하나이상의 부가의 금속을 포함하는 조성물.

청구항 18

일반적 액체 유기 희석제 및 1 내지 약 90 중량%의 제1항 내지 제17항중 어느 한 항의 조성물로 구성되는 농축물.

청구항 19

다량의 디이젤 연료 및 소량의 성질-개선량의 제1항 내지 제18항의 조성물로 구성되는 디이젤 연료.

청구항 20

배기 미립자의 점화온도를 감소 시키기 위해 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에서 정의된 바의 구리 유기금속 착물의 디이젤 연료내 첨가제로서의 사용.