(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C10L 1/14

(45) 공고일자 2004년06월24일
(11) 등록번호 10-0420430
(24) 등록일자 2004년02월16일

(21) 출원번호 10-1996-0704413
(22) 출원일자 1996년08월13일
번역문제출일자 1996년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1995/004929
(86) 국제출원일자 1995년12월13일
(81) 지정국 국내특허 : 캐나다 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴

(65) 공개번호 10-1997-0701251
(43) 공개일자 1997년03월17일
(87) 국제공개번호 WO 1996/18706
(87) 국제공개일자 1996년06월20일

(30) 우선권주장 9425117.0 1994년12월13일 영국(GB)
9514480.4 1995년07월14일 영국(GB)

(73) 특허권자 엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 뉴저지주 07036 린덴 피오 박스 710 이스트 린덴 애비뉴 1900
(72) 발명자 데이비스 브라이안 윌리암
영국 옥스포드셔 오엑스11 9피디 블루버리 런던 로드 파운드 퍼 롱 카프로티 리날도
영국 옥스포드셔 오엑스2 9에이치디 옥스포드 쿰노 라이즈 로드 5 딜워드 브리드
영국 옥스포드셔 오엑스2 9비엘 옥스포드 보틀리 오챠드 로드 17
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 원용준

(54) 연료유조성물

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 연료유에 관한 것이고, 또한 연료유, 특히 디젤 연료 및 등유의 특성을 개선시키기 위한 첨가제의 용도에 관한 것이다.

배경기술

<2> 환경에 대한 관심이 점점 커짐에 따라 유황 함량이 적은 연료, 특히 디젤 연료 및 등유에 대한 필요성이 커지고 있다. 그러나, 유황 함량이 적은 연료를 생산하는 정제 공정은 또한 점도가 낮고, 윤활성에 기여하는 연료의 기타 성분, 예를 들면 다환상 방향족 및 극성 화합물의 함량이 낮은 제품을 생성한다. 게다가, 유황 함유 화합물은 일반적으로 약간의 내마모 특성을 제공하는 것으로 간주되고 있으며, 유황 성분의 비율이 감소되고 윤활성을 제공하는 기타 성분의 비율이 감소되므로써 디젤 엔진의 연료 펌프에서 여러가지 문제가 커지는 것으로 보고되었다. 이러한 문제는 예를 들면 캠 플레이트(cam plate), 롤러, 스핀들 및 구동축에 마모를 야기시키며, 엔진 수명의 비교적 초기에 갑작스런 펌프 고장이 포함된다.

<3> 엄격한 배기 배출 조건에 부합하기 위해, 일반적으로, 인-라인을 비롯한 고 압력 연료 시스템, 로타리 펌프 및 유니트 인젝터 시스템(unit injector system)이 도입되고 있으며, 이들 시스템은 유황 함량이 더 적은 연료를 더 광범위하게 필요로 함과 동시에 현재의 장치보다 더 엄격한 윤활 조건을 갖는 것으로 예상되기 때문에 앞으로는 상황이 더 어려워질 것으로 예상할 수 있다.

<4> 역사적으로, 디젤 연료의 전형적인 유황 함량은 0.5 중량% 미만이었다. 유럽의 최대 유황 함량은 0.20%로 감소되고 있으며, 1996년도에는 0.05%로 감소될 것으로 예상되고 있다. 스웨덴에서는 0.005%(2 등급) 및 0.001%(1 등급) 수준의 연료 등급이 이미 도입되었다. 유황 함량이 0.20 중량% 미만인 연료유 조성물을 본원에서는 저유황 연료로 언급한다.

<5> 이러한 저유황 연료는 윤활성을 증가시키기 위해 첨가제를 함유할 수 있다. 여기에는 여러가지 유형의 첨가제가 있다. 국제 특허 출원 공개 번호 WO 94/17160에는 윤활성을 증진시키는 카복실산 에스테르, 더욱 구체적으로 산 성분이 탄소원자수 2 내지 50을 함유하고, 알콜 성분이 하나 이상의 탄소원자를 함유하는 카복실산 에스테르를 포함하는 저 유황 연료를 개시하고 있다. 미국 특허 제 3,273,981 호에는 이량체 산의 혼합물, 예를 들면 리놀레산과 부분적으로 에스테르화된 다가 알콜의 이량체의 혼합물이 상기와 동일한 목적을 위해 개시되어 있다. 미국 특허 제 3,287,273 호에는 임의로 수소화된 이량체산 글리콜 에스테르의 사용이 개시되어 있다. 윤활성 증진제로 사용된 기타 물질(이들을 달리 또한 내마모제로도

부름)로 황화된 디올레일 노르보넨 에스테르(유럽 특허 출원 제 99595 호), 피마자유(미국 특허 제 4,375,360 호 및 유럽 특허 출원 제 605857 호) 및 메탄올 함유 연료에서는, 탄소 원자 수 6 내지 30의 다양한 알콜 및 산, 산 및 알콜 에톡실레이트, 모노- 및 디-에스테르, 폴리올 에스테르 및 올레핀 카복실산 공중합체 및 비닐 알콜 중합체(또한 미국 특허 제 4,375,360)가 포함된다. 영국 특허 출원 제 650118 호는 아민 염에 의해 가용화된 부분 에스테르를 개시하고 있다. 상기에서 확인한 문헌의 개시는 본원에 참고로 인용한 것이다.

발명의 상세한 설명

<6> 본 발명은 화학식 $>NR^{13}$(이 때, R^{13}은 탄소원자 수 8 내지 40의 하이드로카빌기를 나타냄)의 치환체를 하나 이상 갖는 질소 화합물 하나 이상의 존재가 윤활성 증진제를 함유하는 저 유황 연료유의 윤활성을 더욱더 증대시킨다는 발견을 근거로 하고 있다. 통상의 윤활성 증진제 및 하나 이상의 상기 화합물의 조합은 탁월하게 윤활성을 증대시켜 고정된 함량의 통상의 윤활성 증진제에서 얻을 수 있는 것에 필적하는 높은 수준의 윤활성을 제공할 수 있다. 양자택일적으로, 보다 적은 양의 통상의 윤활성 증진제를 사용하도록 허용하는 동시에 동일한 수준의 윤활성을 제공할 수 있다.

<7> 본 발명의 제 1 태양에 따라, 다량의 연료유 및 소량의 윤활성 증진제, 및 화학식 $>NR^{13}$(이 때, R^{13}은 탄소원자 수 8 내지 40의 하이드로카빌기를 나타냄)의 치환체를 하나 이상 갖는 질소 화합물 하나 이상을 포함하는 조성물(조성물의 유황 함량은 0.2 중량% 이하이다)을 제공한다.

<8> 유리하게는, 조성물의 유황 함량은 0.05 중량% 이하이다.

<9> 유리하게는, 연료유는 석유계 연료유, 예를 들면 중간 증류 연료유이다. 하지만, 연료유는 또한 석유계 연료유와 식물성 연료유의 혼합물일 수 있다.

<10> 본 발명의 제 2 태양으로, 원유를 정제하여 유황 함량이 적은 석유계 연료유를 제조하는 단계, 이렇게 정제된 생성물과, 윤활성 증진제, 화학식 $>NR^{13}$(이 때, R^{13}은 탄소원자 수 8 내지 40의 하이드로카빌기를 나타냄)의 치환체를 하나 이상 갖는 질소 화합물 하나 이상, 및 임의로 식물성 연료유를 블렌드하여, 유황 함량이 0.2 중량% 이하, 바람직하게는 0.05 중량% 이하이고, 60℃에서 HFRR 시험(하기에서 정의함)으로 측정시 500 ㎛ 이하의 마모 흔적 직경을 부여하는 윤활성을 갖는 조성물을 제공하는 단계를 포함하는, 제 1 태양의 바람직한 조성물의 제조 방법을 제공한다. 바람직하게는, 마모 흔적 직경은 450㎛ 이하이다.

<11> 또한 유리하게는, 제 1 태양의 조성물의 대부분을 차지하는 연료유는 식물성 연료유일 수 있다. 본 발명의 제 3 태양으로, 유황 함량이 적은 식물성 연료유와 윤활성 증진제 및 화학식 $>NR^{13}$(이 때, R^{13}은 탄소원자 수 8 내지 40의 하이드로카빌기를 나타냄)의 치환체를 하나 이상 갖는 질소 화합물 하나 이상을 블렌드하여, 유황 함량이 0.2 중량% 이하이고, 60℃에서 HFRR 시험으로 측정시 500 ㎛ 이하의 마모 흔적 직경을 부여하는 윤활성을 갖는 조성물을 제공하는 단계를 포함하는, 제 1 태양의 또다른 바람직한 조성물의 제조 방법을 제공한다.

<12> 본 발명의 제 4 태양으로, 유황 함량이 0.2 중량% 이하, 더욱 특히 0.05 중량% 이하이고, 또한 윤활성 증진제를 포함하는 연료유 조성물의 윤활성을 증진시키기 위한, 화학식 $>NR^{13}$(이 때, R^{13}은 탄소원자 수 8 내지 40의 하이드로카빌기를 나타냄)의 치환체를 하나 이상 갖는 질소 화합물 하나 이상의 용도를 제공한다.

<13> 본 발명의 제 1 태양의 조성물 및 제 4 태양의 사용으로부터 생성된 조성물은 제 2 및 제 3 태양과 관련하여 정의한 바와 같은 윤활성을 갖는 것이 바람직하다.

<14> 본원에서 정의한 바와 같은, "중간 증류"란 용어는 원유를 보다 가벼운 등유 또는 제트 연료로부터 무거운 연료유 분획으로 정제할때 얻을 수 있는 석유계 연료유를 말한다. 이러한 연료유는 또한 대기 또는 진공 증류물, 분해된 가스유 또는 직류와 열 및/또는 촉매적으로 분해된 증류물이 임의의 비율로 블렌드된 블렌드를 포함할 수 있다. 예를 들면 등유, 제트 연료, 디젤 연료, 난방유, 비스브로큰(visbroken) 가스유, 경질 사이클유, 진공 가스유, 경질 연료유 및 연료유가 포함된다. 상기 중간 증류 연료유는 ASTM D86에 따라 측정시 100℃ 내지 500℃, 더욱 특별히는 150℃ 내지 400℃ 범위내의 온도 범위에서 비등하는 것이 통상적이다.

<15> 바람직한 식물성 연료유로는 모노카복실산, 예를 들면 탄소원자 수 10 내지 25의 산의 트리글리세라이드가 있으며, 전형적으로 이들은 화학식

<16> 을 갖는다. 상기 식에서, R은 포화 또는 불포화될 수 있는 탄소원자 수 10 내지 25의 지방족 라디칼이다.

<17> 일반적으로, 상기 연료유는 여러 산의 글리세라이드를 함유하며, 그 수와 종류는 식물성 연료유의 출처에 따라 변한다.

<18> 식물성 연료류를 예를 들면 평지씨유, 고수나물유, 대두유, 면실유, 해바라기유, 피마자유, 올리브유, 땅콩 기름, 옥수수유, 아몬드유, 야자핵유, 코코넛유, 머스터드 종자유, 소의 수지 및 어유가 있다. 글리세롤로 부분적으로 에스테르화된 지방산의 혼합물인 평지씨유는 다량으로 입수가 가능하기 때문에 바람직하며 평지씨로부터 압착하는 것과 같은 간단한 방식으로 얻을 수 있다.

<19> 식물성 연료유의 추가의 바람직한 예를 들면 식물성 또는 동물성유의 지방산의 메틸 에스테르와 같은 알킬 에스테르가 있다. 이러한 에스테르는 트랜스에스테르화에 의해 제조할 수 있다.

<20> 지방산의 저급 알킬 에스테르로는 하기에 나타낸 것과 같은 것을 고려할 수 있다: 예를 들면 탄

소원자 수 12 내지 22의 지방산, 예를 들면 요오드가 50 내지 150, 특히 90 내지 125를 갖는 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 올레산, 엘라이드산, 페트로셀산, 리시놀레산, 엘라에오스테아르산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코사노산, 가돌레산, 도코사노산 또는 에루크산의 에틸, 프로필, 부틸 및 특히 메틸 에스테르와 같은 시판 혼합물. 특히 유리한 특성을 갖는 혼합물은 탄소원자 수 16 내지 22와 1, 2 또는 3개의 이중 결합을 갖는 지방산의 50 중량% 이상 메틸 에스테르를 주로 함유하는 것이다. 지방산의 바람직한 저급 알킬 에스테르는 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 에루크산의 메틸 에스테르이다.

<21> 언급한 시판 혼합물류는 예를 들면 천연 유지를 분해하고 이를 저급 지방족 알콜로 트랜스에스테르화하여 얻을 수 있다. 지방산의 저급 알킬 에스테르를 제조하기 위해, 요오드가가 높은 유지, 예를 들면 해바라기유, 평지씨유, 고수나물유, 피마자유, 대두유, 면실유, 땅콩유 또는 소의 수지와 같은 유지에서 출발하는 것이 유리하다. 지방산 성분이 탄소원자 수 18의 불포화 지방산으로 부터 80 중량%까지 유도된, 신규한 평지씨유 종류를 기본으로하는 지방산의 저급 알킬 에스테르가 바람직하다.

<22> 식물성 연료유로 가장 바람직한 것은 평지씨 메틸 에스테르이다.

<23> HFRR, 또는 고 주파 왕복 리그 시험(High Frequency Reciprocating Rig test)은 처리된 연료의 사용 윤활성의 척도이며; CEC PF 06-T-94 또는 ISO/TC22/SC7/WG6/N188에 개시된 바와 같다.

<24> 연료유는 고유 윤활성을 갖는다. 윤활성 증진제는 예를 들면 HFRR로 측정 시 고유 윤활성을 통계적으로 유의하게 증가시킬 수 있는 첨가제이다(증가에 대한 통계적 유의성은 시험의 재현성을 고려한 것이다). 윤활성의 측정 및 그에 따라 주어진 첨가제가 주어진 연료유에서 윤활성 증진제로 작용하는지 확정하기 위해 기타 시험을 사용할 수 있다. 이러한 시험중에서 문헌["Friction & Wear Devices", 2nd Edition, p. 280, American Society of Lubrication Engineers, Park Ridge, Il, U.S.A. and F. Tao and J. Appledorn, ASLE Trans., 11, 345-352 (1968)]에 개시된 시험법[Ball on Cylinder Lubricant Evaluator(BOCLE)]을 특별히 언급할 수 있다.

<25> 질소 화합물은 화학식 $>NR^{13}$(이 때, R^{13}은 탄소원자 수 8 내지 40의 하이드로카빌기를 나타냄)의 치환체(이러한 치환체 또는 하나 이상의 치환체는 이들로부터 유도된 양이온의 형태일 수 있음)를 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상 갖는 지용성 질소 화합물이다. 지용성 극성 질소 화합물은 일반적으로 연료에서 왁스 결정 성장 저해제로서 작용할 수 있는 것이다.

<26> 바람직한 질소 화합물은 하이드로카빌-치환된 아민 1몰 이상과; 카복실산기 1 내지 4개를 갖는 하이드로카빌산 또는 그의 무수물 일정몰을 반응시켜 생성된 아민염 및/또는 아미드이며, 화학식 $>NR^{13}$의 치환체는 $-NR^{13}R^{14}$(이 때, R^{13}은 상기 정의한 대로이고, R^{14}는 수소원자 또는 R^{13}을 나타내며, 단 R^{13} 및 R^{14}는 동일하거나 또는 상이할 수 있음)로 되며, 상기 치환체는 화합물의 아민염 및/또는 아미드기의 일부를 구성한다.

<27> 총 탄소원자 수 30 내지 300, 바람직하게는 50 내지 150인 에스테르/아미드를 사용할 수 있다. 이러한 질소 화합물은 미국 특허 제 4,211,534 호에 기술되어 있다. 적합한 아민은 주로 C_{12} 내지 C_{40}의 1급, 2급, 3급 또는 4급 아민 또는 이들의 혼합물이지만, 더 짧은 쇄의 아민을 사용할 수도 있으며, 단 생성된 질소 화합물(일반적으로 총 탄소원자 수 약 30 내지 300)은 지용성이다. 질소 화합물은 바람직하게는 C_8 내지 C_{40}, 바람직하게는 C_{14} 내지 C_{24}의 하나 이상의 직쇄 알킬 단편을 함유한다.

<28> 적합한 아민으로는 1급, 2급, 3급 또는 4급이 있으나, 2급이 바람직하다. 3급 및 4급 아민만이 아민 염을 형성한다. 아민의 예로는 테트라데실아민, 코코아민, 및 수소화된 동물수지 아민이 있다. 2급 아민의 예로는 디옥타세딜 아민 및 메틸베헤닐 아민이 있다. 천연물질로부터 유도된 것과 같은 아민 혼합물도 적합하다. 바람직한 아민은 2급 수소화된 동물수지 아민이고, 그의 알킬 기는 대략 C_{14} 4%, C_{16} 31%, 및 C_{18} 59%로 이루어진 수소화된 동물수지 지방으로부터 유도된다.

<29> 질소 화합물을 제조하는데 적합한 카복실산 및 이들의 무수물의 예로는 에틸렌디아민 테트라아세트산, 및 환상 골격을 기본으로 하는 카복실산(예컨대, 사이클로헥산-1,2-디카복실산, 사이클로헥센-1,2-디카복실산, 사이클로펜탄-1,2-디카복실산 및 나프탈렌 디카복실산), 및 디알킬 스피로비스락톤을 포함하는 1,4-디카복실산이 있다. 일반적으로, 이들 산은 환상 잔기중에 약 5개 내지 13개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 유용한 바람직한 산은 벤젠 디카복실산(예컨대, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산)이다. 프탈산 및 그의 무수물이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 화합물은 프탈산 무수물 1몰과 이수소화된 수지 아민 2몰을 반응시켜 생성된 아미드-아민 염이다. 다른 바람직한 화합물은 상기 아미드-아민 염을 탈수시켜 생성된 디아미드이다.

<30> 다른 예는 치환된 숙신산의 모노아미드의 아민염과 같은 장쇄의 알킬 또는 알킬렌 치환된 디카복실산 유도체이며, 이의 예는 본 분야에 공지되어 있다.

<31> 질소 화합물의 또 하나의 예는 고리 시스템에 화학식 $-A-NR^{15}R^{16}$의, 동일하거나 또는 상이한 치환체를 둘 이상 갖는 환상 고리 시스템(이 화합물은 임의로는 그의 염 형태임)을 함유하는 것이며, 상기 식에서 A는 하나 이상의 헤테로원자로 임의로 간섭된 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 하이드로카빌렌 기이고, R^{15}와 R^{16}은 동일하거나 또는 상이하며 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이한 헤테로원자 치환체 하나 이상으로 임의로 간섭된, 탄소원자 수 9 내지 40의 하이드로카빌기이다. 유리하게는, A는 탄소원자 수 1 내지 20이며, 바람직하게는 메틸렌 또는 폴리메틸렌 기이다.

<32> 각 질소 화합물은 유리하게는 연료유 중량을 기준으로 0.005 내지 1중량%, 유리하게는 0.01 내지 0.5중량%, 바람직하게는 0.015 내지 0.20중량%의 비율로 사용한다.

<33> 윤활성 증진제로, 상기에서 언급한 통상적인 유형의 화합물을 하나 이상 사용할 수 있으며, 더욱

특별히 다가 알콜 및 카복실산의 에스테르, 특히 탄소원자 수 2 내지 50을 함유하는 산 성분과 하나 이상의 탄소원자를 함유하는 알콜 성분의 에스테르를 사용할 수 있다.

<34> 유리하게는 카복실산은 바람직하게는 카보닐기사이에 탄소원자 수 9 내지 42, 더욱 바람직하게는 탄소원자 수 12 내지 42를 갖는 폴리카복실산, 바람직하게는 디카복실산이며, 알콜은 탄소원자 수 2 내지 8 및 하이드록시기 2 내지 6을 갖는 것이 유리하다.

<35> 유리하게는, 에스테르는 950 이하, 바람직하게는 800 이하의 분자량을 갖는다. 디카복실산은 포화 또는 불포화 될 수 있으며, 유리하게는 임의로 수소화된 "이량체" 산, 바람직하게는 올레산 또는 특히 리놀레산 또는 이들의 혼합물의 이량체이다. 알콜은 글리콜이 유리하며, 더욱 유리하게는 알칸 또는 옥사알칸 글리콜, 바람직하게는 에틸렌 글리콜이다. 에스테르는 다가 알콜의 부분 에스테르일 수 있으며 유리하이드록시기(또는 기들)을 함유할 수 있다; 그러나, 글리콜로 에스테르화되지 않은 임의의 산 기를 일가 알콜, 예를 들면 메탄올로 차단하는 것이 유리하다. 2개 이상의 윤활성 증진제를 사용하는 것은 본 발명의 범위내에 포함된다.

<36> 또다른 바람직한 윤활성 증진제는 (a) 불포화된 모노카복실산과 다가 알콜의 에스테르 및 (b) 불포화된 모노카복실산과 3개 이상의 하이드록시기를 갖는 다가 알콜의 에스테르를 포함하는 에스테르의 혼합물이며, 에스테르 (a)와 (b)는 다른 것이다.

<37> "다가 알콜"이란 용어는 본원에서 하나 이상의 하이드록시기를 갖는 화합물을 기술하는데 사용된다. (a)는 3개 이상의 하이드록시기를 갖는 다가 알콜의 에스테르가 바람직하다.

<38> 3개 이상의 하이드록시기를 갖는 다가 알콜은, 예를 들면 분자내에 하이드록시기 3 내지 10개, 바람직하게는 3 내지 6개, 더욱 바람직하게는 3 내지 4개와 탄소원자 수 2 내지 90, 바람직하게는 2 내지 30, 더욱 바람직하게는 2 내지 12 및 가장 바람직하게는 3 내지 4를 갖는 것이다. 이러한 알콜은 지방족, 포화 또는 불포화 및 직쇄 또는 분지, 또는 이들의 환형 유도체일 수 있다.

<39> (a)와 (b)는 모두 3가 알콜의 에스테르, 특히 글리세롤 또는 트리메틸 프로판이 유리하다. 기타 적합한 다가 알콜은 펜타에리트리톨, 솔비톨, 만니톨, 이노시톨, 글루코즈 및 프럭토즈를 포함한다.

<40> 에스테르가 유도되는 불포화 모노카복실산은 카복실산 기에 부착된 알케닐, 사이클로 알케닐 또는 방향족 하이드로카빌기를 가질 수 있다. "하이드로카빌"이란 용어는 탄소-탄소 결합에 의해 카복실산에 부착되는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있는 탄소 및 수소를 함유하는 기를 의미한다. 하이드로카빌기는 O, S, N 또는 P와 같은 하나 이상의 헤테로원자로 차단될 수 있다.

<41> (a)와 (b)는 모두 알케닐기가 바람직하게는 탄소원자 수 10 내지 36, 예컨대 10 내지 22, 더욱 바람직하게는 18 내지 22, 특히 18 내지 20을 갖는 알케닐 모노카복실산의 에스테르가 바람직하다. 알케닐기는 단일 불포화 또는 폴리불포화될 수 있다. (a)가 일불포화 알케닐 모노카복실산의 에스테르이고, (b)가 폴리불포화 알케닐 모노카복실산의 에스테르인 것이 특히 바람직하다. 폴리불포화 산은 디 또는 트리 불포화된 것이 바람직하다. 상기 산들은 천연 물질, 예를 들면 식물성 또는 동물성 추출물로부터 유도될 수 있다.

<42> 특히 바람직한 모노불포화 산은 올레산 및 엘라이드산이다. 특히 바람직한 폴리불포화 산은 리놀레산 및 리놀렌산이다.

<43> 에스테르는 부분 에스테르 또는 완전한 에스테르일 수 있다. 즉 각각의 다가 알콜의 하이드록시기의 일부 또는 전부가 에스테르화될 수 있다. (a) 또는 (b)중 적어도 하나가 부분 에스테르, 특히 모노에스테르인 것이 바람직하다. (a) 및 (b)가 모두 모노에스테르일때 특히 우수한 성능을 얻을 수 있다.

<44> 에스테르는 축합 반응과 같은 당해 분야에 잘 알려진 방법에 의해 제조할 수 있다. 원하는 경우, 알콜을 무수물 또는 아실 염화물과 같은 산 유도체와 반응시켜 반응을 촉진하고 수율을 개선시킬 수 있다.

<45> 에스테르 (a) 및 (b)를 별도로 제조한 후 함께 혼합할 수 있거나, 또는 출발 물질의 혼합물로부터 함께 제조할 수 있다. 특히, 상업적으로 시판하는 적합한 산의 혼합물을 글리세롤과 같은 선택된 알콜과 반응시켜 본 발명에 따른 혼합된 에스테르 생성물을 제조할 수 있다. 특히 바람직한 상업적 산 혼합물은 올레산 및 리놀레산을 포함하는 것이다. 상기 혼합물에서, 기타 산 또는 산 중합 생성물의 소량이 존재할 수 있으나 이들은 전체 산 혼합물의 15 중량%, 더욱 바람직하게는 10 중량% 및 가장 바람직하게는 5 중량%를 초과해서는 안된다.

<46> 유사하게는, 에스테르의 혼합물을 단일 산과 알콜의 혼합물과 반응시켜 제조할 수 있다.

<47> 대단히 바람직한 에스테르 혼합물은 올레산과 리놀레산의 혼합물을 글리세롤과 반응시켜 수득한 것이며, 혼합물은 바람직하게는 대략 동일한 중량비율의 (a) 글리세롤 모노올리에이트 및 (b) 글리세롤 모노리놀레이트로 주로 이루어진다.

<48> 전술한 에스테르에 대한 대안으로, 또는 그것과 혼합하여, 윤활성 증진제는 에스테르 윤활성 증진제와 관련하여 전술한 유형의 하나 이상의 카복실산을 포함할 수 있다. 이러한 산이 모노카복실산일때, 이들은 더욱더 포화된 산, 특히 포화된 직쇄 또는 분지쇄 지방산 혼합물일 수 있다.

<49> 윤활성 증진제는 연료유의 중량을 기준으로 0.0001% 내지 10%, 더욱 유리하게는 0.015% 내지 0.3% 및 바람직하게는 0.02% 내지 0.2% 범위내의 비율로 사용하는 것이 유리하다.

<50> 에틸렌 불포화 에스테르 공중합체 및 윤활성 증진제는 연료유에 예를 들면 첨가제 블렌드 또는 첨가제 농축물 형태로 별도로 또는 바람직하게는 혼합하여 혼입할 수 있다.

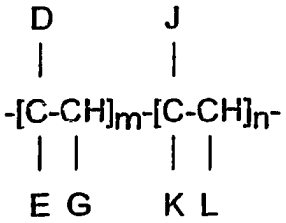
<51> 본 발명의 제 1 태양의 조성물 또는 제 4 태양의 사용에 의해 생성된 조성물에 여러가지 기타 보조 첨가제를 사용하는 것이 적합하다.

<52> 이러한 보조 첨가제의 예를 아래에 나타낸다.

<53> 1. 빗형 중합체(comb polymer): 빗형 중합체는 하이드로카빌 기를 함유하는 분지가 중합체 주쇄에 매달려 있는 중합체이며 문헌["Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N.A. Plate and V.P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Reves., 8, p117-253 (1974)]에서 논의하고 있다.

<54> 일반적으로, 빗형 중합체는 중합체 주쇄에 매달린, 통상 탄소원자 수 10 내지 30을 갖는 하나 이상의 장쇄 하이드로카빌 분지, 예를 들면 옥시하이드로카빌 분지를 가지며, 상기 분지는 주쇄에 직접 또는 간접적으로 결합된다. 간접 결합을 예를 들면 사이에 낀 원자 또는 기에 의해 결합되는 결합을 포함하며 이 결합은 공유 결합 및/또는 염에서와 같은 정전 결합을 포함할 수 있다.

<55> 유리하게는, 빗형 중합체는 25 이상 및 바람직하게는 40 이상, 더욱 바람직하게는 50 몰% 이상의 단위가 6 이상, 및 바람직하게는 10개 이상의 원자를 함유하는 측쇄를 갖는 단독중합체 또는 공중합체이다.



<56> 바람직한 빗형 중합체의 예로 화학식 중합체를 언급할 수 있다. 상기 식에서, D는 R^{11}, $COOR^{11}$, $OCOR^{11}$, $R^{12}COOR^{11}$, 또는 OR^{11}이고, E는 H, CH_3, D 또는 R^{12}이고, G는 H 또는 D이고, J는 H, R^{12}, $R^{12}COOR^{11}$, 또는 아릴 또는 헤테로환상기이고, K는 H, $COOR^{12}$, $OCOR^{12}$, OR^{12}, 또는 COOH이고, L은 H, R^{12}, $COOR^{12}$, $OCOR^{12}$, COOH, 또는 아릴이고, R^{11}은 C_{10} 이상의 하이드로카빌이고, R^{12}는 C_1 이상의 하이드로카빌 또는 하이드로카빌렌이고, m 및 n은 몰 분율을 나타내고, m은 한정적이고, 바람직하게는 1.0 내지 0.4의 범위내에 있고, n은 1 미만이며 바람직하게는 0 내지 0.6의 범위내에 있다. R^{11}은 탄소원자 수 10 내지 30의 하이드로카빌기를 나타내는 것이 유리하며 R^{12}는 탄소원자 수 1 내지 30의 하이드로카빌기를 나타내는 것이 유리하다.

<57> 빗형 중합체는 원하는 경우 또는 필요에 따라 기타 단량체에서 유도된 단위를 함유할 수 있다.

<58> 상기 빗형 중합체는 말레산 무수물 또는 푸마르산 또는 이타콘산과 또다른 에틸렌형 불포화 단량체, 예를 들면 스티렌을 비롯한 α-올레핀, 또는 불포화 에스테르, 예를 들면 비닐 아세테이트의 공중합체, 또는 푸마르산 또는 이타콘산의 단독중합체일 수 있다. 2 대 1 내지 1 대 2 범위의 몰 비율이 적합하나 동몰량의 공단량체들을 사용하는 것도 바람직하지만 필수적이지는 않다. 예를 들면 말레산 무수물로 공중합될 수 있는 올레핀을 예를 들면 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센이 있다.

<59> 빗형 중합체의 산 또는 무수물기는 임의의 적합한 기법으로 에스테르화될 수 있으며 말레산 무수물 또는 푸마르산이 50% 이상 에스테르화되는 것이 바람직하지만 필수적이지는 않다. 사용할 수 있는 알콜을 예를 들면 n-데칸-1-올, n-도데칸-1-올, n-테트라데칸-1-올, n-헥사데칸-1-올 및 n-옥타데칸-1-올이 있다. 알콜은 또한 쇄당 하나 이하의 메틸 분지를 포함할 수 있으며, 그 예를 들면 1-메틸펜타데칸-1-올 또는 2-메틸트리데칸-1-올이다. 알콜은 노르말 알콜과 단일의 메틸 분지된 알콜의 혼합물일 수 있다. 상업적으로 입수할 수 있는 알콜 혼합물 보다는 오히려 순수한 알콜을 사용하는 것이 바람직하지만 혼합물을 사용한다면 R^{12}는 알킬기의 평균 탄소원자 수를 말하며; 1 또는 2 위치에서 분지를 함유하는 알콜을 사용한다면 R^{12}는 알콜의 직쇄 주쇄 분절을 말한다.

<60> 빗형 중합체는 특히 푸마레이트 또는 이타코네이트 중합체 및 공중합체일 수 있다.

<61> 특히 바람직한 푸마레이트 빗형 중합체는 알킬기가 탄소원자 수 12 내지 20을 갖는 알킬 푸마레이트 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 더욱 특히 알킬기가 탄소원자 수 14를 갖거나 또는 알킬기가 예를 들면 동몰량의 푸마르산과 비닐 아세테이트의 혼합물을 용액 공중합하고 생성된 공중합체를 바람직하게는 직쇄 알콜인 알콜 또는 알콜의 혼합물과 반응시켜 제조한 C_{14}/C_{16} 알킬기의 혼합물인 알킬 푸마레이트와 비닐 아세테이트의 공중합체이다. 혼합물을 사용할때 노르말 C_{14} 알콜과 C_{16} 알콜의 1:1 중량비의 혼합물이 유리하다. 더욱더, 혼합된 C_{14}/C_{16} 에스테르와 C_{14} 에스테르의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 상기 혼합물에서, C_{14} 대 C_{14}/C_{16}의 비율은 1:1 내지 4:1, 바람직하게는 2:1 내지 7:2 및 가장 바람직하게는 약 3:1의 중량 범위내에 있는 것이 유리하다. 특히 바람직한 빗형 중합체는 기상 삼투압측정법으로 측정시 1,000 내지 100,000, 더욱 특별히는 1,000 내지 30,000의 수평균 분자량을 갖는 것이다.

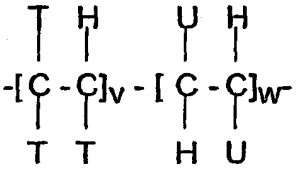
<62> 기타 적합한 빗형 중합체는 α-올레핀의 중합체 및 공중합체 및 스티렌과 말레산 무수물의 에스테르화된 공중합체, 및 스티렌 및 푸마르산의 에스테르화된 공중합체이며, 2개 이상의 빗형 중합체의 혼합물을 본 발명에 따라 사용할 수 있으며, 상기에 기술한 바와 같이 그러한 용도가 유리할 수 있다. 기타의 빗형 중합체의 예로는 탄화수소 중합체, 예를 들면 에틸렌과 하나 이상의 α-올레핀의 공중합체이며, α-올레핀은 탄소원자 수 20 이하를 갖는 것, 예를 들면 n-데센-1 및 n-도데센-1이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 공중합체의 수 평균 분자량은 GPC로 측정시 30,000 이상이다. 탄화수소 공중합체는 예를 들면 찌글러형 촉매를 사용하는 당해 분야에서 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

<63> 2. 특히 적합한 에틸렌-불포화된 에스테르 공중합체는 에틸렌으로부터 유도된 단위외에 화학식

$-CR^1R^2-CHR^3-$의 단위를 갖는 것이고, 상기 식에서 R^1은 수소 또는 메틸을 나타내고; R^2는 $COOR^4$를 나타내거나[이 때, R^4는 탄소원자 수 1 내지 9의 알킬기(직쇄, 또는 3개 이상의 탄소원자를 함유하는 경우에는 분지쇄)], 또는 R^2는 $OOCR^5$(이 때, R^5는 R^4 또는 H를 나타냄)이고; R^3은 H 또는 $COOR^4$를 나타낸다.

<64> 이들은 에틸렌과 에틸렌형으로 불포화된 에스테르의 공중합체 또는 그의 유도체를 포함할 수 있다. 그 예는 포화 알콜과 불포화 카복실산의 에스테르와, 에틸렌의 공중합체이며, 바람직하게는 에스테르는 불포화 알콜과 포화 카복실산의 에스테르이다. 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체가 유리하며; 에틸렌-비닐 아세테이트, 에틸렌-비닐 프로피오네이트, 에틸렌-비닐 헥사노에이트 또는 에틸렌-비닐 옥타노에이트 공중합체가 바람직하다. 바람직하게는, 공중합체는 비닐 에스테르 5 내지 40중량%, 더 바람직하게는 10 내지 35중량%를 함유한다. 이러한 공중합체 둘 이상의 혼합물(예컨대, 미국 특허 제 3,961,916 호에 기술된)을 사용할 수 있다. 증기상 삼투압계에 의해 측정한 공중합체의 수평균 분자량은, 유리하게는 1,000 내지 10,000, 바람직하게는 1,000 내지 5,000이다. 필요한 경우, 공중합체는 추가의 공단량체로부터 유도된 단위(예컨대, 삼원공중합체, 사원공중합체 또는 더 고급의 중합체)를 함유할 수 있고, 추가의 공단량체의 예는 이소부틸렌 또는 디이소부틸렌이다.

<65> 공중합체는 공단량체의 직접 중합, 또는 에틸렌 불포화 에스테르 공중합체의 에스테르교환, 또는 가수분해 및 재에스테르화에 의해 상이한 에틸렌 불포화 에스테르 공중합체를 제공함으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 에틸렌-비닐 헥사노에이트 및 에틸렌-비닐 옥타노에이트 공중합체를, 예컨대 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체로부터 상기 방식으로 제조할 수 있다.

<66> 3. 적합한 탄화수소 중합체는 화학식  의 중합체이다. 상기 식에서, T는 H 또는 R^{21}이고, R^{21}은 C_1 내지 C_{40}의 하이드로카빌이고, U는 H, T, 또는 아릴이고, v 및 w는 몰 분율을 나타내고, v는 1.0 내지 0.0의 범위내에 있고, w는 0.0 내지 1.0의 범위내에 있다.

<67> 탄화수소 중합체는 모노에틸렌형 불포화 단량체로부터 직접적으로 제조하거나 또는 폴리불포화 단량체, 예를 들면 이소프렌 및 부타디엔으로부터 얻은 중합체를 수소화하여 간접적으로 제조할 수 있다.

<68> 바람직한 공중합체는 30,000 이상의 수 평균 분자량을 갖는 에틸렌 α-올레핀 공중합체이다. 바람직하게는 α-올레핀은 탄소원자 수 28 이하를 갖는다. 상기 올레핀을 예를 들면 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, n-옥텐-1, 이소옥텐-1-, n-데센-1, 및 n-도데센-1-이다. 공중합체는 또한 소량, 예를 들면 10 중량% 이하의 기타 공중합 가능한 단량체, 예를 들면 α-올레핀이 아니 다른 올레핀 및 비공역 디엔을 포함할 수 있다. 바람직한 공중합체는 에틸렌-프로필렌 공중합체이다.

<69> 에틸렌 α-올레핀 공중합체의 수 평균 분자량은 상기에서 언급한 바와 같이 폴리스티렌 표준물에 대해 겔 투과 크로마토그라피(GPC)로 측정시 바람직하게는 30,000 이상, 유리하게는 60,000 이상 및 바람직하게는 80,000 이상이다. 기능적으로 분자량의 상한선은 없지만 약 150,000이상의 분자량에서 점도가 증가하여 혼합이 어려우므로 바람직한 분자량 범위는 60,000 및 80,000 내지 120,000이다.

<70> 유리하게는, 공중합체는 50 내지 85%의 몰 에틸렌 함량을 갖는다. 더욱 유리하게는, 에틸렌 함량은 57 내지 80% 범위내이며, 바람직하게는 58% 내지 73%, 더욱 바람직하게는 62 내지 71% 및 가장 바람직하게는 65% 내지 70%의 범위이다.

<71> 바람직한 에틸렌-α-올레핀 공중합체는 몰 에틸렌 함량이 62 내지 71%이고, 수 평균 분자량이 60,000 내지 120,000 범위의 에틸렌 프로필렌 공중합체이고, 특히 바람직한 공중합체는 에틸렌 함량이 62 내지 71%이고, 분자량이 80,000 내지 100,000의 에틸렌-프로필렌 공중합체이다.

<72> 중합체는 예를 들면 지글러형 촉매를 사용하는 것과 같은 당해 분야에 공지된 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 중합체는 대단히 결정성의 중합체가 저온에서 연료유에 비교적 용해되지 않기 때문에 실질적으로 무정형이어야 한다.

<73> 기타 적합한 탄화수소 중합체는 저분자량 에틸렌-α-올레핀 공중합체를 포함하며, 유리하게는 기상 삼투압측정법으로 측정시 7500 이하, 유리하게는 1,000 내지 6,000 및 바람직하게는 2,000 내지 5,000의 수평균 분자량을 갖는 공중합체를 포함한다. 적절한 α-올레핀은 상기에서 나타낸 바와 같거나, 또는 스티렌이며, 프로필렌이 다시 바람직하다. 유리하게는 에틸렌 함량은 60 내지 77 몰%이지만, 에틸렌-프로필렌 공중합체의 경우 에틸렌의 86 몰 중량% 이하를 유리하게 적용할 수 있다.

<74> 4. 폴리옥시알킬렌 화합물. 예를 들면 폴리옥시알킬렌 에스테르, 에테르, 에스테르/에테르 및 이들의 혼합물, 특히 C_{10} 내지 C_{30} 선형 알킬기를 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상 함유하고 5,000 이하, 바람직하게는 200 내지 5,000의 분자량을 갖는 폴리옥시알킬렌 글리콜 기를 함유하며, 상기 폴리옥시알킬렌 글리콜의 알킬기는 탄소원자 수 1 내지 4를 함유하는 것이다.

<75> 바람직한 에스테르, 에테르 또는 에스테르/에테르는 화학식 $R^{31}-O(D)-O-R^{32}$를 갖는다. 상기 식에서, R^{31} 및 R^{32}는 같거나 상이할 수 있으며, (a) n-알킬-, (b) n-알킬-CO-, (c) n-알킬-O-CO$(CH_2)_x$-, (d) n-알킬-O-CO$(CH_2)_x$-CO-를 나타내고, x는 예를 들면 1 내지 30이고, 알킬기는 선형이며 탄소원자 수 10 내지 30을 함유하고, D는 실질적으로 선형인 폴리옥시메틸렌, 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시트리메틸렌 잔기와 같이 알킬렌기가 탄소원자 수 1 내지 4를 갖는 글리콜의 폴리알킬렌 분절을 나타내고, 예를 들면 폴리옥시프로필렌 글리콜에서 저급 알킬 측쇄로 분지된 일부가 존재할 수 있으나 글리콜은 실질적으로 선형

인 것이 바람직하다. D는 또한 질소를 함유할 수 있다.

<76> 적합한 글리콜을 예를 들면 분자량 100 내지 5,000, 바람직하게는 200 내지 2,000을 갖는 실질적으로 선형의 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 및 폴리프로필렌 글리콜 (PPG)이다. 에스테르가 바람직하며 탄소원자 수 10 내지 30을 함유하는 지방산이 글리콜과 반응하여 에스테르 첨가제를 형성하는데 유용하며, C_{18}-C_{24} 지방산, 특히 베헨산을 사용하는 것이 바람직하다. 에스테르는 또한 폴리에톡실화된 지방산 또는 폴리에톡실화된 알콜을 에스테르화시켜 제조할 수 있다.

<77> 폴리옥시알킬렌 디에스테르, 디에테르, 에테르/에스테르 및 이들의 혼합물이 첨가제로 적합하며, 디에스테르는 소량의 모노에테르 및 모노에스테르(종종 제조 공정에서 형성된다)가 또한 존재할 수 있을 때 좁은 비등 증류물에서 사용하는데 바람직하다. 다량의 디알킬 화합물이 존재하는 것이 바람직하다. 특히, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리에틸렌/폴리프로필렌 글리콜 혼합물의 스테아르산 또는 베헨산 디에스테르가 바람직하다.

<78> 상기에서 열거한 하나 이상의 상이한 종류중에서 유리하게 선택한 2개 이상의 보조 첨가제를 사용하는 것은 본 발명의 범위내에 있다.

<79> 당해 분야에 공지된 추가의 보조 첨가제는 예를 들면 세제, 항산화제, 부식저해제, 흐림저해제, 해유화제, 소포제, 세탄 개선제, 조용매 및 포장 양립화제가 포함된다.

실시예

<80> 하기 실시예는 본 발명을 예시한다:

<81> 실시예에서, HFRR 시험은 상기에서 확인한 ISO 절차에 따라 60℃에서 적용했다.

<82> 시험 표면간의 마찰은 계속적으로 추적했으며, 시험이 끝날때 마모상태를 측정한다.

<83> 디젤 연료에 여러가지 첨가제를 시험했다. 연료의 특성은 다음과 같다.

[표 1]

		연료 2
비중:		0.8153
유황, 중량%		0.00045
증류(℃)	IBP	176
D86, ℃	10%	206
	50%	237
	90%	271
	95%	279
	FBP	294

<85> 이 실시예에서는 두가지 첨가제를 사용했으며, 결과 및 처리량을 표에 ppm으로 나타낸다. 처리량은 2개의 값으로 나타내며, 앞의 것은 용매를 포함한 첨가제 농축물이고, 괄호안의 두번째 것은 활성 성분이다.

<86> 사용된 첨가제

<87> 첨가제 C

<88> 프탈산 무수물 1몰과 디(수소화 동물수지) 아민 2몰의 반응 생성물인 2-N',N'-디알킬아미도벤조에이트의 N,N-디알킬암모늄 염(극성 질소 화합물).

<89> 첨가제 D

<90> C36 이량체산인 디리놀레산을 에틸렌 글리콜로 에스테르화시키고, 유리산 기를 메탄올로 중화시켜 수득한 에스테르.

<91> 실시예 1

<92> 본 실시예에서, 대조물로 연료 2에 첨가제를 사용하지 않았고; 첨가제 C 및 첨가제 D를 여러 농도로 연료 2에 사용하여 HFRR 시험을 수행했다.

[표 2]

첨가제 C	첨가제 D	마모 흔적, ㎛	마찰
0	0	656	0.56
0	200(120)	637	0.39
0	200(120)	661	0.39
0	200(120)	615	0.35
0	250(150)	625	0.38
0	400(240)	405	0.14
0	600(360)	400	0.13
100(67)	0	572	0.33
200(134)	0	507	0.28
500(334)	0	400	0.20
100(67)	200(120)	450	0.23
200(134)	200(120)	349	0.18
100(67)	250(150)	435	0.22

<94> 상기 결과는 낮은 처리량에서 윤활성 증진제가 상기 연료에 단독으로 사용되는 경우 윤활성을 증가시키지 않았음을 나타낸다. 그러나, 상당한 총 처리량에서, 저온 흐름 첨가제 C 및 첨가제 D의 첨가는 첨가제 C를 단독으로 사용한 경우보다 윤활성을 더 크게 증가시켰다.

<95> 400(240) ppm의 처리량에서, 단독의 첨가제 D는 양호한 결과를 가져온다. 첨가제 C 200(134) ppm 및 첨가제 D 200(120) ppm의 처리량에서도 양호한 결과가 얻어진다. 저온 흐름 개선제가 일반적으로 필요함을 고려할 때, 이로써 윤활성 개증진제의 양을 감소시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

석유계 중간 증류 연료유, 및 윤활성 증진제와 화학식 $>NR^{13}$(이 때, R^{13}은 탄소원자 수 8 내지 40의 하이드로카빌기를 나타냄)의 치환체를 하나 이상 갖는 질소 화합물 하나 이상의 조합을 포함하고, 유황 함량이 0.05 중량% 이하인 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

60℃에서 시험방법 ISO/TC22/SC7/WG6/N188에 따른 HFRR 시험(고 주파 왕복 리그 시험(High Frequency Reciprocating Rig test))으로 측정시 500㎛ 이하의 마모 흔적 직경을 부여하는 윤활성을 갖는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

질소 화합물이, 하이드로카빌-치환된 아민 1몰 이상과, 카복실산기 1 내지 4개를 갖는 하이드로카빌산 또는 그의 무수물 1몰을 반응시켜 생성된 아민염 및/또는 아미드인 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

질소 화합물이 프탈산 무수물 1몰과 이수소화된 동물수지 아민 2몰을 반응시켜 생성된 아미드-아민 염인 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

윤활성 증진제가 다가 알콜과 카복실산의 하나 이상의 에스테르인 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

알콜이 탄소원자 수 2 내지 8이고, 산이 카보닐기 사이에 탄소원자 9개 내지 42개를 갖는 디카복

실산인 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

윤활성 증진제가 글리세롤 모노올리에이트와 글리세롤 모노리놀리에이트를 포함하는 에스테르 혼합물인 조성물.

청구항 8

원유를 정제하여 유황 함량이 적은 석유계 중간 증류 연료유를 제조하는 단계, 및 이렇게 정제된 생성물과, 윤활성 증진제 및 화학식 $>NR^{13}$(이 때, R^{13}은 탄소원자 수 8 내지 40의 하이드로카빌기를 나타냄)의 치환체를 하나 이상 갖는 질소 화합물 하나 이상, 및 임의로 식물성 연료유를 블렌드하여, 유황 함량이 0.05 중량% 이하이고, 60℃에서 HFRR 시험으로 측정시 500 ㎛ 이하의 마모 흔적 직경을 부여하는 윤활성을 갖는 조성물을 제공하는 단계를 포함하는, 제 2 항의 조성물의 제조 방법.

청구항 9

원유를 정제하여 유황 함량이 적은 석유계 중간 증류 연료유를 제조하는 단계, 및 이렇게 정제된 생성물과, 다가 알콜과 카복실산의 하나 이상의 에스테르인 윤활성 증진제 및 화학식 $>NR^{13}$(이 때, R^{13}은 탄소원자 수 8 내지 40의 하이드로카빌기를 나타냄)의 치환체를 하나 이상 갖는 질소 화합물 하나 이상, 및 임의로 식물성 연료유를 블렌드하여, 유황 함량이 0.05 중량% 이하이고, 60℃에서 HFRR 시험으로 측정시 500 ㎛ 이하의 마모 흔적 직경을 부여하는 윤활성을 갖는 조성물을 제공하는 단계를 포함하는, 제 2 항의 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 극성 질소 화합물이 왁스 결정 그룹 억제제인 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 $>NR^{13}$의 치환체가 일반식 $-NR^{13}R^{14}$(이때, R^{13}은 제 1 항에서 정의한 바와 같고, R^{14}는 수소원자 또는 R^{13}을 나타내며, 단 R^{13} 및 R^{14} 는 동일하거나 또는 상이할 수 있음)이고, 질소 화합물의 아민염 및/또는 아미드기의 일부를 구성하는 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

질소 화합물을 유도하는 아민이 2급 아민인 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 2급 아민이 2급 수소화 동물수지 아민인 조성물.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항중 어느 한 항에 있어서,

질소 화합물을 유도하는 카복실산이 에틸렌 디아민 테트라아세트산인 조성물.

청구항 15

제 11 항 내지 제 13 항중 어느 한 항에 있어서,

질소 화합물을 유도하는 카복실산이 환상 골격을 기본으로 하는 산인 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

질소 화합물을 유도하는 카복실산이 벤젠 디카복실산인 조성물.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 질소 화합물이 치환된 숙신산의 모노아미드의 아민염인 조성물.

청구항 18

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 질소 화합물이 환상 시스템상에 2개 이상의 화학식 $-A-NR^{15}R^{16}$의 치환체(이때, A는 선형 또

는 분지형 쇄 지방족 하이드로카빌기이고, R^{15}와 R^{16}은 동일하거나 또는 상이하며 각각 독립적으로 탄소원자 수 9 내지 40의 하이드로카빌기이다)를 갖는 환상 고리 시스템을 함유하는 조성물.

청구항 19

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 윤활성 첨가제를 유도하는 카복실산이 폴리카복실산인 조성물.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 윤활성 첨가제를 유도하는 카복실산이 디카복실산인 조성물.

청구항 21

제 5 항에 있어서,

상기 윤활성 증진제가 다가 알콜의 부분적 에스테르인 조성물.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 석유계 중간 증류 연료 오일이 디젤 연료인 조성물.

요약

저 유황 연료의 윤활성은 윤활성 증진 첨가제를 질소 화합물과 함께 혼입하므로써 증진된다.