



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월29일
 (11) 등록번호 10-0990625
 (24) 등록일자 2010년10월22일

(51) Int. Cl.
C10L 1/14 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-0037451
 (22) 출원일자 2003년06월11일
 심사청구일자 2008년06월10일
 (65) 공개번호 10-2004-0005587
 (43) 공개일자 2004년01월16일
 (30) 우선권주장
 10230771.7 2002년07월09일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 CA2403793 A1
 WO2001038461 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
클라리안트 프로두크테 (도이칠란트) 게엠베하
 독일 디-65929 프랑크푸르트 암 마인 브뤼닝스트
 라체 50
 (72) 발명자
크롤마티아스
 독일55296하루스하임암라인헤켄블릭27
지겔코브베타나
 독일46145오베르하우젠브뤼더슈트라체20
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
이병호, 장훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 조정한

(54) 식물성 또는 동물성 기원의 연료 오일용 냉류 개선제

(57) 요약

본 발명은

(A) C₁-C₁₈-알킬 라디칼을 포함하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 에스테르 8 내지 21mol%와 에틸렌과의 공중합체 및

(B) 수학적 1을 만족시키는, 에틸렌계 불포화 디카복실산의 C₈-C₁₆-알킬 에스테르 하나 이상과 C₁₀-C₂₀-올레핀 하나 이상과의 코옴 중합체(comb polymer)를 포함하는, 식물성 또는 동물성 연료 오일의 냉류(cold flow) 특성을 개선시키기 위한 첨가제를 제공한다.

수학적 1

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

위의 수학적 1에서,

Q는 올레핀(단량체 1) 및 지방 알콜(단량체 2)의 알킬 측쇄 내의 탄소 쇄 분포의 몰 평균의 합계로서, 23 내지 27이고,

w₁ 및 w₂는 상이한 단량체 1 및 2의 각각의 쇄 길이의 몰 비율이고,

n₁ 및 n₂는 단량체 1의 본래 올레핀 결합된 탄소원자를 제외한, 측쇄 탄소원자 길이이고,

i 및 j는 연속 변수(running variable)로서, 특정 단량체 그룹의 각각의 측쇄 길이이다.

(72) 발명자

헤스마르티나

독일45479뮐하임아. 데. 루르지프만스호프25

노이하우스올리케

독일46147오베르하우젠페르디난트슈트라쎄81

특허청구의 범위

청구항 1

(A) C₁-C₁₈-알킬 라디칼을 포함하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 에스테르 8 내지 21mol%와 에틸렌과의 공중합체, 및

(B) 수학적 식 1을 만족시키는, 에틸렌계 불포화 디카복실산의 C₈-C₁₆-알킬 에스테르 하나 이상과 C₁₀-C₂₀-올레핀 하나 이상과의 코옴 중합체(comb polymer)를 포함하는, 식물성 또는 동물성 연료 오일의 냉류(cold flow) 특성을 개선시키기 위한 첨가제.

[수학적 식 1]

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

위의 수학적 식 1에서,

Q는 올레핀(단량체 1) 및 지방 알콜(단량체 2)의 알킬 측쇄 내의 탄소 쇄 분포의 몰 평균의 합계로서, 23 내지 27이고,

w₁ 및 w₂는 상이한 단량체 1 및 2의 각각의 쇄 길이의 몰 비율이고,

n₁ 및 n₂는 단량체 1의 본래 올레핀 결합된 탄소원자를 제외한, 측쇄 탄소원자 길이이고,

i 및 j는 연속 변수(running variable)로서, 특정 단량체 그룹 각각의 측쇄 길이이다.

청구항 2

제1항에 있어서, Q가 24 내지 26인 첨가제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)이, 총 100mol%가 되게 하는 양의 에틸렌 이외에, 비닐 아세테이트 3.5 내지 20mol%, 및 비닐 네오노나노에이트 또는 비닐 네오데카노에이트 0.1 내지 12mol%(여기서, 당해 공단량체의 총 함량은 8 내지 21mol%이다)를 포함하는 첨가제.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)이, 총 100mol%가 되게 하는 양의 에틸렌 및 비닐 에스테르 8 내지 18mol%에 추가하여, 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌 및 노르보르넨으로부터 선택된 올레핀 0.5 내지 10mol%를 추가로 포함하는 첨가제.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)을 구성하는 공중합체의 분자량이 3000 내지 15000g/mol[폴리(스티렌)에 대한 GPC]인 첨가제.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)을 구성하는 공중합체의 측쇄화도가 2 내지 9 CH₃/100 CH₂ 그룹(이는 공단량체로부터 유래하지 않은 것이다)인 첨가제.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B)을 구성하는 공중합체가 말레산, 푸마르산 또는 이타콘산의 에스테르, 및 무수물로부터 유도된 공단량체를 포함하는 첨가제.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B)을 구성하는 공중합체가 α-올레핀으로부터 유도된 공단량체를 포함하는 첨

distillates)에 비해 균일성이 높기 때문이다. 예를 들면, 평지씨유 메틸 에스테르(RME)는 저온 필터 막힘점(CFPP)이 -14°C 이다. 이제까지, 선행 기술의 첨가제를 사용하여, 중앙 유럽에서 겨울용 디젤로서 사용하는 데 필요한 -20°C 의 CFPP 값 또는 특수 용도를 위한 -22°C 이하의 CFPP 값을 신뢰적으로 얻는 것은 불가능하였다. 이러한 문제는 또한 시판중인 해바라기유 및 대두유를 상당히 다량으로 포함하는 오일을 사용하는 경우 증가한다.

- [0007] EP-B 제0 665 873호에는, 바이오 연료(biofuel), 원유를 기본으로 하는 연료 오일 및, (a) 유용성 에틸렌 공중합체, (b) 코옴 중합체(comb polymer), (c) 극성 질소 화합물, (d) 탄소수 10 내지 30의 실질적으로 선형인 알킬 그룹 하나 이상, 알킬 그룹의 탄소원자와 하나 이상의 비말단 산소원자를 포함하는 하나 이상의 직쇄를 제공하도록 비중합체성 유기 라디칼에 결합되어 있는 화합물, 또는 (e) 성분(a), 성분(b), 성분(c) 및 성분(d) 중 하나 이상의 성분을 포함하는 첨가제를 포함하는 연료 오일 조성물이 기재되어 있다.
- [0008] EP-B 제0 629 231호에는,
- [0009] (I) 코옴 중합체, 말레산 무수물 또는 푸마르산과 또 다른 에틸렌계 불포화 단량체와의 (에스테르화될 수 있는) 공중합체, α -올레핀 중합체 또는 공중합체, 또는 푸마레이트 또는 이타코네이트 중합체 또는 공중합체,
- [0010] (II) 폴리옥시알킬렌 에스테르, 에스테르/에테르 또는 이들의 혼합물,
- [0011] (III) 에틸렌/불포화 에스테르 공중합체,
- [0012] (IV) 극성의 질소 함유 유기 과라핀 결정 성장 억제제,
- [0013] (V) 탄화수소 중합체,
- [0014] (VI) 황-카복실 화합물 및
- [0015] (VII) 탄화수소 라디칼로 개질된 방향족 유동점 강하제(pour point depressant) 중에서 선택된 하나 이상의 성분을 포함하는 광유 냉류 개선제 소량과 혼합된, 식물성 또는 동물성 오일 또는 이들 둘 다로부터 유도된 지방산의 알킬 에스테르로 실질적으로 이루어진 오일을 상당히 높은 비율로 포함하는 조성물로서, 단 탄소수 1 내지 22의 알콜로부터 유도된 아크릴산 및/또는 메타크릴산 에스테르의 공중합체 또는 중합체성 에스테르의 혼합물은 포함하지 않는 조성물이 기재되어 있다.
- [0016] EP-B 제0 543 356호에는, 천연 장쇄 지방산과 1가 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알콜과의 에스테르(FAE)를 출발 물질로 하며, (a) 광유의 저온 거동을 개선시키는 데 사용되는 공지된 PPD 첨가제(유동점 강하제)를, 장쇄 지방산 에스테르(FAE)를 기준으로 하여, 0.0001 내지 10중량%의 양으로 가하는 단계,
- [0017] (b) 첨가제를 첨가하지 않은 장쇄 지방산 에스테르(FAE)를 저온 필터 막힘점 미만의 온도로 냉각시키는 단계 및
- [0018] (c) 수득된 침전물(FAN)을 제거하는 단계를 포함하는, 연료 또는 윤활제로서 사용하기 위한 저온 거동이 개선된 조성물의 제조방법이 기재되어 있다.
- [0019] DE-A 제40 40 317호에는,
- [0020] (a) 탄소수 12 내지 22의 지방산과 탄소수 1 내지 4의 저급 지방족 알콜로부터 유도된, 요오드가(iodine number) 범위가 50 내지 150인 하나 이상의 에스테르 58 내지 95중량%,
- [0021] (b) 탄소수 6 내지 14의 지방산과 탄소수 1 내지 4의 저급 지방족 알콜과의 하나 이상의 에스테르 4 내지 40중량% 및
- [0022] (c) 하나 이상의 중합체성 에스테르 0.1 내지 2중량%를 포함하는, 냉각 안정성이 개선된 지방산 저급 알킬 에스테르의 혼합물이 기재되어 있다.
- [0023] EP-B 제0 153 176호에는, 평균 알킬 쇠 길이가 12 내지 14인 불포화 디알킬 $\text{C}_4\text{-C}_8$ -디카복실레이트를 기본으로 하는 중합체의, 특정 원유 증류물 연료 오일용 냉류 개선제로서의 용도가 기재되어 있다. 특히 비닐 에스테르 뿐만 아니라, α -올레핀이 적합한 공단량체로서 언급되어 있다.
- [0024] EP-B 제0 153 177호에는 (I) 25중량% 이상의 모노에틸렌계 불포화 $\text{C}_4\text{-C}_8$ -모노- 또는 -디카복실산의 n-알킬 에스테르(여기서, n-알킬 라디칼의 평균 탄소수는 12 내지 14이다) 및 또 다른 불포화 에스테르 또는 올레핀을 포함하는 공중합체, 및 (II) 또 다른 증류물 연료 오일용 저온 유동 개선제와의 배합물을 포함하는 첨가제 농축물이

기재되어 있다.

[0025] 이제까지, 선행 기술의 첨가제를 사용하여, 중앙 유럽에서 겨울용 디젤로서 사용하는 데 필요한 -20℃의 CFPP 값 또는 특수 용도를 위한 -22℃ 미만의 CFPP 값을 신뢰적으로 얻는 것은 불가능하였다. 선행 기술의 첨가제의 추가의 문제는 첨가제를 첨가한 오일의 저온 변화 안정성이 부족하다는 것이다. 즉 오일을 혼탁점(cloud point) 이하의 영역에서 온도를 변화시키면서 장기간 저장하는 경우, 수득된 오일의 CFPP 값은 점차적으로 상승한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0026] 따라서, 본 발명의 목적은, 예를 들면, 평지씨유, 해바라기유 및/또는 대두유로부터 유도된 1가 알콜의 지방산 에스테르의 냉류 거동을 개선시키고, 오일을 이의 혼탁점 이하의 온도 영역에서 장기간 저장하는 경우에도 CFPP 값을 -20℃ 이하에서 일정하게 유지시키기 위한 첨가제를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0027] 놀랍게도, 본원에서 에틸렌 공중합체, 코옴 중합체 및 임의로 폴리알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 첨가제가 이러한 지방산 에스테르를 위한 우수한 유동 개선제인 것으로 밝혀졌다.

[0028] 따라서, 본 발명은

[0029] (A) C₁-C₁₈-알킬 라디칼을 포함하는 하나 이상의 아크릴 또는 비닐 에스테르 8 내지 21mol%와 에틸렌과의 공중합체, 및

[0030] (B) 수학적 1을 만족시키는, 에틸렌계 불포화 디카복실산의 C₈-C₁₆-알킬 에스테르 하나 이상과 C₁₀-C₂₀-올레핀 하나 이상과의 코옴 중합체를 포함하는, 식물성 또는 동물성 연료 오일의 냉류(cold flow) 특성을 개선시키기 위한 첨가제를 제공한다.

수학적 1

[0031]
$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

[0032] 위의 수학적 1에서,

[0033] Q는 올레핀(단량체 1) 및 지방 알콜(단량체 2)의 알킬 측쇄 내의 탄소 쇄 분포의 몰 평균의 합계로서, 23 내지 27이고,

[0034] w₁ 및 w₂는 상이한 단량체 1 및 2의 각각의 쇄 길이의 몰 비율이고,

[0035] n₁ 및 n₂는 단량체 1의 본래 올레핀 결합된 탄소원자를 제외한, 측쇄 탄소원자 길이이고,

[0036] i 및 j는 연속 변수(running variable)로서, 특정 단량체 그룹 각각의 측쇄 길이이다.

[0037] 추가로, 본 발명은 식물성 또는 동물성 기원의 연료 오일 및 위에서 정의한 첨가제를 포함하는 연료 오일 조성물을 제공한다.

[0038] 추가로, 본 발명은 식물성 또는 동물성 기원의 연료 오일의 냉류 특성을 개선시키기 위한, 위에서 정의한 첨가제의 용도를 제공한다.

[0039] 추가로, 본 발명은 식물성 또는 동물성 기원의 연료 오일에 위에서 정의한 첨가제를 첨가함으로써 식물성 또는 동물성 기원의 연료 오일의 냉류 특성을 개선시키는 방법을 제공한다.

[0040] 본 발명의 바람직한 양태에서, Q는 24 내지 26의 값을 갖는다.

[0041] Q에 대한 에스테르의 기여도를 측정하는 데에는, 에스테르화 반응에 사용되는 알콜의 쇄 길이 분포가 적절하다. 에스테르화도는 고려하지 않는다. 올레핀과 에틸렌계 불포화 디카복실산의 몰 비는 Q의 계산시 고려하지 않는데, 왜냐하면, 이들 단량체의 공중합시 거의 등몰량의 공단량체를 포함하는 공중합체가 수득되기 때문이다.

[0042] 유용한 에틸렌 공중합체(A)는 비닐 및/또는 (메트)아크릴 에스테르 8 내지 21mol% 및 에틸렌 79 내지 92mol%를

함유하는 것들이다. 하나 이상의 비닐 에스테르 10 내지 18mol%, 특히 12 내지 16mol%를 함유하는 에틸렌 공중합체가 특히 바람직하다. 적합한 비닐 에스테르는 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹을 갖는 지방산으로부터 유도된다. 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 헵타노에이트 및 비닐 옥타노에이트, 및 측쇄 지방산을 기본으로 하는 비닐 알코올의 에스테르, 예를 들면, 비닐 이소부티레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트 및 비닐 네오운데카노에이트가 포함된다. 알킬 라디칼의 탄소수가 1 내지 20인 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, n- 및 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 및 헥실, 옥틸, 2-에틸헥실, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 및 옥타데실 (메트)아크릴레이트, 및 이들 공단량체 중 둘 이상의 혼합물이 또한 공단량체로서 적합하다.

[0043] 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오노나노에이트 또는 비닐 네오데카노에이트의 특히 바람직한 삼원 공중합체는 에틸렌 이외에, 바람직하게는 3.5 내지 20mol%, 특히 8 내지 15mol%의 비닐 아세테이트 및 0.1 내지 12mol%, 특히 0.2 내지 5mol%의 특정 장쇄 비닐 에스테르를 함유하며, 당해 공단량체의 총 함량은 8 내지 21mol%, 바람직하게는 12 내지 18mol%이다. 더욱 바람직한 공단량체는, 에틸렌 및 8 내지 18mol%의 비닐 에스테르 이외에, 0.5 내지 10mol%의 올레핀, 예를 들면, 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌 및/또는 노르보르넨을 추가로 함유한다.

[0044] 공중합체(A)는 140℃에서의 용융 점도가 20 내지 10,000mPas, 특히 30 내지 5,000mPas, 특히 50 내지 1,000mPas이 되는 분자량을 갖는 것이 바람직하다. ¹H NMR 분광법으로 측정된 측쇄화도는 바람직하게는 2 내지 9 CH₃/100 CH₂ 그룹(이는 공단량체로부터 유도되지 않은 것이다), 특히 2.5 내지 6 CH₃/100 CH₂ 그룹이다.

[0045] 공중합체(A)는 현탁 중합법, 용액 중합법, 기상 중합법 또는 고압 벌크 중합법과 같은 통상적인 공중합법으로 제조할 수 있다. 50 내지 400MPa, 바람직하게는 100 내지 300MPa의 압력 및 100 내지 300℃, 바람직하게는 150 내지 220℃의 온도에서 고압 벌크 중합을 수행하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 변형 제조방법에서는, 관상 반응기를 따라 나타나는 과산화물 공급물의 온도 차이가 50℃ 미만, 바람직하게는 30℃ 미만, 특히 15℃ 미만으로 매우 작게 유지되는 멀티존(multizone) 반응기에서 수행한다. 각각의 반응 영역에서의 최대 온도 차이는 바람직하게는 30℃ 미만, 더욱 바람직하게는 20℃ 미만, 특히 10℃ 미만이다.

[0046] 단량체 반응은 라디칼 형성 개시제(라디칼 쇄 개시제)에 의해 개시된다. 이들 물질 부류는, 예를 들면, 산소, 하이드로퍼옥사이드, 과산화물 및 아조 화합물, 예를 들면, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 비스(2-에틸헥실) 퍼옥시디카보네이트, 3급-부틸 퍼피발레이트, 3급-부틸 퍼말레에이트, 3급-부틸 퍼벤조에이트, 디쿠밀 퍼옥사이드, 3급-부틸 쿠밀 퍼옥사이드, 디(3급-부틸) 퍼옥사이드, 2,2'-아조비스(2-메틸프로파노니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)을 포함한다. 개시제는 단독으로 또는 둘 이상의 혼합물로서, 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10중량%의 양으로 사용한다.

[0047] 고압 벌크 중합은 공지된 고압 반응기, 예를 들면, 오토클레이브 또는 관상 반응기 속에서 배치식 또는 연속식으로 수행하며, 관상 반응기가 특히 유용한 것으로 입증되었다. 반응 혼합물 중에 용매, 예를 들면, 지방족 및/또는 방향족 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물, 벤젠 또는 톨루엔이 존재할 수 있다. 실질적으로 용매를 포함하지 않는 공정이 바람직하다. 중합의 바람직한 양태에서, 단량체, 개시제 및 (조절제를 사용하는 경우) 조절제의 혼합물을 반응기 입구 및 하나 이상의 측면 분관(side branch)을 통해 관상 반응기에 공급한다. 공단량체를 에틸렌과 함께 또는 개별적으로 측면 스트림을 통해 반응기에 계량 투입할 수 있다. 단량체 스트림은 상이한 조성을 가질 수 있다[참조: EP-A 제0 271 738호 및 EP-A 제0 922 716호].

[0048] 적합한 공중합체 또는 삼원 공중합체의 예는

[0049] 비닐 아세테이트 10 내지 40중량% 및 에틸렌 60 내지 90중량%를 포함하는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체;

[0050] DE-A 제34 43 475호로부터 공지되어 있는 에틸렌-비닐 아세테이트-헥센 삼원공중합체;

[0051] EP-B 제0 203 554호에 기재되어 있는 에틸렌-비닐 아세테이트-디이소부틸렌 삼원공중합체;

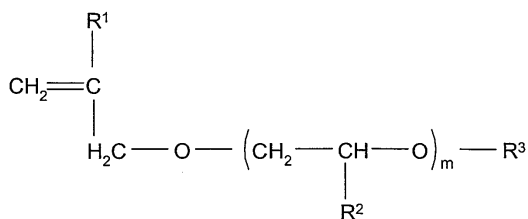
[0052] EP-B 제0 254 284호로부터 공지되어 있는 에틸렌-비닐 아세테이트-디이소부틸렌 삼원공중합체와 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체와의 혼합물;

[0053] EP-B 제0 405 270호에 기재되어 있는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체와 에틸렌-비닐 아세테이트-N-비닐피롤리

돈 삼원공중합체와의 혼합물;

- [0054] EP-B 제0 463 518호에 기재되어 있는 에틸렌/비닐 아세테이트/이소부틸 비닐 에테르 삼원공중합체;
- [0055] EP-B 제0 493 769호로부터 공지되어 있는, 에틸렌 이외에 비닐 아세테이트 10 내지 35중량% 및 특정 네오 화합물 1 내지 25중량%를 함유하는 에틸렌/비닐 아세테이트/네오노나노에이트 또는 -비닐 네오데카노에이트 삼원공중합체;
- [0056] EP 제0778855호에 기재되어 있는 에틸렌, 탄소수 4 이하의 제1 비닐 에스테르 및, 탄소수 7 이하의 측쇄 카복실산 또는 탄소수 8 내지 15의 측쇄 비-3급 카복실산으로부터 유도된 제2 비닐 에스테르로 구성된 삼원공중합체;
- [0057] DE-A 제196 20 118호에 기재되어 있는 에틸렌, 하나 이상의 지방족 C₂- 내지 C₂₀-모노카복실산의 비닐 에스테르 및 4-메틸펜텐-1로 구성된 삼원공중합체;
- [0058] DE-A 제196 20 119호에 기재되어 있는 에틸렌, 하나 이상의 지방족 C₂- 내지 C₂₀-모노카복실산의 비닐 에스테르 및 비사이클로[2.2.1]헵트-2-엔으로 구성된 삼원공중합체를 포함한다.
- [0059] 동일하거나 상이한 에틸렌 공중합체들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 혼합 비율은 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 특히 5:1 내지 1:5이다.
- [0060] 공중합체(B)는 바람직하게는 디카복실산 및 이의 유도체, 예를 들면, 에스테르 및 무수물로부터 유도된다. 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 특히 말레산 무수물이 바람직하다. 특히 적합한 공단량체는 탄소수 10 내지 20, 특히 12 내지 18의 올레핀이다. 이들은 바람직하게는 직쇄형이며, 예를 들면, 도데센, 트리데센, 테트라데센, 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센 및 옥타데센에서와 같이 이중결합이 말단에 존재한다. 당해 중합체 내에서 말레산 무수물 대 올레핀(들)의 비는 바람직하게는 1:1.5 내지 1.5:1의 범위이고, 특히 등몰량이다. 또한, 특정 올레핀, 예를 들면, 비교적 단쇄 및 비교적 장쇄인 올레핀, 알릴 폴리글리콜 에테르, C₁-C₃₀-알킬 (메트)아크릴레이트, 비닐 방향족 또는 C₁-C₂₀-알킬 비닐 에테르 및 말레산 무수물과 공중합 가능한 추가의 공단량체가 20mol% 이하, 바람직하게는 10mol% 미만, 특히 5mol% 미만의 소량으로 존재할 수 있다. 분자량이 5,000g/mol 이하인 폴리(이소부틸렌)이 또한 소량으로 사용되며, 높은 비율의 말단 비닐리덴 그룹을 포함하는 반응성이 높은 변형체가 바람직하다. 이들 추가의 공단량체는 효율을 결정하는 인자 Q의 계산시 고려하지 않는다.
- [0061] 알릴 폴리글리콜 에테르는 화학식 1의 화합물이다.

화학식 1



- [0062] 위의 화학식 1에서,
- [0063] R¹은 수소 또는 메틸이고,
- [0064] R²는 수소 또는 C₁-C₄-알킬이고,
- [0065] m은 1 내지 100이고,
- [0066] R³은 C₁-C₂₄-알킬, C₅-C₂₀-사이클로알킬, C₆-C₈-아릴 또는 -C(O)-R⁴(여기서, R⁴는 C₁-C₄₀-알킬, C₅-C₁₀-사이클로알킬 또는 C₆-C₁₈-아릴이다)이다.
- [0068] 본 발명에 따르는 공중합체(B)는 바람직하게는 50 내지 220℃, 특히 100 내지 190℃, 특히 130 내지 170℃의 온도에서 제조한다. 비록 비양성자성 용매(예를 들면, 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌) 또는 비교적 비점이 높은 방향족, 지방족 또는 이소방향족(isoaliphatic) 용매 또는 용매 혼합물(예를 들면, 케로센 또는 솔벤트 나프타(Solvent Naphtha))의 존재하에 중합을 수행할 수도 있지만, 바람직한 제조방법은 용매-비함유 벌크

중합법이다. 거의 조절 효과를 나타내지 않는 지방족 또는 이소지방족 용매 속에서 중합을 수행하는 것이 특히 바람직하다. 중합 혼합물 중의 용매의 비율은 일반적으로 10 내지 90중량%, 바람직하게는 35 내지 60중량%이다. 용액 중합의 경우, 반응 온도는 용매의 비점을 통해서 또는 감압 또는 승압하에 작업함으로써 특히 간단한 방법으로 설정할 수 있다.

- [0069] 단량체 반응은 라디칼 형성 개시제(라디칼 쇄 개시제)에 의해 개시된다. 이들 물질 부류는, 예를 들면, 산소, 하이드로퍼옥사이드 및 과산화물, 예를 들면, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 비스(2-에틸헥실) 퍼옥시디카보네이트, 3급-부틸 퍼피발레이트, 3급-부틸 퍼말레에이트, 3급-부틸 퍼벤조에이트, 디쿠밀 퍼옥사이드, 3급-부틸 쿠밀 퍼옥사이드, 디(3급-부틸) 퍼옥사이드, 및 아조 화합물, 예를 들면, 2,2'-아조비스(2-메틸프로파노니트릴) 또는 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)을 포함한다. 개시제는 단독으로 또는 둘 이상의 혼합물로서, 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10중량%의 양으로 사용한다.
- [0070] 공중합체는 말레산, 푸마르산 및/또는 이타콘산과 적합한 알콜과의 에스테르화 반응 후 공중합시키거나, 올레핀(들)과 이타콘산 무수물 및/또는 말레산 무수물과의 공중합 후 에스테르화시켜 제조할 수 있다. 무수물과의 공중합을 수행한 후, 수득된 공중합체를 에스테르화시키는 것이 바람직하다.
- [0071] 둘 다의 경우, 이러한 에스테르화는, 예를 들면, 50 내지 300°C에서 무수물 1mol당 0.8 내지 2.5mol의 알콜, 바람직하게는 무수물 1mol당 1.0 내지 2.0mol의 알콜과 반응시킴으로써 수행한다. 무수물 1mol당 약 1mol의 알콜을 사용하는 경우, 모노에스테르가 형성된다. 에스테르화 반응 온도는 바람직하게는 약 70 내지 120°C이다. 비교적 많은 양의 알콜, 바람직하게는 무수물 1mol당 2mol의 알콜을 사용하는 경우, 100 내지 300°C, 바람직하게는 120 내지 250°C에서 디에스테르가 형성된다. 반응수는 불활성 기체 스트림을 사용하여 증발 제거시키거나 유기 용매의 존재하에 공비 증류법으로 제거할 수 있다. 이를 위해, 20 내지 80중량%, 특히 30 내지 70중량%, 특히 35 내지 55중량%의 하나 이상의 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 유용한 모노에스테르는 산가가 30 내지 70mg KOH/g, 바람직하게는 40 내지 60mg KOH/g인 공중합체이다. 산가가 40mg KOH/g 미만, 특히 30mg KOH/g 미만인 공중합체는 디에스테르인 것으로 생각된다. 모노에스테르가 특히 바람직하다.
- [0072] 부분 에스테르화의 경우, 이와 같이 수득된 산이 그 자체로 또는 이의 염 형태로 첨가제에 존재할 수 있다. 이러한 염에 바람직한 양이온은 1급, 2급 및 3급 아민의 암모늄 이온이다. 이러한 아민의 알킬 잔기는 바람직하게는 탄소수가 1 내지 20이며, 헤테로원자(예를 들면, 질소, 산소 또는 황)를 포함할 수 있다. 추가로, 적합한 양이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이 금속 이온, 예를 들면, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 크롬, 망간, 철 및 세륨 이온이다.
- [0073] 적합한 알콜은 비록 소량, 예를 들면, 30중량% 이하, 바람직하게는 20중량% 이하, 특히 10중량% 이하의 측쇄(1 위치 또는 2위치) 알콜을 함유할 수도 있지만, 특히 직쇄형이다. 옥탄올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올 및 헥사데칸올이 특히 바람직하다. 중합시 상이한 올레핀들의 혼합물을 사용하고 에스테르화 반응시 상이한 알콜들의 혼합물을 사용하면, 더욱 효율적으로 특정 지방산 에스테르 조성을 조정할 수 있다.
- [0074] 바람직한 양태에서, 첨가제는 성분(A) 및 성분(B) 이외에, C₁₀-C₂₄-알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 기본으로 하는 중합체 또는 공중합체[성분(C)]를 추가로 포함할 수 있다. 당해 폴리(알킬 아크릴레이트) 및 메타크릴레이트는 분자량이 800 내지 1,000,000g/mol이고, 바람직하게는 카프릴 알콜, 카프로 알콜, 운데실 알콜, 라우릴 알콜, 미리스틸 알콜, 세틸 알콜, 팔미톨레일 알콜, 스테아릴 알콜 또는 이들의 혼합물, 예를 들면, 코코넛 알콜, 야자수 알콜, 우지 지방 알콜 또는 베헤닐 알콜로부터 유도된다.
- [0075] 바람직한 양태에서, 본 발명에 따르는 공중합체(B)의 혼합물을 사용하되, 단 혼합 성분들의 Q 값의 평균은 또한 23 내지 27, 바람직하게는 24 내지 26이다.
- [0076] 본 발명에 따르는 첨가제 성분(A) 및 (B)의 혼합 비율(중량부 단위)은 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 특히 5:1 내지 1:2이다. 성분(A), (B) 및 (C)로 구성된 제형 중의 성분(C)의 비율은 40중량% 이하일 수 있다. 바람직하게는 20중량% 미만, 특히 1 내지 10중량%이다.
- [0077] 본 발명에 따르는 첨가제는 0.001 내지 5중량%, 바람직하게는 0.005 내지 1중량%, 특히 0.01 내지 0.5중량%의 양으로 오일에 첨가한다. 첨가제는 그 자체로 사용하거나 용매, 예를 들면, 지방족 및/또는 방향족 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물, 예를 들면, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 데칸, 펜타데칸, 석유 분획물, 케로센, 나프타, 디젤, 가열 오일(heating oil), 이소파라핀 또는 시판 용매 혼합물, 예를 들면, 솔벤트 나프타, 셀솔

AB^R(Shellisol AB), 솔베소 150^R(Solvesso 150), 솔베소 200, 엑솔^R(Exxsol), 이소파르^R(Isopar) 및 셸솔 D 타입^R(Shellisol D type)에 용해 또는 분산시켜 사용할 수 있다. 바람직하게는, 첨가제는 지방산 알킬 에스테르를 기본으로 하는 식물성 또는 동물성 기원의 연료 오일에 용해시킨다. 본 발명에 따르는 첨가제는 바람직하게는 1 내지 80중량%, 특히 10 내지 70중량%, 특히 25 내지 60중량%의 용매를 포함한다.

[0078] 바람직한 양태에서, 종종 바이오디젤(biodiesel) 또는 바이오 연료라고도 하는 연료 오일은 탄소수 14 내지 24의 지방산 및 탄소수 1 내지 4의 알콜로부터 제조된 지방산 알킬 에스테르이다. 전형적으로, 비교적 높은 비율의 지방산이 1개, 2개 또는 3개의 이중결합을 함유한다. 더욱 바람직하게는, 이들은, 예를 들면, 평지씨유 산 메틸 에스테르 및, 특히 평지씨유 지방산 메틸 에스테르, 해바라기유 지방산 메틸 에스테르 및/또는 대두유 지방산 메틸 에스테르를 포함하는 혼합물이다. 본 발명에 따르는 첨가제는 지방산 메틸 에스테르와 광유 디젤과의 혼합물 중에 동일하게 성공적으로 사용할 수 있다. 이러한 혼합물은 바람직하게는 25중량% 이하, 특히 10중량% 이하, 특히 5중량% 이하의 식물성 또는 동물성 기원의 연료 오일을 함유한다.

[0079] 본 발명에 따르는 첨가제가 사용될 수 있는, 식물성 또는 동물성 재료로부터 유도된 오일의 예는 평지씨유, 고수풀유, 대두유, 면실유, 해바라기유, 피마자유, 올리브유, 땅콩유, 옥수수유, 아몬드유, 야자 종자유, 코코넛유, 겨자씨유, 우지, 골유(bone oil) 및 어유이다. 추가의 예는 밀, 황마, 참깨, 쉬 트리 너트(shea tree nut), 아라키스유 및 아마씨유로부터 유도된 오일을 포함한다. 바이오디젤이라고도 하는 지방산 알킬 에스테르는 선행 기술로부터 공지되어 있는 방법으로 이들 오일로부터 유도할 수 있다. 글리세롤로 부분 에스테르화된 지방산의 혼합물인 평지씨유가, 다량으로 수득할 수 있고 평지씨를 추출 압착시키는 간단한 방법으로 수득할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 광범위하게 시판중인 해바라기유 및 대두유 및 이들의 평지씨유와의 혼합물이 바람직하다.

[0080] 유용한 지방산의 저급 알킬 에스테르는, 예를 들면, 시판 혼합물로서 다음을 포함한다: 각각 바람직하게는 요오드가가 50 내지 150, 특히 90 내지 125인, 탄소수 12 내지 22의 지방산(예를 들면, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨산, 스테아르산, 올레산, 엘라이드산, 페트로셀산, 리시놀산, 엘라에오스테아르산, 리놀산, 리놀렌산, 에이코사노산, 가돌레인산, 도코사노산 또는 에루크산)의 에틸, 프로필, 부틸 및 특히 메틸 에스테르. 특히 유리한 특성을 나타내는 혼합물은 탄소수가 16 내지 22이고 1개, 2개 또는 3개의 이중결합을 갖는 지방산의 메틸 에스테르를 주로, 다시 말하면 50중량% 이상 포함하는 것들이다. 바람직한 지방산의 비교적 저급 알킬 에스테르는 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 에루크산의 메틸 에스테르이다.

[0081] 언급한 유형의 시판 혼합물은, 예를 들면, 식물성 및 동물성 지방 및 오일을 가수분해시키고 비교적 저급인 지방족 알콜과 에스테르 교환반응시켜 이들을 에스테르화함으로써 수득한다. 지방산의 비교적 저급 알킬 에스테르를 제조하기 위해서는, 요오드가가 높은 지방 및 오일, 예를 들면, 해바라기유, 평지씨유, 고수풀유, 피마자유, 대두유, 면실유, 땅콩유 또는 우지를 출발 물질로 하는 것이 유리하다. 지방산 성분의 80중량% 초과량이 탄소수 18의 불포화 지방산으로부터 유도된, 신규한 유형의 평지씨유를 기본으로 하는 지방산의 비교적 저급 알킬 에스테르가 바람직하다.

[0082] 바이오 연료로서 사용할 수 있는 본 발명에 따르는 오일이 특히 바람직하다. 바이오 연료, 즉 식물성 또는 동물성 재료로부터 유도된 연료는 연소시 환경에 덜 유해한 것으로 생각되며 재생 가능한 공급원으로부터 수득된다. 예를 들면, 연소시에, 동량의 원유 증류물 연료, 예를 들면, 디젤 연료를 사용하는 경우보다 더 적은 양의 이산화탄소가 형성되며, 이산화황이 거의 형성되지 않는 것으로 보고되어 있다. 식물성 오일의 특정 유도체, 예를 들면, 가수분해시키고 1가 알킬 알콜로 재에스테르화시켜 수득된 것들을 디젤 오일의 대체물로서 사용할 수 있다. 또한, 폐식용유가 연료로서 동일하게 적합하다. 최근에, 평지씨유 에스테르의 혼합물, 예를 들면, 10:90(용적 기준) 비율의 평지씨유 오일 메틸 에스테르(RME)와 원유 증류물 연료와의 혼합물이 가까운 미래에 시판될 수 있다고 보고되었다. 본 발명에 따르는 첨가제는 이러한 혼합물에도 적합하다.

[0083] 따라서, 바이오 연료는 연료로서 사용할 수 있는, 식물성 또는 동물성 재료 또는 이들 모두, 또는 이들의 유도체로부터 수득된 오일이다.

[0084] 비록 위의 오일 중 다수가 바이오 연료로서 사용될 수 있지만, 식물성 오일 유도체가 바람직하고, 특히 바람직한 바이오 연료는 평지씨유, 면실유, 대두유, 해바라기유, 올리브유 또는 야자유의 알킬 에스테르 유도체이며, 평지씨유 메틸 에스테르가 매우 특히 바람직하다.

[0085] 당해 첨가제는 선행 기술의 방법에 따라, 첨가제를 첨가할 오일에 도입할 수 있다. 하나 이상의 첨가제 성분 또는 공첨가제 성분을 사용하고자 하는 경우, 이러한 성분들은 오일에 함께 도입하거나 목적하는 조합으로 개별

적으로 도입할 수 있다.

[0086] 본 발명에 따르는 첨가제는 특히 겨울에 사용하기 위해 시중에 공급이 필요한, 바이오디젤의 CFPP 값을 -20°C 미만의 값 및 간혹 -25°C 미만의 값으로 조절할 수 있다. 이는 또한 해바라기유 및 대두유의 함량이 높은 문제가 있는 오일에 적용된다. 또한, 이와 같이 첨가제를 첨가한 오일은 냉온 변화 안정성이 양호하다. 즉, CFPP 값이 겨울 조건하의 저장시에도 일정하게 유지된다.

[0087] 문제의 구체적 해결을 위한 첨가제 포장을 제공하기 위해, 또한 본 발명에 따르는 첨가제를, 단지 원유, 윤활유 또는 연료 오일의 냉류 특성을 개선시키는 하나 이상의 유용성 공첨가제와 함께 사용할 수 있다. 이러한 공첨가제의 예는 파라핀 분산액에 영향을 미치는 극성 화합물(파라핀 분산제) 및 유용성 양친성 물질(oil-soluble amphiphil)이다.

[0088] 본 발명에 따르는 첨가제는 파라핀 분산제와의 혼합물로서 사용할 수 있다. 파라핀 분산제는 파라핀 결정의 크기를 감소시키고, 파라핀 입자가 분리되는 것이 아니라, 침강 경향이 현저하게 감소되어 콜로이드 상태로 계속 분산되게 하는 효과를 제공한다. 유용한 파라핀 분산제는 이온성 그룹 또는 극성 그룹을 갖는 유용성 극성 화합물, 예를 들면, 지방족 또는 방향족 아민, 바람직하게는 장쇄 지방족 아민을 지방족 또는 방향족 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라카복실산 또는 이의 무수물과 반응시켜 수득된 아민 염 및/또는 아미드[참조: 미국 특허 제4211 534호]인 것으로 입증되었다. 다른 파라핀 분산제는 1급 모노알킬아민 및/또는 지방족 알콜과 임의로 반응시킬 수 있는 α, β -불포화 화합물과 말레산 무수물의 공중합체[참조: EP 제0 154 177호], 알케닐-스피로-비스락톤과 아민과의 반응 생성물[참조: EP 제0 413 279 B1호] 및 α, β -불포화 디카복실산 무수물을 기본으로 하는 삼원 공중합체, α, β -불포화 화합물 및 저급 불포화 알콜의 폴리옥시알킬렌 에테르의 반응 생성물[참조: EP 제 0 606 055 A2호]이다.

[0089] 본 발명에 따르는 첨가제와 파라핀 분산제와의 혼합 비율(중량부 단위)은 1:10 내지 20:1, 바람직하게는 1:1 내지 10:1이다.

[0090] 본 발명에 따르는 첨가제는 위에 기재된 식물성 또는 동물성 기원의 연료 오일 뿐만 아니라, 당해 오일과 중간 유분과의 혼합물에도 사용할 수 있다. 바이오 연료 오일과 중간 유분과의 혼합 비율은 1:99 내지 99:1일 수 있다. 바이오 연료:중간 유분의 혼합 비율은 특히 바람직하게는 1:99 내지 10:90이다.

[0091] 중간 유분은 특히, 원유를 증류시켜 수득되고 120 내지 450°C 의 범위에서 비등하는 광유, 예를 들면, 케로센, 제트 연료(jet fuel), 디젤 및 가열 오일이다. 황을 0.05 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 350ppm 미만, 특히 200ppm 미만, 특정 경우에는 50ppm 미만의 양으로 포함하는 중간 유분을 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로 이들은 수소화 조건하에 정제되어 단지 적은 분획의 폴리방향족 및 극성 화합물을 함유하는 중간 유분이다. 이들은 바람직하게는 370°C 미만, 특히 350°C , 특정 경우에는 330°C 미만에서 95% 증류점을 갖는 중간 유분이다. 예를 들면, 피셔-트로프슈법(Fischer-Tropsch process)으로 수득할 수 있는 합성 연료도 중간 유분로서 적합하다.

[0092] 당해 첨가제는 단독으로 사용하거나, 다른 첨가제, 예를 들면, 다른 유동점 강하제 또는 탈랍(dewaxing) 보조제, 부식 억제제, 산화방지제, 슬러지 억제제, 헤이즈 방지제(dehazer) 및 혼탁점을 저하시키기 위한 첨가제와 함께 사용할 수 있다.

[0093] 실시예

[0094] 시험 오일의 특정화:

[0095] CFPP 값을 EN 116에 따라 측정하고 혼탁점을 ISO 3015에 따라 측정한다.

표 1

[0096] 사용된 시험 오일의 특정화

오일 번호		CP	CFPP
E1	평지씨유 산 메틸 에스테르	-2.3	-14°C
E2	평지씨유 산 메틸 에스테르 80% + 해바라기유 산 메틸 에스테르 20%	-1.6	-10°C

E3	평지씨유 산 메틸 에스테르 90% + 대두유 산 메틸 에스테르 10%	-2.0	-8℃
----	--	------	-----

[0097] 다음과 같은 첨가제가 사용되었다:

[0098] 에틸렌 공중합체(A)

[0099] 사용된 에틸렌 공중합체는 표 2에 명시한 특성을 갖는 시판품이다. 당해 제품은 케로센 중의 65% 또는 50%(A3) 희석액으로서 사용한다.

표 2

[0100] 사용된 에틸렌 공중합체의 특정화

실시예	공단량체(들)	V140	CH ₃ /100 CH ₂
A1	비닐 아세테이트 13.6mol%	130mPas	3.7
A2	비닐 아세테이트 13.7mol% 및 비닐 네오데카노에이트 1.4mol%	105mPas	5.3
A3(C)	비닐 아세테이트 11.2mol%	220mPas	6.2
A4(C)	비닐 아세테이트 16mol%를 포함하는 EVA 공중합체와 비닐 아세테이트 5mol%를 포함하는 EVA 공중합체와의 13:1 비율의 혼합물	95mPas/350mPas	3.2/5.7

[0101] 코움 중합체(B)

[0102] 라디칼 쇠 개시제로서 동일한 부(part)의 3급-부틸 퍼옥시벤조에이트와 3급-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트와의 혼합물의 존재하에 160℃에서 비교적 비점이 높은 방향족 탄화수소 혼합물 중에서 말레산 무수물을 α-올레핀과 중합시킨다(EP 제0 606 055호). 표 3에 단량체들의 몰 비, 에스테르화에 사용된 지방 알코올의 쇠 길이 및 이로부터 계산된 인자 Q가 기재되어 있다.

[0103] 에스테르화 반응을 90 내지 100℃에서 솔벤트 나프타(40 내지 50중량%)의 존재하에 수행하여 모노에스테르를 수득하고 160 내지 180℃에서 반응수를 공기 분리하여 디에스테르를 수득한다. 에스테르화도는 산가에 반비례한다.

표 3a

사용된 코움 중합체의 특정화

실시예	공단량체	알콜	Q	산가 [mg KOH/g]
B1	MA-코-C14/16- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C10	23.0	47.0
B2	MA-코-C14/16- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C10	23.0	8.5
B3	MA-코-C14/16- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C12	25.0	48.2
B4	MA-코-C14/16- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C12	25.0	28.8
B5	MA-코-C14/16- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C14	27.0	51.0
B6	MA-코-C12/14- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C14	25.0	44.8
B7	MA-코-C12/14- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C12	23.0	51.1
B8	MA-코-C14/16- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	85% C12 15% C16	25.6	49.9
B9	MA-코-C16- α -올레핀(1 : 1)	C12	26.0	12.3
B10	MA-코-C14- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C14	26.0	46.3
B11	MA-코-C14- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C12	24.0	49.3

[0104]

표 3b

실시예	공단량체	알콜	Q	산가 [mg KOH/g]
B12	MA-코-C16- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C10	24.0	47.9
B13	MA-코-C16/18- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C10	25.0	53.0
B14	MA-코-C10- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	50% C ₁₆ 50% C ₁₈	25.0	48.0
B15	MA-코-C14/16- α -올레핀-코-(알릴 메틸 폴리글리콜) (1 : 0.45 : 0.45 : 0.1)	C12	25.0	45.8
B16 (C)	MA-코-C16- α -올레핀(1 : 1)	C12	26.0	49.1
B17	MA-코-C10- α -올레핀(1 : 1)	C12	20.0	48.8
B18 (C)	MA-코-C14/16- α -올레핀(1 : 0.5 : 0.5)	C16	29.0	16.5
B19 (C)	푸마레이트-비닐 아세테이트	C14	적용할 수 없음	0.4
B20 (C)	푸마레이트-비닐 아세테이트	50% C14 50% C16	적용할 수 없음	0.7

[0105]

[0106]

폴리(알킬 (메트)아크릴레이트)(C)

[0107]

사용된 폴리(알킬 (메트)아크릴레이트)는 비교적 비점이 높은 용매 중의 50% 희석액으로서 표 4에 기재된 화합물이다. K 값은 5% 툴루엔성 용액 중에서 25℃에서 우벨로데(Ubbelohde)에 따라 측정한다.

표 4

[0108] 사용된 폴리(아크릴레이트)의 특정화

C1	폴리(옥타데실 아크릴레이트), K 값 32
C2	폴리(도데실 아크릴레이트), K 값 35.6
C3	폴리(베헤닐 아크릴레이트), K 값 22.4

[0109] 삼원 공중합체의 효율

[0110] 위의 표에 따르는 상이한 바이오 연료의 CFPP 값(EN 116에 따름, 단위: °C)을 첨가제 혼합물을 1200ppm, 1500ppm 및 2000ppm 가한 후 측정한다. 백분율은 특정 혼합물 중의 중량부를 기준으로 한다. 표 5 내지 7에 기재되어 있는 결과에 따르면, 본 발명에 따르는 인자 Q를 갖는 코옴 중합체는 함량이 낮더라도 CFPP 저하 효과가 우수하고, 함량이 높은 경우, 추가의 능력을 제공한다.

표 5a

시험 오일 E1의 CFPP 시험

실시에	코옴 중합체	에틸렌 공중합체	폴리 아크릴 레이트	시험 오일 1의 CFPP		
				1200 ppm	1500 ppm	2000 ppm
1	20% B1	80%A2	—	-18	-19	-20
2	20% B2	80%A2	—	-20	-21	-21
3	20% B3	80% A2	—	-20	-23	-24
4	20% B4	80% A2	—	-21	-23	-21
5	20% B5	80% A2	—	-19	-21	-25
8	20% B8	80% A2	—	-20	-22	-24
9	20% B9	80% A2	—	-20	-22	-22
10	20% B10	80% A2	—	-21	-23	-24
11	20% B11	80% A2	—	-21	-23	-23*
12	20% B12	80% A2	—	-20	-22	-29
13	20% B13	80% A2	—	-20	-23	-26
14	20% B14	80% A2	—	-21	-22	-25
15	19% B8	76% A2	5% C1	-20	-22	-25
16	19% B8	76% A2	5% C2	-21	-23	-21
17	19% B8	76% A2	5% C3	-20	-24	-26
18	34% B8	66% A2	—	-20	-22	-24

[0111]

표 5b

실시예	코움 중합체	에틸렌 공중합체	폴리 아크릴 레이트	시험 오일 1의 CFPP		
				1200 ppm	1500 ppm	2000 ppm
19	50% B8	50% A2	—	-19	-22	-23
20	20% B8	80% A1	—	-20	-23	-24
21	20% B8	80% A3	—	-19	-20	-21
22	B15	80% A2	—	-20	-22	-24
23	B16	80% A2	—	-20	-21	-24
24	10% B11 10% B16	80% A2	—	-21	-24	-25
25	20% B9	80% A4	—	-20	-23	-25
26	20% B13	80% A4	—	-20	-22	-24
27 (C)	—	A2	—	-14	-16	-10
28 (C)	—	A4	—	-13	-15	-18
29 (C)	B17	80% A2	—	-18	-18	-19
30 (C)	20% B18	80% A2	—	-17	-18	-18
31 (C)	20% B19	80% A2	—	-18	-17	-17
32 (C)	20% B20	80% A2	—	-18	-20	-13
33 (C)	—	—	C1	-9	-11	-12
34 (C)	—	—	C3	-18		-17

[0112]

표 6

시험 오일 E2의 CFPP 시험

실시예	코움 중합체	에틸렌 공중합체	폴리 아크릴 레이트	시험 오일 2의 CFPP		
				1200 ppm	1500 ppm	2000 ppm
35	20% B3	80% A2	—	-20	-21	-24
36	20% B4	80% A2	—	-19	-21	-23
37	20% B6	80% A2	—	-20	-22	-23
38	20% B7	80% A2	—	-19	-22	-21
39	20% B8	80% A2	—	-19	-21	-23
40	20% B9	80% A2		-18	-19	-20
41	20% B12	80% A2	—	-19	-22	-24
42	20% B13	80% A2	—	-18	-22	-28
43	20% B14	80% A2	—	-19	-23	-26
44	20% B15	80% A2	—	-19	-22	-25
45	20% B16	80% A2	—	-18	-23	-26
46	10% B11 10% B16	80% A2	—	-20	-22	-25
47	19% B8	76% A2	5% C1	-19	-23	-25
48	19% B8	76% A2	5% C3	-20	-22	-24
49 (C)	20% B17	80% A2	—	-15	-17	-18
50 (C)	20% B18	80% A2	—	-11	-13	-14
51 (C)	20% B19	80% A2	—	-16	-17	-19
52 (C)	20% B20	80% A2	—	-15	-15	-16

[0113]

표 7

시험 오일 E3의 CFPP 시험

실시예	코옴 중합체	에틸렌 공중합체	폴리 아크릴 레이트	시험 오일 E3의 CFPP	
				1200 ppm	2000 ppm
53	20% B3	80% A2	—	-19	-24
54	20% B5	80% A2	—	-15	-14
55	20% B8	80% A2	—	-19	-24
56	20% B10	80% A2	—	-21	-24
57	20% B11	80% A2	—	-18	-24
58	20% B14	80% A2	—	-18	-24
59	10% B11 10% B16	80% A2	—	-19	-24
60	19% B8	76% A2	5% C1	-20	-23
61	19% B8	76% A2	5% C3	-18	-26
62 (C)	20% B17	80% A2	—	-15	-17
63 (C)	20% B18	80% A2	—	-15	-14
64 (C)	20% B19	80% A2	—	-14	-17
65 (C)	20% B20	80% A2	—	-14	-17
66 (C)	—	—	C1	-14	-14

[0114]

[0115] 지방산 메틸 에스테르의 냉온 변화 안정성

[0116] 오일의 냉온 변화 안정성을 측정하기 위해서 표준화된 냉온 변화 처리 전후의 DIN EN 116에 따르는 CFPP 값을 비교한다.

[0117] 바이오 연료(시험 오일 E1) 500ml를 적합한 냉온 첨가제로 처리하고 계량용 실린더에 넣은 후 프로그래밍 가능한 냉각 챔버에 1주일 동안 저장한다. 그 시간 동안, -13℃로 냉각시킨 후 다시 -3℃로 가열하는 과정을 반복 수행하는 프로그램을 실행시킨다. 당해 주기를 6회 연속적으로 수행한다(표 8).

표 8

[0118] 냉온 변화 안정성 측정용 냉각 프로그램

영역	초기	최종	시간	설명
A→B	+5℃	-3℃	8시간	주기 출발 온도로의 예냉
B→C	-3℃	-3℃	2시간	일정한 온도, 주기 시작
C→D	-3℃	-13℃	14시간	온도 하강, 결정 형성 개시
D→E	-13℃	-13℃	2시간	일정한 온도, 결정 성장
E→F	-13℃	-3℃	6시간	온도 상승, 결정 용융
F→B				6회의 추가의 B→F 주기를 수행함

[0119] 이어서, 첨가제를 첨가한 오일 샘플을 교반하지 않고 실온으로 냉각시킨다. CFPP 측정용으로 샘플 50ml를 계량용 실린더의 상부, 중간 및 하부 영역 각각으로부터 채취한다. 저장 전의 CFPP 값과 저장 후의 CFPP 값의 평균 값의 편차 및 3K 미만인 각각의 상들 사이의 편차는 냉온 변화 안정성이 양호함을 나타낸다.

표 9

[0120] 첨가제를 첨가한 오일의 냉온 변화 안정성:

실시예	첨가제			저장 전 CFPP	저장 후 CFPP					
	코움 중 합제	에틸렌 공중합제	함량		하부	△CFPP (하부)	중간	△CFPP (중간)	상부	△CFPP (상부)
67	20% B13	80% A2	1500ppm	-23℃	-22℃	-1K	-22.5℃	-0.5K	-22℃	-1K
68	20% B13	80% A4	1500ppm	-22.5℃	-22℃	0.5K	-22.5℃	0K	-22℃	0.5K
69(C)	-	A4	2500ppm	-20℃	-12℃	8K	-12.5℃	7.5K	-14℃	6K

[0121] 위에 기재되어 있는 CFPP 값은 2회 측정 값의 평균 값이다.

발명의 효과

[0122] 본 발명의 첨가제는 1가 알콜의 지방산 에스테르의 냉류 거동을 개선시키고, 오일을 이의 혼탁점 이하의 온도 영역에서 장기간 저장하는 경우에도 CFPP 값을 -20℃ 이하에서 일정하게 유지시킨다.