



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월03일

(11) 등록번호 10-1498002

(24) 등록일자 2015년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10L 1/14 (2006.01) C10L 1/197 (2006.01)

C10L 10/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7001388

(22) 출원일자(국제) 2008년06월17일

심사청구일자 2013년01월14일

(85) 번역문제출일자 2010년01월20일

(65) 공개번호 10-2010-0049036

(43) 공개일자 2010년05월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/004852

(87) 국제공개번호 WO 2008/155090

국제공개일자 2008년12월24일

(30) 우선권주장

10 2007 028 306.9 2007년06월20일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP09503530 A

US05286264 A

US05998530 A

US06251146 B1

전체 청구항 수 : 총 29 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 저온 유동성이 개선된, 세정 첨가제 함유 광유

(57) 요약

본 발명은 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물 (여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소원자를 포함한다)인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)를 포함하는 중간 증류물에서 하기 화합물 B)와 상이한 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응을 개선시키기 위한, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 에틸렌과 2 내지 10.5몰%의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르와의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B)의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물인 하나 이상의 무회분(ashless) 질소 함유 세정 첨가제 A)로서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소원자를 포함하는, 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A);

파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 에틸렌과 5 내지 10.5몰%의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르와의 공중합체로부터 선택되는, 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키기 위한, 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B); 및

상기 화합물 B)와 상이한 광유 저온 유동 개선제 C)로서, 사용되는 저온 유동 개선제 C)가 화학식 $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ 의 화합물과 하나 이상의 아실 그룹을 함유하는 화합물과의 반응 생성물인 오일 가용성 극성 질소 화합물이고, 상기 화학식에서, R^6 , R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이할 수 있고, 이들 그룹 중의 하나 이상은 $\text{C}_8\text{-C}_{36}$ -알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ -사이클로알킬 또는 $\text{C}_8\text{-C}_{36}$ -알케닐이고, 나머지 그룹은 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ -알킬, $\text{C}_2\text{-C}_{36}$ -알케닐, 사이클로헥실이거나, 또는 화학식 $-(\text{A-O})_x\text{-E}$ 또는 $-(\text{CH}_2)_n\text{-NYZ}$ 의 그룹이며, 이때, A는 에틸 또는 프로필 그룹이고, x는 1 내지 50이고, E는 H, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -알킬, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -사이클로알킬 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -아릴이고, n은 2, 3 또는 4이고, Y 및 Z는 각각 독립적으로 H, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -알킬 또는 $-(\text{A-O})_x$ 인, 광유 저온 유동 개선제 C)

를 포함하는 중간 증류물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 질소 함유 세정 첨가제 A) 1중량부를 기준으로 하여, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 상기 오일 가용성 화합물 B) 0.01 내지 10중량부가 사용되는, 중간 증류물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물이 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A) 10 내지 10,000ppm을 함유하는, 중간 증류물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 탄소수 15 내지 500의 알킬 라디칼을 갖는, 중간 증류물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 알킬 라디칼이 탄소수 3 내지 6의 저급 올레핀의 올리고머 또는 이들의 혼합물로부터 유도되는, 중간 증류물.

청구항 6

제5항에 있어서, 2-메틸-2-부텐, 2,3-디메틸-2-부텐 및/또는 이소부텐을 70mol% 이상 함유하는 탄소수 3 내지 6의 저급 올레핀의 올리고머들의 혼합물이 사용되는, 중간 증류물.

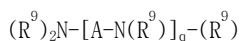
청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가, 폴리(이소부틸렌), 폴리(2-부텐), 폴리(2-메틸-2-부텐), 폴리(2,3-디메틸-2-부텐), 폴리(에틸렌-코-이소부틸렌) 및 어택틱 폴리(프로필렌)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고 말단 이중결합의 비율이 75mol% 이상인 고반응성 저분자량 폴리올레핀을 사용하여 제조되는, 중간 증류물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 하기 화학식의 폴리아민으로부터 유도되

는 극성 성분을 포함하는, 중간 증류물.



위의 화학식에서,

R^9 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 24 이하의 알킬 또는 하이드록시알킬 라디칼, 폴리옥시알킬렌 라디칼 $-(A-O)_r-$ 또는 폴리이미노알킬렌 라디칼 $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$ 이지만, 적어도 하나의 R^9 는 수소이고,

q는 1 내지 19의 정수이고,

A는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 라디칼이고,

r 및 s는 각각 독립적으로 1 내지 50의 정수이다.

청구항 9

제8항에 있어서, R^9 가 수소이고, q가 3 이상의 값인, 중간 증류물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 오일 가용성 알킬 라디칼 및 극성 헤드(head) 그룹을 포함하며, 상기 오일 가용성 알킬 라디칼 및 극성 헤드 그룹은 C-N 결합을 통해 또는 에스테르, 아마이드 또는 이미드 결합을 통해 서로 결합되는, 중간 증류물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 증기압 삼투압법으로 측정된 평균 분자량이 800g/mol 이상인, 중간 증류물.

청구항 12

제1항에 있어서, 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및/또는 알켄으로부터 선택된 올레핀성 불포화 화합물 8 내지 21mol%와 에틸렌과의 공중합체인 추가의 저온 유동 개선제가 존재하고, 상기 화합물이 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있으며, 이들 공단량체 중의 하나 이상이 상기 중합체에 존재할 수 있으며, 상기 저온 유동 개선제 C)의 공단량체 함량이 그룹 B)의 핵 형성제보다 1mol% 이상 많은, 중간 증류물.

청구항 13

제12항에 있어서, 에틸렌과 8 내지 21mol%의 화학식 1의 비닐 에스테르와의 공중합체인 추가의 저온 유동 개선제가 존재하는, 중간 증류물.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R^1 은 C_1 - C_{30} -알킬이고, 상기 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.

청구항 14

제13항에 있어서, R^1 이 탄소수 7 내지 11의 분지형 알킬 라디칼 또는 네오알킬 라디칼인, 중간 증류물.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체가 비닐 아세테이트 및, R^1 이 C_4 내지 C_{30} -알킬인 화학식 1의 하나 이상

의 추가의 비닐 에스테르를 함유하는, 중간 증류물.

청구항 16

제1항에 있어서, R^6 , R^7 및 R^8 중의 하나 이상이 C_{12} - C_{24} -알킬, C_{12} - C_{24} -알케닐 또는 사이클로헥실인, 중간 증류물.

청구항 17

제1항에 있어서, OH 그룹에 대해 오르토 및/또는 파라 위치에 1개 또는 2개의 알킬 라디칼을 갖는 알킬페놀과 탄소수 1 내지 12의 알데히드와의 축합 생성물인 알킬페놀-알데히드 수지인 추가의 저온 유동 개선제가 존재하는, 중간 증류물.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르가 비닐 알콜과 C_1 - C_{20} 카복실산과의 에스테르인, 중간 증류물.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르가 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 펜타노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐-n-옥타노에이트, 비닐-2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 이소데카노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 네오운데카노에이트 및 비닐 이소트리데실레이트로부터 선택되는, 중간 증류물.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르가 불포화 카복실산과 C_1 - C_{20} 알콜과의 에스테르인, 중간 증류물.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르가 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 및 메타크릴산의 상응하는 에스테르로부터 선택되는, 중간 증류물.

청구항 22

제1항 또는 제2항에 있어서, 에틸렌과 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르의 상기 공중합체가 탄소수 3 내지 8의 올레핀으로부터 유도된 구조 단위를 3mol% 이하 함유하고, 단 총 공단량체 함량이 10.5mol% 이하인, 중간 증류물.

청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 에틸렌 B)의 상기 공중합체의 140℃에서 측정된 용융 점도가 100 내지 5,000mPas인, 중간 증류물.

청구항 24

a) 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)로서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소원자를 포함하는, 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A);

b) 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 에틸렌과 5 내지 10.5몰%의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르와의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B); 및

c) 상기 화합물 B)와 상이한 광유 저온 유동 개선제 C)로서, 사용되는 저온 유동 개선제 C)가 화학식 $NR^6R^7R^8$ 의 화합물과 하나 이상의 아실 그룹을 함유하는 화합물과의 반응 생성물인 오일 가용성 극성 질소 화합물이고, 상

기 화학식에서, R^6 , R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이할 수 있고, 이들 그룹 중의 하나 이상은 C_8-C_{36} -알킬, C_6-C_{36} -사이클로알킬 또는 C_8-C_{36} -알케닐이고, 나머지 그룹은 수소, C_1-C_{36} -알킬, C_2-C_{36} -알케닐, 사이클로헥실이거나, 또는 화학식 $-(A-O)_x-E$ 또는 $-(CH_2)_n-NYZ$ 의 그룹이며, 이때, A는 에틸 또는 프로필 그룹이고, x는 1 내지 50이고, E는 H, C_1-C_{30} -알킬, C_5-C_{12} -사이클로알킬 또는 C_6-C_{30} -아릴이고, n은 2, 3 또는 4이고, Y 및 Z는 각각 독립적으로 H, C_1-C_{30} -알킬 또는 $-(A-O)_x$ 인, 광유 저온 유동 개선제 C)

를 포함하는 첨가제.

청구항 25

제24항에 있어서, 제12항 내지 제15항 및 제17항 중의 어느 한 항에 기재된 추가의 저온 유동 개선제가 존재하는, 첨가제.

청구항 26

제24항에 있어서, R^6 , R^7 및 R^8 중의 하나 이상이 $C_{12}-C_{24}$ -알킬, $C_{12}-C_{24}$ -알케닐 또는 사이클로헥실인, 첨가제.

청구항 27

a) 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)로서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소원자를 포함하는, 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A);

b) 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 에틸렌과 5 내지 10.5몰%의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르와의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B); 및

c) 상기 화합물 B)와 상이한 하나 이상의 광유 저온 유동 개선제 C)로서, 사용되는 저온 유동 개선제가 화학식 $NR^6R^7R^8$ 의 화합물과 하나 이상의 아실 그룹을 함유하는 화합물과의 반응 생성물인 오일 가용성 극성 질소 화합물이고, 상기 화학식에서, R^6 , R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이할 수 있고, 이들 그룹 중의 하나 이상은 C_8-C_{36} -알킬, C_6-C_{36} -사이클로알킬 또는 C_8-C_{36} -알케닐이고, 나머지 그룹은 수소, C_1-C_{36} -알킬, C_2-C_{36} -알케닐, 사이클로헥실이거나, 또는 화학식 $-(A-O)_x-E$ 또는 $-(CH_2)_n-NYZ$ 의 그룹이며, 이때, A는 에틸 또는 프로필 그룹이고, x는 1 내지 50이고, E는 H, C_1-C_{30} -알킬, C_5-C_{12} -사이클로알킬 또는 C_6-C_{30} -아릴이고, n은 2, 3 또는 4이고, Y 및 Z는 각각 독립적으로 H, C_1-C_{30} -알킬 또는 $-(A-O)_x$ 인, 광유 저온 유동 개선제 C)

를 포함하는, 황 함량이 100ppm 미만이고 90% 증류점이 360℃ 미만인 중간 증류물.

청구항 28

제27항에 있어서, 탄소수 10 내지 24인 지방산의 트리글리세라이드 또는 이로부터 수득할 수 있는 메탄올 또는 에탄올의 지방산 에스테르인, 동물성 및/또는 식물성 기원의 오일을 40용적% 이하 함유하는, 중간 증류물.

청구항 29

제27항에 있어서, R^6 , R^7 및 R^8 중의 하나 이상이 $C_{12}-C_{24}$ -알킬, $C_{12}-C_{24}$ -알케닐 또는 사이클로헥실인, 중간 증류물.

명세서

기술분야

본 발명은 세정 첨가제를 포함하는 광유 증류물의 저온 유동성을 개선시키기 위한 핵 형성제의 용도, 및 첨가제

가 부가된(additized) 광유 증류물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 환경보호법이 더욱 엄격해짐에 따라 규정된 제한 방출가에 부합하는 엔진 기술이 더욱 요망되고 있다. 그러나, 연소 잔류물이 엔진 부품, 예를 들면, 밸브를 덮음으로써 엔진 특성이 변하고 방출량이 증가하고 연비도 증가하게 된다. 그러므로, 이러한 침착물을 제거하고/하거나 상기 침착물 형성을 방지하는 세정 첨가제가 모터 연료에 부가된다. 이들은 일반적으로, 오일 가용성 열안정성 소수성 라디칼 뿐만 아니라 극성 헤드 그룹도 함유하는 오일 가용성 양친매성(amphiphile) 물질이다.
- [0003] 한편, 감소하고 있는 세계 오일 매장량으로 인해, 보다 증질이어서 파라핀이 풍부한 미정제 오일을 추출 가공하여, 결과적으로 역시 파라핀이 풍부한 연료 오일을 제공한다. 특히 중간 증류물에 존재하는 파라핀은 상기 오일의 온도가 감소됨에 따라 결정화되고 오일의 삽입으로 인해 부분적으로 응집될 수 있다. 이러한 결정화 및 응집은 특히 동절기에는 엔진 및 보일러의 필터를 폐색시킬 수 있으며, 이는 연료의 신뢰성 있는 공급을 방해하고, 일부 상황하에서는 연료 공급을 완전히 중단시킬 수 있다. 상기 파라핀 문제는 연료 오일의 수소화 탈황에 의해 추가로 악화되는데, 상기 탈황은 황 함량을 낮추기 위한 환경 보호적 이유로 증가 추세이며 상기 연료 오일에서 저온 임계 파라핀의 비율을 증가시킨다.
- [0004] 중간 증류물의 저온 유동성은 종종 저온 유동 개선제 또는 유동 개선제로서 공지된 화학 첨가제를 가함으로써 개선되며, 상기 유동 개선제는 이와 같이 첨가제가 부가된 오일이 첨가제가 부가되지 않은 오일에 비해 종종 20℃ 이상 낮은 온도에서도 여전히 펌핑되고 사용될 수 있도록, 석출되는 파라핀의 결정 구조 및 응집 경향을 변형시킨다. 사용되는 저온 유동 개선제는 전형적으로 에틸렌과 불포화 에스테르와의 오일 가용성 공중합체, 오일 가용성 극성 질소 화합물 및/또는 빗모양(comb) 중합체이다. 또한, 추가의 첨가제도 제안되어 있다.
- [0005] 더욱 요구되고 있는 엔진 기술과 연료 오일 및 이의 연소 생성물의 환경 적합성에 대한 증가하고 있는 요구 측면에서, 효율이 보다 더 높은 세정 첨가제가 개발 중이다. 또한, 이들은 종종 매우 높은 용량으로 사용된다. 그 결과, 예를 들면, 디젤 연료의 경우, 비 소모량(specific consumption)이 감소하고, 엔진의 성능이 증가한다. 그러나, 이러한 첨가제는 빈번하게 중간 증류물의 저온 유동성 및 특히 공지된 저온 유동 개선제의 효율에 악영향을 미친다. 특히 최종 비점이 낮은 동시에 방향족류의 함량도 낮은 중간 증류물의 경우, 최신 세정 첨가제의 존재하에 기존의 유동 개선제에 의해 만족스러운 저온 유동 성능을 달성하기는 어렵거나 심지어 불가능한 경우가 흔하다. 따라서, 세정 첨가제의 부가는 종종 부가된 저온 유동 개선제의 효율에 대한 길항 효과가 관찰되는 결과를 가져온다. 이는 파라핀 분산제에 의해 달성된 상기 중간 증류물의 파라핀 분산성을 손상시키며, 파라핀 분산제의 용량 증가에 의해 회복될 수 없다. 따라서, 종종, 저온 유동 개선제가 부가된 오일의 여과능(CFPP로서 측정됨)은 또한 저온 조건하에 현저하게 감소되며 상기 유동 개선제의 용량을 크게 증가시켜야만 상쇄될 수 있다.
- [0006] 이러한 맥락에서 특히 문제가 되는 세정 첨가제는 특히 고급 폴리아민으로부터 유도된 것들과, 예를 들면, 이들 폴리아민의 다중 알킬화 및/또는 아실화에 의해 야기된 매우 높은 분자량을 갖는 것들이다. 고도로 입체 장애된 올레핀 및/또는 고분자량 및/또는 고관능화 폴리(올레핀)으로부터 소수성 라디칼이 유도되는 세정 첨가제도 마찬가지로 특히 문제가 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 세정 첨가제를 포함하는 중간 증류물에서 저온 유동 개선제의 반응 거동을 개선시키는 것이다. 본 발명의 추가 목적은 종래 기술에 비해 개선되고 저온 유동 개선제의 반응 거동을 손상시키지 않는 세정 첨가제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명에 이르러, 놀랍게도, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 특정 오일 가용성 화합물이 질소 함유 세정 첨가제에 의해 통상적인 저온 유동 개선제의 효율 손상을 막거나 이러한 손상을 제거한다는 사실이 밝혀졌다.
- [0009] 따라서, 본 발명은, 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물(여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소원자를 포함한다)인 하나 이상의 무회분(ashless) 질소 함유 세정 첨가제 A)를 포함하는 중간 증류물에서 하기 화합물 B)와 상이한 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키기 위한, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 에틸렌과 2 내지 10.5몰%의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르와의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B)의 용도를 제공한다.
- [0010] 본 발명은,
- [0011] 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)를 포함하는 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법으로서,
- [0012] 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물(여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소원자를 포함한다)이고,
- [0013] 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 에틸렌과 2 내지 10.5몰%의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르와의 공중합체로부터 선택되며 상기 광유 저온 유동 개선제 C)와 상이한 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B)를 상기 오일에 첨가함을 포함하는 방법을 추가로 제공한다.
- [0014] 본 발명은 추가로,
- [0015] a) 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물(여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소원자를 포함한다)인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A) 및
- [0016] b) 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 에틸렌과 2 내지 10.5몰%의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르와의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B)를 포함하는 첨가제를 제공한다.
- [0017] 바람직한 양태에서, 성분 A) 및 B) 이외에, 상기 첨가제는 성분 B)와 상이한 광유 저온 유동 개선제 C)를 함유한다.
- [0018] 성분 A) 및 성분 B)의 배합물은 이후 "본 발명의 첨가제"로도 지칭된다.
- [0019] 본 발명은 추가로,
- [0020] a) 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물(여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소원자를 포함한다)인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A),
- [0021] b) 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 에틸렌과 2 내지 10.5몰%의 하나 이상의 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르와의 공중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B) 및
- [0022] c) 상기 성분 B)와 상이한 하나 이상의 광유 저온 유동 개선제 C)를 포함하는, 황 함량이 100ppm 미만이고 90% 증류점이 360°C 미만인 중간 증류물을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명에 따라, 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 것은, 저온 유동 개선제 C)에 의해 조절되거나 조절될 수 있고 세정 첨가제 A)의 첨가에 의해 손상되는 중간 증류물의 하나 이상의 저온 특성이 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 화합물 B)의 첨가에 의해 개선됨을 의미하는 것으로 이해된다. 구체적으로, 상기 핵 형성제 B)의 첨가는 상기 세정 첨가제 A)의 부재하에 저온 유동 개선제 C)에 의해 조절되거나 조절될 수 있는 저온 특성을 달성한다. 저온 특성은 유동점(pour point), 저온 필터 플러깅점, 저온 유동 및 중간 증류물의 파라핀 분산성을 개별적으로 의미하거나 상기 특성들의 조합을 의미하는 것으로 이해된다.

- [0024] 유동 개선제의 반응 거동은 질소 함유 세정 첨가제 A)를 10ppm 이상, 특히 20ppm 이상, 특별히 40ppm 이상, 예를 들면, 50 내지 2,000ppm 함유하는 중간 증류물에서 특히 손상된다.
- [0025] 본 발명의 첨가제는 바람직하게는, 질소 함유 세정 첨가제 A) 1중량부를 기준으로 하여, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 오일 가용성 화합물 B)를 0.01 내지 10중량부, 특히 0.05 내지 5중량부, 예를 들면, 0.1 내지 3중량부 함유한다.
- [0026] "무회분"은 해당 첨가제가 필수적으로 연소시 가스상 반응 생성물을 형성하는 원소들로만 이루어짐을 의미한다. 상기 첨가제는 본질적으로 탄소, 수소, 산소 및 질소 원소로만 이루어진 것이 바람직하다. 보다 특히, 무회분 첨가제는 본질적으로 금속 및 금속 염을 함유하지 않는다.
- [0027] 핵 형성제는 파라핀 함유 오일의 냉각 과정에서 파라핀의 결정화를 개시하는 화합물들을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 이들은 이들이 첨가된 오일의 파라핀 결정화 개시점을 변동시키는데, 이는, 예를 들면, 운점(cloud point) 또는 왁스 외관 온도(WAT)가 보다 고온에서 측정되는 것에 의해 검출될 수 있다. 이들 화합물은 상기 운점보다 높은 온도에서 상기 오일 중에서 가용성이고, 파라핀의 결정화용 핵으로서 작용하기 위해 파라핀 포화 온도 바로 위에서 결정화하기 시작한다. 따라서, 이들은 상기 오일이 파라핀으로 과포화되는 것을 방지하고 상기 포화 농도에 근사하도록 결정화를 유도한다. 이는 다수의 동일하게 작은 파라핀 결정을 형성시킨다. 따라서, 핵 형성제의 존재하에, 파라핀 결정화는 첨가제가 부가되지 않은 오일에 비해 더 높은 온도에서 개시된다. 이는, 예를 들면, 상기 오일의 서냉 과정에서(예: -2 K/min) 시차 열 분석(시차 주사 열량계, DSC)에 의해 WAT를 측정함으로써 검출할 수 있다.
- [0028] 바람직하게는, 10 내지 10,000ppm, 특히 50 내지 3,000ppm의 질소 함유 세정 첨가제 A)가 중간 증류물에 첨가된다.
- [0029] 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 바람직하게는 상기 세정 첨가제에 오일 가용성을 부여한다.
- [0030] 특히 문제가 되는 세정 첨가제는 알킬 라디칼의 탄소수가 15 내지 500, 특히 20 내지 350, 예를 들면, 50 내지 200인 것들이다. 상기 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형일 수 있으며, 특히 분지형이다. 바람직한 양태에서, 상기 알킬 라디칼은 탄소수 3 내지 6의 저급 올레핀(예: 프로펜, 부텐, 펜텐, 헥센 또는 이들의 혼합물)의 올리고머로부터 유도된다. 이들 올레핀의 바람직한 이성체는 이소부텐, 2-부텐, 1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 2,3-디메틸-2-부텐, 1-펜텐, 2-펜텐 및 이소펜텐과 이들의 혼합물이다. 프로펜, 이소부텐, 2-부텐, 2-메틸-2-부텐, 2,3-디메틸-2-부텐 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 70mol% 이상, 특히 80mol% 이상, 예를 들면, 90mol% 이상 또는 95mol% 이상의 2-메틸-2-부텐, 2,3-디메틸-2-부텐 및/또는 이소부텐을 함유하는 올레핀 혼합물이 특히 바람직하다. 이러한 세정 첨가제의 제조에 특히 적합한 것은 말단 이중결합의 비율이 75mol% 이상, 특히 85% 이상, 특별히 90% 이상, 예를 들면, 95% 이상인 반응성이 높은 저분자량 폴리올레핀이다. 특히 바람직한 저분자량 폴리올레핀은 폴리(이소부틸렌), 폴리(2-부텐), 폴리(2-메틸-2-부텐), 폴리(2,3-디메틸-2-부텐), 폴리(에틸렌-코-이소부틸렌) 및 어택틱 폴리(프로필렌)이다. 특히 바람직한 폴리올레핀의 분자량은 500 내지 3000g/mol이다. 이러한 저급 올레핀의 올리고머는, 예를 들면, BF₃ 및 AlCl₃과 같은 루이스 산이나 지글러 촉매 및 특히 메탈로센 촉매에 의한 중합에 의해 수득될 수 있다.
- [0031] 공지된 저온 첨가제의 반응 거동에 대해 특히 문제가 되는 세정 첨가제의 극성 성분은 질소수 2 내지 20의 폴리아민으로부터 유도된다. 이러한 폴리아민은, 예를 들면, 하기 화학식에 상응한다:
- [0032] $(R^9)_2N-[A-N(R^9)]_q-(R^9)$
- [0033] 위의 화학식에서,
- [0034] R⁹는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 24 이하의 알킬 또는 하이드록시알킬 라디칼, 폴리옥시알킬렌 라디칼 -(A-O)_r- 또는 폴리이미노알킬렌 라디칼 -[A-N(R⁹)]_s-(R⁹)이지만, 적어도 하나의 R⁹는 수소이고,
- [0035] q는 1 내지 19의 정수이고,
- [0036] A는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 라디칼이고,
- [0037] r 및 s는 각각 독립적으로 1 내지 50이다.
- [0038] 전형적으로, 이들은 폴리아민의 혼합물, 특히 폴리(에틸렌아민) 및/또는 폴리(프로필렌아민)의 혼합물이다. 하

기 예들이 포함된다: 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸렌트리아민(DETA), 디프로필렌트리아민, 트리에틸렌테트라민(TETA), 트리프로필렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 테트라프로필렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민(PEHA), 펜타프로필렌헥사민 및 중질 폴리아민. 중질 폴리아민은 일반적으로, 소량의 TEPA 및 PEHA 이외에, 주로 질소수 7 이상의 올리고머를 포함하고 상기 질소 중 둘 이상이 1급 아미노 그룹 형태인 폴리알킬렌폴리아민의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 이들 폴리아민은 종종 3급 아미노 그룹을 통해 분지된 구조 요소도 함유한다.

[0039] 추가의 적합한 아민은 피페라진으로부터 유도된 사이클릭 구조 단위를 포함하는 것들이다. 상기 피페라진 단위는 1개의 질소원자 또는 양쪽 질소원자 상에 수소, 탄소수 24 이하의 알킬 또는 하이드록시알킬 라디칼, 또는 폴리이미노알킬렌 라디칼 $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$ (여기서, A, R^9 및 s는 각각 상기 정의한 바와 같다)을 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0040] 추가의 적합한 아민은 1,4-디(아미노-메틸)사이클로헥산과 같은 지환족 디아민과, 이미다졸린 및 N-아미노알킬 피페라진, 예를 들면, N-(2-아미노에틸)피페라진과 같은 헤테로사이클릭 질소 화합물을 포함한다.

[0041] 하이드록실 그룹 함유 폴리아민, 헤테로사이클릭에 의해 치환된 폴리아민 및 방향족 폴리아민으로부터 유도된 극성 성분을 갖는 세정 첨가제가 또한 문제가 된다. 이러한 세정 첨가제는 하기 예들을 포함한다: N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민, N,N^1 -비스(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민, N-(3-하이드록시부틸)테트라(메틸렌)디아민, N-2-아미노에틸피페라진, N-2- 및 N-3-아미노프로필모르폴린, N-3-(디메틸아미노)프로필피페라진, 2-헵틸-3-(2-아미노프로필)이미다졸린, 1,4-비스(2-아미노에틸)피페라진, 1-(2-하이드록시에틸)피페라진, 페닐렌디아민의 다양한 이성체, 나프탈렌디아민의 다양한 이성체, 및 이들 아민의 혼합물.

[0042] 중간 증류물의 저온 첨가제 부가에 특히 중요한 세정 첨가제는, R^9 가 수소이고 q가 3 이상, 특히 4 이상, 예를 들면, 5, 6 또는 7인 상기 화학식의 중질 폴리아민을 기재로 하는 것들이다. 상이한 폴리아민의 혼합물의 경우, q값이 4 이상, 특히 5 이상, 특별히 6 이상인 아민의 비율이 사용된 아민의 총량에서 10중량% 이상, 특히 20중량% 이상, 특별히 50중량% 이상인 것이 특히 중요한 것으로 간주된다.

[0043] 상기 세정 첨가제의 오일 가용성 알킬 라디칼 및 극성 헤드 그룹은 C-N 결합을 통해 또는 에스테르, 아마이드 또는 이미드 결합을 통해 직접 서로 결합될 수 있다. 따라서, 바람직한 세정 첨가제는 알킬폴리(아민), 만니히(Mannich) 반응 생성물, 탄화수소-치환된 석신아미드, 탄화수소-치환된 석신이미드, 및 이들 물질 부류의 혼합물이다.

[0044] C-N 결합을 통해 결합된 세정 첨가제는, 예를 들면, 폴리이소부틸렌을 폴리아민과 반응시킴으로써 하이드로포밀 화에 이어서 상술한 폴리아민으로 환원성 아민화시킴으로써 수득될 수 있는 알킬폴리(아민)이 바람직하다. 하나 이상의 알킬 라디칼이 폴리아민에 결합될 수 있다. 저온 첨가제 부가용으로 특히 중요한 세정 첨가제는 질소수가 4보다 큰, 예를 들면, 5, 6 또는 7인 고급 폴리아민을 기재로 하는 것들이다.

[0045] 아마이드 또는 이미드 결합을 함유하는 세정 첨가제는, 예를 들면, 알케닐석신산 무수물을 폴리아민과 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 알케닐석신산 무수물 및 폴리아민은 바람직하게는 약 1:0.5 내지 약 1:1의 몰 비로 반응한다. 모 알케닐석신산 무수물은 전형적으로 에틸렌성 불포화 폴리올레핀 또는 염소화 폴리올레핀을 에틸렌성 불포화 디카복실산에 가함으로써 제조한다.

[0046] 예를 들면, 알케닐석신산 무수물은 염소화 폴리올레핀을 말레산 무수물과 반응시켜 제조할 수 있다. 대안으로, 이들은 또한 "엔(ene) 반응"에서 폴리올레핀을 말레산 무수물에 열부가함으로써 제조할 수도 있다. 이러한 맥락에서, 말단 이중결합을 갖는 이성체를, 폴리올레핀 분자의 총수를 기준으로 하여 높은 함량의, 예를 들면, 75% 이상, 특히 85mol% 이상 갖는 반응성이 높은 올레핀이 특히 적합하다. 상기 말단 이중결합은 비닐리덴 이중결합 $[-CH_2-C(=CH_2)-CH_3]$ 또는 비닐 이중결합 $[-CH=C(CH_3)_2]$ 일 수 있다.

[0047] 알케닐석신산 무수물을 제조하려면, 말레산 무수물과 폴리올레핀과의 반응에서 상기 2개의 반응물의 몰 비가 넓은 범위내에서 변할 수 있다. 이는 바람직하게는 10:1 내지 1:5, 특히 바람직하게는 6:1 내지 1:1의 몰 비일 수 있다. 말레산 무수물은 바람직하게는 화학양론적 과량으로 사용되며, 예를 들면, 폴리올레핀 1몰당 1.1 내지 3몰의 말레산 무수물이 사용된다. 과량의 말레산 무수물은, 예를 들면, 증류에 의해 상기 반응 혼합물로부터 제거될 수 있다.

- [0048] 특히 엔 반응에서 1차 생성물로서 형성된 반응물들 역시 올레핀성 이중결합을 함유하므로, 소위 비스말레이트를 형성시키는 불포화 디카복실산의 추가 첨가가 적합한 반응 체계에서 가능할 수 있다. 이러한 방식으로 수득 가능한 반응 생성물은, 불포화 카복실산과 반응하는 폴리(올레핀)의 함량을 기준으로 하여, 알킬 라디칼 1개당 디카복실산 단위 1개 초과, 바람직하게는 약 1.01 내지 2.0개, 특히 1.1 내지 1.8개의 평균 말레에이트화도를 갖는다. 상술한 아민과의 반응은 세정 첨가제로서의 효율이 현저하게 개선된 생성물을 형성시킨다. 한편, 저온 유동 개선제의 효율 불량 역시 말레에이트화도 증가에 따라 증가한다.
- [0049] 알케닐석신산 무수물과 폴리아민과의 반응은 말레에이트화도(알킬 라디칼 1개당 1개 또는 2개의 폴리아민)에 따라서 폴리아민 1개당 1개 이상의 아미드 및/또는 이미드 결합을 함유할 수 있는 생성물을 생성시킨다. 상기 반응의 경우, 폴리아민 1몰당 1.0 내지 1.7몰, 특히 1.1 내지 1.5몰의 알케닐석신산 무수물을 사용하여 유리 1급 아미노 그룹이 상기 생성물 내에 잔류하도록 하는 것이 바람직하다. 추가의 바람직한 양태에서, 알케닐석신산 무수물과 폴리아민은 등몰량으로 반응한다. 알킬 라디칼 1개당 1.1개 이상의 무수물 그룹, 예를 들면, 알킬 라디칼 1개당 1.3개 이상의 무수물 그룹의 높은 아실화도를 갖는 알케닐석신산 무수물과 폴리아민과의 반응 역시 저온 첨가제의 반응 거동에서 특히 문제가 되는 중합체를 형성시킨다.
- [0050] 전형적이고 특히 바람직한 아실화 질소 화합물은, 알킬 라디칼 1개당 평균 약 1.2 내지 1.5개의 무수물 그룹을 갖는 폴리(이소부틸렌)-, 폴리(2-부테닐)-, 폴리(2-메틸-2-부테닐)-, 폴리(2,3-디메틸-2-부테닐)- 및 폴리(프로페닐)석신산 무수물(여기서 알킬렌 라디칼의 탄소수는 50 내지 400이다)과, 질소수가 3 내지 7이고 에틸렌 단위 수가 약 1 내지 6인 폴리(에틸렌아민)의 혼합물과의 반응에 의해 수득될 수 있다.
- [0051] 폴리올레핀-치환된 페놀 및 폴리아민을 기재로 하는 오일 가용성 만니히 반응 생성물은 또한 기존의 저온 유동 개선제의 효율도 손상시킨다. 이러한 만니히 염기는 공지된 방법에 의해, 예를 들면, 페놀 및/또는 살리실산을 상술한 폴리올레핀[예: 폴리(이소부틸렌), 폴리(2-부텐), 폴리(2-메틸-2-부텐), 폴리(2,3-디메틸-2 부텐) 또는 어택틱 폴리(프로필렌)]으로 알킬화한 다음, 상기 알킬페놀을 탄수소 1 내지 6의 알데히드(예: 포름알데히드, 또는 포르말린 또는 파라포름알데히드와 같은 이의 반응 등가물) 및 상술한 폴리아민(예: TEPA, PEHA 또는 중질 폴리아민)으로 축합시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0052] 특히 효율적이지만 이와 동시에 중간 증류물의 저온 첨가제 부가에 특히 중요하기도 한 세정 첨가제의 평균 분자량(증기압 삼투압법으로 측정)은 800g/mol 이상, 특히 2000g/mol 이상, 예를 들면, 3000g/mol 이상이다. 상술한 세정 첨가제의 평균 분자량은 또한 가교결합체에 의해서도 증가될 수 있으며 최종 용도에 맞춰 조절될 수도 있다.
- [0053] 적합한 가교결합제는, 예를 들면, 디알데히드(예: 글루타르알데히드), 비스에폭사이드[예를 들면, 비스페놀 A, 디카복실산 및 이들의 반응성 유도체(예: 말레산 무수물 및 알케닐석신산 무수물), 및 고급 다염기성 카복실산 및 이들의 유도체(예: 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물 및 피로멜리트산 무수물)로부터 유도된 것]이다.
- [0054] 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 바람직한 에틸렌 공중합체 B)는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르로부터 유도된 구조 단위를 바람직하게는 4 내지 10mol%, 보다 바람직하게는 4.5 내지 9mol%, 특히 5 내지 7.9mol% 함유한다. 적합한 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르는 우선, 비닐 알콜과 C₁-C₂₀ 카복실산과의 에스테르이다. 비닐 아세테이트 이외에, 비닐 알콜과 C₄-C₁₄ 카복실산과의 에스테르가 특히 바람직하다. 알킬 라디칼 또는 알케닐 라디칼이 선형 및 특히 분지형일 수 있는 지방족 카복실산의 에스테르가 특히 바람직하다. 분지형 알킬 라디칼 중에서, 측쇄가 카복실 그룹에 대해 α 위치에 있는 것들이 특히 바람직하다. 3급 탄소원자에 의해 카복실 그룹에 결합된 알킬 라디칼을 갖는 네오-카복실산이 특히 바람직하다. 적합한 비닐 에스테르의 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 펜타노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐-n-옥타노에이트, 비닐-2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오노노에이트, 비닐 이소데카노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 네오운데카노에이트 및 비닐 이소트리데실레이트이다.
- [0055] 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르로서 특히 적합한 것은 불포화 카복실산(예: 아크릴산 및 메타크릴산)과 C₁-C₂₀ 알콜, 특히 C₄-C₁₄ 알콜과의 에스테르이다. 포화 선형 및 또한 분지형 지방 알콜이 바람직하다. 측쇄가 OH 그룹에 대해 바람직하게는 2 위치에 있는 분지형 지방 알콜의 에스테르가 특히 적합하다. 적합한 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르의 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 3급-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 및 메

타크릴산의 상응하는 에스테르이다.

[0056] 특히 바람직한 양태에서, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 공중합체 B)는 에틸렌으로부터 유도된 구조 단위 이외에, 2개 이상의 상이한 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르로부터 유도된 구조 단위를 함유한다. 특히 유용한 공중합체는 비닐 알콜과 C₁-C₄ 카복실산과의 에스테르 및 비닐 알콜과 C₅-C₁₆ 카복실산과의 에스테르로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 것들인 것으로 밝혀졌다. 이번에는, 상술한 탄소수 5 내지 16의 분지형 카복실산이 바람직하다. 이러한 공중합체 B)의 예는 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 비닐 네오노네이트의 삼원공중합체; 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 비닐 네오데카노에이트의 삼원공중합체; 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 비닐 네오운데카노에이트의 삼원공중합체; 및 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 2-에틸헥실 비닐 에스테르의 삼원공중합체이다. 추가로 유용한 공중합체는, 에틸렌으로부터 유도된 구조 단위 이외에, 비닐 알콜과 C₁-C₄ 카복실산과의 에스테르 및 아크릴산 또는 메타크릴산과 C₅-C₂₀ 알콜과의 에스테르로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 것들인 것으로 밝혀졌다. 이러한 공중합체 B)의 예는 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트의 삼원공중합체; 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 옥틸 아크릴레이트의 삼원공중합체; 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 이소트리데실 아크릴레이트의 삼원공중합체; 및 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 스테아릴 아크릴레이트의 삼원공중합체이다. 단쇄 에스테르 대 장쇄 에스테르의 비는 넓은 범위 내에서 가변적일 수 있다. 이는 바람직하게는 1:10 내지 10:1, 특히 1:5 내지 5:1, 예를 들면, 1:3 내지 3:1의 비이다.

[0057] 에틸렌과 에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르와의 공중합체는 저급 올레핀으로부터 유도된 미량의 구조 단위를 추가로 함유할 수 있다. 바람직한 올레핀은 특히 탄소수 3 내지 8인 것들로서, 예를 들면, 프로펜, n-부텐, 이소부틸렌, 펜텐, 헥센, 4-메틸펜텐 및 디이소부틸렌이다. 이러한 삼원공중합체 또는 그 이상의 다원공중합체는 최대 3mol%의 저급 올레핀을 함유할 수 있으나, 이때 총 공단량체 함량은 10.5mol% 이하, 바람직하게는 9.0mol% 이하, 특히 7.9mol% 이하이어야 한다.

[0058] 140℃에서 측정된, 용매 비함유 중합체의 용융 점도는 바람직하게는 100 내지 5000mPas, 특히 150 내지 2000mPas, 예를 들면, 200 내지 1000mPas의 범위이다.

[0059] 첨가제가 부가된 오일 중의 세정 첨가제 A)와 핵 형성제 B)의 비는 넓은 범위 내에서 가변적일 수 있다. 각각의 경우 상기 활성 성분을 기준으로 하여, 세정 첨가제 1중량부당 0.01 내지 10중량부, 특히 0.05 내지 5중량부, 예를 들면, 0.1 내지 3중량부의 핵 형성제를 사용하는 것이 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.

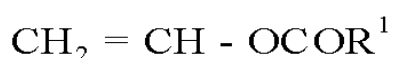
[0060] 본 발명의 중간 증류물에서 사용되는 유용한 유동 개선제 C)는 특히 하기 물질 부류 III 내지 VII 중의 하나 이상이며, 에틸렌 공중합체(성분 III) 또는 이들의 혼합물을 성분 IV 내지 VII 중의 하나 이상과 함께 사용하는 것이 바람직하다. 특히 유용한 혼합물은 에틸렌 공중합체(성분 III)와 알킬페놀-알데히드 수지(성분 V)와의 혼합물, 및 에틸렌 공중합체(성분 III)과 빗모양 중합체(성분 VI)와의 혼합물인 것으로 밝혀졌다. 파라핀 분산성을 위해, 특히 에틸렌 공중합체(성분 III)와 성분 IV 및 V 또는 성분 IV 및 VI와의 혼합물이 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0061] 성분 III으로서 바람직한 저온 유동 개선제는 에틸렌과 올레핀성 불포화 화합물과의 공중합체이다. 적합한 에틸렌 공중합체는, 특히, 에틸렌 이외에 공단량체로서 올레핀성 불포화 화합물을 8 내지 21mol%, 특히 10 내지 18mol% 함유하는 것들이다. 그러나, 그룹 B)의 핵 형성제와의 배합물의 경우, 상기 공단량체 함량은 그룹 B)의 핵 형성제보다 1mol% 이상, 바람직하게는 2mol% 이상 더 높다.

[0062] 상기 올레핀성 불포화 화합물은 바람직하게는 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및/또는 알켄이고, 언급된 화합물은 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다. 하나 이상의 공단량체가 상기 중합체에 존재할 수 있다.

[0063] 상기 비닐 에스테르는 바람직하게는 화학식 1의 화합물이다.

화학식 1



[0064]

[0065] 위의 화학식 1에서,

[0066] R¹은 C₁-C₃₀-알킬, 바람직하게는 C₄-C₁₆-알킬, 특히 C₆-C₁₂-알킬이다.

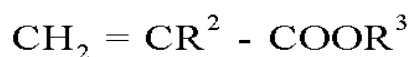
[0067] 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.

[0068] 추가의 바람직한 양태에서, R¹은 탄소수 7 내지 11, 특히, 8, 9 또는 10인 분지형 알킬 라디칼 또는 네오알킬 라디칼이다. 특히 바람직한 비닐 에스테르는 2급 카복실산, 특히 측쇄가 카보닐 그룹에 대해 알파 위치에 있는 3급 카복실산으로부터 유도된다. 적합한 비닐 에스테르는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 헵타노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트 및 베르사트산 에스테르(예: 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오테카노에이트, 비닐 네오운데카노에이트)를 포함한다.

[0069] 추가의 바람직한 양태에서, 이들 에틸렌 공중합체는 하나 이상의 추가의 화학식 1의 비닐 에스테르(여기서, R¹은 C₄-C₃₀-알킬, 바람직하게는 C₄-C₁₆-알킬, 특히 C₆-C₁₂-알킬이다) 및 비닐 아세테이트를 함유한다.

[0070] 상기 아크릴산 에스테르는 바람직하게는 화학식 2의 화합물이다.

화학식 2



[0071]

[0072] 위의 화학식 2에서,

[0073] R²는 수소 또는 메틸이고,

[0074] R³은 C₁-C₃₀-알킬, 바람직하게는 C₄-C₁₆-알킬, 특히 C₆-C₁₂-알킬이다.

[0075] 적합한 아크릴산 에스테르는, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, n- 및 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실, 옥틸, 2-에틸헥실, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실 (메트)아크릴레이트 및 이들 공단량체의 혼합물을 포함한다. 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다. 이러한 아크릴산 에스테르의 예는 하이드록시에틸 메타크릴레이트이다.

[0076] 상기 알킬 비닐 에테르는 바람직하게는 화학식 3의 화합물이다.

화학식 3



[0077]

[0078] 위의 화학식 3에서,

[0079] R⁴는 C₁-C₃₀-알킬, 바람직하게는 C₄-C₁₆-알킬, 특히 C₆-C₁₂-알킬이다.

[0080] 예를 들면, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르이다. 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.

[0081] 상기 알켄은 바람직하게는 탄소수 3 내지 30, 특히 4 내지 16, 특히 5 내지 12인 일불포화 탄화수소이다. 적합한 알켄은 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 펜텐, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌, 및 노르보넨 및 이의 유도체(예: 메틸노르보넨 및 비닐노르보넨)를 포함한다. 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.

[0082] 특히 바람직한 삼원공중합체는, 에틸렌 이외에, 3.5 내지 20mol%, 특히 8 내지 15mol%의 비닐 아세테이트, 및

0.1 내지 12mol%, 특히 0.2 내지 5mol%의 하나 이상의 비교적 장쇄 및 바람직하게는 분지형 비닐 에스테르(예: 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오노나노에이트 또는 비닐 네오데카노에이트)를 함유하며, 상기 삼원공중합체의 총 공단량체 함량은 바람직하게는 8 내지 21mol%, 특히 12 내지 18mol%이다. 추가의 특히 바람직한 공중합체는 에틸렌 및 8 내지 18mol%의 C₂-C₁₂-카복실산의 비닐 에스테르 이외에, 0.5 내지 10mol%의 올레핀(예: 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌 및/또는 노르보넨)도 함유한다.

[0083] 이들 에틸렌 공중합체 및 삼원공중합체는 바람직하게는 140℃에서의 용융 점도가 20 내지 10,000mPas, 특히 30 내지 5000mPas, 특히 50 내지 2000mPas이다. ¹H NMR 분광계에 의해 측정된 분지도는 바람직하게는 공단량체로부터 유래하지 않는 CH₂ 그룹 100개당 CH₃ 1 내지 9개이고, 특히 CH₂ 그룹 100개당 CH₃ 2 내지 6개이다.

[0084] 상술한 에틸렌 공중합체 중의 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 혼합물의 근간이 되는 중합체들은 하나 이상의 특성면에서 상이하다. 예를 들면, 이들은 상이한 공단량체를 함유하거나 상이한 공단량체 함량, 분자량 및/또는 분지도를 가질 수 있다.

[0085] 본 발명의 첨가제와 성분 III으로서의 에틸렌 공중합체 사이의 혼합비는 용도에 따라 넓은 범위 내에서 가변적일 수 있으며, 상기 에틸렌 공중합체 III은 종종 대부분의 비율로 구성된다. 이러한 첨가제 및 오일 혼합물은 본 발명의 첨가제 배합물 1중량부당 에틸렌 공중합체 0.1 내지 25중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10중량부를 함유하는 것이 바람직하다.

[0086] 추가의 적합한 저온 유동 개선제는 오일 가용성 극성 질소 화합물(성분 IV)이다. 이들은 바람직하게는 지방 아민과 아실 그룹 함유 화합물과의 반응 생성물이다. 상기 바람직한 아민은 화학식 NR⁶R⁷R⁸의 화합물이며, 여기서 R⁶, R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 상이할 수 있고, 이들 그룹 중의 하나 이상은 C₈-C₃₆-알킬, C₆-C₃₆-사이클로알킬 또는 C₈-C₃₆-알케닐, 특히 C₁₂-C₂₄-알킬, C₁₂-C₂₄-알케닐 또는 사이클로헥실이고, 나머지 그룹은 수소, C₁-C₃₆-알킬, C₂-C₃₆-알케닐, 사이클로헥실 또는 화학식 -(A-O)_x-E 또는 -(CH₂)_n-NYZ의 그룹(여기서, A는 에틸 또는 프로필 그룹이고, x는 1 내지 50이고, E는 H, C₁-C₃₀-알킬, C₅-C₁₂-사이클로알킬 또는 C₆-C₃₀-아릴이고, n은 2, 3 또는 4이고, Y 및 Z는 각각 독립적으로 H, C₁-C₃₀-알킬 또는 -(A-O)_x이다)이다. 화학식 -[N-(CH₂)_n]-NR⁶R⁷의 폴리아민(여기서, m은 1 내지 20이고, n, R⁶ 및 R⁷은 위에서 정의한 바와 같다) 또한 지방 아민으로서 적합하다. 상기 알킬 및 알케닐 라디칼은 각각 선형 또는 분지형일 수 있으며 최대 2개의 이중결합을 함유한다. 이들은 바람직하게는 선형이고 실질적으로 포화 상태이다. 즉, 이들의 요오드가는 75g 미만의 I₂/g, 바람직하게는 60g 미만의 I₂/g, 특히 1 내지 10g의 I₂/g이다. R⁶, R⁷ 및 R⁸ 그룹 중의 2개가 각각 C₈-C₃₆-알킬, C₆-C₃₆-사이클로알킬, C₈-C₃₆-알케닐, 특히 C₁₂-C₂₄-알킬, C₁₂-C₂₄-알케닐 또는 사이클로헥실인 2급 지방 아민이 특히 바람직하다. 적합한 지방 아민은, 예를 들면, 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 테트라데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 에이코실아민, 베헤닐아민, 디데실아민, 디도데실아민, 디테트라데실아민, 디헥사데실아민, 디옥타데실아민, 디에이코실아민, 디베헤닐아민 및 이들의 혼합물이다. 상기 아민은 특히 천연 원료[예: 코코넛 지방 아민, 우지 지방 아민, 수소화 우지 지방 아민, 디코코넛 지방 아민, 디우지 지방 아민 및 디(수소화 우지 지방 아민)]를 기재로 하는 쇠 절단물(chain cut)을 함유한다. 특히 바람직한 아민 유도체는 아민 염, 이미드 및/또는 아마이드, 예를 들면, 2급 지방 아민의 아마이드-암모늄 염, 특히 디코코넛 지방 아민, 디우지 지방 아민 및 디스테아릴아민의 아마이드-암모늄 염이다.

[0087] 아실 그룹은 화학식 >C=O의 관능기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0088] 아민과의 반응에 적합한 카보닐 화합물은 하나 이상의 카복실 그룹을 갖는 단량체성 또는 중합체성 화합물이다. 카보닐 그룹을 2개, 3개 또는 4개 갖는 단량체성 카보닐 화합물이 바람직하다. 이들은 또한 산소, 황 및 질소와 같은 헤테로원자를 함유할 수 있다. 적합한 카복실산은, 예를 들면, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 석신산, C₁-C₄₀-알케닐석신산, 아디프산, 글루타르산, 세박산 및 말론산, 및 또한 벤조산, 프탈산, 트리멜리트산 및 피로멜리트산, 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 이들의 반응성 유도체(예: 에스테르, 무수물 및 산 할라이드)이다. 유용한 중합체성 카보닐 화합물은 특히 에틸렌성 불포화 산(예: 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산)의 공중합체인 것으로 밝혀졌으며; 말레산 무수물의 공중합체가 특히 바람직하다. 적합한 공단량체는 상기 공중합체에 오일 가용성을 부여하는 것들이다. 본원에서 오일

가용성이란, 상기 공중합체가 지방 아민과의 반응한 후 첨가제가 부가될 중간 증류물에서 잔류물 없이 실제 관련된 용량으로 용해되는 것을 의미한다. 적합한 공단량체는, 예를 들면, 올레핀, 아크릴산 및 메타크릴산의 알킬 에스테르, 알킬 비닐 에스테르 및 알킬 비닐 에테르(여기서, 상기 알킬 라디칼의 탄소수는 2 내지 75, 바람직하게는 4 내지 40, 특히 8 내지 20이다)이다. 올레핀의 경우, 상기 탄소수는 이중결합에 부착된 알킬 라디칼을 기본으로 한다. 상기 중합체성 카보닐 화합물의 분자량은 바람직하게는 400 내지 20000, 보다 바람직하게는 500 내지 10000, 예를 들면, 1000 내지 5000이다.

[0089] 특히 유용한 오일 가용성 극성 질소 화합물은, 지방족 또는 방향족 아민, 바람직하게는 장쇄 지방족 아민과 지방족 또는 방향족 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라카복실산 또는 이들의 무수물과의 반응에 의해 수득되는 화합물이다(참조: 미국 특허 제4,211,534호). 오일 가용성 극성 질소 화합물로서 또한 적합한 것은 아미노알킬렌 폴리카복실산(예: 니트릴로아세트산 또는 에틸렌디아민-테트라아세트산)의 2급 아민과의 아미드 및 암모늄 염이다(참조: EP 0 398 101). 기타 오일 가용성 극성 질소 화합물은 1급 모노알킬아민 및/또는 지방족 알콜과 임의로 반응할 수 있는 α , β -불포화 화합물과 말레인 무수물과의 공중합체(참조: EP-A-0 154 177, EP 0 777 712), 알케닐-스피로-비스락톤과 아민과의 반응 생성물(참조: EP-A-0 413 279 B1), 및 α , β -불포화 디카복실산 무수물, α , β -불포화 화합물, 및 저급 불포화 알콜의 폴리옥시알킬렌 에테르 기재의 삼원공중합체의 반응 생성물(참조: EP-A-0 606 055 A2)이다.

[0090] 본 발명의 에틸렌 공중합체 III 및 성분 IV로서의 오일 가용성 극성 질소 화합물 사이의 혼합비는 용도에 따라 가변적일 수 있다. 이러한 첨가제 혼합물은, 활성 성분을 기준으로 하여, 본 발명의 첨가제 배합물 1중량부당 0.1 내지 10중량부, 바람직하게는 0.2 내지 5중량부의 하나 이상의 오일 가용성 극성 질소 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

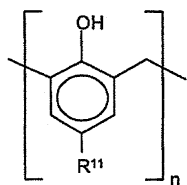
[0091] 성분 V로서의 알킬페놀-알데히드 수지는 유동 개선택으로도 적합하다. 이들은 특히 OH 그룹에 대해 오르토 및/또는 파라 위치에 1개 또는 2개의 알킬 라디칼을 갖는 알킬페놀로부터 유도된 알킬페놀-알데히드 수지이다. 특히 바람직한 출발 물질은, 알데히드와 축합할 수 있는 2개 이상의 수소 원자를 방향족 부분 위에 함유하는 알킬페놀, 특히 모노알킬화 페놀이다. 상기 알킬 라디칼은 보다 바람직하게는 페놀성 OH 그룹에 대해 파라-위치이다. 상기 알킬 라디칼(성분 V의 경우, 이는 통상 하기 정의되는 탄화수소 라디칼을 지칭한다)은 본 발명에 따르는 방법에서 유용한 알킬페놀-알데히드 수지에서 동일하거나 상이할 수 있으며, 이들은 포화 또는 불포화될 수 있고, 탄소수가 바람직하게는 1 내지 20, 특히 4 내지 16, 예를 들면, 6 내지 12이고, 이들은 바람직하게는 n-, 이소- 및 3급-부틸, n- 및 이소펜틸, n- 및 이소헥실, n- 및 이소옥틸, n- 및 이소노닐, n- 및 이소데실, n- 및 이소도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 트리프로페닐, 테트라프로페닐, 폴리(프로페닐) 및 폴리(이소부테닐) 라디칼이다. 바람직한 양태에서, 상기 알킬페놀 수지는 알킬페놀과, 상이한 알킬 라디칼의 혼합물을 사용하여 제조한다. 예를 들면, 첫째 부틸페놀과 둘째 옥틸-, 노닐- 및/또는 도데실페놀(1:10 내지 10:1의 몰비)을 기본으로 하는 수지가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0092] 적합한 알킬페놀 수지는 또한 추가의 페놀 동족체, 예를 들면, 살리실산, 하이드록시벤조산 및 이들의 유도체(예: 에스테르, 아미드 및 염)를 함유하거나 이들로 이루어질 수 있다.

[0093] 상기 알킬페놀-알데히드 수지용으로 적합한 알데히드는 탄소수가 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 4인 것들이며, 예를 들면, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부티랄알데히드, 2-에틸헥산알, 벤즈알데히드, 글리옥살산 및 이들의 반응성 증가물(예: 파라-포름알데히드 및 트리옥산)이다. 파라포름알데히드 형태의 포름알데히드, 특히 포르말린이 특히 바람직하다.

[0094] THF 중에서 폴리(스티렌) 표준에 대해 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된, 상기 알킬페놀-알데히드 수지의 분자량은 바람직하게는 500 내지 25,000g/mol, 보다 바람직하게는 800 내지 10,000g/mol, 특히 1,000 내지 5,000g/mol, 예를 들면, 1,500 내지 3,000g/mol이다. 여기서 전제조건은, 상기 알킬페놀-알데히드 수지가 사용되는 농도 관련해서 적어도 0.001 내지 1중량%의 농도에서는 오일 가용성이라는 것이다.

[0095] 본 발명의 바람직한 양태에서, 이들은 하기 화학식의 반복 구조 단위를 갖는 올리고머 또는 중합체를 함유하는 알킬페놀-포름알데히드 수지이다.



[0096]

[0097]

위의 화학식에서,

[0098]

R^{11} 은 C_1 - C_{20} -알킬, C_1 - C_{20} -알케닐, $O-R^{10}$ 또는 $O-C(O)-R^{10}$ 이고,

[0099]

R^{10} 은 C_1 - C_{200} -알킬 또는 C_1 - C_{200} -알케닐이고,

[0100]

n 은 2 내지 100이다.

[0101]

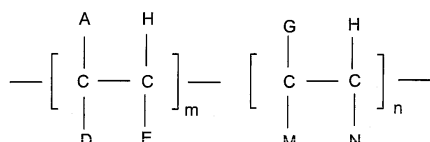
R^{10} 은 바람직하게는 C_1 - C_{20} -알킬 또는 C_1 - C_{20} -알케닐, 특히 C_4 - C_{16} -알킬 또는 C_4 - C_{16} -알케닐, 예를 들면, C_6 - C_{12} -알킬 또는 C_6 - C_{12} -알케닐이다. R^{11} 은 보다 바람직하게는 C_1 - C_{20} -알킬 또는 C_1 - C_{20} -알케닐, 특히 C_4 - C_{16} -알킬 또는 C_4 - C_{16} -알케닐, 예를 들면, C_6 - C_{12} -알킬 또는 C_6 - C_{12} -알케닐이다. n 은 바람직하게는 2 내지 50, 특히 3 내지 25, 예를 들면, 5 내지 15이다.

[0102]

이들 알킬페놀-알데히드 수지는 공지된 방법에 의해, 예를 들면, 상응하는 알킬페놀을 포름알데히드와 축합시킴으로써, 즉 알킬페놀 1몰당 포름알데히드 0.5 내지 1.5몰, 바람직하게는 0.8 내지 1.2몰을 축합시킴으로써 수득할 수 있다. 상기 축합은 용매 없이 수행될 수 있지만, 바람직하게는 수불혼화성이거나 단지 부분적으로만 수혼화성인 불활성 유기 용매(예: 광유, 알콜, 에테르 등)의 존재하에 수행된다. 물과 함께 공비 혼합물을 형성할 수 있는 용매가 특히 바람직하다. 사용되는 이러한 유형의 용매는 특히 톨루엔, 크실렌 및 디에틸벤젠과 같은 방향족 용매와, 및 셸졸(Shellsol[®]) AB 및 솔벤트 나프타(Solvent Naphtha)와 같은 고비점 시판 용매 혼합물이다. 지방산 및 이들의 유도체, 예를 들면, 탄소수 1 내지 5의 저급 알콜(예: 에탄올 및 특히 메탄올)과의 에스테르가 또한 용매로서 적합하다. 상기 축합은 바람직하게는 70 내지 200℃, 예를 들면, 90 내지 160℃에서 수행된다. 이는 전형적으로 0.05 내지 5중량%의 염기 또는 바람직하게는 0.05 내지 5중량%의 산으로 촉매된다. 산성 촉매로서 유용한 촉매는, 아세트산 및 옥살산과 같은 카복실산 이외에, 특히 염산, 인산 및 황산과 같은 강무기산, 및 또한 설폰산이다. 특히 적합한 촉매는 하나 이상의 설폰산 그룹과 탄소수가 1 내지 40, 바람직하게는 3 내지 24인 하나 이상의 포화 또는 불포화, 선형, 분지형 및/또는 환형 탄화수소 라디칼을 함유하는 설폰산이다. 방향족 설폰산, 특히 하나 이상의 C_1 - C_{28} -알킬 라디칼을 갖는 알킬방향족 모노설폰산 및 특히 C_3 - C_{22} -알킬 라디칼을 갖는 것들이 특히 바람직하다. 적합한 예는 메탄설폰산, 부탄설폰산, 벤젠설폰산, p-톨루엔설폰산, 크실렌설폰산, 2-메틸렌설폰산, 4-에틸벤젠설폰산, 이소프로필벤젠설폰산, 4-부틸벤젠설폰산, 4-옥틸벤젠설폰산, 도데실벤젠설폰산, 디도데실벤젠설폰산, 나프탈렌설폰산이다. 이들 설폰산의 혼합물이 또한 적합하다. 전형적으로, 이들은 상기 반응이 종결된 후 상기 생성물 중에 그대로 또는 중화된 형태로 잔류한다. 아민 및/또는 방향족 염기는 생성물 중에 잔류할 수 있기 때문에 중화용으로 아민 및/또는 방향족 염기를 사용하는 것이 바람직하며; 금속 이온을 함유하여 회분(ash)을 형성하는 염들은 통상 제거된다.

[0103]

역시 유동 개선택제로도 적합한 빗모양 중합체(성분 VI)는, 예를 들면, 하기 화학식으로 기술될 수 있다.



[0104]

[0105]

위의 화학식에서,

[0106]

A는 R' , $COOR'$, $OCOR'$, $R''-COOR'$, OR' 이고,

[0107]

D는 H, CH_3 , A 또는 R'' 이고,

- [0108] E는 H, A이고,
- [0109] G는 H, R", R"-COOR', 아릴 라디칼 또는 헤테로사이클릭 라디칼이고,
- [0110] M은 H, COOR", OCOR", OR", COOH이고,
- [0111] N은 H, R", COOR", OCOR, 아릴 라디칼이고,
- [0112] R'는 탄소수 8 내지 20, 바람직하게는 10 내지 18의 탄화수소이고,
- [0113] R"는 탄소수 1 내지 10인 탄화수소 채이고,
- [0114] m은 0.4 내지 1.0이고,
- [0115] n은 0 내지 0.6이다.
- [0116] 적합한 빗모양 중합체는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 디카복실산(예: 말레산 또는 푸마르산)과 기타 에틸렌성 불포화 단량체(예: 올레핀 또는 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트)와의 공중합체이다. 이러한 맥락에서 특히 적합한 올레핀은 탄소수 10 내지 20, 특히 12 내지 18인 α -올레핀, 예를 들면, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 이들의 혼합물이다. 올리고머화 C_2-C_6 -올레핀 기재의 장쇄 올레핀, 예를 들면, 고함량의 말단 이중결합을 갖는 폴리(이소부틸렌)이 또한 공단량체로서 적합하다. 전형적으로, 이들 공중합체는 탄소수 10 내지 20, 특히 12 내지 18의 알콜을 사용하여 50% 이상 정도로 에스테르화된다. 적합한 알콜은 n-데칸-1-올, n-도데칸-1-올, n-테트라데칸-1-올, n-헥사데칸-1-올, n-옥타데칸-1-올 및 이들의 혼합물을 포함한다. n-테트라데칸-1-올과 n-헥사데칸-1-올의 혼합물이 특히 바람직하다. 빗모양 중합체로서 마찬가지로 적합한 것은 탄소수 10 내지 20, 특히 12 내지 18인 알콜로부터 유도된 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트) 및 폴리(알킬 비닐 에테르), 및 탄소수 10 내지 20, 특히 12 내지 18인 지방산으로부터 유도된 폴리(비닐 에스테르)이다.
- [0117] 유동 개선제로서 추가로 적합한 것은 오일 가용성 폴리옥시알킬렌 화합물(성분 VII), 예를 들면, 탄소수 12 내지 30의 알킬 라디칼을 하나 이상 함유하는 폴리올의 에스테르, 에테르 및 에테르/에스테르이다. 바람직한 양태에서, 상기 오일 가용성 폴리옥시알킬렌 화합물은, 2개 이상, 예를 들면, 3개, 4개 또는 5개의 지방족 탄화수소 라디칼을 갖는다. 이들 라디칼은 바람직하게는 독립적으로 탄소수 16 내지 26, 예를 들면, 17 내지 24이다. 상기 오일 가용성 폴리옥시알킬렌 화합물의 라디칼은 바람직하게는 선형이다. 추가로 바람직하게는, 이들은 매우 실질적으로 포화이고, 특히 알킬 라디칼이다. 에스테르가 특히 바람직하다.
- [0118] 본 발명에 따라 특히 적합한 폴리올은 분자량이 약 100 내지 약 5000g/mol, 바람직하게는 200 내지 2000g/mol인 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 및 이들의 공중합체이다. 특히 바람직한 양태에서, 상기 오일 가용성 폴리옥시알킬렌 화합물은 3개 이상의 OH 그룹을 갖는 폴리올, 바람직하게는 3 내지 약 50개의 OH 그룹, 예를 들면, 4 내지 10개의 OH 그룹을 갖는 폴리올로부터 유도되며, 특히 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 소르비탄, 펜타에리트리톨, 및 축합에 의해 이들로부터 수득될 수 있고 2 내지 10개의 단량체 단위를 갖는 올리고머, 예를 들면, 폴리글리세롤로부터 유도된다. 폴리올로도 적합한 것은 고급 폴리올, 예를 들면, 소르비톨, 수크로즈, 글루코즈, 프럭토즈 및 이들의 올리고머, 예를 들면, 사이클로덱스트린이고, 단 이의 에스테르화되거나 에테르화된 알콕실레이트는 적어도 사용과 관련된 양에서 오일 가용성이다. 따라서, 바람직한 폴리옥시알킬렌 화합물은 오일 가용성을 부여하는 복수의 알킬 라디칼이 결합된 분지형 폴리옥시알킬렌 코어를 갖는다.
- [0119] 상기 폴리올은 일반적으로 폴리올의 하이드록실 그룹당 3 내지 70mol의 알킬렌 옥사이드, 바람직하게는 4 내지 50mol, 특히 5 내지 20mol의 알킬렌 옥사이드와 반응한다. 바람직한 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드이다. 상기 알콕시화는 공지된 방법에 의해 수행된다.
- [0120] 상기 알콕시화 폴리올의 에스테르화에 적합한 지방산은 바람직하게는 탄소수 12 내지 30, 특히 16 내지 26이다. 적합한 지방산은, 예를 들면, 라우르산, 트리데칸산, 미리스트산, 펜타데칸산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 이소스테아르산, 아라크산 및 베헨산, 올레산 및 에루크산, 팔미톨레산, 미리스톨레산, 리시놀레산, 및 천연 지방 및 오일로부터 수득한 지방산 혼합물이다. 바람직한 지방산 혼합물은 탄소수 20 이상의 지방산을 50mol% 이상 함유한다. 바람직하게는, 에스테르화에 사용된 지방산의 50mol% 미만은 이중 결합을 특히 10mol% 미만 함유하며; 이들은 특히 매우 실질적으로 포화되어 있다. 상기 에스테르화는 또한 지방산의 반응성 유도체, 예를 들면, 저급 알콜과의 에스테르(예: 메틸 또는 에틸 에스테르) 또는 무수물로부터 진행될 수 있다.

- [0121] 본 발명의 맥락에서, "매우 실질적으로 포화된"이란 사용된 지방산 또는 사용된 지방 알코올의 요오드가 지방산 또는 지방 알콜 100g당 최대 5g의 I임을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0122] 알콕시화 폴리올의 에스테르화를 위해, 상기 지방산과 지방 가용성 다염기성 카복실산의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 적합한 다염기성 카복실산의 예는 이량체 지방산, 알케닐석신산 및 방향족 폴리카복실산, 및 이들의 유도체(예: 무수물 및 C_1 내지 C_5 에스테르)이다. 탄소수 8 내지 200, 특히 10 내지 50의 알킬 라디칼을 갖는 알케닐석신산 및 이들의 유도체가 바람직하다. 예를 들면, 도데세닐-, 옥타데세닐- 및 폴리(이소부테닐)석신산 무수물이다. 상기 다염기성 카복실산은 바람직하게는 30mol% 이하, 바람직하게는 1 내지 20mol%, 특히 2 내지 10mol%의 낮은 비율로 사용된다.
- [0123] 에스테르 및 지방산은 상기 에스테르화를 위해 한편으로는 하이드록실 그룹의 함량을 기본으로 하고 다른 한편으로는 카복실 그룹의 함량을 기본으로 하여 1.5:1 내지 1:1.5, 바람직하게는 1.1:1 내지 1:1.1의 비로 사용되며, 특히 등몰량으로 사용된다. 형성된 에스테르의 산가는 일반적으로 15 mg KOH/g 미만, 바람직하게는 10mg KOH/g 미만, 특히 5mg KOH/g 미만이다. 상기 에스테르의 OH가는 바람직하게는 20mg 미만의 KOH/g, 특히 10mg 미만의 KOH/g이다.
- [0124] 바람직한 양태에서, 상기 폴리올의 알콕시화 후, 상기 말단 하이드록실 그룹을, 예를 들면, 산화 또는 디카복실산과의 반응에 의해 말단 카복실 그룹으로 전환된다. 탄소수 8 내지 50, 특히 12 내지 30, 특히 16 내지 26인 지방 알콜과의 반응 역시 본 발명의 폴리옥시알킬렌 에스테르를 제공한다. 바람직한 지방 알콜 또는 지방 알콜 혼합물은 탄소수 20 이상의 지방 알콜을 50mol% 이상 함유한다. 바람직하게는, 에스테르화에 사용되는 지방 알콜의 50mol% 미만은 이중 결합을 함유하며, 특히 10mol% 미만으로 함유하고, 이들은 특히 매우 실질적으로 포화되어 있다. 알콕시화 지방 알콜의 지방산과의 에스테르로서, 상기 언급된 비율의 폴리(알킬렌 옥사이드)를 함유하고 상기 지방 알콜과 상기 지방산이 상기 언급된 알킬 체 길이와 포화도를 갖는 에스테르가 또한 본 발명에 따라 적합하다.
- [0125] 또한, 상술한 알콕시화 폴리올은 탄소수 8 내지 50, 특히 12 내지 30, 특히 16 내지 26인 지방 알콜과의 에테르화에 의해 본 발명에 따르는 적합한 폴리옥시알킬렌 화합물로 전환될 수 있다. 이러한 목적에 바람직한 지방 알콜은 선형이고 매우 실질적으로 포화되어 있다. 완전히 또는 적어도 매우 실질적으로 완전히 에테르화하는 것이 바람직하다. 에테르화는 공지된 방법으로 수행된다.
- [0126] 특히 바람직한 폴리옥시알킬렌 화합물은 OH 그룹을 3개, 4개 및 5개 갖는 폴리올로부터 유도되며, 이는 상기 폴리올의 하이드록실 그룹당 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 구조 단위 약 5 내지 10mol을 함유하며 매우 실질적으로 포화된 C_{17} - C_{24} 지방산으로 매우 실질적으로 완전히 에스테르화된다. 추가로 특히 바람직한 폴리옥시알킬렌 화합물은, 매우 실질적으로 포화된 C_{17} - C_{24} 지방산으로 에스테르화되고 분자량이 약 350 내지 1000g/mol인 폴리 에틸렌 글리콜이다. 특히 적합한 폴리옥시알킬렌 화합물의 예는 스테아르산 및 특히 베헨산으로 에스테르화되고 분자량이 350 내지 800g/mol인 폴리에틸렌 글리콜; 네오펜틸 글리콜 14-에틸렌 옥사이드 디스테아레이트 (14mol의 에틸렌 옥사이드로 알콕시화된 다음 2mol의 스테아르산으로 에스테르화된 네오펜틸 글리콜) 및 특히 네오펜틸 글리콜 14-에틸렌 옥사이드 디베헤네이트; 글리세롤 20-에틸렌 옥사이드 트리스테아레이트, 글리세롤 20-에틸렌 옥사이드 디베헤네이트 및 특히 글리세롤 20-에틸렌 옥사이드 트리베헤네이트; 트리메틸올프로판 22-에틸렌 옥사이드 트리베헤네이트; 소르비탄 25-에틸렌 옥사이드 트리스테아레이트, 소르비탄 25-에틸렌 옥사이드 테트라스테아레이트, 소르비탄 25-에틸렌 옥사이드 트리베헤네이트 및 특히 소르비탄 25-에틸렌 옥사이드 테트라베헤네이트; 펜타에리트리톨 30-에틸렌 옥사이드 트리베헤네이트, 펜타에리트리톨 30-에틸렌 옥사이드 테트라스테아레이트 및 특히 펜타에리트리톨 30-에틸렌 옥사이드 테트라베헤네이트 및 펜타에리트리톨 20-에틸렌 옥사이드 10-프로필렌 옥사이드 테트라베헤네이트이다.
- [0127] 본 발명의 첨가제와 추가 성분 V, VI 및 VII의 혼합비는 일반적으로 각각의 경우 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 1:5 내지 5:1의 범위이다.
- [0128] 세정 첨가제 A) 및 핵 형성제 B)만을 포함하는 본 발명의 첨가제는 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 20 내지 80중량%, 예를 들면, 30 내지 70중량%의 세정 첨가제 A) 및 10 내지 90중량%, 특히 20 내지 80중량%, 예를 들면, 30 내지 70중량%의 핵 형성제 B)를 함유한다. 추가의 저온 유동 개선제 C)가 또한 존재하는 경우, 상기 첨가제는 바람직하게는 15 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%의 세정 첨가제 A), 2 내지 40중량%, 바람직하게는 5 내지 25중량%의 핵 형성제 B) 및 15 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%의 저온 유동 개선제 C)를 함유한다.

- [0129] 보다 간단한 취급을 목적으로, 본 발명의 첨가제는 10 내지 95중량%, 바람직하게는 20 내지 80중량%, 예를 들면, 25 내지 60중량%의 용매를 함유하는 농축물 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 바람직한 용매는 비교적 고비점의 지방족, 방향족 탄화수소, 알콜, 에스테르, 에테르 및 이들의 혼합물이다. 이러한 농축물은 세정 첨가제 A) 1중량부당 0.01 내지 10중량부, 바람직하게는 0.05 내지 5중량부, 예를 들면, 0.1 내지 3중량부의 핵 형성제로서 작용하는 화합물 B)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0130] 본 발명의 핵 형성제 B)는, 유동점과 CFPP 값의 저하와 파라핀 분산성 개선과 관련해서 통상적인 유동 개선제용 세정 첨가제를 포함하는 중간 증류물(예: 등유, 제트 연료, 디젤유 및 난방유)의 반응 거동을 개선시킨다.
- [0131] 특히 바람직한 광유 증류물은 중간 증류물이다. 중간 증류물은 미정제 오일을 증류함으로써 수득한 광유를 지칭하며, 약 150 내지 450℃, 특히 약 170 내지 390℃의 범위 내에서 비등하며, 예를 들면, 등유, 제트 연료, 디젤유 및 난방유이다. 전형적으로, 중간 증류물은 약 5 내지 50중량%, 예를 들면, 약 10 내지 35중량%의 n-파라핀을 함유하며, 이 중에서 비교적 장쇄 n-파라핀은 냉각 과정을 통해 결정화하고, 상기 중간 증류물의 유동성을 손상시킬 수 있다. 본 발명의 조성물은 저급 방향족 함량이 21중량% 미만, 예를 들면, 19중량% 미만인 중간 증류물에서 특히 유리하다. 본 발명의 조성물은 또한 최종 비점이 낮은 중간 증류물, 즉 90% 증류점이 360℃ 미만, 특히 350℃ 미만, 특수한 경우 340℃ 미만인 중간 증류물에서 특히 유리하고, 추가로 20 내지 90% 증류 용적의 비점 범위가 120℃ 미만, 특히 110℃ 미만인 중간 증류물에서 특히 유리하다. 방향족 화합물은 HPLC 내지 DIN EN 12916(2001년판)을 통해 측정될 수 있는 모노사이클릭, 디사이클릭 및 폴리사이클릭 방향족 화합물의 함을 의미하는 것으로 이해된다. 상기 중간 증류물은 소량, 예를 들면, 40용적% 이하, 바람직하게는 1 내지 20 용적%, 특히 2 내지 15용적%, 예를 들면, 3 내지 10용적%의 후술되는 동물성 및/또는 식물성 오일, 예를 들면, 지방산 메틸 에스테르를 함유할 수도 있다.
- [0132] 본 발명의 조성물은 세정 첨가제를 포함하며 재생 원료(바이오연료)를 기재로 하는 연료의 저온 특성을 개선시키는 데에도 마찬가지로 적합하다. 바이오연료는 동물성 재료 및 바람직하게는 식물성 재료 또는 둘 다로부터 수득되는 오일 및, 연료로서, 특히 디젤유 또는 난방유로서 사용될 수 있는 이의 유도체를 의미하는 것으로 이해된다. 이들은 특히 탄소수 10 내지 24인 지방산의 트리글리세라이드, 및 또한 에스테르교환반응에 의해 수득될 수 있는 저급 알콜(예: 메탄올 또는 에탄올)의 지방산 에스테르이다.
- [0133] 적합한 바이오연료의 예는 평지씨유, 코리앤더 오일(coriander oil), 대두유, 면실유, 해바라기유, 피마자유, 올리브유, 땅콩유, 옥수수유, 아몬드유, 팜핵알유, 코코넛유, 겨자씨유, 보빈 우지, 골유, 어유 및 폐식용유이다. 추가의 예로는 밀, 황마, 참깨 및 쉬어(shea) 나무 열매로부터 유도된 오일, 낙화생유 및 아마인유가 있다. 바이오디젤로도 공지된 지방산 알킬 에스테르는 종래 기술에서 공지된 방법에 의해 이들 오일로부터 유도될 수 있다. 글리세롤로 에스테르화된 지방산의 혼합물인 평지씨유가 바람직한데, 그 이유는 평지씨유가 다량 수득될 수 있으며 평지씨의 추출 압착에 의해 간단한 방식으로 수득될 수 있기 때문이다. 역시 널리 사용되는 해바라기유, 야자유 및 대두유, 및 이들과 평지씨유와의 혼합물이 추가로 바람직하다.
- [0134] 특히 적합한 바이오연료는 지방산의 저급 알킬 에스테르이다. 본원에서 유용한 예는 에틸 에스테르, 프로필 에스테르, 부틸 에스테르, 특히 탄소수 14 내지 22의 지방산(예: 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 올레산, 엘라이드산, 페트로셀산, 리시놀레산, 엘레오스테아르산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코산산, 가돌레산, 도코산산 또는 에루산산)의 메틸 에스테르의 시판 혼합물이다. 바람직한 에스테르는 요오드가 50 내지 150, 특히 90 내지 125이다. 특히 유리한 특성을 갖는 혼합물은 탄소수 16 내지 22이고 이중 결합이 1개, 2개 또는 3개인 지방산의 메틸 에스테르를 주로, 즉 50중량% 이상 정도로 함유하는 것들이다. 상기 바람직한 지방산의 저급 알킬 에스테르는 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 에루산산의 메틸 에스테르이다.
- [0135] 상기 첨가제는 단독으로 사용되거나 다른 첨가제, 예를 들면, 기타 유동점 강하제 또는 탈랍 조제(dewaxing assistant), 기타 세제, 산화방지제, 세탄가 개선제, 항헤이즈제(dehazer), 항유화제, 분산제, 소포제, 염료, 부식 억제제, 윤활 첨가제, 슬러지 억제제, 탈취제 및/또는 운점 저하용 첨가제와 함께 사용될 수도 있다.
- [0136]
- [0137] 실시예
- [0138] 중간 증류물의 저온 유동성의 개선
- [0139] 중간 증류물의 저온 유동성에 대한 본 발명의 첨가제의 효과를 평가하기 위해, 세정 첨가제(A)는 하기 특정한 특성을 갖는 다양한 핵 형성제(B) 및 추가의 유동 개선제(C)와 함께 사용된다.

[0140] 핵 형성제에 의해 광유 및 광유 증류물용으로 공지된 저온 유동 개선제에 대한 세정 첨가제의 악역향의 억제는 우선 CFPP 시험(EN 116에 따르는 저온 필터 플러징 시험)의 도움을 받아 기술된다.

[0141] 또한, 중간 증류물에서의 파라핀 분산성은 간단한 침전 시험으로 하기와 같이 측정된다:

[0142] 표에서 특정한 첨가제 성분들과 혼합한 중간 증류물 150ml를 200ml 들이 측정용 실린더에 넣어 저온 캐비넷에서 -2°C/hr 로 -13°C 까지 냉각시키고, 이 온도에서 16시간 동안 저장한다. 이어서, 침강된 파라핀 상 및 상청 오일 상 둘 다의 용적 및 외관을 측정하고 육안으로 평가한다. 소량의 침강물과 불투명한 오일 상은 우수한 파라핀 분산성을 나타낸다.

[0143] 또한, 저온 저장 직후, 하부 20용적%가 분리되며, 운점은 IP 3015에 따라 측정된다. 상기 오일의 공시험값(blank value)으로부터 하부 상의 운점(CP_{cc})의 낮은 편차만이 우수한 파라핀 분산성을 나타낸다.

표 1

시험 오일의 특성:

사용된 시험 오일은 유럽 정제사로부터의 시판 중간 증류물이다.

상기 CFPP 값은 EN 116에 따라 측정하고, 운점은 ISO 3015에

따라 측정한다. 상기 방향족 탄화수소 그룹은 DIN EN 12916

(2001년 11월판)에 따라 측정한다.

	시험 오일 1	시험 오일 2	시험 오일 3
중류			
IBP $^{\circ}\text{C}$	192	186	165
20% $^{\circ}\text{C}$	250	222	228
90% $^{\circ}\text{C}$	322	324	335
(90-20)% $^{\circ}\text{C}$	72	102	107
FBP $^{\circ}\text{C}$	347	352	359
운점 $^{\circ}\text{C}$	-8.0	-8.9	-4.4
CFPP $^{\circ}\text{C}$	-10	-10	-5
15 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 밀도 $[\text{g}/\text{cm}^3]$	0.835	0.8307	0.8273
황 함량 $[\text{ppm}]$	<10	<10	15
방향족 함량 $[\text{중량}\%]$	19.6	18.8	22.8
이 중 모노방향족 $[\text{중량}\%]$	18.0	18.2	20.6
디방향족 $[\text{중량}\%]$	1.6	0.6	2.1
폴리방향족 $[\text{중량}\%]$	<0.1	<0.1	0.1

[0144]

[0145] 하기 첨가제가 사용된다:

[0146] (A) 사용된 세정 첨가제의 특성

[0147] 사용된 세정 첨가제 A는 고반응성 폴리올레핀(말단 이중결합의 함량 > 90%; 말레이트화도 약 1.2 내지 1.3) 기체의 알케닐석신산 무수물(ASA)과 폴리아민과의 다양한 반응 생성물(표 2에 기재)이다. 이를 위해, 알케닐석신산 무수물 및 폴리아민은 폴리아민 1몰당 알케닐석신산 무수물 1.0 내지 1.5mol의 몰 비로 반응한다(참조 표 2). 보다 우수한 제공성(dosability)을 위해, 상기 세정 첨가제는 비교적 비점이 높은 방향족 용매 중에서 33% 용액의 형태로 사용된다. 그러나, 세정 첨가제 A) 및 핵 형성제 B)에 대해 표 2 내지 4에 명시된 용량은 사용된 활성 성분을 기준으로 한다.

- [0148] (B) 사용된 핵 형성제의 특성
- [0149] B1) 에틸렌과 9.3mol%의 비닐 아세테이트와의 공중합체, 비교적 고비점의 방향족 용매 중의 50%.
- [0150] B2) 에틸렌과 1mol%의 비닐 네오테카노에이트와의 공중합체, 비교적 고비점의 방향족 용매 중의 50%.
- [0151] B3) 에틸렌, 3.2mol%의 비닐 아세테이트 및 4.5mol%의 2-에틸헥실 아크릴레이트의 삼원공중합체, 비교적 고비점의 방향족 용매 중의 50%.
- [0152] (C) 추가의 유동 개선제의 특성
- [0153] C1) 140℃에서 측정된 용융 점도 V140이 95mPas인, 에틸렌, 13mol%의 비닐 아세테이트 및 2mol%의 비닐 네오테카노에이트의 삼원공중합체, 등유 중의 65%.
- [0154] C2) 상기 C1)과, 140℃에서 측정된 용융 점도 V140이 125mPas인 에틸렌과 13.5mol%의 비닐 아세테이트와의 공중합체가 동일량으로 혼합된 혼합물, 등유 중의 56%.
- [0155] C3) C14/C16- α -올레핀과 말레산 무수물과의 공중합체와 2당량의 수소화 우지 지방 아민과의 반응 생성물 2부와 노닐페놀-포름알데히드 수지 1부와의 혼합물, 비교적 고비점의 방향족 용매 중의 50%.
- [0156] C4) EP 0 398 101에 따라 제조된, 아미드-암모늄 염을 제공하기 위한 에틸렌디아민테트라아세트산과 4당량의 우지 지방 아민과의 반응 생성물, 비교적 고비점의 방향족 용매 중의 50%.
- [0157] C5) 프탈산 무수물과 2당량의 디(수소화 우지 지방)아민과의 반응 생성물을 디테트라데실 푸마레이트 공중합체와 동일량으로 혼합한 혼합물, 비교적 고비점의 방향족 용매 중의 50%.
- [0158] 시험 오일 1에서의 CFPP 값은 상기 오일에 200ppm의 C2 및 150ppm의 C3을 첨가한 후 측정된다.
- [0159] 표 3 및 4의 실시예에서, 사용된 세정 첨가제 A1은 표 2의 실시예 4에 따르는 폴리(이소부테닐)석신산 무수물과 펜타에틸렌헥사민과의 반응 생성물이고, 사용된 세정 첨가제 A2는 표 2의 실시예 13에 따르는 폴리(이소부테닐)석신산 무수물과 펜타에틸렌-헥사민과의 반응 혼합물이다.

시험 오일 1 종의 세정 첨가제에 의해 야기된 길항작용에 미치는 핵 형성제의 영향

세정 첨가제 (DA)				시험 오일 1 종의 CFPP [°C]				
실시에	폴리올레핀	폴리올레핀 의 분자량	폴리아민	폴리아민 1mol 당 ASA mol	DA 용량 /ppm	DA 비함유	DA 함유	DA + 핵 형성제 함유
1	PIB	700	TEPA	1.0	150	-29	-25	50 ppm B2 -29
2	PIB	700	TEPA	1.4	150	-29	-26	50 ppm B2 -30
3	PIB	1000	PEHA	1.0	150	-29	-22	75 ppm B1 -28
4	PIB	1000	PEHA	1.5	150	-29	-21	75 ppm B3 -29
5	PIB	1000	PAM	1.0	150	-29	-18	50 ppm B2 -27
6	PIB	1000	PAM	1.3	150	-29	-15	50 ppm B2 -29
7	PIB	1000	PAM	1.3	150	-29	-15	75 ppm B2 -30
8	PIB	1000	PAM	1.3	150	-29	-15	100 ppm B2 -29
9	APP	1150	PEHA	1.5	150	-29	-26	50 ppm B1 -30
10	APP	1150	PAM	1.0	150	-29	-20	50 ppm B1 -29
11	APP	1150	PAM	1.5	150	-29	-20	50 ppm B2 -28
12	P2B	1000	PAM	1.1	150	-29	-11	50 ppm B3 -29
13	P2B	1000	PAM	1.4	150	-29	-14	50 ppm B3 -28

DA = 세정첨가제; PIB = 폴리(이소부틸렌); APP = 아택틱 폴리(프로필렌); P2B = 2-부텐의 비율이 대략 80%인 상이한 부텐 이성체들의 혼합물로부터 형성된 폴리(부텐); TEPA = 테트라에틸렌펜타민; PEHA = 펜타에틸렌헥사민; PAM = 중질 폴리아민

표 3

시험 오일 2 에서의 저온 유동 개선

실시예	첨가제				시험 오일 2 CFPP [°C]
	A	B	C		
14 (비교예)	-	-	75 ppm C2	-	-14
15 (비교예)	-	-	100 ppm C2	-	-19
16 (비교예)	-	-	150 ppm C1	-	-20
17 (비교예)	-	-	75 ppm C1	150 ppm C3	-21
18 (비교예)	-	-	100 ppm C1	150 ppm C3	-29
19 (비교예)	-	-	150 ppm C1	150 ppm C3	-31
20 (비교예)	50 ppm A1	-	75 ppm C1	150 ppm C3	-14
21 (비교예)	50 ppm A1	-	100 ppm C1	150 ppm C3	-19
22 (비교예)	50 ppm A1	-	150 ppm C1	150 ppm C3	-20
23 (비교예)	50 ppm A1	-	150 ppm C1	250 ppm C3	-20
24	50 ppm A1	25 ppm B2	75 ppm C1	150 ppm C3	-20
25	50 ppm A1	25 ppm B2	100 ppm C1	150 ppm C3	-30
26	50 ppm A1	25 ppm B1	100 ppm C1	150 ppm C3	-28
27 (비교예)	50 ppm A2	-	75 ppm C1	150 ppm C4	-15
28 (비교예)	50 ppm A2	-	100 ppm C1	150 ppm C4	-12
29 (비교예)	50 ppm A2	-	150 ppm C1	150 ppm C4	-20
30 (비교예)	50 ppm A2	-	150 ppm C1	250 ppm C4	-21
31	50 ppm A2	25 ppm B2	75 ppm C1	150 ppm C4	-21
32	50 ppm A2	25 ppm B2	100 ppm C1	150 ppm C4	-27
33	50 ppm A2	25 ppm B3	75 ppm C1	150 ppm C4	-19
34	50 ppm A2	25 ppm B3	100 ppm C1	150 ppm C4	-26

[0161]

표 4

시험 오일 3에서의 저온 유동 개선

실시예	첨가제 [ppm]				시험 오일 3 (CP -4.4°C)			
	A	B	C	D	CFPP [°C]	침강물 [용적%]	오일 상 외관	CP _{cc} [°C]
35 (비교예)	-	-	400 C2	200 C3	-20	2	불투명	-3.1
36 (비교예)	-	-	535 C2	265 C3	-22	2	불투명	-3.2
37 (비교예)	70 A2	-	400 C2	200 C3	-15	25	탁함	0.5
38 (비교예)	70 A2	-	535 C2	265 C3	-17	20	탁함	-0.5
39	70 A2	40 B1	400 C2	200 C3	-20	3	불투명	-2.9
40	70 A2	40 B1	535 C2	265 C3	-23	2	불투명	-3.1
41	70 A2	25 B2	400 C2	200 C3	-19	3	불투명	-2.8
42	70 A2	25 B2	535 C2	265 C3	-21	2	불투명	-3.0
43	70 A2	50 B2	400 C2	200 C3	-22	0	불투명	-3.0
44	70 A2	50 B2	535 C2	265 C3	-24	0	불투명	-3.3
45	-	-	400 C3	200 C5	-19	4	불투명	-2.8
46	50 A1	-	400 C3	200 C5	-15	30	거의 투명	0.8
47	50 A1	20 B3	400 C3	200 C5	-20	3	불투명	-2.6

[0162]

[0163]

상기 시험은, 유동 개선제가 첨가된 중간 증류물의 저온 유동성, 예를 들면, CFPP 및 파라핀 분산성의 손상은 본 발명의 핵 형성제 첨가에 의해서만 상쇄될 수 있음을 나타낸다. 상기 유동 개선제 단독의 높은 용량으로는 상기 결과를 달성할 수 없다.