



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0141630
 (43) 공개일자 2014년12월10일

- | | |
|---|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10L 1/14 (2006.01) C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01) C10L 10/14 (2006.01)
C10M 133/20 (2006.01) C10M 149/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7027777
(22) 출원일자(국제) 2013년02월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년10월01일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/054008
(87) 국제공개번호 WO 2013/131800
국제공개일자 2013년09월12일
(30) 우선권주장
12158393.4 2012년03월07일
유럽특허청(EPO)(EP) | (71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
슈트리트마터 안
중국 200127 상하이 동슈 로드 99 블록 5 유닛
402
헤베를레 칼
독일 67346 슈파이어 알레르하일리겐슈트라쎄 15
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나 |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 광물 및 합성 비수성 산업용 유체, 특히 연료 또는 윤활제의 사용 특성의 개선을 위한 치환 우레아 또는 우레탄의 용도

(57) 요약

본 발명은 광물 및 합성 비수성 산업용 액체의 사용 특성을 개선하기 위한, 화학식 $R^1X-CO-NR^3R^4$ (식 중, X 는 R^2N 또는 O 이고, R^1 내지 R^4 는 서로 독립적으로 수소, 알킬기, 알케닐기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아릴-알킬기를 나타내고, 하나 이상의 변수는 4 개 이상의 탄소 원자를 갖는 기를 나타내어야만 하고, 우레아 또는 우레탄 작용기는 가교 요소를 통해 수 회 존재해야만 함) 의 치환 디우레아, 폴리우레아, 비스우레탄 또는 폴리우레탄의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

그라바르제 볼프강

독일 68163 만하임 토르비젠슈트라쎄 21

가르시아 카스트로 이페테

독일 67067 루트비히샤펜 라이닝거슈트라쎄 82

한쉬 마르쿠스

독일 67346 슈파이어 뢰히스가쎄 10 아

트뢰치-샬러 이레네

독일 67281 비세르샤임 로트백솔 11

웬크 슈테판

독일 67346 슈파이어 마울브론너호프 45

슈뢰르스 마하엘

독일 67098 바트 뒤르크하임 마르틴-부처-슈트라쎄 34

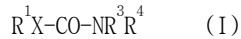
랑게 베른하르트

독일 67549 보름스 카울바홀링 50

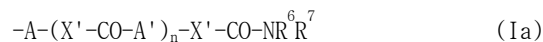
특허청구의 범위

청구항 1

광물 및 합성 비수성 산업용 유체의 사용 특성의 개선을 위한, 하기 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄의 용도:



(식 중, 변수 X 는 R^2N 또는 O 이고, 변수 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 하나 이상의 산소 원자가 삽입될 수 있는 C_1 - 내지 C_{30} -알킬 라디칼, C_3 - 내지 C_{30} -알케닐 라디칼, C_5 - 내지 C_{30} -시클로알킬 라디칼, C_6 - 내지 C_{30} -아릴 라디칼 또는 C_7 - 내지 C_{30} -아릴알킬 라디칼이고, 변수 R^1 내지 R^4 중 하나 이상은 4 개 이상의 탄소 원자를 갖는 라디칼이어야만 하고, 변수 R^1 내지 R^4 중 하나 이상은 하기 식 (Ia) 의 라디칼이어야만 함:



식 중, 변수 A 및 A' 는 각각 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족, 방향족 또는 지방족-방향족 가교 요소이고, 변수 X' 는 NR^5 또는 O 이고, 변수 n 은 0 내지 50 의 정수이고, 변수 R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소, 하나 이상의 산소 원자가 삽입될 수 있는 C_1 - 내지 C_{30} -알킬 라디칼, C_3 - 내지 C_{30} -알케닐 라디칼, C_5 - 내지 C_{30} -시클로알킬 라디칼, C_6 - 내지 C_{30} -아릴 라디칼 또는 C_7 - 내지 C_{30} -아릴알킬 라디칼이고, 변수 R^5 내지 R^7 중 하나 이상은 4 개 이상의 탄소 원자를 갖는 라디칼일 수 있음).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 식 (Ia) 중의 변수 A 가 3,5,5-트리메틸시클로hexan-1-일렌-3-메틸렌, 1,6-헥사메틸렌, 2,4-톨릴렌, 2,6-톨릴렌, 디시클로hexyl메탄-4,4'-일렌 또는 디페닐메탄-4,4'-일렌인 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄의 용도.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 변수 X 가 R^2N 이며, 식 중, R^2 가 화학식 (Ia) 의 라디칼이고, 변수 n 이 0 이고, 변수 R^1 , R^3 , R^5 및 R^7 이 각각 수소이고, 변수 R^4 및 R^6 이 각각 하나 이상의 산소 원자가 삽입될 수 있는 동일한 C_1 - 내지 C_{30} -알킬 라디칼, C_3 - 내지 C_{30} -알케닐 라디칼, C_5 - 내지 C_{30} -시클로알킬 라디칼, C_6 - 내지 C_{30} -아릴 라디칼 또는 C_7 - 내지 C_{30} -아릴알킬 라디칼인 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄의 용도.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 광유 및 미정제 오일의 저온 유동 특성 및/또는 윤활 특성 및/또는 전도성 및/또는 산화 비감응성 및/또는 분산 특성의 개선을 위한 치환 우레아 또는 우레탄의 용도.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 연료, 특히 중간 증류 연료의 저온 유동 특성 및/또는 윤활 특성의 개선을 위한 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄의 용도.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 저온 조건 하에서 연료 외부에 침전되는 파라핀 결정의 분산을 위한 또는 분산의 촉진을 위한 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄의 용도.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 중간 증류 연료의 저온 유동 특성을 향상시키고 하기 (a1) 내지 (a6) 으로부터 선택되는 하

나 이상의 유기 화합물과 조합으로의 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄의 용도:

- (a1) C₂- 내지 C₄₀-올레핀과 하나 이상의 추가의 에틸렌성 불포화 단량체와의 공중합체;
- (a2) 빗모양 중합체;
- (a3) 폴리옥시알킬렌;
- (a4) 극성 질소 화합물;
- (a5) 술포카르복실산 또는 술폰산 또는 이의 유도체; 및
- (a6) 폴리(메트)아크릴 에스테르.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 광물 및 합성 윤활제 및 그로부터 제조된 윤활제 제형의 저온 유동 특성 및/또는 윤활 특성을 향상시키기 위한 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄의 용도.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 일반식 (I) 의 하나 이상의 치환 우레아 또는 하나의 치환 우레탄 및 윤활제 제형에 통상적인 하나 이상의 추가의 부가적인 성분을 포함하는, 광물 및 합성 윤활제로부터 제조된 윤활제 제형.

청구항 10

하기 성분을 포함하는 혼합물:

- (i) 1 내지 99 중량% 의 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 치환 우레탄 하나 이상,
- (ii) 0 내지 50 중량% 의, 저온 조건 하에서 광유 또는 미정제 오일 외부에 침전되는 파라핀 결정의 분산을 위해 또는 분산의 축진을 위해 적합한 하나 이상의 추가의 유기 화합물 및
- (iii) 1 내지 99 중량% 의, 광유 또는 미정제 오일의 저온 유동 특성을 향상시키는 하나 이상의 유기 화합물,

모든 상기 구성성분 (i) 내지 (iii) 의 합은 100 중량% 로 첨가됨.

청구항 11

연료, 특히 중간 증류 연료에 대한 첨가제로서의 제 10 항에 따른 혼합물의 용도.

청구항 12

제 10 항에 따른 혼합물을 포함하는 연료, 특히 중간 증류 연료.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 통상의 양으로의 추가의 첨가제로서, 유동 향상제, 추가의 파라핀 분산제, 전도성 향상제, 부식방지 첨가제, 윤활성 첨가제, 항산화제, 금속 비활성화제, 소포제, 유수분리제, 세제, 세탄가 향상제, 용매 또는 희석제, 염료 또는 향료 또는 이의 혼합물을 포함하는 연료.

청구항 14

농축물의 총 양에 대해, 10 내지 70 중량% 의, 탄화수소 용매에 용해된 제 10 항에 따른 혼합물을 포함하는 연료 첨가제 농축물.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 통상의 양으로의 추가의 첨가제로서, 유동 향상제, 추가의 파라핀 분산제, 전도성 향상제, 부식방지 첨가제, 윤활성 첨가제, 항산화제, 금속 비활성화제, 소포제, 유수분리제, 세제, 세탄가 향상제, 용매

또는 희석제, 염료 또는 향료 또는 이의 혼합물을 포함하는 연료 첨가제 농축물.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 광물 및 합성 비수성 산업용 유체의 사용 특성의 개선을 위한 특정 치환 우레아 또는 우레탄의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 각 경우 물 성분을 포함할 수 있으나 이의 본질적인 작용이 비수성 성분에 기재하고 있는 비수성 산업용 유체는 본원에서 가장 넓은 의미에서 윤활제, 윤활제 조성물 및 윤활제 오일을, 특히 모터 오일, 트랜스미션 오일, 차축유, 유압 유체, 유압유, 압축기 유체, 압축기 오일, 순환 오일, 터빈 오일, 트랜스포머 오일, 기체 모터 오일, 윈드 터빈 오일, 활사면 오일, 윤활제 그리스, 냉각 윤활제, 체인 및 컨베이어 시스템용의 마모방지 오일, 금속가공 유체, 식품의 산업적 가공용 식품-상용성 윤활제, 및 산업적 조리기, 살균기 및 스팀 필터 용의 보일러 오일을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 치환 우레아 또는 우레탄에 의해 개선된 사용 특성은 특히 윤활성, 마찰 마모, 수명, 부식 보호, 미생물방지 보호, 물 및 불순물의 용이한 제거와 관련된 탈유화 능력, 및 여과능이다.
- [0003] 본 발명은 추가로 연료 및 윤활제 제형에서의 언급된 치환 우레아 및 우레탄의 용도, 및 이러한 윤활제 제형 그 자체에 관한 것이다.
- [0004] 본 발명은 추가로 언급된 치환 우레아 또는 우레탄 및 광유 또는 미정제 오일, 특히 중간 증류 연료의 저온 유동 특성을 개선하는 유기 화합물을 포함하고, 저온 조건 하에서 광유 및 미정제 오일, 특히 중간 증류 연료 외부로 침전되는 파라핀 결정의 분산 또는 분산 촉진에 적합한 유기 화합물을 이미 포함할 수 있는 혼합물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 상기 혼합물을 포함하는 연료 및 연료 첨가제 농축물에 관한 것이다.

배경기술

- [0005] 화석 기원의 중간 증류 연료, 특히 가스유, 디젤 오일 또는 경질 난방유는 광유로부터 취득되는데, 미정제 오일의 기원에 따라 파라핀의 함량이 상이하다. 저온에서, 담점 ("CP") 에서 고체 파라핀의 침전이 있게 된다. 추가 냉각 과정에서, 판형 n-파라핀 결정이 일종의 "카드 구조의 집 (house of card structure)" 을 형성하며, 중간 증류 연료는 그의 대부분이 여전히 액체일 때조차 유동을 멈춘다. 담점 및 유동점 ("PP") 사이의 온도 범위에서 침전되는 n-파라핀은 중간 증류 연료의 유동성을 상당히 악화시키는데; 파라핀이 필터를 막고, 일정하지 않거나 또는 완전히 중단되는 연료 공급을 연소 단위체에 제공하게 된다. 유사한 불필요한 경질 난방유에서도 일어난다.
- [0006] 적합한 첨가제가 중간 증류 연료 중의 n-파라핀의 결정 성장을 개질시킬 수 있다는 것이 오래 전부터 공지되어 왔다. 매우 유효한 첨가제는 최초의 파라핀 결정이 결정생성되는 온도보다 불과 몇 도 아래의 온도에서조차 중간 증류 연료가 고체화되는 것을 막는다. 대신, 미세하고, 쉽게 결정형성되는 별도의 파라핀 결정이 생성되는데, 이는 온도가 더 내려가더라도 차량 및 난방 시스템 중의 필터를 통과하거나 또는 중간 증류물의 액체 부분에 투과가능한 필터케이크를 형성하게 되어, 중단없는 조작을 보장하게 된다. 유동 개선제의 유효성은 유럽 표준 EN116 에 따라 일반적으로 콜드 필터 막힘점 ("CFPP") 을 측정하여 간접적으로 나타내어진다. 사용되는 그러한 종류의 저온 유동 향상제 또는 중간 증류물 유동 향상제 ("MDFI") 에는, 예를 들어 에틸렌-비닐 카르복실레이트 공중합체, 에컨대 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 ("EVA") 가 포함된다.
- [0007] 그러한 첨가제들의 한가지 단점은 그러한 방식으로 개질된 파라핀 결정들이 액체 부분에 비해 더 높은 그들의 밀도로 인해, 중간 증류 연료의 저장 과정에서 용기의 바닥에 더욱더 많이 침강하는 경향이 있다는 점이다. 그 결과, 균질 저-파라핀 상은 용기의 상단부에 형성되고, 이상성 파라핀-풍부층은 바닥에 형성된다. 자동차 연료 탱크 및 광유 판매사의 저장 또는 공급용 탱크에서 용기 바닥 바로 위에 보통 연료가 송출되기 때문에, 고농도의 고체 파라핀은 필터 및 계량 장치의 막힘을 유도할 위험이 있다. 저장 온도가 파라핀의 침전 온도보다 더 낮을수록 그러한 위험은 더 커지는데, 이는 침전되는 파라핀의 양이 온도 하강에 따라 증가하기 때문이다. 특히, 바이오디젤의 분획은 중간 증류 연료의 파라핀 침강의 그러한 바람직하지 않은 경향성을 강화한다.
- [0008] 파라핀 분산제 또는 왁스 침강방지 첨가제 ("WASA") 의 추가적인 사용 덕분에, 개요했던 문제점이 줄어들 수 있다.

- [0009] 전세계적인 광유 보유분의 감소 및 화석 및 광물 연료의 연소 결과로 인한 환경 피해를 둘러싼 논란의 관점에서, 재생가능한 원료를 기반으로 한 대체 에너지원에 대한 관심이 증폭되고 있다. 여기에는 특히, 식물 또는 동물 기원의 천연 오일 및 지방이 포함된다. 이들은 특히 10 내지 24 개의 탄소 원자를 가진 지방산의 트리글리세라이드인데, 이것은 저급 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 에스테르로 변환된다. 그러한 에스테르는 일반적으로 "FAME" (지방산 메틸 에스테르) 로도 지칭된다.
- [0010] 광물 또는 화석 기원의 중간 증류물의 경우와 마찬가지로, 차량 필터 및 계량기를 막을 수 있는 결정이 그러한 FAME 의 냉각 과정에서 침전되어 나오게 된다. 그러나, 그러한 결정들은 n-파라핀으로 이루어져 있지 않고, 지방산 에스테르로 이루어져 있으며; 그럼에도 불구하고, FAME 기체의 연료를 화석 기원의 중간 증류물에 대한 것과 동일한 파라미터 (CP, PP, CFPP) 로 특징짓는 것이 가능하다.
- [0011] 그러한 FAME 의 중간 증류물과의 상기 혼합물은 일반적으로 화석 또는 광물 기원의 단독적인 중간 증류물에 비해 더욱 열악한 저온 성능을 지니고 있다. 화석 기원의 중간 증류물과의 혼합물인 경우, FAME 의 첨가는 파라핀 침강물을 형성하는 경향성을 증가시킨다. 그러나, 특히, 언급했던 FAME 는, 바이오연료 오일과 같이 화석 기원의 중간 증류물을 부분적으로나마 대체하려는 의도일 때, 과도하게 높은 CFPP 값을 갖고 있어, 그들이 현재 국가- 및 지역-특이적인 필수조건들에 따라 연료 또는 난방유로서 어려움 없이 사용될 수는 없다. 냉각 과정에서의 점도의 증가는 또한 화석 또는 광물 기원의 순수한 중간 증류물에서보다 FAME 에서의 저온 특성에 더욱 큰 영향을 미친다.
- [0012] 연료의 저온 특성을 개선하고자 하는 의도의 첨가제의 제안이 이미 존재했다. 예를 들어, 1953 년 11 월 3 일에 공개된 미국 특허 2 657 984 는, 연료 오일에서 유동점을 낮추기 위해 치환된 우레아 및 치환된 우레탄을 권장했다. 그러나, 상기 문헌에서 기재한 연료 오일에서의 PP 값의 강하는 몇 도에 불과했으며, 추가 첨가제의 부재 하에 결정된 것이었다.
- [0013] 1981 년 7 월 29 일에 공개된 일본 특허 출원 JP-A S56-93796 은, (A) 폴리이소시아네이트의 우레아 또는 뷰렛 유도체들 및 비교적 장쇄인 디알킬아민 및 (B) 연료 오일을 위한 유동 향상제로서의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체의 병용을 기재하고 있다. 그러한 유동 향상제들은 저온에서 연료 오일의 유동 특성을 개선시키는 방식으로 연료 오일 중의 왁스 결정들을 개질한다. 언급했던 비교적 장쇄인 디알킬아민 상의 라디칼은 1 내지 26 개의 탄소 원자를 지닐 수 있고, 선형 또는 분지형일 수 있다. 우레아 또는 뷰렛 유도체들 (A) 의 예시는 디(n-옥타데실)아민 또는 디(도데실)아민 및 톨루엔 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 트리메틸플로판/톨루엔 2,4-디이소시아네이트 (Desmodur®TH) 또는 삼량체 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (Sumidur®N75) 의 반응 생성물이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

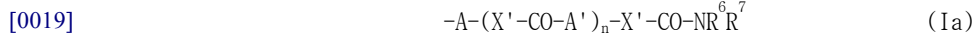
- [0014] 광물 및 합성 비수성 산업용 유체의 사용 특성을 개선하는 생성물을 제공하는 것이 본 발명의 목적이었다.
- [0015] 또한, 광유 및 미정제 오일에서 (특히 중간 증류 연료에서) 개선된 저온 유동 특성을 야기하는 생성물이 제공되었다. 더욱 특히, 이러한 연료에 대한 CFPP 가 더욱 효과적인 방식으로 저하되었다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적은 광물 및 합성 비수성 산업용 유체의 사용 특성의 개선을 위한, 하기 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄의 용도에 의해 본 발명에 따라 달성된다:



- [0018] (식 중, 변수 X 는 R² 또는 O 이고, 변수 R¹ 내지 R⁴ 는 각각 독립적으로 수소, 하나 이상의 산소 원자가 삽입될 수 있는 C₁- 내지 C₃₀-알킬 라디칼, C₃- 내지 C₃₀-알케닐 라디칼, C₅- 내지 C₃₀-시클로알킬 라디칼, C₆- 내지 C₃₀-아릴 라디칼 또는 C₇- 내지 C₃₀-아릴알킬 라디칼이고, 변수 R¹ 내지 R⁴ 중 하나 이상은 4 개 이상의 탄소 원자를 갖는 라디칼이어야만 하고, 변수 R¹ 내지 R⁴ 중 하나 이상은 하기 식 (Ia) 의 라디칼이어야만 함:



[0020] 식 중, 변수 A 및 A' 는 각각 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족, 방향족 또는 지방족-방향족 가교 요소이고, 변수 X' 는 NR⁵ 또는 O 이고, 변수 n 은 0 내지 50 의 정수이고, 변수 R⁵, R⁶ 및 R⁷ 은 각각 독립적으로 수소, 하나 이상의 산소 원자가 삽입될 수 있는 C₁- 내지 C₃₀-알킬 라디칼, C₃- 내지 C₃₀-알케닐 라디칼, C₅- 내지 C₃₀-시클로알킬 라디칼, C₆- 내지 C₃₀-아릴 라디칼 또는 C₇- 내지 C₃₀-아릴알킬 라디칼이고, 변수 R⁵ 내지 R⁷ 중 하나 이상은 4 개 이상의 탄소 원자를 갖는 라디칼일 수 있음).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 일반식 (I) 의 치환 우레아 및 우레탄은 화학식 (Ia) 의 라디칼 (식 중, n = 0) 을 포함하는 경우에는 디우레아 (X = X' = NR²) 또는 비스우레탄 (X = X' = O) 이고, 화학식 (Ia) 의 라디칼 (식 중, n > 0) 을 포함하는 경우에는 폴리우레아 (X = X' = NR²) 또는 폴리우레탄 (X = X' = O) 이다. 화합물 (I) 은 또한 다수의, 예를 들어 2 개, 3 개 또는 4 개의 화학식 (Ia) 의 라디칼을 포함할 수 있다. 또한 화학식 (Ia) 의 하나 이상의 라디칼 (식 중, 개별 변수 X 및 X' 는 NR² 또는 O 일 수 있음) 을 가진 혼합된 우레아/우레탄 화합물 (I) 을 사용하는 것이 가능하다.

[0022] R¹ 내지 R⁷ 에 대해 가능한 C₁- 내지 C₃₀-알킬 라디칼은 바람직하게는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 네오옥틸, 노닐, 네오노닐, 이소노닐, 데실, 네오데실, 2-프로필헵틸, 운데실, 네오운데실, 도데실, 트리데실, 이소트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실 (스테아릴), 노나데실, 에이코실, 헤네이코실, 트리코실 및 이들의 구조 이성질체이다.

[0023] 30 개 이하의 탄소 원자를 지닌 R¹ 내지 R⁷ 에 대해 하나 이상의 산소 원자가 삽입된 알킬 라디칼은 예를 들어, 화학식 $-(CHR^8-CH_2-O)_m-R^9$ (식 중, 변수 R⁸ 은 수소, C₁- 내지 C₄-알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸 또는 n-프로필, 또는 페닐이고, 변수 R⁹ 는 변수 R¹ 내지 R⁷ 에 대해 정의된 바와 같고, 특히 수소 또는 선형 또는 분지형 C₁- 내지 C₂₀-알킬이고, 변수 m 은 1 내지 30 의 정수임) 의 라디칼이다. 그러한 라디칼의 개별적인 예시는 $-(CH_2-CH_2-O)_m-R^9$ (식 중, m = 1 내지 15 임), $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_m-R^9$ (식 중, m = 1 내지 25 임), $-[CH(C_2H_5)-CH_2-O]_m-R^9$ (식 중, m = 1 내지 25 임) 및 $-(CHPh-CH_2-O)_m-R^9$ (식 중, m = 1 내지 4 임) 이며, 각 경우 R⁹ 는 수소, 메틸, 에틸, 2-에틸헥실, 2-프로필헵틸 또는 이소트리데실이다.

[0024] R¹ 내지 R⁷ 에 대해 가능한 C₃- 내지 C₃₀-알케닐 라디칼은 예를 들어 선형 알케닐 라디칼, 예컨대 알릴, 올레일, 리놀릴 및 리놀레닐이다.

[0025] 비교적 장쇄인 선형 알킬 라디칼 및 알케닐 라디칼은 또한 천연 기원일 수 있으며, 예를 들어 해바라기유, 팜 (핵)유, 대두유, 평지씨유, 피마자유, 올리브유, 땅콩유, 코코넛유, 머스타드 오일, 아마씨유, 면실유 또는 우지와 같은 오일 또는 지방에서 모노-, 디- 및/또는 트리글리세라이드로부터 기원할 수 있으며; 천연 기원의 그러한 알킬 라디칼은 일반적으로 일치하는 종류들 또는 유사한 사슬 길이의 종류들의 혼합물이다.

[0026] R¹ 내지 R⁷ 에 대해 가능한 C₅- 내지 C₃₀-시클로알킬 라디칼은 바람직하게는 C₅- 내지 C₁₀-시클로알킬 라디칼, 예를 들어 시클로펜틸, 시클로헥실, 2-, 3- 또는 4-메틸시클로헥실, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 또는 3,5-디메틸시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸이다.

[0027] R¹ 내지 R⁷ 에 대해 가능한 C₆- 내지 C₃₀-아릴 라디칼은 바람직하게는 C₆- 내지 C₁₀-아릴 라디칼, 예를 들어 페닐, 나프틸, 톨릴 및 o-, m- 또는 p-자일릴이다.

[0028] R^1 내지 R^7 에 대해 가능한 C_7 - 내지 C_{30} -아릴알킬 라디칼은 바람직하게는 C_7 - 내지 C_{10} -아릴알킬 라디칼, 예를 들어 벤질, 2-페닐에틸, 3-페닐프로필 및 4-페닐부틸이다.

[0029] 언급했던 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴 및 아릴알킬 라디칼은 모이어티의 주된 탄화수소 특징에 해가 되지 않는다면 작용기들, 예컨대 히드록실기 또는 카르복실 에스테르기를 소량 포함할 수도 있다.

[0030] 변수 R^1 내지 R^4 중 하나 이상 및 임의로 변수 R^5 내지 R^7 중 하나 이상은 충분한 오일 용해도를 보장하기 위해 4 개 이상, 바람직하게는 8 내지 30 개, 특히 12 내지 24 개의 탄소 원자를 갖고 있다. 그러한 경우 나머지 변수 R^1 내지 R^7 은 일반적으로 짧은 사슬이고, 예를 들어 C_1 - 내지 C_4 -알킬 라디칼이거나, 또는 수소이다.

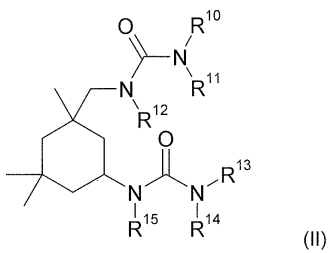
[0031] 변수 A 및 A' 는 디우레아, 비스우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레탄 중의 가교 요소를 나타낸다. 폴리우레아 및 폴리우레탄의 경우, A 및 A' 는 상이할 수 있으며, 또는 바람직하게는 상동이다. 전형적인 가교 요소 A 또는 A' 는 다음과 같다: 화학식 $-(CH_2)_p-$ 의 폴리메틸렌 모이어티 (여기서, $p = 1$ 내지 20, 특히 $p = 2$ 내지 10, 특히 $p = 3$ 내지 6); C_5 - 내지 C_{10} -시클로알킬렌기, 예컨대 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥실렌, 측쇄 상에서 이작용성인 1,2-, 1,3- 또는 1,4-디메틸시클로헥산의 라디칼, 이소포론 골격의 이작용성 라디칼, 또는 시클로헥산 고리 상에서 이작용성인 디시클로헥실메탄의 라디칼; C_6 - 내지 C_{10} -아릴렌기, 예컨대 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌; C_8 - 내지 C_{14} -알킬아릴렌 모이어티, 예컨대 디페닐메탄의 방향족 이작용성 라디칼; 8 내지 14 개의 탄소 원자를 가진 아릴렌알킬렌 모이어티, 예컨대 o-, m- 또는 p-자일렌의 지방족 이작용성 라디칼.

[0032] 바람직한 구현예에서, 일반식 (I) 의 치환된 우레아 또는 우레탄을 사용하는데, 여기서 화학식 (Ia) 에서의 변수 A 는 3,5,5-트리메틸시클로헥산-1-일렌-3-메틸렌 (이소포론 골격으로부터 유도됨), 1,6-헥사메틸렌, 2,4-톨릴렌, 2,6-톨릴렌, 디시클로헥실메탄-4,4'-일렌 또는 디페닐메탄-4,4'-일렌이다.

[0033] 변수 n 은, 폴리우레아 및 폴리우레탄의 경우, 1 내지 50, 바람직하게는 2 내지 25, 특히 3 내지 20, 특별하게는 4 내지 10 의 정수이다.

[0034] 바람직한 구현예에서, 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄 (식 중, 변수 X 는 R^2N 이고, R^2 는 화학식 (Ia) 의 라디칼이며, 이 때 변수 n 은 0 이고, 변수 R^1 , R^3 , R^5 및 R^7 은 각각 수소이고 변수 R^4 및 R^6 은 각각 하나 이상의 산소 원자가 삽입될 수 있는 동일한 C_4 - 내지 C_{30} -알킬 라디칼, C_4 - 내지 C_{30} -알케닐 라디칼, C_5 - 내지 C_{30} -시클로-알킬 라디칼, C_6 - 내지 C_{30} -아릴 라디칼 또는 C_7 - 내지 C_{30} -아릴알킬 라디칼임) 이 사용된다. 본 구현예의 화학식 (I) 은 그러므로 디우레아이다.

[0035] 일반식 (I) 의 사용가능한 디우레아 및 비스우레탄의 전형적인 예시는 하기 화학식 (II) 의 이소포론-유도성 화합물:



[0036] [변수 정의는 하기와 같음:

[0038] (IIa) $R^{12} = R^{15} = H, R^{10} = R^{11} = R^{13} = R^{14} = n$ -부틸,

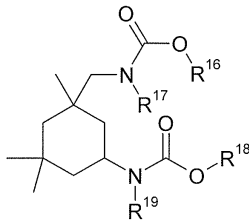
[0039] (IIb) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = 2$ -에틸헥실,

[0040] (IIc) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = 2$ -프로필헵틸,

[0041] (IId) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = n$ -데실,

- [0042] (IIe) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = n\text{-도데실},$
- [0043] (IIf) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = n\text{-트리데실},$
- [0044] (IIg) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = \text{이소트리데실},$
- [0045] (IIh) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = n\text{-테트라데실},$
- [0046] (IIj) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = n\text{-헥사데실},$
- [0047] (IIk) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = n\text{-옥타데실},$
- [0048] (IIm) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = \text{올레일},$
- [0049] (IIIn) $R^{11} = R^{12} = R^{14} = R^{15} = H, R^{13} = R^{14} = \text{페닐}],$

[0050] 및 화합물 (IIa) 내지 (IIIn) 과 유사하고, 동일한 R^{10} 내지 R^{15} 라디칼을 갖고 있으며, 가교 요소 A 로서, 1,6-헥사메틸렌, 2,4-톨릴렌, 2,6-톨릴렌 또는 디페닐메탄-4,4'-일렌 골격을 갖고 있는 디우레아; 추가적으로는 하기 화학식 (III) 의 이소포론-유도성 화합물:



- [0051] (III)
- [0052] (III)

[0053] [변수 정의는 하기와 같음:

- [0054] (IIIa) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = n\text{-부틸},$
- [0055] (IIIb) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = 2\text{-에틸헥실},$
- [0056] (IIIc) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = 2\text{-프로필헥틸},$
- [0057] (IIId) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = n\text{-데실},$
- [0058] (IIIe) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = n\text{-도데실},$
- [0059] (IIIf) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = n\text{-트리데실},$
- [0060] (IIIg) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = \text{이소트리데실},$
- [0061] (IIIh) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = n\text{-테트라데실},$
- [0062] (IIIj) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = n\text{-헥사데실},$
- [0063] (IIIk) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = n\text{-옥타데실},$
- [0064] (IIIIm) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = \text{올레일},$
- [0065] (IIIIn) $R^{17} = R^{19} = H, R^{16} = R^{18} = \text{페닐}],$

[0066] 및 화합물 (IIIa) 내지 (IIIIn) 와 유사하고, 상동인 R^{16} 내지 R^{19} 라디칼을 갖고 있으며, 가교 요소 A 로서,

1,6-헥사메틸렌, 2,4-톨릴렌, 2,6-톨릴렌 또는 디페닐메탄-4,4'-일렌 골격을 갖고 있는 비스우레아이다.

- [0067] 일반식 (I) 의 사용가능한 폴리우레아 및 폴리우레탄의 전형적인 예시는 폴리우레아를 제공하는 1 몰의 이소포론 디이소시아네이트의 0.5 내지 1 몰의 트리데실아민 및 0.5 내지 0.75 몰의 이소포론디아민의 혼합물과의 반응 생성물, 및 폴리우레탄을 제공하는 1 몰의 이소포론 디이소시아네이트의 0.5 내지 1 몰의 트리데칸올 및 0.5 내지 0.75 몰의 헥산-1,6-디올의 혼합물과의 반응 생성물이다.
- [0068] 일반식 (I) 의 디우레아, 비스우레탄, 폴리우레아 및 폴리우레탄은 자체로 선행기술로부터 공지되어 있으며, 당업자는 그의 제조를 위한 선택사항에 친숙하다. 화합물 (I) 에 대한 표준 제법은 이소시아네이트의 적절한 모노- 또는 폴리아민 및/또는 적절한 모노- 또는 폴리작용성 알코올과의 반응을 기반으로 하고 있다.
- [0069] 유용한 이소시아네이트에는 폴리우레탄 화학에서 전형적으로 사용되는 폴리이소시아네이트, 예를 들어 상응하는 사슬 길이 또는 크기의 히드로카르빌 라디칼 및 1.8 이상, 특히 1.8 내지 5, 특별하게는 2 내지 4 의 NCO 작용성을 가진 지방족, 방향족 및 지환족 디- 및 폴리이소시아네이트, 및 이의 이소시아누레이드, 뷰렛, 알로파네이트 및 우레트디온이 포함된다.
- [0070] 통상적인 디이소시아네이트의 예시는 다음과 같다: 지방족 및 방향지방족 디이소시아네이트, 예컨대 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (1,6-디이소시아나토헥산), 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 테트라데카메틸렌 디이소시아네이트, 라이신 디이소시아네이트의 에스테르, 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥산 디이소시아네이트 또는 테트라메틸헥산 디이소시아네이트; 지환족 디이소시아네이트, 예컨대 1,4-, 1,3- 또는 1,2-디이소시아나토시클로헥산, 4,4'- 또는 2,4'-디(이소시아나토시클로헥실)메탄의 트란스/트란스, 시스/시스 및 시스/트란스 이성질체, 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-(이소시아나토메틸)시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트), 2,2-비스(4-이소시아나토시클로헥실)프로판, 1,3- 또는 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 또는 2,4- 또는 2,6-디이소시아나토-1-메틸시클로헥산; 방향족 디이소시아네이트, 예컨대 톨릴렌 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이트 및 그의 이성질체 혼합물, o-, m- 또는 p-자일릴렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디이소시아나토디페닐메탄 및 그의 이성질체 혼합물, 페닐렌 1,3- 또는 1,4-디이소시아네이트, 1-클로로페닐렌 2,4-디이소시아네이트, 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트, 디페닐렌 4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아나토-3,3'-디메틸디페닐, 3-메틸디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 1,4-디이소시아나토벤젠 또는 디페닐 에테르 4,4'-디이소시아네이트. 언급한 디이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0071] 유용한 폴리이소시아네이트는 또한, 이소시아누레이트기를 가진 폴리이소시아네이트, 우레트디온 디이소시아네이트, 뷰렛기를 가진 폴리이소시아네이트, 우레탄 또는 알로파네이트기를 가진 폴리이소시아네이트, 옥사디아진 트리오기를 포함하고 있는 폴리이소시아네이트, 선형 또는 분지형 C₄-C₂₀-알킬렌 디이소시아네이트의 우레톤이민-수식된 폴리이소시아네이트, 총 6 내지 20 개의 탄소 원자를 가진 지환족 디이소시아네이트 또는 총 8 내지 20 개의 탄소 원자를 가진 방향족 디이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0072] 유용한 디- 및 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 디- 및 폴리이소시아네이트 (혼합물) 을 기준으로 10 내지 60 중량%, 특히 15 내지 60 중량% 및 특별하게는 20 내지 55 중량% 의 이소시아네이트기 함량 (NCO 로서 산출, 분자량 = 42 달톤) 을 갖고 있다.
- [0073] 추가의 유용한 폴리이소시아네이트는 하기의 것을 포함한다:
- [0074] 1. 방향족, 지방족, 방향지방족 및/또는 지환족 디이소시아네이트의 이소시아누레이트기-포함 폴리이소시아네이트. 본원에서 특히 관심대상이 되는 것은 해당하는 지방족 및/또는 지환족 이소시아나토 이소시아누레이드 및 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트를 기재로 한 것들이다. 본원에서 이소시아누레이드는 특히 디이소시아네이트의 고리형 삼량체인 트리스(이소시아나토알킬) 또는 트리스(이소시아나토시클로알킬)이소시아누레이드, 또는 1 개 초과와 이소시아누레이드 고리를 가진 그의 더욱 고급 유사체들과의 혼합물이다. 이소시아나토 이소시아누레이드는 일반적으로 NCO 함량이 10 내지 30 중량%, 특히 15 내지 25 중량% 이며, 평균 NCO 작용성은 3 내지 4.5 이다.
- [0075] 2. 방향족으로, 지방족으로, 방향지방족으로 및/또는 지환족으로 결합된 이소시아네이트기, 바람직하게는 지방족으로 및/또는 지환족으로 결합된 이소시아네이트기를 가진 우레트디온 디이소시아네이트, 및 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트로부터 유도된 것들. 우레트디온 디이소시아네이트는 디이소시아네이트의 고리형 이량체화 생성물이다. 우레트디온 디이소시아네이트는 단독 구성성분으로서

또는 여타 폴리이소시아네이트, 특히 1. 에서 언급된 것들과의 혼합물로서 사용될 수 있다.

- [0076] 3. 방향족으로, 지환족으로, 지방족으로 또는 방향지방족으로 결합되어 있는, 바람직하게는 지환족으로 또는 지방족으로 결합되어 있는 이소시아네이트기, 특히 트리스(6-이소시아나토헥실)뷰렛 또는 그의 그의 고급 상동체들과의 혼합물과 결합되어 있는 뷰렛기-포함 폴리이소시아네이트. 뷰렛기를 가진 그러한 폴리이소시아네이트는 일반적으로 NCO 함량이 18 내지 22 중량% 이고, 평균 NCO 작용성이 3 내지 4.5 임.
- [0077] 4. 방향족으로, 지환족으로, 방향지방족으로 또는 지환족으로 결합되어 있는, 바람직하게는 지방족으로 또는 지환족으로 결합되어 있는, 예를 들어 과량의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트의 다가 알코올, 예를 들어 트리메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 펜타에리트리톨, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,3-프로판디올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 1,2-디히드록시프로판 또는 이들의 혼합물과의 반응에 의해 수득가능한 이소시아네이트를 갖고 있는 우레탄 및/또는 알로파네이트기-포함 폴리이소시아네이트. 우레탄 및/또는 알로파네이트기를 가진 그러한 폴리이소시아네이트는 일반적으로 NCO 함량이 12 내지 20 중량% 이고, 평균 NCO 작용성이 2.5 내지 3 이다.
- [0078] 5. 옥사디아진트리온기-포함 폴리이소시아네이트로서, 바람직하게는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트로부터 유도되는 것. 옥사디아진트리온기를 포함하고 있는 그러한 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 디이소시아네이트 및 이산화탄소로부터 제조가능하다.
- [0079] 6. 우레톤이민-수식된 폴리이소시아네이트.
- [0080] 상기 1. 내지 6. 에서 언급한 폴리이소시아네이트는 서로간의 혼합물로 또는 그밖에 임의로는 디이소시아네이트와의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0081] 그러한 이소시아네이트의 중요한 혼합물은 특히 디이소시아나토톨루엔의 각 구조 이성질체들과 및 디이소시아나토디페닐메탄의 혼합물; 특히 관심대상이 되는 20 몰% 의 2,4-디이소시아나토톨루엔 및 80 몰% 의 2,6-디이소시아나토톨루엔의 것인 혼합물이다. 추가로 특히 유리한 혼합물은 방향족 이소시아네이트, 예컨대 2,4-디이소시아나토톨루엔 및/또는 2,6-디이소시아나토톨루엔의 지방족 또는 지환족 이소시아네이트, 예컨대 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트와의 혼합물로서, 바람직하게는 지방족 대 방향족 이소시아네이트의 혼합 비율이 4:1 내지 1:4 인 것이다. 유의한 것은 또한 폴리시클릭 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 우레톤이민-포함 디페닐메탄 디이소시아네이트의 혼합물이다 (Lupranat® MM 103).
- [0082] 유리된 이소시아네이트 기 뿐만 아니라, 추가로 캡핑된 이소시아네이트기, 예를 들어 우레트디온 또는 우레탄기도 포함하는 이소시아네이트를 사용할 수 있다.
- [0083] 우레아 시스템을 제공하기 위해 언급한 디- 및 폴리이소시아네이트와 반응할 수 있는 모노아민은 전형적으로는 1 차 또는 2 차 아미노기를 포함한다. 그러한 맥락에서 특히 관심대상이 되는 것은, 모노알킬아민 및 디알킬아민, 특히 하나 이상의 비교적 장쇄인 알킬 라디칼, 예를 들어 4 개 이상, 특히 8 개 이상, 특별하게는 12 개 이상의 탄소 원자를 포함하는 것이다. 그러한 모노아민의 예시는 n-부틸아민, n-부틸메틸아민, n-부틸에틸아민, n-부틸-n-프로필아민, 디(n-부틸)아민, n-펜틸아민, 네오펜틸아민, n-헥실아민, 시클로헥실아민, 디시클로헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, 디(n-옥틸)아민, 네오옥틸아민, 2-에틸헥실아민, 디(2-에틸헥실아민), n-노닐아민, 네오노닐아민, 2-프로필헵틸아민, 디(2-프로필헵틸)아민, n-운데실아민, 네오운데실아민, n-도데실아민, n-트리데실아민, 이소트리데실아민, 디(이소트리데실)아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-헵타데실아민, n-옥타데실아민, 올레일아민, 리놀릴아민, 리놀레일아민, n-노나데실아민, 에이코실아민, 헤네이코실아민, 트리코실아민 및 이들의 구조 이성질체이다. 그러한 아민 내 알킬 사슬은 2-메톡시에틸아민, 3-메톡시프로필아민, 3-에톡시프로필아민, 3-(2-에톡시헥속시)프로필아민, 디(2-메톡시에틸)아민에서처럼, 또는 비슷하거나 또는 유사한 비교적 장쇄인 폴리에테르아민에서처럼 및 2-(디에틸아미노)에틸아민 또는 2-(디소프로필아미노)에틸아민에서처럼 하나 이상의 산소 원자가 또는 하나 이상의 3 차 질소 원자가 삽입될 수 있다. 추가로, 예를 들어 방향족 및 방향지방족 아민, 예컨대 아닐린, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, N-(2-히드록시에틸)아닐린, 디페닐아민, 2,6-자일리딘, o-, m- 또는 p-톨루이딘, α- 또는 β-나프틸아민, 1-페닐에틸아민 및 2-페닐에틸아민을 사용하는 것도 가능하다. 사용가능한 1 차 또는 2 차 모노아민의 추가 예시는 N-(3-아미노프로필)이미다졸이다 (Lupragen® API).
- [0084] 우레아 시스템을 제공하기 위해 언급한 디- 및 폴리이소시아네이트와 반응시킬 수 있는 디- 및 폴리아민은 일반적으로 분자량이 32 내지 500, 특히 60 내지 300 인, 2 개 이상의 1 차 또는 2 개의 2 차 아미노기 또는 1 개의 1 차 및 1 개의 2 차 아미노기를 포함하고 있는 다작용성 아민이다. 그의 예시는 디아민, 예컨대 1,2-디아

미노에탄, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 디아미노부탄, 예컨대 1,4-디아미노부탄, 디아미노펜탄, 예컨대 1,5-디아미노펜탄 또는 네오펜탄디아민, 디아미노헥산, 예컨대 1,6-디아미노헥산, 디아미노옥탄, 예컨대 1,8-디아미노옥탄, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 (이소포론디아민), 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'-메틸렌디아닐린, 아미노에틸에탄올아민, 히드라진, 히드라진 히드레이트, 또는 트리아민, 예컨대 디에틸렌 트리아민 또는 1,8-디아미노-4-아미노메틸옥탄, 또는 고급 아민, 예컨대 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 또는 중합체 아민, 예컨대 폴리에틸렌아민, 수소첨가된 폴리아크릴로니트릴 또는 적어도 부분적으로 가수분해된 폴리-N-비닐포름아미드, 예컨대 분자량이 각각 2000 달톤 이하, 특히 1000 달톤 이하인 것이다. 그러한 아민 중의 알킬 사슬은 또한 4,7,10-트리옥사트리데칸-1,13-디아민, 4,9-디옥사도데칸-1,12-디아민에서와 같이 또는 유사하게 또는 비슷하게 비교적 장쇄인 폴리에테르아민에서와 같이, 예를 들어 아민화된 에틸렌 글리콜 폴리에테르 또는 글리세릴 폴리에테르 및 N,N-비스(3-아미노프로필)-메틸아민에서와 같이 하나 이상의 산소 원자가 또는 하나 이상의 3 차 질소 원자가 삽입될 수 있다.

[0085] 우레탄 시스템을 제공하기 위해 언급했던 디- 및 폴리이소시아네이트와 반응할 수 있는 알코올의 예시는 모노올, 특히 알카놀, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜타놀, 이소펜타놀, sec-펜타놀, tert-펜타놀, n-헥사놀, n-헵타놀, n-옥타놀, 2-에틸헥사놀, n-노나놀, n-데칸올, 2-프로필헵타놀, n-운데칸올, n-도데칸올 (라우릴 알코올), n-트리데칸올, 이소트리데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 올레일 알코올, n-에이코사놀, n-헨 에이코사놀, n-트리카사놀 및 언급된 모노올의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트이다. 추가로 적합한 모노올은 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 1,3-프로판디올 모노메틸 에테르, 및 장쇄 아민 및 카르복사미드의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트, 예컨대 코코넛 지방 아민, 올레일아민 또는 올레아미드이다. 추가로 적합한 모노올은 1-에틸닐-1-시클로헥사놀, 2-머캅토에탄올, 2-메틸-3-부탄-2-올, 3-부탄-2-올, 4-에틸-1-옥탄-3-올, 에틸렌클로로히드린, 프로파르길 알코올, 디메틸아미노에톡시에탄올 (Lupragen® N107), 디메틸에탄올아민 (Lupragen® N101) 및 트리메틸아미노에틸에탄올아민 (Lupragen® N400) 이다. 추가의 적합한 모노올은 3 개의 히드록실기 중 2 개가 유도체화된 글리세롤 및 트리메틸올프로판의 유도체, 예를 들어 글리세릴 디스테아레이트 또는 글리세릴 디올레레이트이다.

[0086] 우레탄 시스템을 제공하기 위해 언급된 디- 및 폴리이소시아네이트와 반응할 수 있는 알코올의 추가적인 예시는 일반적으로 50 내지 500 달톤, 특히 60 내지 200 달톤의 낮은 분자량, 또는 일반적으로 500 내지 5000 달톤, 특히 1000 내지 3000 달톤의 높은 분자량을 가질 수 있는 디올 및 폴리올이다.

[0087] 그러한 종류의 저분자량 디올의 예시는 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-2,3-디올, 부트-2-엔-1,4-디올, 부트-2-인-1,4-디올, 펜탄-1,2-디올, 펜탄-1,5-디올, 네오펜틸 글리콜, 헥스-3-인-2,5-디올, 비스(히드록시메틸)시클로헥산, 예컨대 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산, 2-메틸프로판-1,3-디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올, 2,2'-티오비스에탄올, 히드록시피발산 네오펜틸 글리콜 에스테르, 디이소프로판올-p-톨루이딘, N,N-디(2-히드록시에틸)아닐린, 디에탄올아민, 디프로판올아민, 디이소프로판올아민 및 또한 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜 및 폴리부틸렌 글리콜이다. 또한 적합한 것은 트리올의 유도체, 예컨대 1 치환 형태로 존재하는 글리세롤 및 트리메틸올프로판, 예를 들어 글리세릴 모노올레레이트이다. 특별히 관심 대상이 되는 것은 네오펜틸 글리콜, 및 화학식 HO-(CH₂)_x-OH (식 중, x 는 1 내지 20 의 정수, 특히 2 내지 20 의 짝수임) 의 알코올이다. 그의 예시는 1,2-에틸렌 글리콜, 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올, 옥탄-1,8-디올, 데칸-1,10-디올 및 도데칸-1,12-디올이다.

[0088] 언급된 저분자량 디올은 또한 하기 수록된 폴리에스테르의 제조를 위한 제조 구성성분으로 사용되며, 바람직한 것은 2 내지 12 개의 탄소 원자 및 짝수개의 탄소 원자를 가진 비분지형 디올, 및 또한 펜탄디올-1,5 및 네오펜틸 글리콜이다.

[0089] 2 개 초과와 작용기, 특히 3 개의 히드록실기를 가진 알코올은, 특정 정도의 분지화 또는 가교를 확립하도록 제공될 수 있는데, 예를 들어 트리메틸올부탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트릴, 글리세롤, 트리에탄올아민, 트리프로판올아민, 트리아이소프로판올아민, 당 알코올, 예컨대 소르비톨, 만니톨, 디글리세롤, 트레아톨, 에리트릴, 아도니톨 (리비톨), 아라비톨 (릭시톨), 자일리톨, 둘시톨 (갈락티톨), 말티톨 또는 이소말트 및 또한 당이다.

[0090] 본원에서 추가적으로 유용한 것은 또한, 히드록실기 뿐만 아니라 이소시아네이트에 대해 반응성인 추가적인 기

를 보유한 모노알코올, 특히 아미노 알코올, 예컨대 1 개 이상의 1 차 및/또는 2 차 아미노기를 지닌 모노알코올, 예를 들어 모노에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올, 5-아미노-1-헵타놀, 3-디메틸아미노프로판-1-올, 1-(2-히드록시에틸)피페라진, 4-(2-히드록시에틸)모르폴린, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, N-메틸디에탄올아민, N-부틸에탄올아민, N,N-디부틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, 부틸디에탄올아민, N-에틸에탄올아민, N,N-디메틸이소프로판올아민, N-메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 이소프로판올아민, N-(2-히드록시에틸)아닐린 및 N-(2-아미노에틸)에탄올아민이다.

[0091] 더 큰 분자량의 디올 및 폴리올의 예시는 우선 폴리에스테르 폴리올이다. 특히 관심대상이 되는 것은, 상기 언급된 저분자량 디올의 2 가 염기성 카르복실산과의 반응에 의해 수득되는 폴리에스테르 폴리올이다. 유리된 폴리카르복실산 대신, 더욱 저급인 알코올의 해당하는 폴리카르복실산 무수물 또는 해당하는 폴리카르복실 에스테르를 이용해 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 것도 가능하다. 폴리카르복실산은 지방족, 지환족, 방향지방족, 방향족 또는 복소환일 수 있으며, 임의로는 예를 들어 할로겐 원자로 치환 및/또는 불포화되어 있을 수 있다. 사용가능한 2 가 염기성 카르복실산 또는 그의 유도체에는 하기의 것이 포함된다: 수베르산, 아젤라산, 프탈산, 이소프탈산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산 무수물, 글루타르산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 및 또한 이량체 지방산. 바람직한 것은 화학식 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ (식 중, y 는 1 내지 20 의 수, 특히 2 내지 20 의 짝수임) 의 디카르복실산, 예를 들어 숙신산, 아디프산, 도데칸디카르복실산 및 세박산이다.

[0092] 추가로 이용가능한 더 높은 분자량의 디올은 또한 예를 들어 포스겐의, 폴리에스테르 폴리올에 대한 생성 구성 성분으로 언급되었던 과량의 저분자량 폴리카르보네이트 디올과의 반응에 의해 수득가능한 폴리카르보네이트 디올이다.

[0093] 적합한 더높은 분자량의 디올은 또한 락톤계 폴리에스테르 디올인데, 이는 락톤의 단독 또는 공중합체, 특히 락톤의 적합한 이작용성 출발 분자들 상의 말단 히드록실기-포함 부가 생성물이다. 유용한 락톤에는 바람직한 것은 일반식 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ (식 중, z 는 1 내지 20, 특히 3 내지 19 의 홀수임) 의 히드록시카르복실산으로부터 유도된 것, 예를 들어 ϵ -카프로락톤, β -프로피오락톤, γ -부티로락톤 및/또는 메틸- ϵ -카프로락톤, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 적합한 출발 구성성분들은 예를 들어 폴리에스테르폴리올에 대한 제조 구성성분으로 언급되었던 저분자량 디올이다. ϵ -카프로락톤의 해당하는 중합체가 특히 관심대상이 된다. 더 적은 분자량의 폴리에스테르 디올 또는 폴리에테르 디올을 락톤 중합체의 제조를 위한 출발물질로 사용하는 것도 가능하다. 락톤의 중합체 대신, 락톤에 대응하는 히드록시카르복실산의 해당하는 화학적으로 동등한 중축합물을 이용하는 것도 가능하다.

[0094] 추가로, 유용한 더 큰 분자량의 디올이 또한 폴리에테르 디올이다. 이들은 특히 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 테트라히드로푸란, 스티렌 옥시드 또는 에피클로로하이드린의 그들 자체의, 예를 들어 BF_3 존재 하의 중합에 의해, 또는 출발 구성성분 상의 이들 화합물의, 임의로는 혼합물 중 또는 연쇄적인, 반응성 수소 원자들, 예컨대 알코올 또는 아민, 예를 들어 물, 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 2,2-비스(4-히드록시디페닐)프로판 또는 아닐린에 대한 첨가에 의해 수득가능하다. 특별히 관심대상이 되는 것은 250 내지 5000, 특히 1000 내지 4500 의 분자량을 지닌 폴리테트라히드로푸란이다.

[0095] 언급했던 폴리에스테르 디올 및 폴리에테르 디올은 또한 0.1:1 내지 1:9 의 비율로 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0096] 마찬가지로, 언급했던 이소시아네이트의 언급했던 모노- 또는 폴리아민 및/또는 언급했던 단일- 또는 다중작용성 알코올과의 반응을 위한 조건은 당업자에게 친숙하다. 예를 들어, 이소시아네이트의 아민 또는 알코올에 대한 다중첨가는 일반적으로 20 내지 180°C, 특히 50 내지 150°C 의 온도 및 표준 압력 하에 실시된다. 필요한 반응 시간은 수분 내지 수시간에 이를 수 있다. 폴리우레탄 화학 업계의 당업자는 온도, 단량체의 농도 또는 단량체의 반응성과 같은 여러 파라미터에 의해 반응 시간이 어떻게 영향을 받을 수 있는지 알고 있을 것이다.

[0097] 이소시아네이트의 반응을 가속시키기 위해, 통상적인 촉매가 추가로 이용될 수 있다. 그러한 목적에 유용한 촉매는 원칙적으로 본래 폴리우레탄 화학에 통상 사용되는 모든 것들을 포함한다. 이들은 예를 들어, 유기 아민, 특히 3 차 지방족, 지환족 또는 방향족 아민, 및/또는 루이스산 유기 금속 화합물이다. 유용한 루이스산 유기 금속 화합물의 예시는 예를 들어 주석 화합물, 예를 들어 유기 카르복실산의 주석(II) 염, 예를 들어 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥사노에이트 및 주석(II) 라우레이트, 및 유기 카르복실산의 디알킬주석(IV) 염, 예를 들어 디메틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디부

테레이트, 디부틸주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트, 디옥틸주석 디라우레이트 및 디옥틸주석 디아세테이트이다. 금속 착물, 예컨대 철, 티탄, 알루미늄, 지르코늄, 망간, 니켈 및 코발트의 아세틸아세토네이트가 또한 이용가능하며, 예를 들어 지르코늄 아세틸아세토네이트 및 지르코늄 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트가 있다. 추가로, 비스모트 및 코발트 촉매 및 촉매로서의 세슘 염, 예를 들어 세슘 카르복실레이트를 사용할 수 있다.

- [0098] 언급했던 이소시아네이트의 언급했던 모노- 또는 폴리아민 및/또는 언급했던 단일- 또는 다중작용성 알코올과의 반응은 용매의 존재 또는 부재 하에 실시될 수 있다. 적합한 용매의 예시는 비양자성 용매, 예컨대 오픈-체인 또는 고리형 카르보네이트, 락톤, 디(시클로)알킬 디프로필렌 글리콜 에테르, N-(시클로)알킬카르복실염, N-(시클로)알킬피롤리돈, 케톤, 탄화수소 및 아미드이다.
- [0099] 언급했던 이소시아네이트의 언급했던 모노- 또는 폴리아민 및/또는 언급했던 단일- 또는 다중작용성 알코올과의 반응을 위한 유용한 중합 기기는, 특히 용매의 추가적인 이용이 낮은 점도 및 우수한 열 제거를 보장하는 경우에, 교반 탱크를 포함한다. 반응이 실질적으로 실행되는 경우, 일반적으로 높은 점도 및 일반적으로 짧은 시간으로 인해 압출기, 특히 자체-청소 다축 압출기가 특히 적합하다.
- [0100] 마찬가지로 기재된 치환 우레아 및 우레탄은 광유 및 미정제 오일의 저온 유동 특성 및/또는 윤활제 특성 및/또는 전도성 및/또는 산화 비감응성 및/또는 분산 특성의 개선에 적합하다. 그러므로 상응하는 용도는 또한 본 발명의 주제의 일부를 형성한다.
- [0101] 기재된 치환 우레아 및 우레탄은 바람직하게는 연료, 특히 중간 증류 연료의 저온 유동 특성 및/또는 윤활제 특성의 개선에 적합하다. 본 문맥에서, 기재된 치환 우레아 및 우레탄은 특히 저온 조건 하에서 연료 외부에 침전되는 파라핀 결정의 분산 또는 분산 촉진에 사용된다.
- [0102] 특히 바람직한 구현예에서, 기재된 치환 우레아 및 우레탄은, 중간 증류 연료의 저온 유동 특성을 향상시키고 하기 (a1) 내지 (a6) 으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 화합물과 조합으로, 저온 조건 하에서 연료 외부에 침전되는 파라핀 결정의 분산 또는 분산 촉진에 사용된다:
- [0103] (a1) C₂- 내지 C₄₀-올레핀과 하나 이상의 추가의 에틸렌성 불포화 단량체와의 공중합체;
- [0104] (a2) 빗모양 중합체;
- [0105] (a3) 폴리옥시알킬렌;
- [0106] (a4) 극성 질소 화합물;
- [0107] (a5) 술폴카르복실산 또는 술포산 또는 이의 유도체; 및
- [0108] (a6) 폴리(메트)아크릴 에스테르.
- [0109] 특정 계열 (a1) 내지 (a6) 중 하나 이상과 상이한 대표물의 혼합물 또는 상이한 계열 (a1) 내지 (a6) 로부터의 대표물의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.
- [0110] 바람직하게는, 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄은 추가의 성분으로서, C₂- 내지 C₄₀-올레핀과 하나 이상의 추가의 에틸렌성 불포화 단량체와의 하나 이상의 (a1) 공중합체를 포함하는 광유 또는 미정제 오일에서 사용된다.
- [0111] 공중합체 (a1) 에 대한 적합한 C₂- 내지 C₄₀-올레핀 단량체는 예를 들어, 2 내지 20 개, 특히 2 내지 10 개의 탄소 원자, 및 1 내지 3 개, 바람직하게는 1 또는 2 개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 것, 특히 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 것이다. 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 경우에는, 탄소-탄소 이중 결합은 말단으로 (α-올레핀) 또는 내부적으로 배열될 수 있다. 그러나, α-올레핀, 더욱 바람직하게는 2 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀, 예를 들어, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 특히 에틸렌이 바람직하다.
- [0112] 공중합체 (a1) 에서, 하나 이상의 추가의 에틸렌성 불포화 단량체는 바람직하게는 알케닐 카르복실레이트, (메트)아크릴 에스테르 및 추가의 올레핀으로부터 선택된다. 추가의 올레핀이 또한 공중합되는 경우, 이들은 바람직하게는 상기 언급된 C₂- 내지 C₄₀-올레핀 기재 단량체보다 분자량이 크다. 예를 들어, 사용된 올레핀 기재 단량체가 에틸렌 또는 프로펜인 경우, 적합한 추가의 올레핀은 특히 C₁₀- 내지 C₄₀-α-올레핀이다. 추가의 올레핀은 대부분의 경우, 카르복실 에스테르 작용기를 가진 단량체가 또한 사용되는 경우에는 오직 부가적

으로 공중합된다.

- [0113] 적합한 (메트)아크릴 에스테르는 예를 들어, (메트)아크릴산과 C₁- 내지 C₂₀-알칸올, 특히 C₁- 내지 C₁₀-알칸올과의, 특히 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 2-에틸헥산올, 노난올 및 데칸올, 및 이의 구조적 이성질체와의 에스테르이다.
- [0114] 적합한 알케닐 카르복실레이트는 예를 들어, 2 내지 21 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산의 C₂- 내지 C₁₄-알케닐 에스테르 (예를 들어 비닐 및 프로페닐 에스테르)이며, 상기 탄화수소 라디칼은 선형 또는 분지형일 수 있다. 이 중에서, 비닐 에스테르가 바람직하다. 분지형 탄화수소 라디칼을 가진 카르복실산 중에서, 바람직한 것은 그 분지가 카르복실기에 대해 α-위치에 있는 것이다 (α-탄소 원자는 더욱 바람직하게는 3 차이다, 즉 카르복실산이 소위 네오카르복실산임). 그러나, 카르복실산의 탄화수소 라디칼은 바람직하게는 선형이다.
- [0115] 적합한 알케닐 카르복실레이트의 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오펜타노에이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트 및 상응하는 프로페닐 에스테르이고, 비닐 에스테르가 바람직하다. 특히 바람직한 알케닐 카르복실레이트는 비닐 아세테이트이고; 이로부터 산출되는 기 (a1) 의 전형적인 공중합체는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 ("EVA") 이다. 매우 특히 바람직한 것은 구성성분 (a1) 로서, 하나 이상의 이러한 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 사용하는 것이다. 특이 유리하게 사용가능한 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 및 이의 제조는 WO 99/29748 에 기재되어 있다.
- [0116] 적합한 공중합체 (a1) 은 또한 알케닐 작용기 및/또는 카르복실산 기가 상이한, 공중합 형태로의 2 개 이상의 상이한 알케닐 카르복실레이트를 포함하는 것이다. 마찬가지로 적합한 것은 (알케닐 카르복실레이트(들) 뿐만 아니라) 공중합 형태로의 하나 이상의 올레핀 및/또는 하나 이상의 (메트)아크릴 에스테르를 포함하는 공중합체이다.
- [0117] 추가의 바람직한 구현예에서, (a1) 은 C₂- 내지 C₄₀-α-올레핀, 3 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 C₁- 내지 C₂₀-알킬 에스테르 및 2 내지 21 개의 탄소 원자를 갖는 포화 모노카르복실산의 C₂- 내지 C₁₄-알케닐 에스테르의 하나 이상의 삼원중합체이다. 상기 유형의 삼원중합체는 WO 2005/054314 에 기재되어 있다. 상기 유형의 전형적인 삼원중합체는 에틸렌, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 비닐 아세테이트로부터 형성된다.
- [0118] 상기 또는 추가의 에틸렌성 불포화 단량체(들) 은 전체 공중합체에 대해, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 특히 10 내지 45 중량%, 특히 20 내지 40 중량% 의 양으로 공중합체 (a1) 로 공중합된다. 공중합체 (a1) 내의 단량체 단위의 중량에 관련하여 주요 비율은 그러므로 일반적으로 C₂ 내지 C₄₀ 염기 올레핀으로부터 기원한다.
- [0119] 공중합체 (a1) 은 바람직하게는 1000 내지 20,000 달톤, 더욱 바람직하게는 1000 내지 10,000 달톤, 특히 1000 내지 8000 달톤의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는다.
- [0120] 계열 (a1) 의 바람직한 공중합체 뿐만 아니라, 또한 기재된 치환 우레아 및 우레탄과 함께 구성성분으로서 계열 (a2) 내지 (a6) 의 화합물을 사용하는 것이 유리하게는 가능하다.
- [0121] 화합물 (a2) 로서 적합한 빗모양 중합체 (comb polymers) 는 예를 들어 WO 2004/035715 및 문헌 ["Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate and V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, 페이지 117 내지 253 (1974)] 에 기재된 것들이다. 추가의 적합한 빗모양 중합체 (a2) 는 예를 들어, 말레 무수물 또는 푸마르산과 또다른 에틸렌성 불포화 단량체, 예를 들어 α-올레핀 또는 불포화 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트와의 공중합, 및 무수물 또는 산 작용기의 10 개 이상의 탄소 원자를 갖는 알코올과의 후속 에스테르화에 의해 수득가능한 것이다. 추가의 바람직한 빗모양 중합체는 α-올레핀 및 에스테르화 공단량체의 공중합체, 예를 들어 스티렌 및 말레 무수물의 에스테르화 공중합체 또는 스티렌 및 푸마르산의 에스테르화 공중합체이다. 빗모양 중합체의 혼합물이 또한 적합하다. 빗모양 중합체는 또한 폴리푸마레이트 또는 폴리말레레이트일 수 있다. 비닐 에테르의 단독중합체 및 공중합체가 또한 적합한 빗모양 중합체이다.
- [0122] 화합물 (a3) 으로서 적합한 폴리옥시알킬렌은 예를 들어, 폴리옥시알킬렌 에스테르, 에테르, 에스테르/에테르 및 이의 혼합물, 특히 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜 기재의 것들이다. 폴리옥시알킬렌 화합물은 바람직하게는 하나 이상의 선형 알킬기, 더욱 바람직하게는 2 개 이상의 선형 알킬기 (각각 10 내지 30 개

의 탄소 원자를 가짐) 및 5000 달톤 이하, 특히 100 내지 5000 달톤의 수-평균 분자량을 갖는 폴리옥시알킬렌기를 포함한다. 폴리옥시알킬렌 라디칼의 알킬기는 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 포함한다. 또한 특히 관심이 있는 것은 여기서 10 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 지방산, 예컨대 스테아르산 또는 베헨산의 폴리옥시알킬렌 에스테르 및 디에스테르이다. 이러한 폴리옥시알킬렌 화합물은 예를 들어, EP-A 061 895 및 또한 US 4,491,455 에 기재되어 있다.

[0123] 적합한 화합물 (a4) 는 하기 구성성분 (ii) 에 기재된 극성 질소 화합물이다.

[0124] 적합한 화합물 (a5) 는 예를 들어, EP-A-0 261 957 에 기재된 바와 같은 술포카르복실산 또는 술포산 또는 이의 유도체이다. 이러한 술포카르복실산 또는 술포산은 특히 1 몰의 오르토-술포벤조산 또는 이의 시클릭 무수물과 2 몰의 장쇄 디알킬아민, 예컨대 수소첨가 디탈로우아민과의 반응 생성물이다.

[0125] 화합물 (a6) 으로서 적합한 폴리(메트)아크릴 에스테르는 아크릴 및 메타크릴 에스테르의 단독중합체 또는 공중합체이다. 바람직한 것은 에스테르화 알코올과 상이한 2 개 이상의 상이한 (메트)아크릴 에스테르의 공중합체이다. 공중합체는 임의로 공중합 형태의 또다른 상이한 올레핀성 불포화 단량체를 포함한다. 중합체의 중량-평균 분자량은 바람직하게는 50,000 내지 500,000 달톤이다. 특히 바람직한 중합체는 포화 C₁₄ 및 C₁₅ 알코올의 메타크릴산 및 메타크릴 에스테르의 공중합체이다 (상기 산기는 수소첨가 탈라민으로 중화되었음). 적합한 폴리(메트)아크릴 에스테르는 예를 들어, WO 00/44857 에 기재되어 있다.

[0126] 기재된 치환 우레아 및 우레탄은 부가적으로 광물 및 합성 윤활제 및 그로부터 제조된 윤활제 제형의 저온 유동 특성 및/또는 윤활 특성의 개선을 위해 적합하다. 그러므로 상응하는 용도가 또한 본 발명의 주제를 형성한다. 본 발명은 마찬가지로 광물 및 합성 윤활제로부터 제조되고, 기재된 치환 우레아 중 하나 이상 또는 기재된 치환 우레탄 중 하나 이상 및 윤활제 제형에 통상적인 하나 이상의 추가의 부가적인 성분을 포함하는 상기 윤활제 제형을 제공한다.

[0127] 윤활제 제형은 본원에서 특히 모터 오일, 및 수동 및 자동차 오일을 비롯한 트랜스미션 오일을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 모터 오일은 전형적으로는 대부분 파라핀계 구성성분을 포함하는 광유계 기유로 이루어지고, 통상 약 2 내지 10 중량%의 첨가제 (활성 성분 함량에 대해)의 비율로, 정제시 복합 워크업 및 정제 작업에 의해 제조된다. 특정 적용, 예를 들어, 고온 용도를 위해서는, 광유계 기유는 합성 구성성분, 예컨대 유기 에스테르, 합성 탄화수소, 예컨대 올레핀 올리고머, 폴리- α -올레핀 또는 폴리올레핀, 또는 수소첨가분해 오일에 의해 부분적으로 또는 완전히 대체될 수 있다. 모터 오일은 또한 실린더와 피스톤 사이에 우수한 윤활 효과 및 양호한 실링을 확보하기 위해 고온에서 충분히 높은 점도를 가져야만 한다. 게다가, 모터 오일의 유동 특성은 또한 엔진이 저온에서 임의의 문제 없이 시동될 수 있는 그러한 것이어야만 한다. 모터 오일은 심지어 가혹한 작업 조건 하에서도 산화-안정성이어만 하고, 액체 또는 고체 형태 및 침전물 중의 분해 생성물을 오직 적은 수준으로만 생성해야만 한다. 모터 오일은 고체를 분산시키고 (분산제 특징), 침전을 방지하고 (세제 특징), 산성 반응 생성물을 중화시키고 엔진 내 금속 표면 상에 마모방지막을 형성한다. 내부 연소 엔진에 대한, 특히 가솔린 엔진, 완켈 (Wankel) 엔진, 2행정 엔진 및 디젤 엔진에 대한 모터 오일은 전형적으로는 점도 계열 (SAE 계열)을 특징으로 하며; 여기서 특히 관심이 있는 것은 연료-절약 모터 오일, 특히 DIN 51511 에 대한 SAE 5 W 내지 20 W 점도 계열의 것이다.

[0128] 수동 및 자동 오일을 포함하는 트랜스미션 오일은 그의 기재 성분 및 첨가제에 있어서 모터 오일과 유사한 조성의 것이다. 높은 비율의 헴은 티스 (teeth) 사이의 트랜스미션 오일 중의 액체 압력을 통해 기어박스의 기어 시스템에 전달된다. 트랜스미션 오일은 따라서 분해 없이 지속적인 고압에서 견뎌내는 것이어야만 한다. 점도 특성 외에도, 여기서 중요한 파라미터는 마모, 압력 저항, 마찰, 전단 안정성, 인장력 및 런-인 (run-in) 특징이다.

[0129] 본 발명의 윤활제 제형은 윤활제 제형의 총 량에 대해, 전형적으로는 0.001 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%, 특히 0.05 내지 8 중량%, 특히 0.1 내지 5 중량%의 양으로 기재된 치환 우레아 또는 우레탄을 포함한다.

[0130] 본 발명의 윤활제 제형은 통상의 방식으로 부가될 수 있는데, 이것은 이들이 이의 최종 용도에 전형적인 기유 성분 뿐 아니라, 예컨대 광유계 또는 합성 탄화수소, 폴리에테르 또는 에스테르 또는 이의 혼합물, 또한 분산제 이외의 통상의 첨가제, 예컨대 세제 첨가제 (HD 첨가제), 항산화제, 점도 지수 향상제, 유동점 강하제 (저온 유동 향상제), 극압 첨가제, 마찰 개질제, 소포제 첨가제 (defoamers), 부식 억제제 (금속 비활성화제), 유화제, 염료 및 형광 첨가제, 방부제 및/또는 냄새 개선제를 이의 통상의 양으로 포함한다는 것을 의미한다. 기재

된 치환 우레아 및 우레탄은 또한 윤활제 제형 내에서 분산 작용을 가진 기타 첨가제와 함께, 더욱 특히 분산 작용을 가진 기타 무회분 첨가제와 함께, 예를 들어 폴리이소부틸속신산 유도체와 함께 사용될 수 있다는 것으로 이해될 수 있을 것이다.

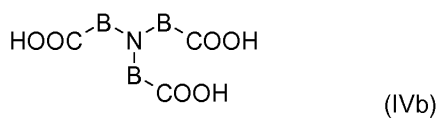
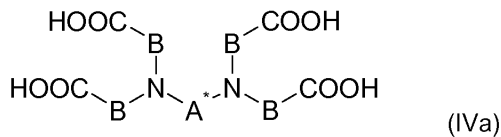
- [0131] 본 발명은 또한 하기 구성성분을 포함하는 혼합물을 제공한다:
- [0132] (i) 1 내지 99 중량%, 특히 5 내지 95 중량%, 특히 10 내지 50 중량% 의 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 치환 우레탄 하나 이상
- [0133] (ii) 0 내지 50 중량%, 특히 0 내지 40 중량%, 특히 0 내지 30 중량% 의, 상기 (i) 과 상이하고 저온 조건 하에서 침전되는 파라핀 결정의 분산 또는 분산 촉진에 적합한 하나 이상의 추가의 유기 화합물 및
- [0134] (iii) 1 내지 99 중량%, 특히 5 내지 95 중량%, 특히 10 내지 50 중량% 의, 상기 (i) 및 (ii) 와 상이하고 광유 및 미정제 오일의 저온 유동 특성을 개선하는 하나 이상의 유기 화합물, 이때 모든 구성성분 (i) 내지 (iii) 의 합은 100 중량% 이하로 첨가됨.
- [0135] 본 발명의 문맥에서 광유는 정제 및 유사한 제조 작업에서 본 목적에 적합한 갈탄, 경탄, 피이트, 목재, 광유 및 기타 광물 또는 화석 원료로부터의 증류에 의해 제조된 오일을 의미하는 것으로 이해된다. 지방 및 지방 오일, 예컨대 FAME 와는 반대로, 상기 광유는 파라핀계, 나프텐계 및 방향족 탄화수소로 대부분 또는 오직 이것으로만 이루어진다. 상기 오일은 부가적으로는 또한 알켄 (올레핀), 및 출처에 따라 다양한 황-함유 및 질소-함유 유기 화합물의 양을 포함할 수 있다.
- [0136] 본 발명의 문맥에서 광유는 부가적으로 추가의 정제 단계, 예컨대 분별 증류 또는 촉매 수소첨가에 의해, 또는 추가의 구성성분의 또는 첨가제, 더욱 특히 연료, 연료 오일, 난방유, 윤활제 또는 작업 유체의 첨가에 의해 상기 광유로부터 제조된 모든 등급이 향상된 시장성 있는 생성물을 의미하는 것으로 이해된다. 본 문맥에서 특히 관심있는 것은 연료, 예컨대 가솔린 연료 (가솔린), 특히 중간 증류 연료, 예컨대 디젤 연료 및 터빈 연료 (제트 연료), 및 또한 난방유이다.
- [0137] 미정제 오일은 본 발명의 문맥에서 제조 위치에서 정제까지, 예를 들어 파이프라인 또는 배에 의해 광유가 그의 제조 및 수송 후에 증류에 의해 제조되는 것으로부터, 임의로 추가 처리를 받지 않은 광유를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0138] 본 발명의 혼합물은 그러므로 광유 및 미정제 오일에 대한, 특히 광물 또는 화석 기원의 중간 증류 연료와 바이오연료 오일의 혼합물일 수 있는 중간 증류 연료에 대한 첨가제로서 적합하다. 이들의 첨가는 원칙적으로는 상기 액체의 저온 유동 특성을 개선하는 것을 담당한다. 특히 가스 오일, 석유, 디젤 오일 (디젤 연료), 터빈 연료, 케로센 또는 (경질) 난방유로서 사용되는 광물 또는 화석 기원의 중간 증류 연료가 종종 또한 연료 오일로서 언급된다. 이러한 중간 증류 연료는 일반적으로 120 내지 450°C 의 비등점을 갖는다.
- [0139] 광유 및 미정제 오일 내의 구성성분 (i), (iii) 및 임의로 (ii) 의 본 발명의 상호작용은 예를 들어 파이프, 파이프라인 및 라인을 통한 이의 수송 과정에서, 그리고 예를 들어 저장 탱크 내의 이의 저장 과정에서 저온 유동 특성을 향상시킨다. 결과로서 야기되는 추가의 긍정적인 효과는 보다 양호한 취급, 예를 들어 보다 양호한 여과능이다.
- [0140] 구성성분 (ii) 는 저온 조건 하에 광유 및 미정제 오일 외부에 침전되는 파라핀 결정의 분산을 확실시하거나 분산을 촉진한다. 이들은 왁스 침강방지 첨가제 (WASA) 이다. 이 경우, 구성성분 (ii) 는 구성성분 (i), 치환 우레아 또는 우레탄의 가능한 분산 작용을 향상시킨다.
- [0141] 바람직한 구현예에서, 일반식 (I) 의 치환 우레아 또는 우레탄은 구성성분 (ii) 로서 하나 이상의 극성 질소 화합물을 포함하는 광유 또는 미정제 오일에 사용된다.
- [0142] 구성성분 (ii) 로서 적합한 극성 질소 화합물은 이온성 또는 비이온성일 수 있고, 일반식 >NR²³ (식 중, R²³ 은 C₈-C₄₀-히드로카르빌 라디칼임) 의 삼차 질소 원자의 형태로, 바람직하게는 1 개 이상의 치환기, 특히 2 개 이상의 치환기를 갖는다. 질소 치환기는 또한 4차화, 즉, 양이온 형태일 수 있다. 이러한 질소 화합물의 예는 하나 이상의 히드로카르빌 라디칼에 의해 치환된 하나 이상의 아민과 1 내지 4 개의 카르복실기를 갖는 카르복실산과 또는 이의 적합한 유도체와의 반응에 의해 수득가능한 암모늄 염 및/또는 아미드의 것이다. 아민은 바람직하게는 하나 이상의 선형 C₈-C₄₀-알킬 라디칼을 포함한다. 언급된 극성 질소 화합물의 제조에 적합한 일차 아민은 예를 들어, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민, n-운데실아민, n-도데실아민, n-테트라데실아

민 및 고차 선형 상동체이다. 본 목적에 적합한 이차 아민은 예를 들어, 디-n-옥타데실아민 및 메틸베헤닐 아민이다. 본 발명에 또한 적합한 것은 아민 혼합물, 특히 산업적 규모로 수득가능한 아민 혼합물, 예컨대 예를 들어, 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, "Amines, aliphatic" 챕터] 에 기재된 바와 같은 지방 아민 또는 수소첨가된 탈라민이다. 반응에 적합한 산은 예를 들어, 시클로헥산-1,2-디카르복실산, 시클로헥센-1,2-디카르복실산, 시클로펜탄-1,2-디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 및 장쇄 히드رو카르빌 라디칼에 의해 치환된 숙신산이다.

[0143] 적합한 극성 질소 화합물의 추가의 예는 화학식 -A-NR^{24,25}R³⁶ (식 중, A" 는 O, S, NR³⁶ 및 CO 로부터 선택되는 하나 이상의 부분이 임의로 삽입된 선형 또는 분지형 지방족 히드رو카르빌기이고, R²⁴ 및 R²⁵ 는 각각 O, S, NR³⁶ 및 CO 로부터 선택된 하나 이상의 부분이 임의로 삽입된 및/또는 OH, SH 및 NR^{36,37} 로부터 선택된 하나 이상의 부분으로 치환된 C₉- 내지 C₄₀-히드رو카르빌 라디칼이며, 상기 R³⁶ 은 CO, NR³⁷, O 및 S 로부터 선택된 하나 이상의 부분이 임의로 삽입된 및/또는 NR^{38,39}, OR³⁸, SR³⁸, COR³⁸, COOR³⁸, CONR^{38,39}, 아릴 및 헤테로시클릴로부터 선택된 하나 이상의 라디칼로 치환된 C₁- 내지 C₄₀-알킬이며, 상기 R³⁸ 및 R³⁹ 는 H 및 C₁- 내지 C₄-알킬로부터 각각 독립적으로 선택되고 상기 R³⁷ 은 H 또는 R³⁶ 임) 의 2 개 이상의 치환기를 갖는 고리계이다.

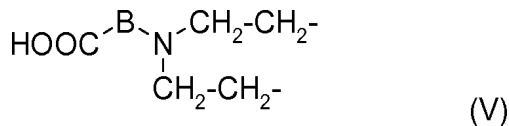
[0144] 더욱 특히, 구성성분 (ii) 는 하나 이상의 삼차 아미노기를 가진 폴리(C₂- 내지 C₂₀-카르복실산) 의 일차 또는 이차 아민과의 유용성 반응 생성물이다. 하나 이상의 삼차 아미노기를 갖고 상기 반응 생성물의 기본을 형성하는 폴리(C₂- 내지 C₂₀-카르복실산)은 바람직하게는 3 개 이상의 카르복실기, 특히 3 내지 12 개의, 특히 3 내지 5 개의 카르복실기를 포함한다. 폴리카르복실산 내의 카르복실산 단위는 바람직하게는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖고, 특히 아세트산 단위이다. 카르복실산 단위는 예를 들어 하나 이상의 탄소 및/또는 질소 원자를 통해, 폴리카르복실산에 적합하게 결합된다. 이들은 바람직하게는, 다수의 질소 원자의 경우에는, 탄화수소 사슬을 통해 결합되는 삼차 질소 원자에 부착된다.

[0145] 구성성분 (ii) 는 바람직하게는 하나 이상의 삼차 아미노기를 가지고 하기 일반식 IVa 또는 IVb 의 것인 폴리(C₂- 내지 C₂₀-카르복실산) 에 기재한 유용성 반응 생성물이다:



[0146]

[0147] (식 중, 변수 A* 는 직쇄 또는 분지쇄 C₂- 내지 C₆-알킬렌기 또는 하기 화학식 V 의 부분이고:



[0148]

[0149] 변수 B 는 C₁- 내지 C₁₉-알킬렌기임).

[0150] 게다가, 구성성분 (ii) 의 바람직한 유용성 반응 생성물, 특히 일반식 IVa 또는 IVb 의 것은, 하나 이상의 카르복실산 기가 아미드기로 전환되지 않은 아미드, 아미드-암모늄 염 또는 암모늄 염이다.

[0151] 변수 A* 의 직쇄 또는 분지쇄 C₂- 내지 C₆-알킬렌기는, 예를 들어, 1,1-에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,3-프로필렌, 1,2-부틸렌, 1,3-부틸렌, 1,4-부틸렌, 2-메틸-1,3-프로필렌, 1,5-펜틸렌, 2-메틸-1,4-부틸렌, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌, 1,6-헥실렌 (헥사메틸렌), 특히 1,2-에틸렌이다. 변수 A* 는 바람직하게는 2 내지 4 개, 특히 2

또는 3 개의 탄소 원자를 포함한다.

- [0152] 변수 B 의 C₁- 내지 C₁₉-알킬렌기는 이전의, 예를 들어, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 헥사메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌, 도데카메틸렌, 테트라데카메틸렌, 헥사데카메틸렌, 옥타데카메틸렌, 노나데카메틸렌, 특히 메틸렌이다. 변수 B 는 바람직하게는 1 내지 10 개, 특히 1 내지 4 개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0153] 구성성분 (ii) 를 형성하기 위한 폴리카르복실산에 대한 반응 파트너로서 일차 및 이차 아민은 전형적으로는 모노아민, 특히 지방족 모노아민이다. 상기 일차 및 이차 아민은 임의로 서로 연결된 히드로카르빌 라디칼을 가지는 다수의 아민으로부터 선택될 수 있다.
- [0154] 구성성분 (ii) 의 유용성 반응 생성물의 근본을 이루는 상기 아민은 바람직하게는 이차 아민이고 일반식 HN(R*)₂ (식 중, 2 개의 변수 R* 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄 C₁₀- 내지 C₃₀-알킬 라디칼, 특히 C₁₄- 내지 C₂₄-알킬 라디칼임) 을 갖는다. 상기 비교적 장쇄 알킬 라디칼은 바람직하게는 직쇄이거나 또는 약간 분지쇄이다. 일반적으로, 이들의 비교적 장쇄 알킬 라디칼과 관련하여 언급된 이차 아민은, 자연 발생적 지방산으로부터 또는 이의 유도체로부터 유래된다. 2 개의 R* 라디칼은 바람직하게는 동일하다.
- [0155] 언급된 이차 아민은 아마이드 구조에 의해 또는 암모늄 염의 형태로 폴리카르복실산에 결합될 수 있고; 또한 오직 일부가 아마이드 구조로서 및 또다른 부분이 암모늄 염으로서 존재하는 것이 가능하다. 바람직하게는 만약에 있다고 해도 거의 얼마 없는 유리 산기가 존재한다. 바람직한 구현예에서, 구성성분 (ii) 의 유용성 반응 생성물은 완전히 아마이드 구조의 형태로 존재한다.
- [0156] 이러한 구성성분 (ii) 의 전형적인 예는 니트릴로트리아세트산의, 에틸렌디아민테트라아세트산의 또는 프로필렌-1,2-디아민테트라아세트산의 (각 경우 카르복실기 당 0.5 내지 1.5 몰, 특히 카르복실기 당 0.8 내지 1.2 몰), 디올레일아민, 디팔미틴아민, 디코코아민, 디스테아릴아민, 디베헤닐아민 또는 특히 디탈로우아민의, 반응 생성물이다. 특히 바람직한 구성성분 (ii) 는 1 몰의 에틸렌디아민테트라아세트산 및 4 몰의 수소첨가된 디탈로우아민의 반응 생성물이다.
- [0157] 구성성분 (ii) 의 추가의 전형적인 예는 2-N',N'-디알킬아미도벤조에이트의 N,N-디알킬암모늄 염, 예를 들어 1 몰의 프탈산 무수물 및 2 몰의 디탈로우아민 (이것은 수소첨가되거나 비수소첨가됨) 의 반응 생성물, 및 1 몰의 알케닐스피로비스락톤과 2 몰의 디알킬아민, 예를 들어 디탈로우아민 및/또는 탈로우아민 (상기 둘은 수소첨가되거나 비수소첨가됨) 의 반응 생성물을 포함한다.
- [0158] 구성성분 (ii) 의 추가의 전형적인 예에는 디카르복실산 또는 반응성 디카르복실산 유도체, 예컨대 이의 무수물과, 언급된 직쇄 또는 분지쇄 C₁₀ 내지 C₃₀ 알킬 라디칼을 갖는 일차 또는 이차 아민과의 반응에 의한 디카르복실산의 모노아미드, 예를 들어 1 몰의 말레 무수물과 1 몰의 장쇄 일차 아민, 예컨대 이소트리데실아민과의 반응 생성물이 포함된다.
- [0159] 계열 (ii) 의 구성성분에 대한 추가의 전형적인 구조 유형은 WO 93/18115 에 기재된 바와 같은, 삼차 아미노기를 갖는 시클릭 화합물 또는 장쇄 일차 또는 이차 아민과 카르복실산-함유 중합체과의 축합물이다.
- [0160] 구성성분 (ii) 의 경우, 다양한 종의 혼합물, 예를 들어 하나 이상의 삼차 아미노기를 갖고 디카르복실산의 모노아미드를 갖는 일반식 IVa 또는 IVb 의 것인 폴리(C₂- 내지 C₂₀-카르복실산) 기재의 유용성 반응 생성물의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0161] 구성성분 (iii) 의 경우, 원칙적으로는 광유 및 미정제 오일의 저온 유동 특성을 개선할 수 있는 임의의 유기 화합물을 사용하는 것을 가능하게 한다. 의도된 목적을 위해, 이들은 충분한 유용성을 가져야만 한다. 본 목적을 위해 특히 적합한 것은 광물 또는 화석 기원의 중간 증류물의 경우에, 즉, 통상의 디젤 연료 및 난방유의 경우에 전형적으로 사용되는 저온 유동 향상제 (MDFI) 이다. 그러나, 구성성분 (iii) 로서, 통상의 디젤 연료 및 난방유에서 사용되는 경우, 왁스 침강방지 첨가제 (WASA) 의 특성을 부분적으로 또는 뚜렷하게 갖는 유기 화합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이들은 또한 핵형성제로서 부분적으로 또는 뚜렷하게 작용할 수 있다.
- [0162] 더욱 특히, 일반적으로 구성성분 (ii) 와 상이한 성분 계열을 나타내는 구성성분 (iii) 은 상기 언급된 성분 계열 (a1) 내지 (a6) 으로부터 선택되며, (a1) 이 특히 관심의 것이다.
- [0163] 본 발명의 혼합물은 직접적으로, 즉, 미희석된 형태로 광유 및 미정제 오일에, 특히 중간 증류 연료에 첨가될

수 있으나, 바람직하게는 적합한 용매, 전형적으로는 탄화수소 용매에, 5 내지 90 중량% 로서, 특히 10 내지 70 중량% 로서, 특히 25 내지 60 중량% 용액 (농축물) 로서 첨가된다. 탄화수소 용매에 용해된, 농축물의 총 양에 대해, 5 내지 90 중량%, 특히 10 내지 70 중량%, 특히 25 내지 60 중량% 의 본 발명의 혼합물을 포함하는 이러한 농축물은 그러므로 또한 본 발명의 주제의 일부를 형성한다. 이러한 문맥에서 통상의 용매는 지방족 또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 자일렌 또는 고-비등 방향족의 혼합물, 예컨대 용매 Naphtha 이다. 또한 용매로서 저-나프탈렌 방향족 탄화수소 혼합물, 예컨대 저-나프탈렌 용매 Naphtha 를 사용하는 것이 유리하게는 가능하다. 본 목적을 위해 부가적으로 적합한 것은 또한 알코올, 에스테르 및 에테르 (폴리옥시알킬렌 및 폴리글리콜 포함) 의 그룹으로부터의 용매이고, 이들은 바이오연료 오일 및 중간 증류물에 가용성이다. 중간 증류 연료 그 자체를 이러한 농축물에 대한 용매로서 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0164] 광유 및 미정제 오일, 특히 중간 증류 연료 내의 혼합물의 용량은, 각 경우 오일 또는 연료의 총 량에 대해 일반적으로 10 내지 10,000 중량 ppm, 특히 50 내지 5000 중량 ppm, 특히 100 내지 3000 중량 ppm, 예를 들어 500 내지 1500 중량 ppm 이다.

[0165] 본 발명의 혼합물은 하기 성분으로 이루어진 중간 증류 연료에 대한 첨가제로서 사용될 수 있다:

[0166] (A) 0.1 내지 100 중량% 의 범위, 바람직하게는 0.1 내지 100 중량% 미만의 범위, 특히 10 내지 95 중량% 의 범위, 특히 30 내지 90 중량% 의 범위의, 지방산 에스테르 기재의 하나 이상의 바이오연료 오일, 및

[0167] (B) 0 내지 99.9 중량% 의 범위, 바람직하게는 0 초과 내지 99.9 중량% 의 범위, 특히 5 내지 90 중량% 의 범위, 특히 10 내지 70 중량% 의 범위의, 화석 기원 및/또는 식물 및/또는 동물 기원의 중간 증류물, 이것은 본질적으로 탄화수소 혼합물이고 지방산 에스테르가 없음.

[0168] 연료 구성성분 (A) 는 통상 또한 "바이오디젤" 로서 언급된다. 연료 구성성분 (A) 의 중간 증류물은 바람직하게는 식물 및/또는 동물 오일 및/또는 지방으로부터 유래되는 지방산의 알킬 에스테르를 본질적으로 포함한다. 알킬 에스테르는 전형적으로는, 저급 알코올, 예를 들어 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올 또는 특히 메탄올 ("FAME") 에 의해, 식물 및/또는 동물 오일 및/또는 지방에서 발생하는 글리세라이드, 특히 트리글리세라이드의 트랜스에스테르화에 의해 수득가능한 저급 알킬 에스테르, 특히 C₁- 내지 C₄-알킬 에스테르를 의미하는 것으로 이해된다.

[0169] 상응하는 알킬 에스테르로 전환될 수 있고 그러므로 바이오디젤에 대한 기재로서 담당할 수 있는 식물성 오일의 예는 피마자유, 올리브유, 땅콩유, 팜핵유, 코코넛유, 머스타드 오일, 면실유, 특히 해바라기유, 팜유, 대두유 및 평지씨유이다. 추가의 예에는 밀, 황마, 참깨 및 시어 버터 나무로부터 수득될 수 있는 오일이 포함되고; 땅콩 (arachis) 오일, 자트로파 오일 및 아마씨유를 사용하는 것이 또한 가능하다. 상기 오일의 추출 및 알킬 에스테르로의 이들의 전환은 당업자에게 알려져 있고 또는 그로부터 유도될 수 있다.

[0170] 또한 이미 사용된 식물성 오일, 예를 들어 사용된 튀김 오일을 임의로 적합한 세정 후에, 알킬 에스테르로 전환하여, 그러므로 이들을 바이오디젤에 대한 기재로서 담당하도록 하는 것이 가능하다. 식물 지방은 원칙적으로 마찬가지로 바이오디젤에 대한 공급원으로서 사용될 수 있으나, 미미한 역할을 한다.

[0171] 상응하는 알킬 에스테르로 전환되어, 그러므로 바이오디젤에 대한 기재로서 담당할 수 있는 동물 지방 및 오일의 예는 가축 또는 야생 동물의 도살 또는 이용의 폐기물로서 수득되는 생선 오일, 우지, 돼지 기름 및 유사한 지방 및 오일이다.

[0172] 통상적으로 12 내지 22 개의 탄소 원자를 갖고 히드록실기와 같은 부가적인 작용기를 가질 수 있고, 알킬 에스테르에서 발생하는 언급된 식물 및/또는 동물 오일 및/또는 지방의 본 포화 또는 불포화 지방산은, 특히 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 엘라이드산, 에루크산 및/또는 리시놀레산이다.

[0173] 바이오디젤 또는 바이오디젤 성분으로서 사용되는 식물 및/또는 동물 오일 및/또는 지방 기재의 전형적인 저급 알킬 에스테르는, 예를 들어, 해바라기 메틸 에스테르, 팜유 메틸 에스테르 ("PME"), 대두유 메틸 에스테르 ("SME") 및 특히 평지씨유 메틸 에스테르 ("RME") 이다.

[0174] 그러나, 바이오디젤 또는 바이오디젤에 대한 성분으로서 모노글리세라이드, 디글리세라이드, 특히 트리글리세라이드 그 자체, 예를 들어 피마자유, 또는 이러한 글리세라이드의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0175] 본 발명의 문맥에서, 연료 구성성분 (B) 는 120 내지 450 °C 의 범위에서 비등하는 중간 증류 연료를 의미하는

것으로 이해될 것이다. 이러한 중간 증류 연료는 특히 디젤 연료, 난방유 또는 케로센으로서 사용되고, 특히 바람직한 것은 디젤 연료 및 난방유이다.

- [0176] 중간 증류 연료는 첫번째 가공 단계로서 미정제 오일을 증류하여 수득되고 120 내지 450°C 범위 내에서 비등하는 연료를 말한다. 저-황 중간 증류물, 즉, 350 ppm 미만의 황, 특히 200 ppm 미만의 황, 특히 50 ppm 미만의 황을 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 특정 경우에, 이들은 10 ppm 미만의 황을 함유하며; 상기 중간 증류물은 또한 "무-황"으로서 언급된다. 이들은 일반적으로 수소첨가 조건 하에서 정제에 적용된 미정제 오일 증류물이고, 그러므로 오직 적은 비율의 폴리방향족 및 극성 화합물을 포함한다. 이들은 바람직하게는 370°C 미만, 특히 360°C 미만, 특정 경우에는는 330°C 미만의 90% 증류점을 갖는 중간 증류물이다.
- [0177] 저-황 및 무-황 중간 증류물은 또한 대기압하에서 증류될 수 없는 비교적 중질의 광유 분획으로부터 수득될 수 있다. 중질 미정제 오일 분획으로부터 중간 증류물을 제조하기 위한 전형적인 전환 방법에는: 수소첨가분해, 열분해, 촉매 분해, 코킹 (coking) 공정 및/또는 비스브레이킹 (visbreaking) 이 포함된다. 공정에 따라, 상기 중간 증류물은 저-황 또는 무-황 형태로 수득되거나, 수소첨가 조건 하에 정제에 적용된다.
- [0178] 중간 증류물은 바람직하게는 28 중량% 미만, 특히 20 중량% 미만의 방향족 함량을 갖는다. 정상 파라핀 함량은 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량% 이다.
- [0179] 연료 구성성분 (B) 로서 언급되는 중간 증류물은 또한 광유 또는 천연 가스와 같은 화석 공급원으로부터 간접적으로 유래될 수 있거나, 또는 그 밖에 기체화 및 후속 수소첨가를 통해 바이오매스로부터 제조되는 중간 증류물을 의미하는 것으로 본원에서 이해될 수 있다. 화석 공급원으로부터 간접적으로 유래된 중간 증류 연료의 전형적인 예는 피셔-트로프쉬 (Fischer-Tropsch) 합성에 의해 수득되는 GTL ("gas-to-liquid (기체에서 액체로)") 디젤 연료이다. 중간 증류물은 예를 들어 BTL ("biomass-to-liquid (바이오매스에서 액체로)") 공정을 통해, 바이오매스로부터 제조되고, 연료 구성성분 (B) 로서 단독으로 또는 다른 중간 증류물과 혼합물로 사용될 수 있다. 중간 증류물에는 또한 지방 및 지방 오일의 수소첨가에 의해 수득되는 탄화수소가 포함된다. 이들은 n-파라핀을 주로 포함한다. 본질적으로 탄화수소 혼합물이고 지방산 에스테르가 없는 것으로 언급된 중간 증류 연료가 통상적이다.
- [0180] 난방유 및 디젤 연료의 품질은, 예를 들어, DIN 51603 및 EN 590 (참조, 또한 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, volume A12, p. 617 ff., 이것은 본원에 참조로서 명백하게 인용됨) 에 더욱 상세히 규정된다.
- [0181] 본 발명의 혼합물은 특성을 개선하기 위해 광물 또는 화석 기원의 순수한 중간 증류 연료 또는 바이오연료 오일 (바이오디젤) 과의 이의 혼합물에 첨가될 수 있다. 두 경우에서, 연료의 기원 또는 조성과 상관없이 연료의 저온 유동 특성에서 유의한 개선이 관찰된다 (즉, 특히 CFPP 값, 그러나 또한 CP 값 및/또는 PP 값을 저하시킴). CFPP 값은 본원에서 결정되고, 또한 구성성분 (iii) 및 임의로 (ii) 와 조합으로 저온 유동 특성의 추가의 개선을 위한 치환 우레아 및 우레탄 (i) 의 본 발명적 용도와 관련하여, 전형적으로는 표준 EN 116 에 대해, CP 값은 전형적으로는 표준 ISO 3015 에 대해 결정된다. 침전되는 결정은 일반적으로 효과적으로 현탁이 지속되며, 이러한 침전에 의해 필터 및 라인에 폐색이 없다. 대부분의 경우 본 발명의 혼합물은 양호한 활성 스펙트럼을 가지며, 그러므로 침전되는 결정이 매우 다양한 상이한 연료에 매우 효과적으로 분산되는 효과를 갖는다.
- [0182] 동일하게는, 본 발명의 혼합물의 용도는 일련의 추가의 연료 특성을 향상시킬 수 있다. 단지 예를 들어 부식 보호제 또는 산화 안정성의 개선과 같은 부가적인 효과를 언급할 수 있다.
- [0183] 본 발명은 또한 임의로 바이오연료 오일 (바이오디젤) 의 함량을 가진 중간 증류 연료를 제공한다.
- [0184] 일반적으로, 언급되는 중간 증류 연료 또는 언급되는 연료 첨가제 농축물은 또한 추가의 첨가제로서, 통상의 양으로, 전도성 향상제, 부식방지 첨가제, 윤활성 첨가제, 항산화제, 금속 비활성화제, 소포제, 유수분리제, 세제, 세탄가 향상제, 용매 또는 희석제, 염료 또는 향료 또는 이의 혼합물을 포함한다. 상기 언급되나 상기에 아직 다루지지 않은 추가의 첨가제는 당업자에게 익숙하므로 본원에 추가로 설명될 필요는 없다.
- [0185] 하기 실시예는 본 발명을 제한없이 설명하고자 하는 것이다.
- [0186] 약어:
- [0187] Ilco-Min 8015 C C₁₂-C₁₄ 코코아민 기술 등급, 당량 208

- [0188] Ilco-Min 8040 T C₁₆-C₁₈ 탈로우아민, 부분적으로 불포화됨, 당량 271
- [0189] Inipol DS N-탈로우알킬-1,3-프로판디아민, 당량 299
- [0190] IPDA 이소포론디아민
- [0191] IPDI 이소포론 디이소시아네이트
- [0192] HMDI 디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트
- [0193] 4,4'-MDI 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트
- [0194] Solvesso® 150 방향족 용매, 비등 범위 181-207℃

[0195] 제조예 1-6: 디이소시아네이트 및 모노아민으로부터의 디우레아

[0196] 온도계 및 환류 응축기가 있는 교반 플라스크를 먼저 160 g 의 Solvesso® 150 및 이소시아네이트로 채우고, 아민을 15 분 내에 적하 깔때기에 의해 첨가하였다. 적하 깔때기를 20 g 의 Solvesso® 150 로 린스하였다. 1 시간 후, 반응이 종료되었다.

실시예 번호	이소시아네이트	양 (g)	몰수 (mmol)	아민	양 (g)	몰수 (mmol)
1	IPDI	8.9	40	2-에틸헥실아민	10.37	80
2	IPDI	8.9	40	n-도데실아민	14.87	80
3	IPDI	8.9	40	Ilco-Min 8040 T	21.75	80
4	IPDI	8.9	40	Ilco-Min 8015 C	16.70	80
5	HMDI	10.5	40	이소트리데실아민	16.0	80
6	4,4'-MDI	10.0	40	이소트리데실아민	16.0	80

[0197]

[0198] 제조예 7-12: 디이소시아네이트, 모노아민 및 디아민으로부터의 폴리우레아

[0199] 온도계 및 환류 응축기가 있는 교반 플라스크를 먼저 160 g 의 Solvesso® 150 및 아민으로 채우고, 이소시아네이트를 15 분 내에 적하 깔때기에 의해 첨가하였다. 적하 깔때기를 20 g 의 Solvesso® 150 로 린스하였다. 1 시간 후, 반응이 종료되었다.

실시예 번호	이소시아네이트	양 (g)	몰수 (mmol)	모노아민 디아민	양 (g)	몰수 (mmol)
7	IPDI	8.9	40	이소트리데실아민	8.0	40
				IPDA	3.4	20
8	IPDI	13.3	60	이소트리데실아민	8.0	40
				IPDA	6.8	40
9	IPDI	8.9	40	이소트리데실아민	4.0	20
				IPDA	5.1	30
10	IPDI	8.9	40	이소트리데실아민	8.0	40
				Inipol DS	6.0	20
11	IPDI	6.7	30	이소트리데실아민	4.0	20
				Inipol DS	6.0	20
12	IPDI	8.9	40	이소트리데실아민	4.0	20
				Inipol DS	9.0	30

[0200]

[0201]

제조예 13 및 14: 디이소시아네이트 및 모노올로부터의 디우레탄

[0202]

온도계 및 환류 응축기가 있는 교반 플라스크를 먼저 160 g 의 Solvesso® 150 및 알코올로 채우고, 이소시아네이트를 15 분 내에 적하 깔때기에 의해 첨가하였다. 적하 깔때기를 20 g 의 Solvesso® 150 로 린스하였다. 24 시간 후, 반응이 종료되었다.

실시예 번호	이소시아네이트	양 (g)	몰수 (mmol)	모노올	양 (g)	몰수 (mmol)
13	IPDI	8.9	40	이소트리데칸올	16.1	80
14	IPDI	8.9	40	n-트리데칸올	16.1	80

[0203]

[0204]

사용예 1 내지 3:

[0205]

하기 구체화된 사양의 디젤 연료 DF1 을 저온 유동 향상제 ("CI") 로서 Solvent® Naphtha 내의 30 중량% 의 비닐 아세테이트 함량을 가진 시판 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체의 60 중량% 용액 300 중량 ppm 및 2 개의 왁스 침강방지 첨가제 ("WASA") 및 Solvent® Naphtha 중의 일반식 (I) 의 치환 우레아 ("FI") 의 용액 300 중량 ppm 과 혼련시키고, 교반에 의해 40°C 에서 혼합한 다음 실온으로 냉각시켰다. 상기 첨가된 연료 샘플의 CP 를 ISO 3015 에 대해, CFPP 를 EN 116 에 대해 측정하였다. 이후, 첨가된 연료 샘플을 3 시간 내에 -25°C 의 냉각 베스 내 250 ml 유리 실린더에서 -15°C 로 냉각시키고, 13 시간 동안 상기 온도에서 교반하였다. 각 샘플의 경우, CP 를 다시 ISO 3015 에 대해, 및 CFPP 는 EN 116 에 대해 -15°C 에서 분리 제거된 20 부피% 기재 상에서 측정하였다.

[0206]

디젤 연료 DF1 의 사양:

[0207]

담점 (CP): -7.9°C

[0208]

콜드필터 막힘점 (CFPP): -9°C

[0209]

유동점 (PP): -12°C

[0210]

밀도 (15°C): 826.6 kg/m³

[0211]

비등점: IBP 181°C

[0212]

10% 220°C

[0213]	20%	234℃
[0214]	50%	268℃
[0215]	90%	327℃
[0216]	95%	341℃
[0217]	FBP	350℃

[0218] WASA 첨가제: K1 = 4 몰의 수소첨가 탈로우아민과 반응된 에틸렌디아민테트라아세트산
 [0219] K2 = 1 몰의 이소트리데실아민과 반응된 말레 무수물

[0220] FI 용액의 조성:

[0221] FI1: 35 중량부의 K1

[0222] 10 중량부의 K2

[0223] 15 중량부의, 1 몰의 이소포론 디이소시아네이트 및 2 몰의 이소트리데실아민으로부터의 디우레아 [화학식 (IIg)의 화합물]

[0224] 40 중량부의 Solvent® Naphtha

[0225] FI2: 35 중량부의 K1

[0226] 10 중량부의 K2

[0227] 55 중량부의 Solvent® Naphtha

[0228] 하기 표는 CP 및 CFPP 측정 결과 [각 경우, ℃], 비교로서 담당하는 FI2 와 함께 실험 2 를 보여준다:

실험	FI	CP	CP(up)	ΔCP	CFPP	CFPP(up)	ΔCFPP
1	FI1	-7.6	-6.7	0.9	-27	-26	1
3	FI3	-7.9	-5.1	2.8	-21	-20	1

[0229]

[0230] 반응성 연료 샘플의 본래 CP 로부터의 20 부피% 기체 상 ["CP(up)"] 의 CP 에서의 편차 ("ΔCP") 가 작을수록, 파라핀의 분산이 더욱 양호하다. 반응성 연료 샘플의 본래 CFPP 로부터의 20 부피% 기체 상 ["CFPP(up)"] 의 CFPP 에서의 편차 ("ΔCFPP") 가 작을수록, 저온 유동 특징이 더욱 양호하다.