



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월26일  
(11) 등록번호 10-1139277  
(24) 등록일자 2012년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C10L 1/14** (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2004-0104261  
(22) 출원일자 2004년12월10일  
심사청구일자 2009년12월09일  
(65) 공개번호 10-2005-0058225  
(43) 공개일자 2005년06월16일  
(30) 우선권주장  
10357877.3 2003년12월11일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP1314771 A2  
US20030163951 A1  
US6565616 B1  
KR1020020074181 A

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 양경식

(54) 발명의 명칭 중질유 및 식물 또는 동물 기원 오일로 이루어지고 냉각 유동성이 향상된 연료유

**(57) 요약**

본 발명은

(F1) 무기물 기원 연료유 89 내지 50용적% 및

(F2) 식물 및/또는 동물 기원 연료유 11 내지 50용적%를 포함하고,

(A) 에틸렌 및, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 라디칼을 갖는 하나 이상의 아크릴산 에스테르 또는 비닐 에스테르 8 내지 21mol%로 이루어진 하나 이상의 공중합체 성분 및(B) 단량체 1로서, 올레핀계 이중결합 위에 하나 이상의 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 라디칼을 함유하는 하나 이상의 올레핀(B1) 및 단량체 2로서, 에스테르 잔기를 통해 결합된 하나 이상의 C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> 알킬 라디칼을 함유하는 하나 이상의 에틸렌 계 불포화 디카복실산(B2)으로 이루어진 구조 단위를 함유하는 하나 이상의 별집형(comb) 중합체 성분을 포함하고, 한편으로는 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 탄소쇄 길이 분포의 몰 평균과, 다른 한편으로는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 탄소쇄 길이 분포의 몰 평균의 합(Q)이 21.0 내지 28.0인 냉각 첨가제를 포함하는 연료유 조성물(F)을 제공한다.

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

상기 수학식에서,

w<sub>1</sub>은 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이의 몰 비율이고,w<sub>2</sub>는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이의 몰 비율이고,n<sub>1</sub>은 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이이고,n<sub>2</sub>는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이이고,

i는 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이에 대한 일련의 변수이고,

j는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이에 대한 일련의 변수이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(F1) 무기물 기원 연료유 89 내지 50용적% 및

(F2) 식물 기원 연료유, 동물 기원 연료유 또는 이들의 혼합물 11 내지 50용적%를 포함하고,

(A) 에틸렌 및, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 라디칼을 갖는 하나 이상의 아크릴산 에스테르 또는 비닐 에스테르 8 내지 21mol%로 이루어진 하나 이상의 공중합체 성분 및

(B) 단량체 1로서, 올레핀계 이중결합 위에 하나 이상의 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 라디칼을 함유하는 하나 이상의 올레핀(B1) 및 단량체 2로서, 에스테르 잔기를 통해 결합된 하나 이상의 C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> 알킬 라디칼을 함유하는 하나 이상의 에틸렌 계 불포화 디카복실산(B2)으로 이루어진 구조 단위를 함유하는 하나 이상의 별집형(comb) 중합체 성분을 포함하고, 한편으로는 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 탄소쇄 길이 분포의 몰 평균과, 다른 한편으로는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 탄소쇄 길이 분포의 몰 평균의 합(Q)이 21.0 내지 28.0인 냉각 첨가제를 포함하는 연료유 조성물(F).

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

상기 수학식에서,

w<sub>1</sub>은 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이의 몰 비율이고,

w<sub>2</sub>는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이의 몰 비율이고,

n<sub>1</sub>은 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이이고,

n<sub>2</sub>는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이이고,

i는 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이에 대한 일련의 변수이고,

j는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이에 대한 일련의 변수이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, Q가 22.0 내지 27.0인 연료유 조성물.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (A)가, 에틸렌 이외에, 비닐 아세테이트 3.5 내지 20mol%, 및 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트 또는 비닐 2-에틸헥사노에이트 0.1 내지 12mol%를 함유하고, 총 공단량체 함량이 8 내지 21mol%인 연료유 조성물.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (A)가, 에틸렌 및 8 내지 18mol%의 비닐 에스테르 이외에, 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌 및 노르보르넨으로부터 선택되는 올레핀 0.5 내지 10mol%를 추가로 함유하는 연료유 조성물.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (A)를 구성하는 공중합체의 용융 점도가 20 내지 10,000mPas인 연료유 조성물.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (A)를 구성하는 공중합체의 분지도가 공단량체로부터 생기지 않는 1 내지 9개

의  $\text{CH}_3/100$ 개의  $\text{CH}_2$  그룹인 연료유 조성물.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (B)를 구성하는 공중합체가 말레산, 푸마르산 및 이타콘산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 산의 에스테르, 무수물 또는 이들 둘 다로부터 유도되는 공단량체를 함유하는 연료유 조성물.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (B)의 에스테르가 직쇄 알킬 라디칼을 갖는 알콜로부터 유도되는 연료유 조성물.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (B)의 공중합체의 평균 분자 질량이 1,200 내지 200,000g/mol인 연료유 조성물.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (B)를 구성하는 공중합체가  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 공단량체를 함유하는 연료유 조성물.

#### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 A:B의 혼합비가 10:1 내지 1:10인 연료유 조성물.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 극성 질소 함유 파라핀 분산체를 포함하는 연료유 조성물.

#### 청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (F1) 88 내지 65용적% 및 성분 (F2) 12 내지 35용적%를 포함하는 연료유 조성물.

#### 청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 동물 또는 식물 기원 연료유가 탄소수 14 내지 24의 모노카복실산 및 탄소수 1 내지 4의 알콜로 이루어진 하나 이상의 에스테르를 포함하는 연료유 조성물.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 알콜이 메탄올 또는 에탄올인 연료유 조성물.

#### 청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 동물 또는 식물 기원 연료유가 포화 지방산 에스테르를 4중량% 이상 함유하는 연료유 조성물.

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

제1항 또는 제2항에 따르는 냉각 첨가제를 무기물 기원 연료유(F1)와 식물 기원 연료유, 동물 기원 연료유 또는 이들의 혼합물(F2)과의 혼합물에 대하여 냉각 유동성을 향상시킨, 무기물 기원 연료유(F1)와 식물 기원 연료유, 동물 기원 연료유 또는 이들의 혼합물(F2)을 포함하는 연료유 조성물(F)을 제조하는 방법.

#### 명세서

## 발명의 상세한 설명

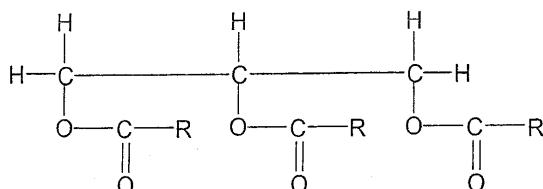
### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001] 본 발명은 식물 또는 동물 기원 성분을 포함하고 냉각 유동성이 향상된 무기물 연료유 및 이러한 연료유를 위한 냉각 유동 개선제로서 첨가제의 용도에 관한 것이다.

[0002] 세계 원유 저장량의 감소 및 화석 및 무기물 연료의 사용으로 인한 환경적인 손상에 대한 검토와 관련하여, 재생성 원료(바이오연료)를 기본으로 하는 대체 에너지원에 대한 관심이 증가되고 있다. 이들은 특히 천연 오일 및 식물 또는 동물 기원의 지방을 포함한다. 이들은 일반적으로 탄소원자를 10 내지 24개 갖고 통상의 연료에 필적하는 발열량을 나타내지만, 동시에 환경에 덜 유해한 것으로 간주되는 지방산의 트리글리세라이드이다. 바이오연료, 즉 동물성 또는 식물성 물질로부터 유도된 연료는 재생성 공급원으로부터 수득되고, 이들을 연소시킬 경우, 사전에 바이오매스로 전환된 만큼의  $\text{CO}_2$ 만을 생성한다. 연소 도중, 동일량의 원유 종류 연료, 예를 들어, 디젤 연료에 의해서 보다 적은 이산화탄소가 형성되고, 이산화황이 매우 적게 형성된다는 것이 보고되었다. 또한, 이들은 생물분해성이다.

[0003] 동물성 또는 식물성 물질로부터 수득된 오일은 주로 하기 화학식에 상응하는, 모노카복실산, 예를 들어, 탄소수 10 내지 25의 산의 트리글리세라이드를 포함하는 물질대사 산물이다.



[0004]

[0005] 상기 화학식에서,

[0006]

R은 포화되거나 불포화될 수 있는 탄소수 10 내지 25의 지방족 라디칼이다.

[0007]

일반적으로, 이러한 오일은 오일 공급원에 따라 산의 수 및 형태가 가변적인 일련의 산으로부터의 글리세라이드를 함유하고, 이들은 포스포글리세라이드를 추가로 함유할 수 있다. 이러한 오일은 당해 기술 분야에 공지된 방법으로 수득할 수 있다.

[0008]

종종 트리글리세라이드의 만족스럽지 못한 물리적 특성 때문에, 산업은 천연 트리글리세라이드를 메탄ول 또는 에탄올과 같은 저급 알콜의 지방산 에스테르로 전환하는데 그 자체를 적용해 왔다.

[0009]

디젤 연료의 대체물로서 저급 1가 알콜의 지방산 에스테르를 단독으로 사용하는 데 있어서의 장애는 엔진 부품, 특히 각종 밀봉재에 대한 이의 거동인 것으로 밝혀졌는데, 이러한 거동은 재생성 원료로부터 생성된 이들 연료를 사용하여 작동되는 엔진의 고장을 수회 유도한다. 이러한 문제를 피하기 위해, 재생성 원료를 기본으로 하는 이들 오일을 통상의 중질유(middle distillate)에 대한 첨가제로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0010]

또한, 트리글리세라이드 및 저급 1가 알콜의 지방산 에스테르를 디젤 연료 대체물로서 단독으로 또는 디젤 연료 와의 혼합물로 사용할 경우, 장애는 저온에서의 유동 거동인 것으로 밝혀졌다. 이의 원인은 특히 이들의 포화지방산의 에스테르의 함량 및 무기유 중질유에 비해 이들 오일의 높은 균일성(10개 미만의 주성분)이다. 예를 들어, 평지씨유 메틸 에스테르(RME)의 저온 필터막힘점(CFPP; Cold Filter Plugging Point)은  $-14^{\circ}\text{C}$ 이고, 대두유 메틸 에스테르의 CFPP는  $-5^{\circ}\text{C}$ 이고, 사용된 지방산 메틸 에스테르의 CFPP는  $+1^{\circ}\text{C}$ 이고, 동물성 지방의 CFPP는  $+9^{\circ}\text{C}$ 이다. 이 에스테르 또는 이들 에스테르를 포함하는 무기 디젤을 기본으로 하여, 중유립에서 겨울철용 디젤로서 사용하기 위해 필요한  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 CFPP 값 또는 특별한 용도를 위한  $-22^{\circ}\text{C}$  이하의 CFPP 값을 확실하게 수득하기 위해 종래 기술 분야의 첨가제를 사용하는 것은 지금까지 종종 불가능했다. 이러한 문제는 또한 용이하게 이용할 수 있는 해바라기유 및 대두유를 비교적 다량으로 포함하는 오일이 사용될 경우에 증가한다.

[0011]

EP-B 제0 665 873호에는 바이오연료, 원유를 기본으로 하는 연료유, 및 (a) 유용성 에틸렌 공중합체 또는 (b) 별집형(comb) 중합체 또는 (c) 극성 질소 화합물 또는 (d) 탄소수 10 내지 30의 실질적으로 직쇄인 알킬 그룹 하나 이상이 비중합체성 유기 라디칼에 결합하여 알킬 그룹의 탄소원자 및 하나 이상의 비말단성 산소원자를 포

함하는 하나 이상의 직쇄 원자를 제공하는 화합물 또는 (e) 성분 (a), (b), (c) 및 (d) 중의 하나 이상을 포함하는 연료유 조성물이 기재되어 있다.

[0012] EP-B 제0 629 231호에는,

(I) 별집형 중합체; 말레산 무수물 또는 푸마르산과 다른 에틸렌계 불포화 단량체의 (에스테르화될 수 있는) 공중합체;  $\alpha$ -올레핀의 중합체 또는 공중합체; 또는 푸마레이트 또는 이타코네이트의 중합체 또는 공중합체,

[0014] (II) 폴리옥시알킬렌 에스테르, 에스테르/에테르 또는 이의 혼합물,

[0015] (III) 에틸렌/불포화 에스테르 공중합체,

[0016] (IV) 극성 유기 질소 함유 파라핀 결정 성장 억제제,

[0017] (V) 탄화수소 중합체,

[0018] (VI) 황-카복실 화합물 및

[0019] (VII) 탄화수소 라디칼로 개질된 방향족 유동점 강하제 중의 하나 이상을 포함하는 무기유 냉각 유동 개선제 소량과 혼합된, 실질적으로 식물성 오일, 동물성 오일 또는 이를 둘 다로부터 유도된 지방산의 알킬 에스테르로 이루어진 오일을 비교적 다량 포함하는 조성물이 기재되어 있고, 단 당해 조성물은 탄소수 1 내지 12의 알콜로부터 유도된 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 중합체성 에스테르 또는 공중합체성 에스테르의 혼합물을 전혀 포함하지 않는다.

[0020] EP-B 제0 543 356호에는,

[0021] (a) 그 자체로 공지되고 무기유의 저온 성능을 개선시키기 위해 사용되는 PPD 첨가제(유동점 강하제)를, 장쇄 지방산 에스테르 FAE를 기준으로 하여, 0.0001 내지 10중량%의 양으로 가하는 단계,

[0022] (b) 첨가되지 않은 장쇄 지방산 에스테르 FAE를 저온 필터막힘점 이하의 온도로 냉각시키는 단계,

[0023] (c) 생성되는 침전물(FAN)을 제거하는 단계를 포함하는, 천연 장쇄 지방산과 1가  $C_1-C_6$  알콜의 에스테르(FAE)를 출발물질로 하여, 연료 또는 윤활제로서 사용하기 위해 저온 성능이 향상된 조성물을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

[0024] DE-A 제40 40 317호에는,

[0025] (a) 요오드가 50 내지 150의 범위 내이고 탄소수 12 내지 22의 지방산과 탄소수 1 내지 4의 저급 지방족 알콜로부터 유도된 하나 이상의 에스테르 58 내지 95중량%,

[0026] (b) 탄소수 6 내지 14의 지방산과 탄소수 1 내지 4의 저급 지방족 알콜의 에스테르 하나 이상 4 내지 40중량% 및

[0027] (c) 하나 이상의 중합체성 에스테르 0.1 내지 2중량%를 포함하는, 냉각 안정성이 향상된 지방산 저급 알킬 에스테르의 혼합물이 기재되어 있다.

[0028] EP-B 제0 153 176호에는 특정 원유 종류 연료유를 위한 냉각 유동 개선제로서 평균 알킬 쇄 길이가 12 내지 14인 불포화 디알킬  $C_4-C_8$  디카복실레이트를 기본으로 하는 중합체의 용도가 기재되어 있다. 적합한 공단량체로서, 불포화 에스테르, 특히 비닐 아세테이트 및  $\alpha$ -올레핀이 업급된다.

[0029] EP-B 제0 153 177호에는 (I) n-알킬 라디칼 중의 평균 탄소수가 12 내지 14인 모노에틸렌계 불포화  $C_4-C_8$  모노카복실산 또는 디카복실산의 n-알킬 에스테르 25중량% 이상 및 다른 불포화 에스테르 또는 올레핀을 포함하는 공중합체와 (II) 종류 연료유를 위한 다른 저온 유동 개선제의 배합물을 포함하는 첨가제 농축물이 기재되어 있다.

[0030] EP-B 0 746 598호에는 흐림점(cloud point)이  $-10^{\circ}\text{C}$  이상인 연료유 중의 냉각 첨가제로서의 별집형 중합체가 기재되어 있다.

[0031] 지금까지 지방산 에스테르를 포함하는 중질유를 중유법에서의 겨울철용 디젤로서 사용하기 위해 필요한  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 CFPP 값 또는 특별한 용도를 위한  $-22^{\circ}\text{C}$  이하의 CFPP 값으로 확실하게 조정하기 위해 기존의 첨가제를 사용하는 것은 종종 불가능했다. 기존의 첨가제가 갖는 추가의 문제는 부가된 오일의 침강 안정성의 결여이다. 오일을 장기간 동안 흐림점 이하에서 저장할 경우, 흐림점 이하에서 침전하는 파라핀 및 지방산 에스테르는 침전하여

저장 용기의 바닥에 냉각 특성이 불량한 상을 형성한다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0032] 따라서, 본 발명의 목적은 냉각 특성이 향상되고 중질유 및 지방산 에스테르를 포함하고, CFPP 값이 -20°C 이하인 연료유를 제공하는 것이다. 또한, 연료유의 장시간 저장 도중에 침전되는 파라핀 및 지방산 에스테르의 침강이 흐림점 이하의 영역에서 늦추어지거나 억제되어야 한다.

### 발명의 구성 및 작용

[0033] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 중질유 및 식물 및/또는 동물 기원 오일로 이루어지고, 에틸렌 공중합체 및 특정의 별집형 중합체를 함유하는 첨가제를 포함하는 연료유가 탁월한 냉각 특성을 나타낸다는 것이 밝혀졌다.

[0034] 따라서, 본 발명은

[0035] (F1) 무기물 기원 연료유 89 내지 50용적% 및

[0036] (F2) 식물 및/또는 동물 기원 연료유 11 내지 50용적%를 포함하고,

[0037] (A) 에틸렌 및, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 라디칼을 갖는 하나 이상의 아크릴산 에스테르 또는 비닐 에스테르 8 내지 21mol%로 이루어진 하나 이상의 공중합체 성분 및

[0038] (B) 단량체 1로서, 올레핀계 이중결합 위에 하나 이상의 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 라디칼을 함유하는 하나 이상의 올레핀(B1) 및 단량체 2로서, 에스테르 잔기를 통해 결합된 하나 이상의 C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> 알킬 라디칼을 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 디카복실산(B2)으로 이루어진 구조 단위를 함유하는 하나 이상의 별집형 중합체 성분을 포함하고, 한편으로는 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 탄소쇄 길이 분포의 몰 평균과, 다른 한편으로는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 탄소쇄 길이 분포의 몰 평균의 합(Q)이 21.0 내지 28.0인 냉각 첨가제를 포함하는 연료유 조성물(F)을 제공한다.

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

[0039] 상기 수학식에서,

[0040] w<sub>1</sub>은 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이의 몰 비율이고,

[0041] w<sub>2</sub>는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이의 몰 비율이고,

[0042] n<sub>1</sub>은 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이이고,

[0043] n<sub>2</sub>는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이이고,

[0044] i는 단량체 1의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이에 대한 일련의 변수이고,

[0045] j는 단량체 2의 에스테르 그룹의 알킬 라디칼 중의 개별적인 탄소쇄 길이에 대한 일련의 변수이다.

[0046] 본 발명은 무기물 기원 연료유(F1) 및 동물 및/또는 식물 기원 연료유(F2)를 포함하는 연료유 조성물(F)의 냉각 특성을 향상시키기 위한, 성분 (A) 및 (B)를 포함하는 상기 냉각 첨가제의 용도를 추가로 제공한다.

[0047] 본 발명은 성분 (A) 및 (B)를 포함하는 상기한 냉각 첨가제를 무기물 기원 연료유(F1)와 동물 및/또는 식물 기원 연료유(F2)의 혼합물에 가하여 냉각 유동성을 향상시킨, 무기물 기원 연료유(F1) 및 동물 및/또는 식물 기원 연료유(F2)를 포함하는 연료유 조성물(F)을 제조하는 방법을 추가로 제공한다.

[0048] 바람직한 무기물 기원 오일은 중질유이다. 동물 및/또는 식물 기원 연료유(이후에는 바이오연료로서 명칭되기도 함)와 중질유 사이의 혼합비는 바람직하게는 중질유 88 내지 65용적% 및 바이오연료 12 내지 35용적%이다. 본 발명의 첨가제는 이들 혼합물에 탁월한 냉각 특성을 부여한다.

[0049] 본 발명의 바람직한 양태에서, Q는 22.0 내지 27.0, 특히 23.0 내지 26.0의 값, 예를 들어, 23, 24, 24.5, 25 또는 26인 것으로 가정한다.

- [0051] 올레핀의 측쇄 길이는 본원에서 중합체 골격으로부터 분기된 알킬 라디칼, 즉 단량체성 올레핀에서 2개의 올레핀계 결합된 탄소원자를 감한 쇄 길이를 의미한다. 비말단 이중결합을 갖는 올레핀, 예를 들어, 비닐리텐 잔기 를 갖는 올레핀의 경우에, 올레핀으로부터 중합체 골격에 합체되는 이중결합을 감한 전체 쇄 길이가 상응하게 고려되어야 한다.
- [0052] 적합한 에틸렌 공중합체(A)는 하나 이상의 비닐 에스테르 및/또는 (메트)아크릴산 에스테르 8 내지 21mol% 및 에틸렌 79 내지 92mol%를 함유하는 공중합체이다. 하나 이상의 비닐 에스테르를 10 내지 18mol%, 특히 12 내지 16mol% 포함하는 에틸렌 공중합체가 특히 바람직하다. 적합한 비닐 에스테르는 탄소수 1 내지 30의 측쇄 또는 측쇄 알킬 그룹을 포함하는 지방산으로부터 유도된다. 이의 예에는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 헵타노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 라우레이트 및 비닐 스테아레이트, 및 측쇄 지방산을 기본으로 하는 비닐 알콜의 에스테르, 예를 들어, 비닐 이소부티레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 이소노나노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트 및 비닐 네오운데카노에이트가 포함된다. 공단량체로서, 알킬 라디칼의 탄소수가 1 내지 20인 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르, 예를 들어, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 및 헥실, 옥틸, 2-에틸헥실, 헤실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 및 옥타데실 (메트)아크릴레이트, 및 이들 공단량체 중의 2개, 3개, 4개 또는 그 이상의 혼합물이 또한 적합하다.
- [0053] 특히 바람직한 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오노나노에이트 또는 비닐 네오데카노에이트의 삼원공중합체는, 에틸렌 이외에, 비닐 아세테이트 3.5 내지 20mol%, 특히 8 내지 15mol% 및 특별한 장쇄 비닐 에스테르 0.1 내지 12mol%, 특히 0.2 내지 5mol%를 함유하고, 총 공단량체 함량은 8 내지 21mol%, 바람직하게는 12 내지 18mol%이다. 에틸렌 및 8 내지 18mol%의 비닐 에스테르 이외에, 추가의 바람직한 공중합체는 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌 및/또는 노르보르넨과 같은 올레핀 0.5 내지 10mol%를 추가로 함유한다.
- [0054] 공중합체(A)의 분자량은 140°C에서의 용융 점도 20 내지 10,000mPas, 특히 30 내지 5,000mPas, 더욱 특히 50 내지 1,000mPas에 상응한다.  $^1\text{H}$  NMR 분광학으로 측정된 분지도는 바람직하게는 1 내지 9개의  $\text{CH}_3/100$ 개의  $\text{CH}_2$  그룹, 특히 2 내지 6개의  $\text{CH}_3/100$ 개의  $\text{CH}_2$  그룹, 예를 들어, 2.5 내지 5개의  $\text{CH}_3/100$ 개의  $\text{CH}_2$  그룹이고, 이는 공단량체로부터 생기지 않는다.
- [0055] 공중합체(A)는 통상의 공중합 방법, 예를 들어, 혼탁 중합, 용액 중합, 기상 중합 또는 고압 별크 중합에 의해 제조할 수 있다. 50 내지 400MPa, 바람직하게는 100 내지 300MPa의 압력 및 100 내지 300°C, 바람직하게는 150 내지 220°C의 온도에서 고압 별크 중합을 수행하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 제조 변형태에서, 중합은 관형 반응기를 따라 퍼옥사이드 공급물 사이의 온도차가 매우 적게, 즉 50°C 미만, 바람직하게는 30°C 미만, 특히 15°C 미만으로 유지되는 다수 영역 반응기에서 수행된다. 개별 반응 영역에서 최고 온도차는 바람직하게는 30°C 미만, 보다 바람직하게는 20°C 미만, 특히 10°C 미만이다.
- [0056] 단량체들의 반응은 유리 라디칼 형성 개시제(유리 라디칼 쇄 개시제)에 의해 개시된다. 이 물질 부류에는, 예를 들어, 산소, 하이드로퍼옥사이드, 퍼옥사이드 및 아조 화합물, 예를 들어, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 3급 부틸 하이드로퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 비스(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트, 3급 부틸 퍼피발레이트, 3급 부틸 퍼말레이트, 3급 부틸 퍼벤조에이트, 디쿠밀 퍼옥사이드, 3급 부틸 쿠밀 퍼옥사이드, 디(3급 부틸)퍼옥사이드, 2,2'-아조비스(2-메틸프로파노니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)이 포함된다. 개시제는 개별적으로 또는 2개 이상의 물질의 혼합물로서, 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10중량%의 양으로 사용된다.
- [0057] 고압 별크 중합은 공지된 고압 반응기, 예를 들어, 오토클레이브 또는 관형 반응기에서 배치식 또는 연속식으로 수행되고, 관형 반응기가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 지방족 및/또는 방향족 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물, 벤젠 또는 툴루엔과 같은 용매가 반응 혼합물 중에 존재할 수 있다. 실질적으로 용매 비함유 공정이 바람직하다. 바람직한 중합 양태에서, 단량체의 혼합물, 개시제 및, 사용될 경우, 조절제를 반응기 입구를 통해 및 하나 이상의 측면 분지를 통해 관형 반응기에 공급한다. 바람직한 조절제는, 예를 들어, 수소, 포화 탄화수소 및 불포화 탄화수소, 예를 들어, 프로판 또는 프로펜, 알데히드, 예를 들어, 프로피온알데히드, n-부티르알데히드 또는 이소부티르알데히드, 케톤, 예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 사이클로헥산온 및 알콜, 예를 들어, 부탄올이다. 공단량체 및 조절제는 사이드스트림을 통해 에틸렌과 함께 또는 별도로 반응

기기에 계량도입할 수 있다. 단량체 스트림은 상이한 조성물을 가질 수 있다(EP-A 제0 271 738호 및 EP-A 제0 922 716호).

[0058] 적합한 공중합체 및 삼원공중합체의 예에는 다음이 포함된다:

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

DE-A 제34 43 475호에 기재된 에틸렌-비닐 아세테이트-헥센 삼원공중합체;

EP-B 제0 203 554호에 기재된 에틸렌-비닐 아세테이트-디이소부틸렌 삼원공중합체;

EP-B 제0 254 284호에 기재된 에틸렌-비닐 아세테이트-디이소부틸렌 삼원공중합체와 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체의 혼합물;

EP-B 제0 405 270호에 기재된 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체와 에틸렌-비닐 아세테이트-N-비닐피롤리돈 삼원 공중합체의 혼합물;

EP-B 제0 463 518호에 기재된 에틸렌/비닐 아세테이트/이소부틸 비닐 에테르 삼원공중합체;

EP-B 제0 493 769호에 기재된, 에틸렌 이외에, 비닐 아세테이트 10 내지 35중량% 및 특별한 네오 화합물 1 내지 25중량%를 함유하는 에틸렌/비닐 아세테이트/비닐 네오노나노에이트 또는 비닐 네오데카노에이트 삼원공중합체;

EP 제0 778 875호에 기재된, 에틸렌, 탄소수 4 이하의 제1 비닐 에스테르, 및 탄소수 7 이하의 측쇄 카복실산 또는 탄소수 8 내지 15의 측쇄이지만 3급이 아닌 카복실산으로부터 유도된 제2 비닐 에스테르의 삼원공중합체;

DE-A 제196 20 118호에 기재된, 에틸렌, 하나 이상의 지방족  $C_2-C_{20}$  모노카복실산의 비닐 에스테르 및 4-메틸펜텐-1의 삼원공중합체;

DE-A 제196 20 119호에 기재된, 에틸렌, 하나 이상의  $C_2-C_{20}$  모노카복실산의 비닐 에스테르 및 비사이클로 [2.2.1]헵트-2-엔의 삼원공중합체; 및

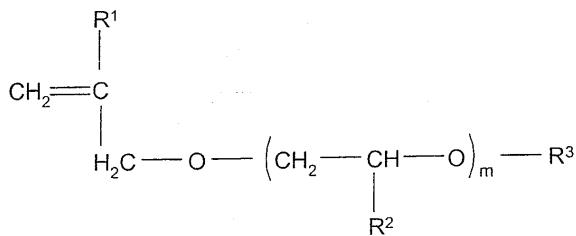
EP-A 제0 926 168호에 기재된, 에틸렌과 하나 이상의 하이드록실 그룹을 함유하는 하나 이상의 올레핀계 불포화 공단량체의 삼원공중합체.

[0070] 동일하거나 상이한 에틸렌 공중합체의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 혼합물이 기본으로 하는 중합체는 보다 바람직하게는 하나 이상의 특성이 상이하다. 예를 들어, 이들은 상이한 공단량체, 상이한 공단량체 함량, 분자량 및/또는 분지도를 함유할 수 있다. 상이한 에틸렌 공중합체의 혼합비는 바람직하게는 20:1 내지 1:20, 더욱 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 특히 5:1 내지 1:5이다.

[0071] 공중합체(B)는 바람직하게는 에틸렌계 불포화 디카복실산과 이의 유도체, 예를 들어, 저급 에스테르 및 무수물의 공중합체로부터 유도된다. 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 말레산 무수물이 바람직하다. 특히 적합한 공단량체는 탄소수 10 내지 20, 특히 12 내지 18의 모노올레핀이다. 이들은 바람직하게는 직쇄이고, 이중결합은, 예를 들어, 도데센, 트리데센, 테트라데센, 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센 및 옥타데센의 말단에 존재한다. 중합체 중의 말레산 무수물 대 올레핀(들)의 비는 바람직하게는 1:1.5 내지 1.5:1의 범위이고, 특히 등물이다.

[0072] 공중합체(B)는 또한 상기한 말레산 무수물 및 올레핀, 예를 들어, 단쇄 및 장쇄 올레핀, 알릴 폴리글리콜 에테르,  $C_1-C_{30}$  알킬 (메트)아크릴레이트, 스티렌계 물질 또는  $C_1-C_{20}$  알킬 비닐 에테르와 공중합가능한 추가의 공단량체를 20mol% 이하, 바람직하게는 10mol% 미만, 특히 5mol% 미만의 최소량으로 함유할 수 있다. 동등하게, 분자량이 5,000g/mol 이하인 폴리(이소부틸렌)은 최소량으로 사용되고, 말단 비닐리텐 그룹의 비율이 높은 고반응성의 변형태가 바람직하다. 이들 추가의 공단량체는 효능에 중요한 인자 Q를 계산하는 데는 고려되지 않는다.

[0073] 알킬 폴리글리콜 에테르는 하기 화학식에 상응한다.



[0074]

[0075] 상기 식에서,

[0076]

$\text{R}^1$ 은 수소 또는 메틸이고,

[0077]

$\text{R}^2$ 는 수소 또는  $\text{C}_1\text{--C}_4$  알킬이고,

[0078]

$m$ 은 1 내지 100이고,

[0079]

$\text{R}^3$ 은  $\text{C}_1\text{--C}_{24}$  알킬,  $\text{C}_5\text{--C}_{20}$  사이클로알킬,  $\text{C}_6\text{--C}_{18}$  아릴 또는  $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^4$ 이고,

[0080]

$\text{R}^4$ 는  $\text{C}_1\text{--C}_{40}$  알킬,  $\text{C}_5\text{--C}_{10}$  사이클로알킬 또는  $\text{C}_6\text{--C}_{18}$  아릴이다.

[0081]

본 발명의 공중합체(B)는 바람직하게는 50 내지 220°C, 특히 100 내지 190°C, 특히 130 내지 170°C의 온도에서 제조된다. 바람직한 제조방법은 용매 비함유 별크 중합이지만, 비양성자성 용매, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 고비첨 방향족, 지방족 또는 이소지방족 용매 또는 용매 혼합물, 예를 들어, 케로센 또는 솔벤트 나프타(Solvent Naphta)의 존재하에 중합을 수행할 수도 있다. 소량의 적당한 지방족 또는 이소지방족 용매 중에서 중합시키는 것이 특히 바람직하다. 중합 혼합물 중의 용매의 비율은 일반적으로 10 내지 90중량%, 바람직하게는 35 내지 60중량%이다. 용액 중합에서, 반응 온도는 용매의 비첨에 의해 또는 감압 또는 승압하의 작업에 의해 특별히 간단히 조절할 수 있다.

[0082]

THF 중의 폴리스티렌을 표준물질로 하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정시, 본 발명의 공중합체(B)의 평균 분자 질량은 일반적으로 1,200 내지 200,000g/mol, 특히 2,000 내지 100,000g/mol이다. 본 발명의 공중합체(B)는 실제로 관련 투여량에 대해서 유용성이어야 한다. 즉, 이들은 50°C에서 가해지는 오일에 대해 잔사 없이 용해되어야 한다.

[0083]

단량체들의 반응은 유리 라디칼 형성 개시제(유리 라디칼 쇄 개시제)에 의해 개시된다. 이 물질 부류에는, 예를 들어, 산소, 하이드로페온사이드 및 페온사이드, 예를 들어, 쿠멘 하이드로페온사이드, 3급 부틸 하이드로페온사이드, 디라우로일 페온사이드, 디벤조일 페온사이드, 비스(2-에틸헥실)페온시디카보네이트, 3급 부틸 페페발레이트, 3급 부틸 페말레이트, 3급 부틸 페벤조레이트, 디쿠밀 페온사이드, 3급 부틸 쿠밀 페온사이드, 디(3급 부틸)페온사이드, 및 아조 화합물, 예를 들어, 2,2'-아조비스(2-메틸프로파노니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)이 포함된다. 개시제는 개별적으로 또는 2개 이상의 물질의 혼합물로서, 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10중량%의 양으로 사용된다.

[0084]

공중합체(B)는 말레산, 푸마르산 및/또는 이타콘산을 적당한 알콜로 에스테르화시킨 후 공중합시키거나, 올레핀(들)을 이타콘산 무수물 및/또는 말레산 무수물과 공중합시킨 후 에스테르화시킴으로써 제조할 수 있다. 무수물을 사용하여 공중합을 수행하고, 제조한 후 생성되는 공중합체를 에스테르화하는 것이 바람직하다.

[0085]

두 경우에, 에스테르화는, 예를 들어, 50 내지 300°C에서 무수물 1mol당 알콜 0.8 내지 2.5mol, 바람직하게는 무수물 1mol당 알콜 1.0 내지 2.0mol과 반응시킴으로써 수행된다. 무수물 1mol당 약 1mol의 알콜이 사용될 경우, 모노에스테르가 형성된다. 여기서, 바람직한 에스테르화 온도는 약 70 내지 120°C이다. 다량의 알콜, 바람직하게는 무수물 1mol당 알콜 2mol이 사용될 경우, 100 내지 300°C, 바람직하게는 120 내지 250°C에서 디에스테르가 형성된다. 반응수는 불활성 기체 스트림에 의해 증류시키거나, 유기 용매의 존재하에 공비 증류시켜 제거할 수 있다. 이러한 목적으로, 하나 이상의 유기 용매는 바람직하게는 20 내지 80중량%, 특히 30 내지 70중량%, 더욱 특히 35 내지 55중량%로 사용된다. 여기서, 산가가 30 내지 70mg KOH/g, 바람직하게는 40 내지 60mg KOH/g인 공중합체는 모노에스테르로 간주된다. 산가가 40mg KOH/g 미만, 특히 30mg KOH/g 미만인 공중합체는

디에스테르로서 간주된다. 모노에스테르가 특히 바람직하다.

[0086] 적합한 알콜은 특히 적쇄이지만, 최소량, 예를 들어, 30중량% 이하, 바람직하게는 20중량% 이하, 특히 10중량% 이하의 측쇄 알콜(1번 및 2번 위치에서)을 함유할 수도 있다. 단쇄 또는 장쇄 알콜이 사용될 수 있지만, 이들의 비율은, 사용되는 알콜의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 20mol% 이하, 특히 10mol% 이하, 예를 들어, 1 내지 5mol%이다. Q 인자를 계산하는 경우, 이들 단쇄 및 장쇄 알콜은, 존재하는 경우, 고려하지 않는데, 이는 첨가제의 효능에 영향을 미치지 않기 때문이다.

[0087] 특히 바람직한 알콜은 옥탄올, 테칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올 및 헥사데칸올이다.

[0088] 중합에 상이한 올레핀의 혼합물을 사용하고 에스테르화에 상이한 알콜의 혼합물을 사용하면, 효능은 특정 지방산 에스테르 조성물에 추가로 적합화될 수 있다.

[0089] 바람직한 양태에서, 본 발명에 따르는 공중합체(B)의 혼합물이 사용되고, 단 혼합 성분의 Q 값의 평균은 21.0 내지 28.0, 바람직하게는 22.0 내지 27.0, 특히 23.0 내지 26.0의 값으로 가정한다.

[0090] 본 발명에 따르는 첨가제 A와 B의 혼합비(중량부)는 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 특히 5:1 내지 1:2이다.

[0091] 본 발명에 따른 첨가제는 0.001 내지 5중량%, 바람직하게는 0.005 내지 1 중량%, 특히 0.01 내지 0.5중량%의 양으로 오일에 가한다. 첨가제는 그대로 사용하거나, 용매, 예를 들면, 지방족 및/또는 방향족 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물, 예를 들면, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 테칸, 펜타데칸, 석유 유분, 케로센, 나프타, 디젤, 난방유, 이소파라핀, 또는 솔벤트 나프타, 헬솔(Shellsol) AB<sup>R</sup>, 솔베소(Solvesso) 150<sup>R</sup>, 솔베소 200<sup>R</sup>, 엑솔(Exxsol<sup>R</sup>), 이소파르(Isopar<sup>R</sup>) 및 헬솔 D<sup>R</sup> 유형의 시판되는 용매 혼합물에 용해시키거나 분산시켜서 사용할 수 있다. 첨가제는 바람직하게는 지방산 알킬 에스테르를 기본으로 하는 동물 또는 식물 기원 연료유에 용해시킨다. 본 발명에 따른 첨가제는 바람직하게는 용매를 1 내지 80%, 특히 10 내지 70%, 특히 25 내지 60% 포함한다.

[0092] 바람직한 양태에서, 바이오디젤(biodiesel) 또는 바이오연료로서 종종 언급되는 연료유(F2)는 탄소수 12 내지 24의 지방산 및 탄소수 1 내지 4의 알콜로 이루어진 지방산 알킬 에스테르이다. 통상적으로, 당해 지방산의 비교적 큰 부분은 1개, 2개 또는 3개의 이중결합을 포함한다.

[0093] 동물성 또는 식물성 물질로부터 유도되고 본 발명에 따라 사용할 수 있는 오일(F2)의 예는 평지씨유, 고수유, 대두유, 면실유, 해바라기유, 피마자유, 올리브유, 낙화생유, 옥수수유, 아몬드유, 야자씨유, 코코넛유, 겨자씨유, 우지, 콜유, 어유 및 폐식용유이다. 추가의 예는 밀, 황마, 참깨, 쇠어 트리 넛트(shea tree nut), 땅콩유 및 아마씨유로부터 유도된 오일을 포함한다. 또한, 바이오디젤로서 언급되는 당해 지방산 알킬 에스테르는 선행 기술분야에 기재된 방법에 의해 이러한 오일로부터 유도될 수 있다. 글리세롤로 부분 에스테르화된 지방산의 혼합물인 평지씨유가 바람직한데, 이는 다양으로 수득할 수 있고, 평지씨를 추출 압착하여 간단한 방법으로 수득할 수 있기 때문이다. 또한, 널리 사용되는 해바라기유, 대두유, 및 평지씨유와 이들의 혼합물이 바람직하다.

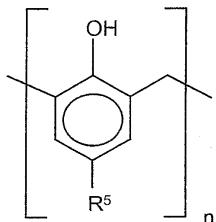
[0094] 특히 적합한 바이오연료(F2)는 지방산의 저급 알킬 에스테르이다. 이들은, 예를 들면, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨산, 스테아르산, 올레산, 엘라이드산, 페트로셀산, 리시놀산, 엘라에오스테아르산, 리놀산, 리놀렌산, 아이코산, 가돌레산, 도코산산 또는 에루크산과 같은 시판되는 탄소수 14 내지 22의 지방산의 에틸, 프로필, 부틸 및 특히 메틸 에스테르의 혼합물을 포함하고, 이들 각각은 바람직하게는 요오드가가 50 내지 150, 특히 90 내지 125이다. 특히 유리한 특성을 갖는 혼합물은 탄소수 16 내지 22의 지방산의 메틸 에스테르를 주로, 즉 50중량% 이상 포함하고, 이중결합이 1개, 2개 또는 3개이다. 바람직한 지방산의 저급 알킬 에스테르는 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 에루크산의 메틸 에스테르이다.

[0095] 언급되는 유형의 시판되는 혼합물은, 예를 들면, 동물성 지방, 식물성 지방, 및 저급 지방족 알콜을 갖는 오일을 가수분해하고 에스테르화하거나, 에스테르 교환반응시켜 수득한다. 출발물질로서 폐식용유가 등등하게 적합하다. 지방산의 저급 알킬 에스테르를 제조하기 위해, 요오드가가 높은 지방 및 오일, 예를 들면, 해바라기유, 평지씨유, 고수유, 피마자유, 대두유, 면실유, 낙화생유 또는 우지를 출발물질로 하는 것이 유리하다. 지방산 성분의 80중량% 이상이 탄소수 18의 불포화 지방산으로부터 유도된 신규한 형태의 평지씨유를 기본으로 하는 지방산의 저급 알킬 에스테르가 바람직하다.

- [0096] 따라서, 바이오연료는 연료, 특히 디젤유 또는 난방유로서 사용될 수 있는 식물성 또는 동물성 물질 또는 이들을 다 또는 이의 유도체로부터 수득되는 오일이다. 상기한 다수의 오일이 바이오연료로서 사용될 수 있지만, 식물성 오일 유도체가 바람직하고, 특히 바람직한 바이오연료는 평지씨유, 면실유, 대두유, 해바라기유, 올리브유 또는 야자유의 알킬 에스테르 유도체이고, 보다 특히 바람직하게는 평지씨유 메틸 에스테르, 해바라기유 메틸 에스테르 및 대두유 메틸 에스테르이다. 또한, 바이오연료로서 또는 바이오연료의 성분으로서 폐 지방성 에스테르, 예를 들면, 폐 지방산 메틸 에스테르가 추가로 특히 바람직하다.
- [0097] 적합한 무기유 성분(F1)은 특히 원유를 중류하여 수득되고 120 내지 450°C의 범위에서 비등하는 중질유, 예를 들면, 케로센, 제트 연료, 디젤유 및 난방유이다. 바람직하게는, 황을 0.05중량% 이하, 보다 바람직하게는 350ppm 미만, 특히 200ppm 미만, 특수한 경우 50ppm 미만, 예를 들면, 10ppm 미만으로 포함하는 중질유를 사용한다. 이는 일반적으로 수소화 조건하에서 정제하여 단지 소량의 폴리방향족 및 극성 화합물만을 포함하는 중질유이다. 당해 중질유는 바람직하게는 95% 중류점이 370°C 미만, 특히 350°C 미만, 특수한 경우 330°C 미만인 중질유이다. 예를 들어, 피셔-트롭쉬 공정(Fischer-Tropsch process)으로 수득되는 합성 연료가 또한 중질유로서 적합하다.
- [0098] 당해 첨가제는 선행 기술 방법에 따라 첨가할 오일에 가할 수 있다. 하나 이상의 첨가제 성분 또는 공첨가제 성분을 사용하는 경우, 이러한 성분은 당해 오일에 함께 또는 개별적으로 임의의 목적하는 조합 및 순서로 혼입할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 첨가제는 바이오디젤 및 무기유의 혼합물의 CFPP 값을, 선행기술 분야에 공지된 첨가제를 사용하는 것보다 훨씬 효과적으로 증진시킨다. 본 발명의 첨가제는 무기유 성분(F1)의 비점 범위가 120°C 미만, 특히 110°C 미만, 보다 특히 100°C 미만의 20 내지 90% 중류점인 오일 혼합물에서 특히 유리하다. 또한, 이들은 특히 겨울용으로 사용하기 위해 요구되는 무기유 성분(F1)의 흐림점이 -4°C 미만, 특히 -6 내지 -20°C, 예를 들면, -8 내지 -20°C인 오일 혼합물에서 특히 유리하다. 동일하게는, 본 발명의 혼합물의 유동점은 본 발명의 첨가제를 가하여 감소된다. 본 발명의 첨가제는 바이오연료(F2) 11용적% 초과, 바람직하게는 바이오연료(F2) 12용적% 초과, 특히 바이오연료(F2) 15용적% 초과, 예를 들면, 바이오연료(F2) 15 내지 35용적%를 포함하는 오일 혼합물에서 특히 유리하다. 본 발명의 첨가제는 추가로 바이오연료 성분(F2)이 포화 지방산의 에스테르를 4% 초과, 특히 5% 초과, 보다 특히 7 내지 25%, 예를 들면, 해바라기유 및 대두유 중에 존재하는 경우 8 내지 20%의 고비율로 포함하는 문제의 오일에서 특히 유리하다. 이러한 바이오연료는 바람직하게는 흐림점이 -5°C 초과이고, 특히 -3°C 초과이다. 본 발명의 첨가제가 특히 유리한 작용을 나타내는 오일 혼합물(F)은 흐림점이 -9°C 초과, 특히 -6°C 초과이다. 따라서, 본 발명의 첨가제를 사용하여 평지씨유 메틸 에스테르 및 해바라기유 및/또는 대두유 지방산 메틸 에스테르를 포함하는 오일 혼합물의 CFPP 값을 -22°C 이하로 조절할 수 있다.
- [0100] 문제를 해결하기 위한 첨가제 패키지를 제조하기 위해, 본 발명의 첨가제는 또한 원유, 윤활유 또는 연료유의 냉각 유동성만을 증진시키는 하나 이상의 유용성 공첨가제와 함께 사용할 수 있다. 이러한 공첨가제의 예는 본 발명의 중합체(B)와 상이하고 파라핀 분산액(파라핀 분산제), 알킬페놀 축합물, 폴리옥시알킬렌 화합물의 에스테르 및 에테르, 올레핀 공중합체, 및 유용성 양친매성 물질을 야기하는 극성 화합물이다.
- [0101] 예를 들면, 본 발명의 첨가제는 파라핀 분산제와의 혼합물로 사용하여 침전되는 파라핀 및 지방산 에스테르의 냉각 상태하에서 침강을 추가로 감소시킬 수 있다. 파라핀 분산제는 파라핀 및 지방산 에스테르 결정의 크기를 감소시키고, 파라핀 입자가 분리되지 않지만 침전이 명백하게 감소한 콜로이드 분산 상태를 유지하는 효과가 있다. 유용한 파라핀 분산제는 이온성 또는 극성 그룹, 예를 들면, 아민 염 및/또는 아미드를 갖는 저분자량의 중합성 유용성 화합물인 것으로 밝혀졌다. 특히 바람직한 파라핀 분산제는 탄소수 20 내지 44의 2급 지방아민, 특히 디코코아민, 디우지(ditallow) 아민, 디스테아릴아민 및 디베헤닐아민과 카복실산 및 이의 유도체의 반응 생성물을 포함한다. 특히 유용한 파라핀 분산제는 지방족 또는 방향족 아민, 바람직하게는 장쇄 지방족 아민을, 지방족 또는 방향족 모노카복실산, 디카복실산, 트리카복실산 또는 테트라카복실산 또는 이의 무수물을 반응시켜 수득한 분산제인 것으로 밝혀졌다[참조: 미국 특허 제4,211,534호]. 동일하게 적합한 파라핀 분산제는 니트릴로트리아세트산 또는 에틸렌디아민-테트라아세트산과 같은 아미노알킬렌폴리카복실산과 2급 아민의 아미드 및 암모늄 염이다[참조: 유럽 공개특허공보 제0 398 101호]. 다른 파라핀 분산제는 1급 모노알킬아민 및/또는 지방족 알콜과 임의로 반응시킬 수 있는  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 화합물과 말레산 무수물의 공중합체[참조: 유럽 공개특허공보 제0 154 177호] 및 알케닐-스페로-비스락톤과 아민의 반응 생성물[참조: 유럽 공개특허공보 제0 413 279 B1호], 유럽 공개특허공보 제0 606 055 A2호에 따른  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 디카복실산 무수물,  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 화합물 및 저급 불포화 알콜의 폴리옥시알킬렌 에테르를 기본으로 하는 삼원 공중합체의 반응 생성물이다.

[0102] 알킬페놀-알데히드 수지는, 예를 들면, 문현[참조: Rompp Chemie Lexikon, 9th edition, Thieme Verlag 1988-92, volume 4, p. 3351ff]에 기재되어 있다. 본 발명의 첨가제에 사용할 수 있는 알킬페놀-알데히드 수지에서, o- 또는 p-알킬페놀의 알킬 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있고, 탄소수 1 내지 50, 바람직하게는, 1 내지 20, 특히 4 내지 12를 갖고; 이는 바람직하게는 n-부틸, 이소부틸, 3급 부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 이소헥실, n-옥틸, 이소옥틸, n-노닐, 이소노닐, n-데실, 이소데실, n-도데실, 이소도데실 및 옥타데실이다. 알킬페놀-알데히드 수지에서 지방족 알데히드의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 4이다. 특히 바람직한 알데히드는 포름알데히드, 아세트알데히드 및 부티르알데히드이고, 특히 포름알데히드이다. 알킬페놀-알데히드 수지의 분자량은 400 내지 10,000g/mol, 바람직하게는 400 내지 5000g/mol이다. 수지는 유용성인 것이 필요 조건이다.

[0103] 본 발명의 바람직한 양태에서, 이들 알킬페놀-포름알데히드 수지는 다음 화학식의 구조 단위를 갖는 올리고머 또는 중합체를 함유하는 것들이다.



[0104]

[0105] 상기 화학식에서,

[0106] R<sup>5</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> 알케닐이고,

[0107] n은 2 내지 100이다.

[0108] R<sup>5</sup>는 바람직하게는 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 알케닐이고, 특히 C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> 알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> 알케닐이다. n은 바람직하게는 4 내지 50, 특히 5 내지 25의 수이다.

[0109]

추가의 적합한 유동 개선제는 탄소수 12 내지 30의 알킬 라디칼을 하나 이상 포함하는 폴리옥시알킬렌 화합물, 예를 들면, 에스테르, 에테르 및 에테르/에스테르이다. 당해 알킬 그룹이 산으로부터 유래하는 경우, 나머지는 다가 알콜로부터 유래하고; 당해 알킬 라디칼이 지방성 알콜로부터 유래하는 경우, 당해 화합물의 나머지는 폴리산으로부터 유래한다.

[0110]

적합한 폴리올은 분자량이 약 100 내지 약 5000, 바람직하게는 200 내지 2000인 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 및 이의 공중합체이다. 또한, 폴리올의 알콕실레이트, 예를 들면, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 글리콜, 및 이를 축합하여 수득할 수 있고 2 내지 10개의 단량체 단위를 갖는 올리고머, 예를 들면, 폴리글리세롤이 적합하다. 바람직한 알콕실레이트는 폴리올 1mol당 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드 1 내지 100mol, 특히 5 내지 50mol을 갖는다. 에스테르가 특히 바람직하다.

[0111]

탄소수 12 내지 26의 지방산은 바람직하게는 폴리올과 반응하여 에스테르 첨가제를 형성하는데 사용되지만, 바람직하게는 C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub> 지방산, 특히 스테아르산 및 베렌산을 사용한다. 당해 에스테르는 또한 폴리옥시알킬화 알콜을 에스테르화하여 제조할 수 있다. 분자량이 150 내지 2000, 바람직하게는 200 내지 1500인 완전히 에스테르화된 폴리옥시알킬화 폴리올이 바람직하다. PEG-600 디베헤네이트 및 글리세롤-에틸렌 글리콜 트리베헤네이트가 특히 적합하다.

[0112]

본 발명의 첨가제의 성분으로서 적합한 올레핀 중합체는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 직접적으로 유도할 수 있거나, 다중불포화 단량체, 예를 들면, 이소프렌 또는 부타디엔으로부터 유도된 중합체를 수소화하여 간접적으로 제조할 수 있다. 에틸렌 이외에, 바람직한 공중합체는 분자량이 120,000 이하인 탄소수 3 내지 24의 α-올레핀으로부터 유도되는 구조 단위를 포함한다. 바람직한 α-올레핀은 프로필렌, 부텐, 이소부텐, n-헥센, 이소헥센, n-옥텐, 이소옥텐, n-데센, 이소데센이다. 올레핀의 공단량체 함량은 바람직하게는 15 내지 50mol%, 보다 바람직하게는 20 내지 35mol%, 특히 30 내지 45mol%이다. 이들 공중합체는 또한 소량, 예를 들면, 10mol% 이하의 추가의 공단량체, 예를 들면, 비말단 올레핀 또는 비공액 올레핀을 포함할 수 있다. 에틸렌-프로필렌 공중합체가 바람직하다. 당해 올레핀 공중합체는, 예를 들면, 지글러(Ziegler) 또는 메탈로센 촉매를 사용하여

공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0113] 추가의 적합한 올레핀 공중합체는 올레핀계 불포화 방향족 단량체(A)의 블록 및 수소화 폴리올레핀(B)의 블록을 포함하는 블록 공중합체이다. 특히 적합한 블록 공중합체의 구조는  $(AB)_nA$  및  $(AB)_m$ 이고, 여기서  $n$ 은 1 내지 10의 수이고,  $m$ 은 2 내지 10의 수이다.

[0114] 본 발명의 첨가제와 파라핀 분산제, 벌집형 중합체, 알킬페놀 축합물, 폴리옥시알킬렌 유도체 및 올레핀 공중합체 각각의 혼합비(중량부)는 각각의 경우 1:10 내지 20:1, 바람직하게는 1:1 내지 10:1, 예를 들면, 1:1 내지 4:1이다.

[0115] 당해 첨가제는 단독으로 또는 그외의 다른 첨가제, 예를 들면, 다른 유동점 강하제 또는 탈립 조제, 항산화제, 세탄가 증진제, 흐림 방지제(dehazer), 해유화제, 세제, 분산제, 소포제, 염료, 부식 억제제, 전도도 증진제, 슬러지 억제제, 착취제 및/또는 흐림점 감소용 첨가제와 함께 사용될 수 있다.

[0116] 실시예

[0117] 시험 오일의 특성:

[0118] CFPP 값은 EN 116으로 측정하고, 흐림점은 ISO 3015으로 측정한다. 이들 두 성질은 °C로 측정된다.

### 표 1

[0119] 사용된 바이오연료(F2)의 특징

오일 번호		CP	CFPP
E1	평지씨유 메틸 에스테르	-2.3	-14°C
E2	80% 평지씨유 메틸 에스테르 + 20% 해바라기유 메틸 에스테르	-1.6	-10°C
E3	90% 평지씨유 메틸 에스테르 + 10% 대두유 메틸 에스테르	-2.0	-8°C

### 표 2

[0120] 시험 오일을 제조하는데 사용되는 지방산 메틸 에스테르의 탄소 쇄 분포(주성분; GC에 의한 면적%)

	C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub> '	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> '	C <sub>18</sub> ''	C <sub>18</sub> '''	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> '	C <sub>22</sub>	Σ포화
RME	4.5	0.5	1.7	61.6	18.4	8.7	0.7	1.5	0.4	7.3
SFME	6.0	0.1	3.8	28.7	58.7	0.1	0.3	0.3	0.7	10.8
대두ME	10.4	0.1	4.1	24.8	51.3	6.9	0.5	0.4	0.4	15.4

[0121] RME = 평지씨유 메틸 에스테르;

[0122] SFME = 해바라기유 메틸 에스테르;

[0123] 대두ME = 대두유 메틸 에스테르

### 표 3

[0124] 사용되는 무기유(F1)의 특징

	D1	D2	D3
초기 비점	193°C	181°C	200°C
20% 증류	230°C	235°C	247°C
90% 증류	332°C	344°C	339°C
95% 증류	348°C	361°C	358°C
20 내지 90% 증류	102°C	109°C	92°C
흐림점	-6.0°C	-8.2°C	-4.7°C
CFPP	-8°C	-12°C	-9°C
황 함량	20ppm	32ppm	9ppm

[0125] 다음 첨가제가 사용된다:

[0126] 에틸렌 공중합체(A)

[0127] 사용되는 에틸렌 공중합체는 표 4에 명시된 특징을 갖는 시판되는 제품이다. 당해 제품은 케로센 중의 65% 희석물로 사용한다.

#### 표 4

[0128] 사용되는 에틸렌 공중합체(A)의 특징

실시 예	공단량체	V140	CH <sub>3</sub> /100 CH <sub>2</sub>
A1	비닐 아세테이트 13.6mol%	130mPas	3.7
A2	비닐 아세테이트 13.7mol% 및 비닐 네오데카노에이트 1.4mol%	105mPas	5.3
A3	i) 비닐 아세테이트 14.0mol% 및 비닐 네오데카노에이트 1.6mol%, 및 ii) 비닐 아세테이트 12.9mol% i):ii)의 비 6:1	97mPas 145mPas	4.7 5.4

[0129] 벌집형 중합체(B)

[0130] 말레산 무수물(MA)과  $\alpha$ -올레핀의 중합은 유리 라디칼 쇄 개시제로서 동일부의 3급 부틸 페옥시벤조에이트와 3급 부틸 페옥시-2-에틸헥사노에이트의 혼합물의 존재하에 160°C에서 비교적 고비점의 방향족 탄화수소 혼합물 중에서 수행한다. 표 5에 실시예의 방법에 의한 다양한 공중합체 및 이를 제조하는데 사용되는 단량체의 몰 비율, 유도에 사용되는 알콜의 쇄 길이와 몰량(MA를 기준으로 함) 및 이로부터 계산되는 인자 Q가 기재되어 있다.

[0131] 에스테르화를 솔벤트 나프타(40 내지 50중량%)의 존재하에 90 내지 100°C에서 수행하여 모노에스테르를 수득하고, 160 내지 180°C에서 반응수를 공비 분리하여 디에스테르를 수득한다. 에스테르도는 산가에 역 비례한다.

#### 표 5

[0132] 사용되는 벌집형 중합체(B)의 특징

실시 예	공단량체	알콜	Q	산가[mg KOH/g]
B1	MA-코-C12/14- $\alpha$ -올레핀(1:0.5:0.5)	C10	21.0	14.0
B2	MA-코-C12/14- $\alpha$ -올레핀(1:0.5:0.5)	C12	23.0	51.1
B3	MA-코-C14/16- $\alpha$ -올레핀(1:0.5:0.5)	C10	23.0	8.5
B4	MA-코-C14/16- $\alpha$ -올레핀(1:0.5:0.5)	C12	25.0	48.2
B5	MA-코-C14/16- $\alpha$ -올레핀(1:0.5:0.5)	C14	27.0	51.0
B6	MA-코-C14/16- $\alpha$ -올레핀(1:0.5:0.5)	85% C12 15% C16	25.6	49.9
B7	MA-코-C16- $\alpha$ -올레핀(1:1)	C12	26.0	12.3
B8	MA-코-C16- $\alpha$ -올레핀(1:1)	C10	24.0	47.9
B9	MA-코-C14/16- $\alpha$ -올레핀-코-알릴 메틸 폴리글리콜(1:0.45:0.45:0.1)	C12	25.0	45.8
B10(C)	MA-코-C10- $\alpha$ -올레핀(1:1)	C12	20.0	48.8
B11(C)	MA-코-C14/16- $\alpha$ -올레핀(1:0.5:0.5)	C16	29.0	16.5
B12(C)	푸마레이트-비닐 아세테이트	C14	n.a.	0.4

[0133] n.a. = 적용 가능하지 않음

[0134] (C) = 비교 실시예

[0135] 추가의 유동 개선제

[0136] 사용되는 추가의 유동 개선제(C)는 표 6에 명시된 특징을 갖는 시판되는 제품이다. 당해 제품은 솔벤트 나프타 중의 50% 희석물로 사용한다.

**표 6**

[0137] 사용되는 추가의 유동 개선제의 특징

C3	C <sub>14</sub> /C <sub>16</sub> 올레핀과 말레산 무수물로 이루어진 공중합체와 말레산 무수물 단위당 2급 우지 아민 2당량의 반응 생성물
C4	아미드 암모늄 염을 수득하기 위한 프탈산 무수물과 디(수소화 우지 아민) 2당량의 반응 생성물
C5	도데실페놀과 포름알데히드의 혼합물을 축합하여 제조한 노닐페놀 수지, Mw 2000g/mol
C6	C3 2부 및 C5 1부의 혼합물
C7	C4 및 C5의 동일 부의 혼합물

[0138] 첨가제의 효과

[0139] 상기 표에 따른 상이한 바이오연료의 CFPP 값[EN 116으로 측정(℃)]은 첨가제 혼합물을 200ppm, 1500ppm 및 2000ppm으로 가한 후 측정한다. %는 특정 혼합물의 중량부를 기준으로 한다. 표 5 내지 7에 나타낸 결과는 본 발명의 인자 Q를 갖는 별집형 중합체가 낮은 첨가량에서도 우수한 CFPP 감소를 성취하고, 높은 첨가량에서 추가의 잠재성을 제공한다는 것을 나타낸다.

**표 7**

[0140] 시험 오일 D1 75용적%와 시험 오일 E1 25용적%의 혼합물에서의 CFPP 시험(CP = -5.2℃; CFPP = -9℃)

실시예	유동 개선제	별집형 중합체/ 공첨가제	유동 개선제 첨가후 CFPP			
			50ppm	100ppm	150ppm	200ppm
1	A2	150ppm B1	-15	-17	-19	-21
2	A2	150ppm B2	-14	-18	-20	-22
3	A2	150ppm B3	-18	-19	-19	-21
4	A2	150ppm B4	-19	-21	-22	-23
5	A2	150ppm B5	-20	-21	-21	-21
6	A1	150ppm B6	-20	-20	-22	-23
7	A1	100ppm B7	-19	-20	-20	-22
8	A1	100ppm B8	-19	-19	-20	-21
9	A1	100ppm B9	-21	-20	-22	-23
10	A2	75ppm B4 75ppm A4	-19	-21	-23	-26
11(C)	A2	150ppm B10	-12	-14	-17	-19
12(C)	A2	150ppm B11	-7	-11	-16	-18
13(C)	A2	150ppm B12	-10	-11	-15	-20
14(C)	A2	-	-11	-16	-17	-19

**표 8**

[0141] 시험 오일 D2 70용적%와 시험 오일 E3 30용적%의 혼합물에서의 CFPP 시험(CP = -5.8℃; CFPP = -12℃)

실시예	에틸렌 공중합체	별집형 공중합 체	공첨가제	CFPP			
				100ppm	150ppm	200ppm	300ppm
15	80% A3	20% B1	150ppm C6	-20	-20	-21	-24
16	80% A3	20% B2	150ppm C6	-20	-22	-25	-24
17	80% A3	20% B3	150ppm C6	-20	-20	-24	-25
18	80% A3	20% B4	150ppm C6	-20	-21	-23	-26
19	75% A3	25% B5	150ppm C6	-19	-20	-20	-26

20	85% A1	15% B6	150ppm C6	-20	-22	-24	-27
21	80% A1	20% B9	150ppm C7	-20	-22	-25	-27
22(C)	80% A3	20% B10	150ppm C6	-19	-20	-19	-20
23(C)	80% A3	20% B11	150ppm C6	-9	-14	-18	-19
24(C)	80% A1	20% B12	150ppm C7	-15	-16	-18	-22
25(C)	100% A1	-	150ppm C6	-18	-19	-20	-22

[0142] 이러한 일련의 시험에서, 각각의 경우 일정한 양의 공첨가제 및 에틸렌 공중합체와 별집형 중합체의 혼합물의 정해진 양을 당해 오일에 가한다.

### 표 9

[0143] 시험 오일 D3 80용적%와 시험 오일 E2 20용적%의 혼합물에서의 CFPP 시험(CP =-3.3°C; CFPP =-10°C)

실시예	에틸렌 공중합체	별집형 중합체	CFPP			
			100ppm	200ppm	250ppm	300ppm
26	80% A3	20% B1	-17	-20	-25	-26
27	80% A3	20% B2	-21	-24	-23	-26
28	80% A3	20% B3	-21	-23	-25	-27
29	80% A3	20% B4	-20	-23	-26	-29
30	80% A3	20% B5	-16	-20	-26	-26
31	75% A1	25% B6	-20	-23	-26	-29
32	75% A1	25% B9	-21	-24	-25	-28
33(C)	80% A3	20% B10	-17	-19	-22	-23
34(C)	80% A3	20% B11	-10	-16	-17	-21
35(C)	80% A1	20% B12	-15	-17	-19	-21
36(C)	100% A1	-	-11	-20	-22	-22

### 발명의 효과

[0144] 본 발명은 중질유 및 식물 및/또는 동물 기원 오일로 이루어지고, 에틸렌 공중합체 및 특정의 별집형 중합체를 포함하는 첨가제를 포함하며 탁월한 냉각 유동성을 갖는 연료유를 제공한다.