(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월28일
(11) 등록번호 10-0778557
(24) 등록일자 2007년11월15일

(51) Int. Cl.
C08G 81/02 (2006.01) *C08F 8/14* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) *C10L 1/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7009967
(22) 출원일자 2006년05월22일
심사청구일자 2006년06월15일
번역문제출일자 2006년05월22일
(65) 공개번호 10-2006-0090285
공개일자 2006년08월10일
(86) 국제출원번호 PCT/DE2004/002315
국제출원일자 2004년10월15일
(87) 국제공개번호 WO 2005/040234
국제공개일자 2005년05월06일
(30) 우선권주장
103 49 858.3 2003년10월22일 독일(DE)
103 49 862.1 2003년10월22일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
EP 0485774 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
로이나 폴리머 게엠베하
독일 06237 로이나 바우 6310 암 하우프토르
(72) 발명자
토이바트, 힐트루트
독일연방공화국, 06667 라이슬링, 루드위그스레데 21
하오볼드, 볼프강
독일연방공화국, 06217 메아세부르크, 라으후슈테타 슈트라쎄 43
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이창훈

심사관 : 신귀임

(54) 광유 조성물의 첨가제

(57) 요 약

본 발명은 미량의 첨가제로 에스테르 결합에 의해 부분적으로 이미드화된(imidated) 및/또는 부분적으로 에스테르화된(esterified) 말레산무수물 공중합체 성분에 연결되는 a)평균 분자량이 3,000 내지 50,000이고 에틸렌 부분이 50 내지 90 중량%인 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체에 기초하는 에스테르 연결을 포함하는 벌집형 중합체(comb polymer), 또는 에스테르 결합에 의해 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜(polyalcohols)에 연결되는 c)평균 분자량이 3,000 내지 50,000이고 에틸렌 부분이 50 내지 90 중량%인 산기(acid groups) 및/또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체에 기초하는 에스테르 결합을 포함하는 벌집형 중합체(comb polymer)를 포함하는 광유 조성물(mineral oil compositions)에 관한 것이다.

(72) 발명자

뷰일라, 콘라드

독일연방공화국, 06618 퓌텔리스트, 도르프슈트라쎄 21

마이야, 토르스텐

독일연방공화국, 09113 켐니쯔, 인셀슈트라쎄 14

(56) 선행기술조사문헌

EP 0485773 A

US 4608411A

US 3491047A

EP 0320766 A

EP 0903396 A

특허청구의 범위

청구항 1

미량 첨가제들을 포함하는 광유 조성물의 첨가제로서, 상기 첨가제는:

a) 평균 분자량이 3000 내지 50000이고 에틸렌 부분이 50 내지 90 중량%인 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체; 및

b) 부분적으로 이미드화된(imidated) 또는 부분적으로 에스테르화된(esterified) 말레산무수물 공중합체;에 기초하는 에스테르 결합을 포함하는 벌집형 중합체(comb polymer)이고,

상기 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체에서 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 성분은 상기 에스테르 결합에 의해 상기 부분적으로 이미드화된(imidated) 또는 부분적으로 에스테르화된(esterified) 말레산무수물 공중합체 성분에 연결되며,

또는, 상기 첨가제는:

c) 평균 분자량이 3000 내지 50000이고 에틸렌 부분이 50 내지 90 중량%인 산기(acid groups) 또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체; 및

d) C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜(polyalcohols);에 기초하는 에스테르 결합을 포함하는 벌집형 중합체(comb polymer)이고,

상기 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체에서 산기(acid groups) 또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 성분은 상기 에스테르 결합에 의해 상기 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜(polyalcohols) 성분에 연결되며,

상기 광유에서 상기 벌집형 중합체의 함량은 0.005 내지 1 중량%이고, 상기 성분 a 및 b에 기초한 벌집형 중합체의 a 성분 / b 성분, 또는 상기 성분 c 및 d에 기초한 벌집형 중합체의 c 성분 / d 성분의 질량비는 각각 10:90 내지 90:10 사이인 것을 특징으로 하는 첨가제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체의 히드록시기에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는, 평균 분자량이 800 내지 5000이고 OH 가(OH number)가 10 내지 150 mg KOH/g인 산화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 또는 평균 분자량이 800 내지 5000이고 3 내지 30 mol%의 비닐아세테이트 단위가 비누화된(saponified) 부분적으로 비누화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 또는 부틸알데히드를 가진 에틸렌-비닐에스테르-비닐알콜 공중합체의 헤미아세탈(hemiacetals)인 것을 특징으로 하는 첨가제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체의 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는, 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 내(內) 또는 에틸렌-비닐에스테르 공중합체에 결합된 공단량체(comonomer) 성분으로서 히드록시-C_2-C_{24}-알킬(메트)아크릴 에스테르 또는 글리시딜(메트)아크릴산 에스테르 형태의 극성 불포화 단량체를 3 내지 20 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 첨가제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체에 포함되고 에스테르 결합에 의해 연결된 부분적으로 이미드화된(imidated) 말레산무수물 공중합체는 C_6-C_{24}-모노알킬아민으로 부분적으로 이미드화된 말레산무수물-α-메틸스티렌 공중합체이고, 상기 공중합체에서 결합된 C_6-C_{24}-모노알킬아민에 대한 무수물기(anhydride groups)의 몰 비율은 4:1 내지 1.1:1인 것을 특징으로 하는 첨가제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체의 산기(acid groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는, 평균 분자량이 평균 800 내지 5000이고 산가(acid number)가 5 내지 40 mg KOH/g인 산화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체인 것을 특징으로 하는 첨가제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체의 산기(acid groups) 또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는, 에틸렌, 비닐 에스테르 및 불포화 카르복시산 또는 카르복시산 무수물 1 내지 20 중량%의 공중합체, 또는 불포화 카르복시산 또는 카르복시산 무수물 1 내지 20 중량%와 결합한 에틸렌-비닐에스테르 공중합체인 것을 특징으로 하는 첨가제.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 불포화 카르복시산은 아크릴산 또는 메트아크릴산이고, 상기 카르복시산 무수물은 말레산무수물인 것을 특징으로 하는 첨가제.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체의 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜(polyalcohols)은 불포화 C_{16}-C_{24}-모노카르복시산의 글리세린 에스테르이고, 상기 C_{16}-C_{24}-모노카르복시산의 총중량과의 관계에서 C_{22}-모노카르복시산 부분은 45 내지 52 중량%인 것을 특징으로 하는 첨가제.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 첨가제를 포함하는 광유 조성물로서,

상기 광유는 황함유량이 0.05 중량% 이하인 난방유(heating oils), 경유(gas oils), 또는 디젤유(diesel oils)인 것을 특징으로 하는 광유 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 첨가제를 포함하는 광유 조성물로서,

지방산 혼합물, 극성 질소 화합물; 에틸렌-불포화된(ethylenically unsaturated) C_4-C_{20}-디카르복시산 무수물의 변형된 공중합체, 비-변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체, C_7-C_{30}-알콜, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리옥시알킬렌(polyoxyalkylene) 화합물의 에스테르 또는 에테르, C_2-C_6-옥시알킬-연결된 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산, 탄화수소 중합체, 알킬페놀-알데히드 공중합체, C_8-C_{100}-알킬 치환체를 가지는 방향족 화합물, 카르복실화된(carboxylated) 폴리아민, 세제(detergents), 부식 억제제, 해유화제(demulsifiers), 금속 불활성제, 세탄가(cetane number) 증가제, 소포제(defoaming agents) 및/또는 상호용제(cosolvents) 형태의 다른 첨가제 성분을 상기 벌집형 중합체에 대하여 전체 0 내지 200 중량%까지 포함하는 것을 특징으로 하는 광유 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 극성 질소 화합물은 폴리아민, 에테르아민, 아미노알콜, 아민염, 다가(multivalent) 카르복시산의 아미드 또는 이미드(imides)인 것을 특징으로 하는 광유 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 C_2-C_6-옥시알킬-연결된 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산은 C_{16}-C_{24}-모노카르복시산의 전체 중량에 대하여 45 내지 52 중량%의 C_{22}-모노카르복시산 함량을 가지는 C_2-C_4-옥시알킬-연결된 불포화된 C_{16}-C_{24}-모노카르복시산인 것을 특징으로 하는 광유 조성물.

청구항 13

미량의 첨가제들을 포함하는 광유 조성물의 제조 방법에 있어서,

상기 광유 조성물은 첨가제로서 벌집형 중합체(comb polymer)를 포함하고, 상기 벌집형 중합체는:

a) 평균 분자량이 3000 내지 50000 사이이고 에틸렌 부분이 50 내지 90 중량%인 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체; 및

b) 부분적으로 이미드화된(imidated) 또는 부분적으로 에스테르화된(esterified) 말레산무수물 공중합체;에 기초하는 에스테르 결합을 포함하는 벌집형 중합체(comb polymer)이고,

상기 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체에서 상기 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 성분은 에스테르 결합에 의해 상기 부분적으로 이미드화된(imidated) 또는 부분적으로 에스테르화된 말레산무수물 공중합체에 성분에 연결되며,

또는, 상기 벌집형 중합체는:

c) 평균 분자량이 3000 내지 50000 사이이고 에틸렌 부분이 50 내지 90 중량%인 산기(acid groups) 또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체; 및

d) C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜(polyalcohols);에 기초하는 에스테르 결합을 포함하는 벌집형 중합체(comb polymer)이고,

상기 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체에서 상기 산기(acid groups) 또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 성분은 에스테르 결합에 의해 상기 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜과 연결되며,

상기 광유에서 상기 벌집형 중합체의 함량은 0.005 내지 1 중량%이고, 상기 성분 a 및 b에 기초한 벌집형 중합체의 a 성분 / b 성분, 또는 상기 성분 c 및 d에 기초한 벌집형 중합체의 c 성분 / d 성분의 질량비는 각각 10:90 내지 90:10 사이이며,

상기 광유 조성물은,

- 광유 중간 유분(middle distillates)에 벌집형 중합체를 1 내지 60 중량% 포함하는 용액을 20 내지 90℃에서 제조하는 제1 단계; 및

- 상기 벌집형 중합체를 포함하는 용액을 광유를 주(主) 성분으로 균질화하는 제2 단계;로 구성되는 예비 균질화(prehomogenization) 공정으로 제조되며,

상기 제1 단계 또는 제2 단계에서, 상기 벌집형 중합체에 대하여 전체 0 내지 200 중량%의 다른 첨가제 성분들이 광유에 첨가되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 14

제9에 따른 광유 조성물을 저온에서 운송되고 저장되는 유동 매질로 사용하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 미량의 첨가제들을 포함하는 광유(mineral oil) 조성물의 일 첨가제 및 그 첨가제를 포함하는 광유

조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 주성분이 광유이고 미량 성분으로는 비변형된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 탄화수소 중합체, 에스테르화된(esterified) 말레산무수물(maleic anhydride)-올레핀 공중합체, 다가(multivalent) 카르복시산의 아민염과 같은 극성 질소 화합물 및 에스테르화된 폴리옥시알킬렌으로 만들어진 첨가제 혼합물을 포함하는 조성물이 알려져 있다(WO 94/10 267 A1, WO 95/33 012 A1, EP 0 921 183 A1, WO 93/14 178 A1, EP 0 889 323 A1).

<3> 이러한 광유 조성물은 광유 성분이 0.005 중량% 이하의 황함유량을 가질 때 저온에서의 불충분한 유동성 및 불충분한 저장 안정성과 같은 단점을 가진다.

발명의 상세한 설명

<4> 본 발명의 목적은 주성분으로 광유 및 미량 성분으로 첨가제를 포함하고 저온에서 향상된 유동성 및 향상된 저장 안정성을 나타내는 광유 조성물을 위한 일 성분으로서 첨가제를 제공하는 것이다. 향상된 유동성은 이러한 조성물이 수송되는 펌프에서 에너지를 절약한다. 이러한 첨가제는 매우 낮은 황 함유량을 가진 광유가 오염물 방출에 관하여 개선된 환경 양립성을 지닌 연료를 만들기 위해 사용되는 것을 고려하여 개발되었다.

<5> 본 발명의 목적은 미량의 첨가제들을 포함하는 광유 조성물의 성분으로서 본 발명에 따른 첨가제에 의해 달성되며, 본 발명에 따른 첨가제는:

<6> a) 평균 분자량이 3000 내지 50000이고 에틸렌 부분이 50 내지 90 중량%인 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체; 및

<7> b) 부분적으로 이미드화된(imidated) 및/또는 부분적으로 에스테르화된(esterified) 말레산무수물 공중합체;에 기초하는 에스테르 결합을 포함하는 벌집형 중합체(comb polymer)이고,

<8> a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체에서 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 성분은 에스테르 결합에 의해 부분적으로 이미드화된(imidated) 및/또는 부분적으로 에스테르화된(esterified) 말레산무수물 공중합체 성분에 연결되며,

<9> 또는, 본 발명의 첨가제는:

<10> c) 평균 분자량이 3000 내지 50000이고 에틸렌 부분이 50 내지 90 중량%인 산기(acid groups) 및/또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체; 및

<11> d) C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜(polyalcohols);에 기초하는 에스테르 결합을 포함하는 벌집형 중합체(comb polymer)이고,

<12> c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체에서 산기(acid groups) 및/또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 성분은 에스테르 결합에 의해 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜 성분에 연결되며,

<13> 광유에서 상기 벌집형 중합체의 함량은 0.005 내지 1 중량%이고, 상기 성분 a 및 b에 기초한 벌집형 중합체의 a 성분 / b 성분, 또는 상기 성분 c 및 d에 기초한 벌집형 중합체의 c 성분 / d 성분의 질량비는 각각 10:90 내지 90:10 사이이다.

<14> 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups), 또는 산기(acid groups) 및/또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체에서 벌집형 중합체의 기초로서 포함될 수 있는 비닐에스테르 성분의 예는 비닐 아세테이트(vinyl acetate), 비닐 프로피오네이트(vinyl propionate), 2-에틸헥실 비닐에스테르(2-ethylhexyl vinylester), 비닐 라우레이트(vinyl laurate), 2-히드록시에틸 비닐에스테르(2-hydroxyethyl vinylester), 및 4-히드록시-부틸 비닐에스테르(4-hydroxy-butyl vinylester)이다.

<15> 벌집형 중합체의 기초로서 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups), 또는 산기(acid groups) 및/또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는 메틸 메트아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 메트아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메트아크릴레이트 또는 히드록시에틸 메트아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴 에스테르와 같은 불포화 에스테르 조성물 및/또는 옥틸비닐에테르(octylvinyl ether) 또는 헥사니디올 모노비닐 에테르(hexanediol

monovinyl ethers)와 같은 비닐 에테르(vinyl ethers)를 비닐 에스테르와의 관계에서 1 내지 30 중량% 포함할 수 있다.

<16> 벌집형 중합체의 기초로서 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups), 또는 산기(acid groups) 및/또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는 바람직하게는 12 내지 50 중량%의 비닐아세테이트 함량을 가진 변형된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체이다.

<17> a) 또는 b)에 기초한 벌집형 중합체에서 히드록시기에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는 바람직하게는 평균 분자량이 800 내지 5000이고 OH 수(number)가 10 내지 150 mg KOH/g인 산화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 또는 분자량이 800 내지 5000이고, 3 내지 30 mol%의 비닐아세테이트 단위가 비누화된(saponified) 부분적으로 비누화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 또는 부틸알데히드를 가진 에틸렌-비닐에스테르-비닐알콜 공중합체의 헤미아세탈(hemiacetals)이다.

<18> 부틸알데히드를 가진 에틸렌-비닐에스테르-비닐알콜 공중합체의 헤미아세탈(hemiacetals) 예는 DD 295 507 A7에 기술된 것처럼, 불균일 상(phase)에서 부틸알데히드와 반응한 에틸렌-비닐아세테이트-비닐알콜 공중합체의 헤미아세탈이다.

<19> a) 및 b)에 기초하는 벌집형 중합체에서 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는 또한 바람직하게는 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 내(內) 또는 에틸렌-비닐에스테르 공중합체에 결합된 공단량체(comonomer) 성분으로서 히드록시-C_2-C_{24}-알킬(메트)아크릴 에스테르 또는 글리시딜(메트)아크릴산 에스테르 형태의 극성 불포화 단량체를 3 내지 20 중량% 포함한다.

<20> 결합된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는 열적 변형 라디칼 형성제 존재시에 압출기(DD 282 462 B5) 또는 휘저음(stirred) 탱크 반응기(DD 293 125 B5)에서 불포화 단량체와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 저압 분리기 또는 방출 압출기에서 중합체 용융물에 단량체를 첨가함으로써, 고압 공정에 따른 공중합체의 생산 동안 변형을 실행하는 것도 가능하다.

<21> 광유 조성물에서 벌집형 중합체는 폴리-C_6-C_{36}-알킬(메트)아크릴레이트(poly-C_6-C_{36}-alkyl(meth)acrylate)를 35 중량%까지 포함할 수 있다.

<22> a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체에서 산(acid) 성분으로서 부분적으로 이미드화(imidated) 또는 부분적으로 에스테르화되어 존재하는 말레산무수물 공중합체의 예는 말레산무수물 및 C_2-C_{20}-올레핀, C_8-C_{20}-비닐 방향족 화합물, C_4-C_{21}-아크릴 에스테르(acrylic esters), C_5-C_{22}-메트아크릴 에스테르(methacrylic esters), C_5-C_{14}-비닐실레인(vinylsilanes), C_6-C_{15} 아크릴레이트 실레인, 아크릴산, 메트아크릴산, 아크릴니트릴(acryl-nitrile), 비닐피리딘(vinyl pyridine), 비닐옥사졸린(vinyl oxazoline), 이소프로페닐 옥사졸린(isopropenyl oxazoline), 비닐 피롤리돈(vinyl pyrrolidone), 아미노-C_1-C_8-알킬-(메트)아크릴레이트, C_3-C_{20}-비닐에스테르, C_3-C_{20}-비닐에테르 및/또는 히드록시-C_1-C_8-알킬-(메트)아크릴레이트 공단량체의 공중합체이다. 특히 바람직한 공단량체 성분은 이소부틸렌, 디이소부틸렌, 옥타데센(octadecene), 비닐아세테이트, 스티렌, 및 α-메틸스티렌이다.

<23> a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체에서 산(acid) 성분 b)로서 말레산무수물 공중합체는 바람직하게는 1:1 내지 1:9의 공단량체(comonomer)에 대한 말레산무수물의 몰비율을 가지고 평균 분자량은 5000 내지 500000이다. 부분적인 이미드화(imidation)은 암모니아, C_1-C_{24}-모노알킬 아민, C_6-C_{18}-방향족 모노아민, C_2-C_{18}-모노아미노알콜, 몰량(molar weight)이 400 내지 3000인 모노아민화된(monoaminated) 폴리(C_2-C_4-알킬렌) 산화물 및/또는 몰량이 100 내지 10000인 모노에테르화된(monoetherified) 폴리(C_2-C_4-알킬렌) 산화물을 사용하여 실행될 수 있고, 무수물기 공중합체/암모니아, 아미노기 C_1-C_{24}-모노알킬아민, C_6-C_{18}-방향족 모노아민, C_2-C_{18}-모노아미노알콜, 또는 모노아민화된(monoaminated) 폴리(C_2-C_4-알킬렌) 산화물 및/또는 히드록시기 폴리-(C_2-C_4-알킬렌) 산화물의 각각의 몰비율은 1:1 내지 20:1이다.

<24> a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체에서 산 성분 b)로서 말레산무수물 공중합체가 부분적으로 이미드화(imidated)되는데 사용하는 적절한 아민의 예는 올레일아민(oleylamine), 도데실아민(dodecylamine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥타데실아민(octadecylamine), 또는 에이코실아민(eicosylamine)과 같은 모노알킬 아민, N-도데실-1,3-디아미노프로판, N-옥타데실-1,3-디아미노프로판과 같은 단치환된(monosubstituted) 디아민, 또는

N-옥타데실 프로필렌 트리아민, 또는 아미노데칸-10-올 또는 아미노헥사데칸-16-올과 같은 아미노알콜이다.

<25> a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체에서 산 성분 b)로서 말레산무수물 공중합체가 부분적으로 에스테르화(esterified) 되는데 사용하는 적절한 알콜의 예는 메탄올, 에탄올, 에틸 헥산올, 또는 스테아릴 알콜과 같은 C_1-C_{18}-알콜이다.

<26> a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체에서 산 성분 b)로서 포함된 에스테르 결합을 수단으로 연결된 부분적으로 이미드화된(imidated) 말레산 무수물은 바람직하게는 C_6-C_{24}-모노알킬아민으로 부분적으로 이미드화된 말레산무수물-α-메틸스티렌 공중합체이고 공중합체에서 결합된 C_6-C_{24}-모노알킬아민에 대한 무수물기(anhydride groups)의 몰 비율은 4:1 내지 1.1:1이다.

<27> 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 성분 a)가 에스테르 결합에 의해 부분적으로 이미드화 및/또는 부분적으로 에스테르화된 말레산무수물 공중합체 성분 b)에 연결되는 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체를 제조하는 적절한 방법의 예는 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체와 부분적으로 이미드화 및/또는 부분적으로 에스테르화된 말레산무수물 공중합체를 용융 상태로 바람직하게는 연속 반죽기에서 진공하에 50 내지 135℃에서 반응시키거나, 또는 85 내지 140℃에서 용액, 바람직하게는 방향족 용매에서 반응시키는 것이다.

<28> c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체에서 산기(acid groups)에 의해 변형된 바람직한 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는 평균 분자량이 평균 800 내지 5000이고 산가(酸價)(acid number)가 5 내지 40 ㎎ KOH/g인 산화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체이다.

<29> c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체에서 산기(acid group) 및 산 무수물기에 의해 변형된 다른 바람직한 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는 에틸렌, 비닐 에스테르 및 불포화 카르복시산 1 내지 20 중량% 및/또는 카르복시산 무수물, 특히 아크릴산, 메트아크릴산 및/또는 말레산무수물의 공중합체, 또는 불포화 카르복시산 1 내지 20 중량% 및/또는 카르복시산 무수물, 특히 아크릴산, 메트아크릴산 및/또는 말레산 무수물과 결합한 에틸렌-비닐에스테르 공중합체이다.

<30> 벌집형 중합체 성분 c)의 에틸렌, 비닐 에스테르 및 1 내지 20 중량% 불포화 카르복시산의 공중합체에서 ter 성분으로서 포함될 수 있고 결합된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체에 결합하는 불포화 카르복시산의 예는 아코니트산(aconitic acid), 아크릴산(acrylic acid), 및 메트아크릴산(methacrylic acid)이다.

<31> 벌집형 중합체 성분 c)의 에틸렌, 비닐 에스테르 및 3 내지 20 중량% 불포화 카르복시산의 공중합체에서 ter 성분으로서 포함될 수 있고 결합된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체에 결합하는 불포화 카르복시산 무수물의 예는 알릴숙신산 무수물(allylsuccinic anhydride), 비사이클로헵텐 디카르복시산 무수물(bicycloheptene dicarboxylic anhydride), 비사이클로옥텐 디카르복시산 무수물(bicyclooctene dicarboxylic anhydride), 카르보메톡시말레산무수물(carbomethoxymaleic anhydride), 시트라코닉 무수물(citraconic anhydride), 사이클로헥센 디카르복시산 무수물(cyclohexene dicarboxylic anhydride), 도데센실 숙신산 무수물(dodecencyl succinic anhydride), 글루타콘산 무수물(glutaconic anhydride), 이타콘산 무수물(itaconic anhydride), 말레산무수물, 메사콘산 무수물(mesaconic anhydride), 메틸비사이클로헵텐 디카르복시산 무수물(methylbicycloheptene dicarboxylic anhydride) 및/또는 메틸사이클로헥센 디카르복시산 무수물(methylcyclohexene dicarboxylic anhydride)이다.

<32> 벌집형 중합체 성분 c)의 에틸렌, 비닐 에스테르 및 3 내지 20 중량% 불포화 카르복시산의 공중합체에서 ter 성분으로서 포함될 수 있고 결합된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체에 결합하는 불포화 카르복시산 및/또는 카르복시산 무수물의 예로 특히 바람직한 예는 아크릴산, 메트아크릴산, 및 말레산무수물이다.

<33> 결합된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체는 열적 변형 라디칼 형성제 존재시에 압출기(DD 282 462 B5) 또는 휘저음(stirred) 탱크 반응기(DD 293 125 B5)에서 산기(acid groups) 또는 산 무수물기(acid anhydride groups)를 포함하는 불포화 단량체와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 저압 분리기 또는 방출 압출기에서 중합체 용융물에 단량체를 첨가함으로써, 고압 공정에 따른 공중합체의 생산 동안 변형을 실행하는 것도 가능하다.

<34> 첨가제 혼합물에서 벌집형 중합체 성분 d)의 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산과 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜에서 알콜 성분으로서 포함되는 폴리알콜(polyalcohols)의 예는 에틸렌 글리콜, 글리세린, 1,1,1-트리스-(히드록시메틸) 프로판, 펜타에리트라이트(pentaerythrite), 및 솔바이트(sorbite) 뿐만 아니라 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol), 및 에틸렌 옥사이드-

프로필렌 옥사이드 공중합체(ethylene oxide-propylene oxide copolymers)와 같은 분자량이 500 내지 5000인 폴리알킬렌 글리콜(polyalkylene glycols)이다.

<35> 벌집형 중합체 성분 d)의 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산과 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜에서 카르복시산 성분으로서 포함된 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산의 예는 라우리닌산(laurinic acid), 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 엘라이드산(elaidic acid), 리시놀레산(Ricinoleic acid), 엘레오스테아르산(eleostearic acid), 리놀산(linolic acid), 리놀렌산(linolenic acid) 및 에루크산(Erucic Acid), 또는 올레산 또는 리놀렌산에 기초한 디메릭산(dimeric acid)이다.

<36> 벌집형 중합체 성분 d)로서 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산과 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜은 바람직하게는 폴리알콜이 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산 혼합물에 의해 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜의 혼합된 에스테르이다. 이러한 혼합된 에스테르의 특정의 예는 디리놀렌산(dilinolenic acid), C_{36}-디메릭산(dimeric acid)과의 에틸렌 글리콜의 모노에스테르(monoester), 올레산과 프로필렌 글리콜의 모노에스테르, 및 스테아르산과 펜타에리트라이트의 디에스테르(diester)이다.

<37> c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체에서 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산과 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜(polyalcohols)은 바람직하게는 불포화 C_{16}-C_{24}-모노카르복시산의 글리세린 에스테르이고 C_{16}-C_{24}-모노카르복시산의 총중량과의 관계에서 C_{22}-모노카르복시산 부분은 45 내지 52 중량%이다.

<38> 산기(acid groups) 및/또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 성분이 에스테르 결합에 의해 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜 성분에 연결되는 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체를 제조하는 적절한 방법의 예는 산기(acid groups) 및/또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체와 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜을 용융 상태로 바람직하게는 연속 반죽기에서 진공하에 50 내지 135℃에서 반응시키거나, 또는 85 내지 140℃에서 용액, 바람직하게는 방향족 용매에서 반응시키는 것이다.

<39> 광유 조성물에서 주성분을 구성하는 광유의 예는 윤활유, 케로신, 디젤유, 난방유(heating oil), 중난방유(heavy heating oils), 석유(petroleum), 트랙터 연료, 및 변성 가솔린과 같은 증류 범위가 100 내지 500℃인 원유 및 석유 증류물이다. 광유는 또한 피셔-트로프슈(Fischer-Tropsch) 공법에 의한 합성 탄화수소를 30 중량%까지 포함할 수 있고, 해바라기유, 두유, 레이프시드 오일(rape-seed oil) 또는 동물유, 바이오디젤에 기초한 변형된 식물유를 20 중량% 및/또는 메탄올 또는 에탄올과 같은 알콜을 10 중량%까지 포함할 수 있다.

<40> 광유 조성물은 바람직하게는 광유로서 원유, 또는 황 함유량이 0.05 중량% 이하인 연료유, 특히 난방유, 가스오일, 또는 디젤 오일을 포함한다.

<41> 광유 조성물은 지방산 혼합물, 극성 질소 화합물, 바람직하게는 폴리아민, 에테르아민, 아미노알콜, 아민염, 다가(multivalent) 카르복시산의 아미드 또는 이미드(imides); 에틸렌-불포화된(ethylenically unsaturated) C_4-C_{20}-디카르복시산 무수물의 변형된 공중합체, 비-변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체, C_7-C_{30}-알콜, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리옥시알킬렌(polyoxyalkylene) 화합물의 에스테르 또는 에테르, C_2-C_6-옥시알킬-연결된 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산, 바람직하게는 C_{16}-C_{24}-모노카르복시산의 전체 중량과의 관계에서 45 내지 52 중량%의 C_{22}-모노카르복시산 함량을 가지는 C_3-C_4-옥시알킬-연결된 불포화된 C_{16}-C_{24}-모노카르복시산, 탄화수소 중합체, 알킬페놀-알데히드 공중합체, C_8-C_{100}-알킬 치환체를 가지는 방향족 화합물, 카르복실화된(carboxylated) 폴리아민, 세제(detergents), 부식 억제제, 해유화제(demulsifiers), 금속 불활성제, 세탄가(cetane number) 증가제, 소포제(defoaming agents) 및/또는 상호용제(cosolvents) 형태의 다른 첨가제 성분을 벌집형 중합체에 대하여 전체 200 중량%까지 포함할 수 있다.

<42> 광유 조성물에 다른 첨가제 성분으로 포함된 지방산 혼합물의 예는 라우르산, 팔미트산, 올레산, 리놀렌산, 디메트릭산(dimetric acid), 및 알케닐 숙신산(alkenyl succinic aid)과 같은 포화 및/또는 불포화 C_6-C_{40}-카르복시산 혼합물이다.

<43> 광유 조성물에 다른 첨가제 성분으로 포함된 폴리아민 형태의 극성 질소 화합물의 예는 N-헥사데실-1,3-디아미노프로판(N-hexadecyl-1,3-diaminopropane), N-옥타데실 디프로필렌트리아민(N-octadecyl

diproylenetriamine), N-도데실-1,3-디아미노프로판(N-dodecyl-1,3-diaminopropane), N,N'-디도데실-1,3-디아미노프로판(N,N'-didodecyl-1,3-diaminopropane), 및 N,N'-디옥타데실 디프로필렌트리아민(N,N'-dioctadecyl dipropylenetriamine)이다.

<44> 광유 조성물에 다른 첨가제 성분으로 포함된 에테르아민(etheramine) 형태의 극성 질소 화합물의 예는 3-메톡시프로필아민(3-methoxypropylamine), 3-N-옥틸옥시프로필-1,3-디아미노프로판(3-N-octyloxypropyl-1,3-diaminopropane), 및 3-N-(2,4,6-트리메틸데실옥시프로필)-1,3-디아미노프로판(3-N-(2,4,6-trimethyldecyloxypropyl)-1,3-diaminopropane)이다.

<45> 광유 조성물에 다른 첨가제 성분으로 포함된 아미노알콜(amino alcohol) 형태의 극성 질소 화합물의 예는 아미노펜탄-5-올(aminopentane-5-ol), 아미노언데칸-11-올(aminoundecne-11-ol)), 및 2-아미노-2-메틸프로판올(2-amino-2-methylpropanol)이다.

<46> 다가(multivalent) 카르복시산의 아민염, 아미드, 또는 이미드 형태의 극성 질소 화합물이 기초하는 아민(amines)의 예는 수화된 탈아민(hydrated tallamine), 테트라데실아민(tetradecylamine), 에이코실아민(eicosylamine), 디옥타데실아민(dioctadecylamine), 메틸 베헤닐아민(methyl behenylamine), N-올레일-1,3-디아미노프로판(N-oleyl-1,3-diaminopropane), N-스테아릴-1-메틸-1,3-디아미노프로판(N-stearyl-1-methyl-1,3-diaminopropane), 또는 N-올레일디프로필렌트리아민(N-oleyldipropylenetriamine)이다.

<47> 다가(multivalent) 카르복시산 형태의 아민염 또는 아미드의 극성 질소 화합물이 기초하는 다가(multivalent) 카르복시산의 예는 프탈산, 이소프탈산, 테트라프탈산, 나프탈린 디카르복시산, 에틸렌 디아민 테트라아세트산, 및 사이클로헥산 디카르복시산이다.

<48> 광유 조성물에 다른 첨가제 성분으로 포함된 아민염 형태의 극성 질소 화합물의 특별한 예는 N-메틸 트리에탄올 암모늄 디스테아릴 에스테르 클로라이드(N-methyl triethanol ammonium distearyl ester chloride) 및 N-메틸 트리에탄올 암모늄 디스테아릴 에스테르 메토설페이트(N-methyl triethanol ammonium distearyl ester methosulfate)이다.

<49> 광유 조성물에 다른 첨가제 성분으로 포함될 수 있는 C_7-C_{30}-알콜의 예는 도데카놀(dodecanol), 스테아릴 알콜(stearyl alcohol), 및 세릴 알콜(ceryl alcohol)이다.

<50> 광유 조성물에 다른 첨가제 성분으로 포함될 수 있는 폴리알킬렌 글리콜(polyalkylene glycols)의 예는 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycols), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycols), 및 분자량이 500 내지 5000인 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드(ethylene oxide-propylene oxide copolymers) 공중합체이다.

<51> 다른 첨가제 성분으로서 에틸렌-불포화된(ethylenically unsaturated) C_4-C_{20}-디카르복시산 무수물의 변형된 공중합체에서 단량체 성분으로서 포함될 수 있는 에틸렌-불포화된(ethylenically unsaturated) C_4-C_{20}-디카르복시산 무수물의 예는 알릴숙신산 무수물(allylsuccinic anhydride), 비사이클로헵텐 디카르복시산 무수물(bicycloheptene dicarboxylic anhydride), 비사이클로옥텐 디카르복시산 무수물(bicyclooctene dicarboxylic anhydride), 카르보메톡시말레산 무수물(carbomethoxymaleic anhydride), 시트라코닌산 무수물(citraconic anhydride), 사이클로헥센 디카르복실산 무수물(cyclohexene dicarboxylic anhydride), 도데센실 숙신산 무수물(dodecencyl succinic anhydride), 글루타콘산 무수물(glutaconic anhydride), 이타콘산 무수물(itaconic anhydride), 말레산 무수물(maleic anhydride), 메사콘산 무수물(mesaconic anhydride), 메틸 비사이클로헵텐 디카르복시산무수물(methyl bicycloheptene dicarboxylic anhydride) 및/또는 메틸 사이클로헥센 디카르복시산 무수물(methyl cyclo-hexene dicarboxylic anhydride)이며, 말레산 무수물 및/또는 이타콘산 무수물이 바람직하다.

<52> 다른 첨가제 성분으로서 에틸렌-불포화된(ethylenically unsaturated) C_4-C_{20}-디카르복시산 무수물의 변형된 공중합체에서 단량체 성분으로서 포함될 수 있는 에틸렌-불포화된(ethylenically unsaturated) C_4-C_{20}-디카르복시산 무수물을 위한 적절한 공단량체(comonomers)의 예는 C_2-C_{20}-올레핀, C_8-C_{20}-비닐방향족 화합물, C_4-C_{21}-아크릴산 에스테르, C_5-C_{22}-메트아크릴산 에스테르, C_5-C_{14}-비닐실레인, C_6-C_{15}-아크릴레이트 실레인, 아크릴산, 메트아크릴산, 아크릴니트릴, 비닐 피리딘, 비닐 옥사졸린(vinyl oxazoline), 이소프로페닐 옥사졸린, 비닐 피롤리돈, 아미노-C_1-C_8-알킬-(메트)아크릴레이트, C_3-C_{20}-비닐에스테르, C_3-C_{20}-비닐에테르 및/또는 히드록시-C_1-C_8-알킬-(메트)아크릴레이트와 같은 에틸렌-불포화된(ethylenically unsaturated) 단량체이다. 특히 바람직한 에틸렌-불

포화된(ethylenically unsaturated) 단량체는 이소부틸렌, 디이소부틸렌, 비닐아세테이트, 스티렌 및 α-메틸스티렌이다.

<53> 특히 바람직한 변형된 공중합체는 몰비율이 1:1 내지 1:9이고 평균 분자량이 5000 내지 500000이며, 암모니아, C_1-C_{24}-모노알킬 아민, C_6-C_{18}-방향족 모노아민, C_2-C_{18}-모노아미노알콜, 몰 중량이 400 내지 3000인 모노아민화된(monoaminated) 폴리(C_2-C_4-알킬렌) 옥사이드 및/또는 몰 중량이 100 내지 10000인 모노에테르화된(monoetherified) 폴리(C_2-C_4-알킬렌) 옥사이드와 반응한 C_4-C_{20}-에틸렌-불포화된(ethylenically unsaturated) 산 무수물과 에틸렌-불포화된 단량체의 공중합체이고, 산 무수물기 공중합체/암모니아, C_1-C_{24}-모노알킬 아민, C_6-C_{18}-방향족 모노아민, C_2-C_{18}-모노아미노알콜 또는 모노아민화된(monoaminated) 폴리(C_2-C_4-알킬렌) 옥사이드 아미노기의 각각의 몰 비율은 1:1 내지 20:1이다.

<54> 에틸렌-불포화된(ethylenically unsaturated) C_4-C_{20}-디카르복시산 무수물의 변형된 공중합체 형태의 다른 첨가제 성분으로서 적절한 것은 올레일아민(oleylamine), 도데실아민(dodecylamine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥타데실아민(octadecylamine) 또는 에이코실아민(eicosylamine)과 같은 C_{12}-C_{24}-모노알킬 아민, N-도데실-1,3-디아미노프로판, N-옥타데실-1,3-디아미노프로판 또는 N-옥타데실 프로필렌 트리아민과 같은 단치환된 디아민, 또는 아미노데칸-10-올(aminodecane-10-ol) 또는 아미노헥사데칸-16-올(aminohexadecane-16-ol)과 같은 아미노알콜로 이미드화된(imidated) 말레산 무수물 공중합체이다.

<55> 광유 조성물에 다른 첨가제 성분으로 포함될 수 있는 C_2-C_6-옥시알킬-연결된 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산은 C_2-C_6-폴리알콜 성분 및 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산 성분으로 구성된다.

<56> C_2-C_6-옥시알킬-연결된 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산에서 알콜 성분으로 포함될 수 있는 폴리알콜(polyalcohols)의 예는 에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 글리세린, 1,1,1-트리스-(히드록시메틸) 프로판, 펜타에리트라이트(pentaerythrite), 및 솔바이트(sorbite)이다.

<57> C_2-C_6-옥시알킬-연결된 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산에서 카르복시산 성분으로 포함될 수 있는 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산의 예는 라우리닌산(laurinic acid), 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 엘라이드산(elaidic acid), 리시놀레산(Ricinoleic acid), 엘레오스테아르산(eleostearic acid), 리놀산(linolic acid), 리놀렌산(linolenic acid) 및 올레산 또는 리놀렌산(linolenic acid)에 기초한 에루크산(erucic acid) 또는 디메트릭산(dimetric acid)이다.

<58> 미량의 첨가제들을 포함하는 광유 조성물은 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된다. 본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 상기 광유 조성물은 첨가제로서 벌집형 중합체(comb polymer)를 포함하고, 상기 벌집형 중합체는:

<59> a) 평균 분자량이 3000 내지 50000 사이이고 에틸렌 부분이 50 내지 90 중량%인 히드록시기 또는 글리시딜기(glycidyl groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체; 및

<60> b) 부분적으로 이미드화된(imidated) 및/또는 부분적으로 에스테르화된(esterified) 말레산무수물 공중합체;에 기초하는 에스테르 결합을 포함하는 벌집형 중합체(comb polymer)이고,

<61> 상기 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체에서 상기 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 성분은 에스테르 결합에 의해 상기 부분적으로 이미드화된(imidated) 및/또는 부분적으로 에스테르화된 말레산무수물 공중합체에 성분에 연결되며,

<62> 또는, 상기 벌집형 중합체는:

<63> c) 평균 분자량이 3000 내지 50000 사이이고 에틸렌 부분이 50 내지 90 중량%인 산기(acid groups) 및/또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체; 및

<64> d) C_{12}-C_{40}-모노카르복시산으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜(polyalcohols);에 기초하는 에스테르 결합을 포함하는 벌집형 중합체(comb polymer)이고,

<65> 상기 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체에서 상기 산기(acid groups) 및/또는 산 무수물기(acid anhydride groups)에 의해 변형된 에틸렌-비닐에스테르 공중합체 성분은 에스테르 결합에 의해 상기 C_{12}-C_{40}-모노카르복시산

으로 부분적으로 에스테르화된 폴리알콜과 연결되며,

<66> 상기 광유에서 상기 벌집형 중합체의 함량은 0.005 내지 1 중량%이고, 상기 성분 a 및 b에 기초한 벌집형 중합체의 a 성분 / b 성분, 또는 상기 성분 c 및 d에 기초한 벌집형 중합체의 c 성분 / d 성분의 질량비는 각각 10:90 내지 90:10 사이이며,

<67> 상기 광유 조성물은,

<68> - 광유 중간 유분(middle distillates)에 벌집형 중합체를 1 내지 60 중량% 포함하는 용액을 20 내지 90℃에서 제조하는 제1 단계; 및

<69> - 상기 벌집형 중합체를 포함하는 용액을 광유를 주(主) 성분으로 균질화하는 제2 단계;로 구성되는 예비 균질화(prehomogenization) 공정으로 제조되며,

<70> 상기 벌집형 중합체에 대하여 전체 0 내지 200 중량%의 다른 첨가제 성분들이 상기 제1 단계 또는 제2 단계에서 광유에 첨가된다.

<71> 미량의 첨가제를 포함하는 광유 조성물은 특히 저온에서 운송되는 유동 매질 및 높은 윤활성과 유동성을 가진 광유 연료(mineral oils fuel)로서 적절하다.

실 시 예

<72> 본 발명은 이하의 시험예에서 보다 상세히 설명된다.

<73> 본 발명의 광유 조성물의 특징은 이하의 시험 방법에 따라 결정되었다:

<74> 운점(Cloud point)(CP) : DIN EN 23 015

<75> 저온필터막힘점(CFPP) : EN 116

<76> 증류 분석 : EN ISO 3405, ASTM D 86

<77> IBP : 최초 끓는점

<78> FBP : 최종 끓는점

<79> 비닐 아세테이트 함량 : ISO 8995에 따른 변형된 방법, DIN 16778 파트 2:

<80> 샘플 2g을 0.001g까지 정확하게 무게를 측정하여 증류된 자일렌 70 ㎖ 및 2개의 끓임쪽이 들어있는 300 ㎖ 삼각 플라스크에서 약 15 동안 환류하에 용해시킨다. 약 30 ㎖ 에탄올을 환류 냉각기를 통해서 천천히 첨가한 다음, 삼각 플라스크를 열판에서 분리하고, 에탄올 30 ㎖, 뷰렛으로부터 0.5 n KOH 및 2 개의 끓임쪽을 첨가하고, 그런 다음 샘플을 1시간 동안 환류시킨다. 샘플을 환류로부터 분리하고, 메탄올성-액상 0.5 n HCl 30 ㎖ 및 2 개의 끓임쪽을 첨가하고, 또 15분간 환류시킨다. 페놀프탈레인(phenolphthaleine) 용액(에탄올에서 1 중량%)을 2 내지 3 방울 떨어뜨린 후에, 샘플을 흔들면서 그 색깔이 적색으로 변할 때까지 에탄올성 0.5 n KOH로 한 방울씩 한 방울씩 적정한다. 블랭크 값(blank value)도 동시에 측정한다.

$$\text{비닐아세테이트 함량(중량\%)} = \frac{(V - BV) \times F \times 43}{10 \times E}$$

<81>

<82> E = 최초 샘플량(g)

<83> F = 에탄올성 0.5 n KOH의 계수

<84> V = 샘플을 위한 에탄올성 0.5 n KOH의 소비량(㎖)

<85> B = 블랭크 값을 위한 에탄올성 0.5 n KOH의 소비량(㎖)

<86> 단기 침전 시험:

<87> 광유에서 재결정된 파라핀의 침전 성향을 시험하기 위하여, 샘플 500 ㎖를 16시간 동안 메스 실린더(graduated

cylinder)에 저장하고, 그런 다음 샘플의 상부 80 부피 퍼센트를 인출하여 버린다. 남아있는 샘플 20 부피%(100 ㎖)를 40℃에서 균질화시키고, 운점(CP)을 DIN EN 23 015에 따라 측정한다.

<88> SEDAB 여과 시험:

<89> 광유 샘플 500 ㎖를 수직으로 20번 흔들고, 10℃에서 16시간 동안 유지한 다음, 10번 수직으로 흔들고 전체 샘플을 약 200 hPa의 진공이 걸린 흡입 캡에 위치한 셀룰로오스 질산염 필터(직경 50 ㎜, 구멍 크기 0.8 ㎛)를 통해 한 번에 여과시킨다. 샘플이 필터를 통과하는 시간을 측정한다. SEDAB 여과 시험은 만약 샘플이 필터를 <120 초로 통과하면 통과되는 것으로 간주한다.

<90> 시험예 1

<91> 1.1 출발 물질

<92> 1.1.1 첨가제가 없는 디젤

<93> 배치(Batch) : 16080601 테스트 DF 1

<94> 특징:

<95> 운점(CP) : +6℃;

<96> 저온필터막힘점(CFPP) : +2℃

<97> 증류 분석:

증류된 양 (부피 %) / 온도(℃)

IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

<98>

<99> 1.1.2 첨가제 : a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체

<100> 히드록시에틸메트아크릴레이트-결합된에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 a)(비닐아세테이트 함량 32 중량%, 히드록시에틸-메트아크릴레이트 함량 4 중량%, 평균 분자량 4500 g/mol) 및 C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) α-메틸스티렌-말레산 무수물 공중합체 b)(몰비율 1.3:1.0, 산가(酸價)(acid number) 27, 평균 분자량 9500)의 벌집형 공중합체

<101> 벌집형 중합체 성분 a)로서 결합된 공중합체 왁스의 합성

<102> 0.2 중량% 활석으로 분말화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스(LEUNA Polymer GmbH에서 제조함, 비닐아세테이트 함량 32 중량%, 평균 분자량 2300 g/mol)는 DD 282 462 A5에 따라 아조이소부티릭 디니트릴(azoisobutyric dinitrile)를 포함하는 히드록시에틸 메트아크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate) 2 중량%의 투여량을 첨가함으로써 90℃ 압출기에서 결합되고 결합된 공중합체의 용융물은 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에 위치되고, 파스텔(pastilles)로 성형되며 0.2 중량% 활석으로 분말화된다.

<103> a) 및 b)로부터 벌집형 중합체의 생산

<104> C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) α-메틸스티렌-말레산 무수물 공중합체 b)(몰비율 1.3:1.0, 산가(acid number) 27, 평균 분자량 9500)는 3.0 kg/h로 벨트 계량기 연속 저울을 통해서 액체 매질을 위한 측면 흐름 투여 부분 및 두 개의 진공 구역을 가진 Werner&Pfleiderer ZSK 30 트윈-스크류 압출기(L/D 비율 48)의 이송 스크류로 공급되고, 95℃ 열로 용해된다. 히드록시에틸 메트아크릴레이트와 결합된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 a)(비닐아세테이트 함량 32 중량%, 히드록시에틸 메트아크릴레이트 함량 4 중량%, 평균 분자량 4500 g/mol)는 115℃로 가열된 저장 탱크로부터 2.1 kg/h로 측면 흐름 투여 부분을 통해서 첨가되며, 용융물은 120℃의 첫 번째 반응 구역(머무르는 시간 4.5 분)에서 반응하고, 130℃의 두 번째 반응 구역(머

무르는 시간 3.5분)에서 진공으로 되어 반응하며, 용융 기어 펌프(extrex SP, Maag pump systems)를 사용하여 자가-세정 용융 필터로 100℃에서 진공으로 되어 전달되고 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에서 파스텔로 성형된다.

<105> 결과로 얻어진 벌집형 중합체는 산가(acid number)가 3.5이고 용융 범위는 72 내지 79℃이다.

<106> 1.1.3 다른 첨가제 성분

<107> 에틸아크릴레이트-옥타데실아크릴레이트 공중합체(ethylacrylate-octadecylacrylate copolymer)(몰비율 2:1, 평균 분자량 7500)

<108> 1.2 광유 중간 유분에 첨가제 성분을 포함하는 용액의 생산

<109> 방향족 탄화수소 혼합물(Solvesso)에서 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체 50% 용액 50 kg, 다른 첨가제 성분, 즉 글리세린 디올레일 에스테르 25 kg, 및 다른 첨가제 성분,즉 톨루엔 내의 에틸아크릴레이트-옥타데실아크릴레이트 공중합체 20% 용액 15 kg을 65 ℃ 휘저음(stirred) 탱크 반응기에서 넣고 120분 동안 저은 다음, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<110> 1.3 광유 조성물의 제조

<111> 1.2에 따른 첨가 용액을 0.48 kg/분으로 800 kg/분으로 흐르는 첨가제가 없는 디젤 생성물 흐름(배치(batch) 16080601)에 주입하고, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<112> 저온 저항성을 위해 광유 조성물을 시험함으로써 -16℃의 CFPP 값을 밝혔다. 단기 침전 시험의 CP값은 +6℃이다. SEDAB 여과 테스트는 통과한 것으로 간주된다(88초에 500 ㎖).

<113> 만약 첨가제로서 단지 변형되지 않은 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스를 포함하는 광유 조성물이 같은 조건에서 제조된다면, CFPP값은 -3℃이다. 단기 침전 시험의 CP값은 +10℃이다. SEDAB 여과 테스트는 실패한 것으로 간주된다(471 ㎖에 > 120초).

<114> 시험예 2

<115> 2.1 출발 물질

<116> 2.1.1 첨가제가 없는 디젤

<117> 배치(Batch) : 030210 테스트 DF 2

<118> 특징:

<119> 운점(CP) : +7℃;

<120> 저온필터막힘점(CFPP) : +2℃

<121> 증류 분석:

<122>

증류된 양 (부피 %) / 온도(℃)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
235	266	279	291	301	310	320	337	342	357	374

<123> 2.1.2 첨가제: 공중합체 왁스와 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체의 혼합물

<124> 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 15 중량%(LEUNA Polymer GmbH에서 제조함, 비닐아세테이트 함량 29.5 중량%, 평균 분자량 2015 g/mol) 및 산화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 a)(평균 분자량 1150 g/mol, 산가(acid number) 6 mg KOH/g, OH 수 32 mg KOH/g) 및 도데실알콜로 부분적으로 에스테르화된 말레산 무수물-옥타데켄 공중합체 b)(몰비율 1.6:1, 산가(acid number) 32, 녹는점 49 내지 52℃)의 벌집형 중합체 85 중량%의

혼합물.

<125> a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체의 생산

<126> 도데실알콜로 부분적으로 에스테르화된 말레산 무수물-옥타데켄 공중합체 b)(몰비율 1.6:1, 산가(acid number) 32, 녹는점 49 내지 52℃)는 3.2 kg/h로 벨트 계량기 연속 저울을 통해서 액체 매질을 위한 측면 흐름 투여 부분 및 두 개의 진공 구역을 가진 Werner&Pfleiderer ZSK 30 트윈-스크류 압출기(L/D 비율 48)의 이송 스크류로 공급되고, 85℃ 열로 용해된다. 산화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 a)(평균 분자량 1150 g/mol, 산가 6 mg KOH/g, OH 수 32 mg KOH/g)는 105℃로 가열된 저장 탱크로부터 2.85 kg/h로 측면 흐름 투여 부분을 통해서 첨가되며, 용융물은 120℃의 첫 번째 반응 구역(머무르는 시간 4.5 분)에서 반응하고, 130℃의 두 번째 반응 구역(머무르는 시간 3.5분)에서 진공으로 되어 반응하며, 용융 기어 펌프(extrex SP, Maag pump systems)를 사용하여 자가-세정 용융 필터로 100℃에서 진공으로 되어 전달되고 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에서 파스텔로 성형된다.

<127> 결과로 얻어진 벌집형 중합체는 산가(acid number)가 2.5이고 용융 범위는 58 내지 66℃이다.

<128> 2.1.3 다른 첨가제 성분들

<129> 펜타에리트라이트 트리에루크산 에스테르(Pentaerythrite trierucic ester)

<130> 에틸아크릴레이트-옥타데실아크릴레이트 공중합체(ethylacrylate-octadecylacrylate copolymer)(몰비율 2:1, 평균 분자량 13500)

<131> 2.2 광유 중간 유분에 첨가제 성분을 포함하는 용액의 생산

<132> C_8-C_9-디젤 방향족 분류(分溜)에서 공중합체 왁스를 가진 a) 및 b)에 기초한 벌집형 폴리머 혼합물 60% 용액 25 kg, 다른 첨가제 성분, 즉 펜타에리트라이트 트리에루크산 에스테르 10 kg, 및 다른 첨가제 성분, 즉 톨루엔 내의 에틸아크릴레이트-옥타데실아크릴레이트공중합체 20% 용액 7 kg를 65 ℃에서 120분 동안 휘저음 탱크 반응기에서 저은 다음, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<133> 2.3 광유 조성물의 제조

<134> 2.2에 따른 첨가 용액을 0.12 kg/분으로 800 kg/분으로 흐르는 첨가제가 없는 디젤 생성물 흐름(배치(batch) 030210)에 주입하고, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<135> 저온 저항성을 위해 광유 조성물을 시험함으로써 -8℃의 CFPP 값을 밝혔다. 단기 침전 시험의 CP값은 +7℃이다. SEDAB 여과 테스트는 통과한 것으로 간주된다(85초에 500 ㎖).

<136> 만약 첨가제로서 단지 공중합체 왁스를 포함하는 광유 조성물이 같은 조건에서 제조된다면, CFPP값은 -5℃이다. 단기 침전 시험의 CP값은 +12℃이다. SEDAB 여과 테스트는 실패한 것으로 간주된다(468 ㎖에▶ 120초).

<137> 시험예 3

<138> 3.1 출발 물질

<139> 3.1.1 첨가제 없는 난방유(heating oil)

<140> 배치(batch) : 030225 테스트 HEL 1

<141> 특징:

<142> 운점(CP) : +1℃;

<143> 저온필터막힘점(CFPP) : -1℃

<144> 증류 분석:

증류된 양(부피 %) / 온도(℃)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
165	196	213	230	249	269	290	310	327	344	363

<145>

<146> 3.1.2 첨가제: 공중합체 왁스와 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체의 혼합물

<147> 다른 첨가제 성분으로서 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스(CW2)(LEUNA Polymer GmbH에서 제조함, 비닐아세테이트 함량 32 중량%, 평균 분자량 2300 g/mol) 25 중량% 및 부분적으로 비누화된(saponified) 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 a3)(평균 분자량 850g/mol, OH 수 16) 및 C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) 말레산 무수물-스티렌 공중합체 b)(몰비율 1:2, 산가(acid number) 19, 녹는점 55 내지 59℃)의 벌집형 공중합체 75 중량%.

<148> a) 및 b)로부터 벌집형 중합체의 생산

<149> C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) 말레산 무수물-스티렌 공중합체 b)(몰비율 1:2, 산가(acid number) 19, 녹는점 55 내지 59℃)는 4.2 kg/h로 벨트 계량기 연속 저울을 통해서 액체 매질을 위한 측면 흐름 투여 부분 및 두 개의 진공 구역을 가진 Werner&Pfleiderer ZSK 30 트윈-스크류 압출기(L/D 비율 48)의 이송 스크류로 공급되고, 90℃ 열로 용해된다. 부분적으로 비누화된(saponified) 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 a3)(평균 분자량 850g/mol, OH 수 16)는 105℃로 가열된 저장 탱크로부터 3.15 kg/h로 측면 흐름 투여 부분을 통해서 첨가되며, 용융물은 120℃의 첫 번째 반응 구역(머무르는 시간 4.5 분)에서 반응하고, 130℃의 두 번째 반응 구역(머무르는 시간 3.5분)에서 진공으로 되어 반응하며, 용융 기어 펌프(extrex SP, Maag pump systems)를 사용하여 자가-세정 용융 필터로 100℃에서 진공으로 되어 전달되고 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에서 파스텔로 성형된다.

<150> 결과로 얻어진 벌집형 중합체는 산가(acid number)가 2.0이고 용융 범위는 65 내지 74℃이다.

<151> 3.1.3 다른 첨가제 성분들

<152> 에틸렌 글리콜디올릭 에스테르(Ethylene glycoldiolic ester)

<153> 폴리에틸렌 글리콜, 몰 량 1500

<154> 3.2 광유 중간 유분에 첨가제 성분을 포함하는 용액의 생산

<155> C_8-C_9-디젤 방향족 분류(分溜)에서 공중합체 왁스를 가진 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체 혼합물의 60% 용액 25 kg, 다른 첨가제 성분, 즉 에틸렌 글리콜디올릭 에스테르(Ethylene glycoldiolic ester) 9 kg, 및 다른 첨가제 성분, 즉 폴리에틸렌 글리콜(몰 량 1500) 4 kg을 65 ℃에서 120분 동안 휘저음 탱크 반응기에서 저은 다음, 그 혼합물을 실온으로 냉각하여 저장 탱크로 옮긴다.

<156> 3.3 광유 조성물의 제조

<157> 3.2에 따른 첨가 용액을 0.24 kg/분으로 800 kg/분으로 흐르는 첨가제가 없는 난방유 생성물 흐름(배치(batch) 030225)에 주입하고, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<158> 저온 저항성을 위해 광유 조성물을 시험함으로써 -15℃의 CFPP 값을 밝혔다.

<159> 만약 첨가제로서 단지 비변형된 공중합체 왁스를 포함하는 광유 조성물이 같은 조건에서 제조된다면, CFPP값은 -12℃이다.

<160> 시험예 4

<161> 4.1 출발 물질

<162> 4.1.1 첨가제 없는 디젤

<163> 배치(Batch) : 16080601 테스트 DF 1

<164> 특징:

<165> 운점(CP) : +6℃;

<166> 저온필터막힘점(CFPP) : +2℃

<167> 증류 분석:

증류된 양 (부피 %) / 온도(℃)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

<168>

<169> 4.1.2 첨가제: 공중합체 왁스와 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체의 혼합물

<170> 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스(LEUNA Polymer GmbH에서 제조함, 비닐아세테이트 함량 32 중량%, 평균 분자량 2300 g/mol) 25중량% 및 에틸렌-비닐아세테이트-글리시딜 메트아크릴레이트-터폴리머 왁스 a)(비닐아세테이트 함량 28 중량%, 글리시딜 메트아크릴레이트 함량 3.5 중량%, 평균 분자량 4200 g/mol) 및 C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) 옥타데켄-말레산 무수물 공중합체 b)(몰비율 1:1.5, 산가(acid number) 25, 평균 분자량 1800)의 벌집형 중합체 75 중량%.

<171> a) 및 b)로부터 벌집형 중합체의 생산

<172> C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) 옥타데켄-말레산 무수물 공중합체 b)(몰비율 1:1.5, 산가(acid number) 25, 평균 분자량 1800)는 2.9 kg/h로 벨트 계량기 연속 저울을 통해서 액체 매질을 위한 측면 흐름 투여 부분 및 두 개의 진공 구역을 가진 Werner&Pfleiderer ZSK 30 트윈-스크류 압출기(L/D 비율 48)의 이송 스크류로 공급되고, 95℃ 열로 용해된다. 에틸렌-비닐아세테이트-글리시딜 메트아크릴레이트 터폴리머 왁스 a)(비닐아세테이트 함량 28 중량%, 글리시딜 메트아크릴레이트 함량 3.5 중량%, 평균 분자량 4200 g/mol)는 105℃로 가열된 저장 탱크로부터 3.0 kg/h로 측면 흐름 투여 부분을 통해서 첨가되며, 용융물은 115℃의 첫 번째 반응 구역(머무르는 시간 4.5 분)에서 반응하고, 130℃의 두 번째 반응 구역(머무르는 시간 3.5분)에서 진공으로 되어 반응하며, 용융 기어 펌프(extrex SP, Maag pump systems)를 사용하여 자가-세정 용융 필터로 90℃에서 진공으로 되어 전달되고 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에서 파스텔로 성형된다.

<173> 결과로 얻어진 벌집형 중합체는 산가(acid number)가 2.2이고 용융 범위는 64 내지 72℃이다.

<174> 4.1.3 다른 첨가제 성분들

<175> 글리세린 디오레일 에스테르(Glycerine dioleyl ester)

<176> 나프탈린(naphaline)과 염화(chlorinated) 폴리에틸렌 왁스의 프리델-크래프츠(Friedel-Krafts) 축합물, 평균 분자량 850

<177> 4.2 광유 중간 유분에 첨가제 성분을 포함하는 용액의 제조

<178> 방향족 탄화수소 혼합물(Solvesso)에서 공중합체 왁스를 가진 a) 및 b)에 기초한 벌집형 중합체 혼합물의 50% 용액 25 kg, 다른 첨가 성분, 즉 글리세린 디오레일 에스테르 10 kg, 및 다른 첨가 성분, 즉 C_8-C_9-디젤 방향족 분류(分溜)에서 나프탈린과 염화(chlorinated) 폴리에틸렌 왁스의 프리델-크래프츠(Friedel-Krafts) 축합물 10% 용액 1 kg을 65 ℃에서 120분 동안 휘저음 탱크 반응기에서 저은 다음, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<179> 4.3 광유 조성물의 제조

<180> 4.2에 따른 첨가 용액을 0.48 kg/분으로 800 kg/분으로 흐르는 첨가제가 없는 디젤 생성물 흐름(배치(batch) 16080601)에 주입하고, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<181> 저온 저항성을 위해 광유 조성물을 시험함으로써 -10℃의 CFPP 값을 밝혔다.

<182> 만약 첨가제로서 단지 비변형된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스를 포함하는 광유 조성물이 같은 조건에서 제조된다면, CFPP값은 -3℃이다.

<183> 시험예 5

<184> 5.1 출발 물질

<185> 5.1.1 첨가제 없는 디젤

<186> 배치(Batch) : 16080601 테스트 DF 1

<187> 운점(CP) : +6℃;

<188> 저온필터막힘점(CFPP) : +2℃

<189> 윤활성 테스트 : 563 ㎛

<190> 증류 분석:

증류된 양(부피 %) / 온도(℃)										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

<191>

<192> 5.1.2 첨가제: c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체

<193> 말레산 무수물과 결합한 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 c)(비닐아세테이트 함량 32 중량%, 말레산 무수물 함량 3.2 중량%, 평균 분자량 3500 g/mol) 및 글리세린 에스테르 및 에루크산(erucic acid)/올레산/리놀산/리놀렌산 혼합물 d)(몰비율 6:1:1:1, 에스테르화(esterification) 정도 74 몰%)의 벌집형 중합체

<194> 말레산 무수물과 결합한 공중합체 왁스 c)의 생산:

<195> 0.2 중량% 활석으로 분말화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스(LEUNA Polymer GmbH에서 제조함, 비닐아세테이트 함량 32 중량%, 평균 분자량 2300 g/mol)는 DD 282 462 A5에 따라 아세톤에 아조이소부티릭 디니트릴(azoisobutyric dinitrile) 1 중량% 및 말레산 무수물 30 중량를 포함하는 용액의 투여량을 첨가함으로써 80℃ 압출기에서 말레산 무수물과 결합되고 결합된 공중합체의 용융물은 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에 위치되고, 파스텔(pastilles)로 성형되며 0.2 중량% 활석으로 분말화된다.

<196> c) 및 d)로부터 벌집형 중합체의 생산

<197> 말레산 무수물과 결합된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 c)(비닐아세테이트 함량 32 중량%, 말레산 무수물 함량 3.2 중량%, 평균 분자량 3500 g/mol)는 4.2 kg/h로 벨트 계량기 연속 저울을 통해서 액체 매질을 위한 측면 흐름 투여 부분 및 두 개의 진공 구역을 가진 Werner&Pfleiderer ZSK 30 트윈-스크류 압출기(L/D 비율 48)의 이송 스크류로 공급되고, 75℃ 열로 용해된다. 글리세린 에스테르 및 에루크산(erucic acid)/올레산/리놀산/리놀렌산 혼합물 d)(몰비율 6:1:1:1)은 100℃로 가열된 저장 탱크로부터 1.2 kg/h로 측면 흐름 투여 부분을 통해서 첨가되며, 용융물은 115℃의 첫 번째 반응 구역(머무르는 시간 4.5 분)에서 반응하고, 130℃의 두 번째 반응 구역(머무르는 시간 3.5분)에서 진공으로 되어 반응하며, 용융 기어 펌프(extrex SP, Maag pump systems)를 사용하여 자가-세정 용융 필터로 100℃에서 진공으로 되어 전달되고 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에서 파스텔로 성형된다.

<198> 결과로 얻어진 벌집형 중합체는 산가(acid number)가 69이고 용융 범위는 72 내지 81℃이다.

<199> 5.1.3 다른 첨가제 성분들

<200> C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) 스티렌-말레산 무수물 공중합체, 평균 분자량 11500 g/mol, 산가(acid number) 35

<201> 에틸아크릴레이트-옥타데실아크릴레이트 공중합체(ethylacrylate-octadecylacrylate copolymer)(몰비율 1:2, 평균 분자량 13500)

<202> 5.2 광유 중간 유분에 첨가제 성분을 포함하는 용액의 제조

<203> C_8-C_9-디젤 방향족 분류(分溜)에서 다른 첨가제 성분, 즉 C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) 스티렌-말레산 무수물 공중합체, 평균 분자량 11500 g/mol, 산가(acid number) 35인 40% 용액 25 kg, 방향족 탄화수소 혼합물(Solvesso)에서 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체 50% 용액 50 kg, 및 다른 첨가제 성분, 즉 톨루엔에서 에틸아크릴레이트-옥타데실아크릴레이트공중합체 20% 용액 15 kg을 65 ℃에서 90분 동안 휘저음 탱크 반응기에서 저은 다음, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<204> 5.3 첨가제를 가진 광유 조성물의 제조

<205> 5.2에 따른 첨가 용액을 0.48 kg/분으로 800 kg/분으로 흐르는 첨가제가 없는 디젤 생성물 흐름(배치(batch) 16080601)에 주입하고, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<206> 저온 저항성을 위해 광유 조성물을 시험함으로써 -15℃의 CFPP 값을 밝혔다. 윤활성 테스트는 450㎛의 "마모 흔적 직경(wear scar diameter)"을 나타낸다.

<207> 만약 첨가제로서 단지 비변형된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스를 포함하는 광유 조성물이 같은 조건에서 제조된다면, CFPP값은 -3℃이고, "마모 흔적 직경(wear scar diameter)"은 520㎛이다.

<208> 시험예 6

<209> 6.1 출발 물질

<210> 6.1.1 첨가제 없는 디젤

<211> 배치(Batch) : 030210 DGO

<212> 특징:

<213> 운점(CP) : +7℃;

<214> 저온필터막힘점(CFPP) : +2℃

<215> 윤활성 테스트 : 556 ㎛

<216> 증류 분석:

증류된 양 (부피 %) / 온도(℃)										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
235	266	279	291	301	310	320	337	342	357	374

<217>

<218> 6.1.2 첨가제: 공중합체 왁스 및 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체의 혼합물

<219> 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스(LEUNA Polymer GmbH에서 제조됨, 비닐아세테이트 함량 32 중량%, 평균 분자량 2300 g/mol) 15 중량% 및 산화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 c)(평균 분자량 950 g/mol, 산가(acid number) 27 mg KOH/g) 및 글리세린 에스테르 및 에루크산(erucic acid)/올레산 혼합물 d)(몰비율 1:1, 에스테르화(esterification) 정도 82 몰%)의 벌집형 중합체 85 중량%의 혼합물

<220> c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체의 생산

<221> 산화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 c)(평균 분자량 950 g/mol, 산가(acid number) 27mg KOH/g)는 3.0 kg/h로 벨트 계량기 연속 저울을 통해서 액체 매질을 위한 측면 흐름 투여 부분 및 두 개의 진공 구역을 가진 Werner&Pfleiderer ZSK 30 트윈-스크류 압출기(L/D 비율 48)의 이송 스크류로 공급되고, 80℃ 열로 용해된다. 글리세린 에스테르 및 에루크산 및 올레산의 산 혼합물 d)(몰비율 1:1, 에스테르화(esterification) 정도 82 몰%)는 2.4 kg/h로 측면 흐름 투여 부분을 통해서 첨가되며, 용융물은 115℃의 첫 번째 반응 구역(머무르는 시간 4.5 분)에서 반응하고, 130℃의 두 번째 반응 구역(머무르는 시간 4.5분)에서 진공으로 되어 반응하며, 용융 기어 펌프(extrex SP, Maag pump systems)를 사용하여 자가-세정 용융 필터로 100℃에서 진공으로 되어 전달되고 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에서 파스텔로 성형된다.

<222> 결과로 얻어진 벌집형 중합체는 산가(acid number)가 7.5이고 용융 범위는 64 내지 72℃이다.

<223> 6.1.3 다른 첨가제 성분들

<224> C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) 스티렌-말레산 무수물 공중합체, 평균 분자량 10500 g/mol, 산가(acid number) 45

<225> 에틸아크릴레이트-부틸아크릴레이트 공중합체(ethylacrylate-butylacrylate copolymer)(몰비율 1:2, 평균 분자량 13500)

<226> 6.2 광유 중간 유분에 첨가제 성분을 포함하는 용액의 제조

<227> C_8-C_9-디젤 방향족 분류(分溜)에서 다른 첨가제 성분, 즉 C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) 스티렌-말레산 무수물 공중합체 40% 용액 25 kg, C_8-C_9-디젤 방향족 분류에서 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체를 가진 공중합체 혼합물 60% 용액 50 kg, 및 다른 첨가제 성분, 즉 톨루엔에서 에틸아크릴레이트-부틸아크릴레이트 공중합체 20% 용액 15 kg을 65 ℃에서 90분 동안 휘저음 탱크 반응기에서 저은 다음, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<228> 6.3 첨가제를 가지는 광유 조성물의 제조

<229> 6.2에 따른 첨가 용액을 0.12 kg/분으로 800 kg/분으로 흐르는 첨가제가 없는 디젤 생성물 흐름(배치(batch) 030210)에 주입하고, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<230> 저온 저항성을 위해 광유 조성물을 시험함으로써 -9℃의 CFPP 값을 밝혔다. 윤활성 테스트는 392㎛의 "마모 흔적 직경(wear scar diameter)"을 나타낸다.

<231> 만약 첨가제로서 단지 공중합체 왁스를 포함하는 광유 조성물이 같은 조건에서 제조된다면, CFPP값은 -5℃이고, "마모 흔적 직경(wear scar diameter)"은 528㎛이다.

<232> 시험예 7

<233> 7.1 출발 물질

<234> 7.1.1 첨가제 없는 난방유

<235> 배치(Batch) : 030225 테스트 HEL 1

<236> 특징:

<237> 운점(CP) : +1℃;

<238> 저온필터막힘점(CFPP) : -1℃

<239> 증류 분석:

증류된 양 (부피 %) / 온도(℃)									
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
165	196	213	230	249	269	290	310	327	344	363

<240>

<241> 7.1.2 첨가제: 공중합체 왁스 및 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체의 혼합물

<242> 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스(LEUNA Polymer GmbH에서 제조됨, 비닐아세테이트 함량 32 중량%, 평균 분자량 2300 g/mol) 25 중량% 및 에틸렌-비닐아세테이트-부틸아크릴레이트-아크릴산 공중합체 c)(평균 분자량 1500 g/mol, 산가(acid number) 35) 및 글리세린 디올레일 에스테르(glycerine dioleyl ester) d)의 벌집형 중합체 75 중량%의 혼합물.

<243> c) 및 d)로부터 벌집형 중합체의 생산

<244> 에틸렌-비닐아세테이트-부틸아크릴레이트-아크릴산 공중합체 c)(평균 분자량 1500 g/mol, 산가(acid number) 35)는 4.5 kg/h로 벨트 계량기 연속 저울을 통해서 액체 매질을 위한 측면 흐름 투여 부분 및 두 개의 진공 구역을 가진 Werner&Pfleiderer ZSK 30 트윈-스크류 압출기(L/D 비율 48)의 이송 스크류로 공급되고, 95℃ 열로 용해된다. 글리세린 디올레일 에스테르(glycerine dioleyl ester) d)는 100℃로 가열된 저장 탱크로부터 1.6 kg/h로 측면 흐름 투여 부분을 통해서 용융물에 첨가되며, 그 용융물은 105℃의 첫 번째 반응 구역(머무르는 시간 4.5 분)에서 반응하고, 130℃의 두 번째 반응 구역(머무르는 시간 4.0분)에서 진공으로 되어 반응하며, 용융 기어 펌프(extrex SP, Maag pump systems)를 사용하여 자가-세정 용융 필터로 100℃에서 진공으로 되어 전달되고 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에서 파스텔로 성형된다.

<245> 결과로 얻어진 벌집형 중합체는 산가(acid number)가 4.5이고 용융 범위는 57 내지 65℃이다.

<246> 7.1.3 다른 첨가제 성분들

<247> C_{16}-C_{18}-지방성 아민으로 부분적으로 이미드화된(imidated) 옥타데켄-말레산 무수물 공중합체(octadecene-maleic anhydride copolymer), 평균 분자량 3700 g/mol, 산가(acid number) 22

<248> 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol), 몰 량 650

<249> 7.2 광유 중간 유분에 첨가제 성분을 포함하는 용액의 제조

<250> C_8-C_9-디젤 방향족 분류(分溜)에서 다른 첨가 성분, 옥타데켄-말레산 무수물 공중합체 40% 용액 25kg, C_8-C_9-디젤 방향족 분류(分溜)에서 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합체 60% 용액 50 kg, 및 다른 첨가 성분, 즉 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol) 3 kg을 65 ℃에서 90분 동안 휘저음 탱크 반응기에서 저은 다음, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<251> 7.3 첨가제를 가지는 광유 조성물의 제조

<252> 7.2에 따른 첨가 용액을 0.24 kg/분으로 800 kg/분으로 흐르는 첨가제가 없는 디젤 생성물 흐름(배치(batch) 030225)에 주입하고, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<253> 저온 저항성을 위해 광유 조성물을 시험함으로써 -15℃의 CFPP 값을 밝혔다.

<254> 만약 첨가제로서 단지 공중합체 왁스를 포함하는 광유 조성물이 같은 조건에서 제조된다면, CFPP값은 -12℃이다.

<255> 시험예 8

<256> 8.1 출발 물질

<257> 8.1.1 첨가제 없는 난방유

<258> 배치(Batch) : 030218 테스트 HEL 2

<259> 특징:

<260> 운점(CP) : +2℃;

<261> 저온필터막힘점(CFPP) : -1℃

<262> 증류 분석:

증류된 양(부피 %) / 온도(℃)										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
173	194	207	225	247	273	299	320	337	355	379

<263>

<264> 8.1.2 첨가제: 공중합체 왁스와 c8) 및 d8)에 기초한 벌집형 중합체의 혼합물

<265> 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스(LEUNA Polymer GmbH에서 제조함, 비닐아세테이트 함량 32 중량%, 평균 분자량 2300 g/mol) 25 중량% 및 메트아크릴산과 결합한 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 c)(비닐아세테이트 함량 28 중량%, 메트아크릴산 함량 4.5 중량%, 평균 분자량 3200g/mol) 및 글리세린디에루크산 에스테르(glycerindierucic ester) d)의 벌집형 중합체 75 중량%의 혼합물.

<266> 메트아크릴산과 결합한 공중합체 왁스 c)의 제조:

<267> 0.2 중량% 활석으로 분말화된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스(LEUNA Polymer GmbH에서 제조함, 비닐아세테이트 함량 32 중량%, 평균 분자량 2300 g/mol)는 DD 282 462 A5에 따라 아세톤에 아조이소부티릭 디니트릴(azoisobutyric dinitrile) 0.5 중량% 및 메트아크릴산 50 중량를 포함하는 용액의 투여량을 첨가함으로써 80℃ 압출기에서 메트아크릴산과과 결합되고, 결합된 공중합체의 용융물은 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에 위치되고, 파스텔(pastilles)로 성형되며 0.2 중량% 활석으로 분말화된다.

<268> c) 및 d)로부터 벌집형 중합체의 제조

<269> 메트아크릴산과 결합한 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스 c)(비닐아세테이트 함량 28 중량%, 메트아크릴산 함량 4.5 중량%, 평균 분자량 3200 g/mol)는 3.5 kg/h로 벨트 계량기 연속 저울을 통해서 액체 매질을 위한 측면 흐름 투여 부분 및 두 개의 진공 구역을 가진 Werner&Pfleiderer ZSK 30 트윈-스크류 압출기(L/D 비율 48)의 이송 스크류로 공급되고, 95℃ 열로 용해된다. 글리세린디에루크산 에스테르(glycerindierucic ester) d)는 100℃로 가열된 저장 탱크로부터 1.45 kg/h로 측면 흐름 투여 부분을 통해서 용융물에 첨가되며, 그 용융물은 125℃의 첫 번째 반응 구역(머무르는 시간 4.5 분)에서 반응하고, 135℃의 두 번째 반응 구역(머무르는 시간 3.5분)에서 진공으로 되어 반응하며, 용융 기어 펌프(extrex SP, Maag pump systems)를 사용하여 자가-세정 용융 필터로 100℃에서 진공으로 되어 전달되고 냉각 컨베이어를 가진 연탄 압축기(briqueting press)에서 파스텔로 성형된다.

<270> 결과로 얻어진 벌집형 중합체는 산가(acid number)가 4.5이고 용융 범위는 55 내지 63℃이다.

<271> 8.1.3 다른 첨가제 성분들

<272> 나프탈린(naphthaline)과 염화된(chlorinated) 폴리에틸렌 왁스의 프리델-크래프츠(Friedel-Krafts) 축합물, 평균 분자량 850

<273> 8.2 광유 중간 유분에 첨가제 성분을 포함하는 용액의 제조

<274> C_8-C_9-디젤 방향족 분류(分溜)에서 다른 첨가 성분, 즉 나프탈린과 염화된 폴리에틸렌 왁스의 프리델-크래프츠(Friedel-Krafts) 축합물 10% 용액 1.2 kg을 65 ℃ C_8-C_9-디젤 방향족 분류에서 c) 및 d)에 기초한 벌집형 중합

체 60 % 용액 2 kg을 포함하는 휘저음 탱크 반응기에 주입하고, 혼합물을 120분 동안 휘저음 탱크 반응기에서 저은 다음, 저장 탱크로 옮긴다.

<275> 8.3 첨가제를 가지는 광유 조성물의 제조

<276> 8.2에 따른 첨가 용액을 0.28 kg/분으로 800 kg/분으로 흐르는 첨가제가 없는 난방유 생성물 흐름(배치(batch) 030218)에 주입하고, 그 혼합물을 저장 탱크로 옮긴다.

<277> 저온 저항성을 위해 광유 조성물을 시험함으로써 -15℃의 CFPP 값을 밝혔다.

<278> 만약 첨가제로서 단지 비변형된 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 왁스(CW3)를 포함하는 광유 조성물이 같은 조건에서 제조된다면, CFPP값은 -1℃이다.