



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월26일
(11) 등록번호 10-1287810
(24) 등록일자 2013년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 8/10 (2006.01) C08G 8/04 (2006.01)
C08L 61/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0090701
(22) 출원일자 2006년09월19일
심사청구일자 2011년09월16일
(65) 공개번호 10-2007-0033895
(43) 공개일자 2007년03월27일
(30) 우선권주장
10 2005 045 134.9 2005년09월22일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US6258135 A
KR100523677 B1
JP평성10292012 A
전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자
클라리안트 프로두크테 (도이칠란트) 게엠베하
독일 디-65929 프랑크푸르트 암 마인 브뤼닝스트
라쎄 50
(72) 발명자
크롤 맞티아스
독일 55296 하투스하임 암 라인헤셴블릭 27
코어스 카르스텐
독일 84489 부르크하우젠 인 덴 그뤼벤 153
라우쉬 하이디
독일 84518 가르힝/알츠 카날슈트라쎄 14
(74) 대리인
손영태, 장훈

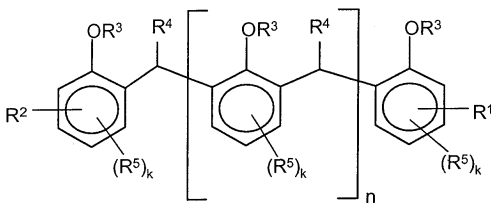
심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 연료유의 저온 유동성 및 윤활성 향상용 첨가제

(57) 요약

본 발명은 화학식 A의 반복 구조 단위를 갖는 올리고머 또는 중합체를 함유하는 알킬페놀-알데히드 수지에 관한 것이다.

화학식 A



위의 화학식 A에서,

R¹은 하나 이상의 카복실, 카복실레이트 및/또는 에스테르 그룹을 함유하는 탄소수 10 내지 40의 측쇄 알킬 또는 알케닐 라디칼이고,

R²는 수소 또는 R¹이며,

R³은 수소 또는 화학식 -(A-O)_m-H의 알콕시 그룹(여기서, A는 C₂-C₄-알킬렌 그룹이고, m은 1 내지 100이다)이고,

R⁴는 수소, C₁-C₁₁-알킬 라디칼 또는 카복실 그룹이며,

R⁵는 C₁-C₂₀₀-알킬, C₁-C₂₀₀-알케닐, O-R⁶ 또는 O-C(O)-R⁶(여기서, R⁶은 C₁-C₂₀₀-알킬 또는 C₁-C₂₀₀-알케닐이다)이고,

n은 1 내지 100이며,

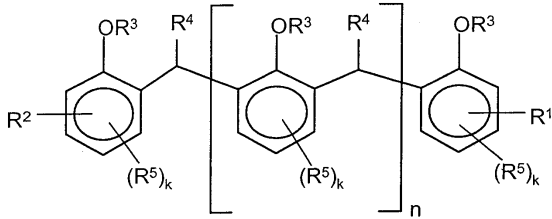
k는 1 또는 2이다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 A의 반복 구조 단위를 갖는 올리고머 또는 중합체를 함유하는, 알킬페놀-알데히드 수지.

화학식 A



위의 화학식 A에서,

R¹은 카복실, 카복실레이트 및 에스테르 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹을 함유하는 탄소수 10 내지 40의 측쇄 알킬 또는 알케닐 라디칼이고,

R²는 수소 또는 R¹이며,

R³은 수소 또는 화학식 -(A-O)_m-H의 알콕시 그룹이고, 여기서, A는 C₂-C₄-알킬렌 그룹이고, m은 1 내지 100이고,

R⁴는 수소, C₁-C₁₁-알킬 라디칼 또는 카복실 그룹이며,

R⁵는 C₁-C₂₀₀-알킬, C₁-C₂₀₀-알케닐, O-R⁶ 또는 O-C(O)-R⁶이고, 여기서, R⁶은 C₁-C₂₀₀-알킬 또는 C₁-C₂₀₀-알케닐이고,

n은 1 내지 100이며,

k는 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R¹이 C₁₂-C₂₂-알킬 또는 C₁₂-C₂₂-알케닐인, 알킬페놀-알데히드 수지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R³이 수소인, 알킬페놀-알데히드 수지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, A가 에틸렌 그룹인, 알킬페놀-알데히드 수지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, R⁴가 수소인, 알킬페놀-알데히드 수지.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, R⁵ 및 R⁶이 각각 서로 독립적으로 C₄-C₂₀-알킬인, 알킬페놀-알데히드 수지.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, n이 2 내지 10인, 알킬페놀-알데히드 수지.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 따르는 하나 이상의 알킬페놀-알데히드 수지와 하나 이상의 에틸렌계 불포화 에스테르 공중합체(성분 II)를 포함하는, 조성물.

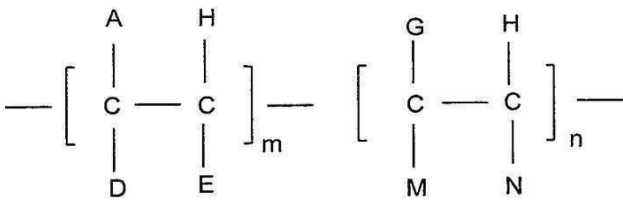
청구항 9

제1항 또는 제2항에 따르는 하나 이상의 알킬페놀-알데히드 수지와 지방 아민과 아실 그룹 함유 화합물과의 반응 생성물인 하나 이상의 지용성 극성 질소 화합물(성분 III)을 포함하는, 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따르는 하나 이상의 알킬페놀-알데히드 수지와 화학식 B의 콤형 중합체(comb polymer)(성분 IV)를 포함하는, 조성물.

화학식 B



위의 화학식 B에서,

A는 R', COOR', OCOR', R"-COOR' 또는 OR'이고,

D는 H, CH₃, A 또는 R"이며,

E는 H 또는 A이고,

G는 H, R" 또는 R"-COOR'이며,

M은 H, COOR", OCOR", OR" 또는 COOH이고,

N은 H, R", COOR" 또는 OCOR"이며,

R'는 탄소수 8 내지 50의 탄화수소 쇠이고,

R"는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 쇠이며,

m은 0.4 내지 1.0이고,

n은 0 내지 0.6이다.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 따르는 하나 이상의 알킬페놀-알데히드 수지와 탄소수 12 내지 30의 알킬 라디칼을 하나 이상 함유하는 폴리올의 에스테르, 폴리올의 에테르, 또는 폴리올의 에테르와 폴리올의 에스테르인 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 화합물(성분 V)을 포함하는, 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 따르는 하나 이상의 알킬페놀-알데히드 수지와 에틸렌 뿐만 아니라, 분자량이 120,000g/mol 이하인 탄소수 3 내지 24의 α-올레핀으로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 하나 이상의 올레핀 공중합체(성분 VI)를 포함하는, 조성물.

청구항 13

식물성 또는 동물성 원료로부터 수득된 오일 또는 미네랄 오일 증류물을 포함하고, 제1항 또는 제2항에 따르는 알킬페놀-알데히드 수지를 1 내지 1000ppm 포함하며, 황 함량이 350ppm 미만인, 연료 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 미네랄 오일 증류물이 증질유인, 연료 조성물.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 황 함량 350ppm 미만의 증질유의 윤활성 또는 식물성 또는 동물성 원료로부터 수득된 오일의 윤활성을 향상시키기 위해 사용되는, 알킬페놀-알데히드 수지.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 황 함량 350ppm 미만의 증질유의 저온 특성 또는 식물성 또는 동물성 원료로부터 수득된 오일의 저온 특성을 향상시키기 위해 사용되는, 알킬페놀-알데히드 수지.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 황 함량 350ppm 미만의 증질유로 이루어지거나 식물성 또는 동물성 원료로부터 수득된 오일로 이루어진 유액을 물로 분할시키기 위해 사용되는, 알킬페놀-알데히드 수지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 연료유용 첨가제로서의 성능 특성이 향상된, 지방산 또는 이의 유도체의 구조 단위를 포함하는 알킬페놀-알데히드 수지에 관한 것이다.
- [0002] 폴리사이클릭 방향족 탄화수소는, 원료 오일의 증류시 생성된 비교적 고비점의 모든 분획들로 이루어진 성분이다. 폴리사이클릭 방향족 탄화수소는 생물의 건강 및 환경에 유해한 것으로 간주된다. 따라서, 연료유 중의 폴리사이클릭 방향족 탄화수소의 함량은 추가로 저하되어야 하며, 그 결과, 배기 가스 중에 건강에 유해한 입자의 배출이 감소되는 것을 포함하는 효과가 나타난다. 폴리사이클릭 방향족 탄화수소(폴리방향족 화합물로도 알려짐), 예를 들면, 암을 유발하는 것으로 의심되는 나프탈렌과 관련된 건강 문제는, 공업 제품 중에서의 이들 물질의 양을 감소시키는 방식으로 접근된다. 동일한 이유로, 재생 가능한 원재료를 기본으로 하는 연료유에 있어서, 첨가제 제조용 용매로 주로 사용되는 미네랄 원료의 탄화수소를 재생 가능한 원재료를 대체시키는 방식으로 접근된다. 본원에서, 폴리방향족 탄화수소는 2개 이상의 융합된 방향족 환을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0003] 사용 특성을 향상시키기 위해, 각종 유형의 첨가제를 미네랄로 이루어진 원료 오일에 가하고, 동물성 원료 및 식물성 원료로 이루어진 원료 오일에도 가한다. 이들 첨가제는 주로 합성 단량체성 화합물 및 중합체성 화합물이다. 각종 목적에 사용되는 일련의 화합물에는 알킬페놀 수지 및 이의 유도체가 있으며, 이들은 알킬페놀을 산성 및 염기성 조건하에 알데히드와 축합 반응시켜 제조한다. 예를 들면, 알킬페놀 수지를 증질유의 저온 유동성 향상제, 윤활성 향상제, 산화 억제제, 부식 억제제 및 아스팔트 분산제로 사용하고, 알콕시화 알킬페놀 수지를 유화 방지제로 사용한다. 또한, 알킬페놀 수지를 항공유용 안정제로 사용한다. 또한, 알데히드 또는 케톤을 함유한 벤조산 에스테르의 수지를 연료유용 저온 첨가제로 사용한다.
- [0004] 통상적으로, 알킬페놀 수지를 제조하기 위한 축합 반응은 비교적 고비점의 방향족 용매 중에서 수행한다. 또한, 연료유용 첨가제로 사용하기 위해, 점도가 높거나 취화성인(brittle) 중합체 자체인 알킬페놀 수지를 용매에 용해시켜야 한다. 알킬페놀 수지의 물리화학적 특성 때문에, 축합 반응 및 축합물의 제조를 위한 비교적 고비점의 방향족 탄화수소 또는 기술적 탄화수소 혼합물을 제공하는 것이 바람직하다. 이들 화합물은 폴리방향족 탄화수소를 통상적으로 10중량% 이상 함유한다. 이들 화합물의 용해 특성 때문에, 지방족 탄화수소는 알킬페놀 수지에 부적합하다.
- [0005] 종종, 알려진 첨가제의 성능조차도 불만족스럽다. 수소화 조건하에 정련되고 황과 방향족 화합물의 함량이 낮으며 이와 동시에 n-파라핀의 함량이 높은 연료유에서, 선행 기술의 저온 유동성 향상제 및 파라핀 분산제의 효

과는 불충분하다. 또한, 첨가제 패키지 중의 에틸렌 공중합체 및 극성 질소 화합물과 같은 추가의 첨가제와의 알킬페놀 수지의 혼화성은 종종 불충분해서, 상 분리가 발생한다.

- [0006] 유럽 공개특허공보 제0 311 452호에는, 연료유 및 윤활유용 저온 첨가제로서의 알킬페놀-포름알데히드 축합물이 기재되어 있다.
- [0007] 유럽 공개특허공보 제0 857 776호 및 유럽 공개특허공보 제1 088 045호에는, 중질유의 저온 특성을 향상시키기 위한, 에틸렌 공중합체 및 질소 함유 파라핀 분산체의 배합물 중의 알킬페놀 수지의 용도가 기재되어 있다.
- [0008] 유럽 공개특허공보 제0 935 645호에는, 저황 중질유의 윤활성을 향상시키기 위한 알킬페놀 수지의 용도가 기재되어 있다.
- [0009] 유럽 공개특허공보 제1 482 024호에는, 연료유용 저온 첨가제로서의, p-하이드록시벤조산 에스테르와 알데히드 또는 케톤의 축합물이 기재되어 있다.
- [0010] 유럽 공개특허공보 제0 381 966호에는, 공비적으로(azeotropically) 물을 분리시키면서 페놀을 알데히드와 축합하여 노블락 화합물을 제조하는 방법이 기재되어 있다.
- [0011] 유럽 공개특허공보 제1 380 633호에는, 탄소쇄 길이가 탄소수 8 내지 30인 지방산의 에스테르, 1가 C1-C5 알콜 및 하나 이상의 알킬페놀-알데히드 수지를 포함하는, 산화 안정된 오일 액체가 기재되어 있다. 당해 수지는 용매의 부재하에 제조되고 사용된다.

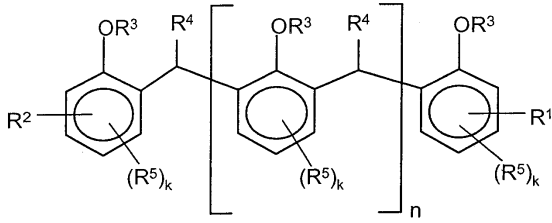
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0012] 본 발명에서, 알킬페놀 수지는 알킬 라디칼 함유 페놀을 알데히드 또는 케톤과 축합시켜 수득할 수 있는 중합체 전체를 의미하는 것으로 이해된다. 알킬 라디칼은 C-C 결합을 통하여 또는 관능성 그룹, 예를 들면, 에스테르 또는 에테르를 통하여 페놀의 아릴 라디칼과 직접 결합할 수 있다. 페놀은 알콕시화될 수 있다.
- [0013] 따라서, 본 발명의 목적은 미네랄 오일 증류물의 저온 특성과 윤활 특성 둘 다를 향상시키기 위한, 단량체성 또는 저분자량 다방향족(polyaromatic) 화합물을 사실상 함유하지 않는 첨가제를 찾는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은, 복수의 활성 물질을 포함하는 첨가제 패키지에서의 상 분리를 방지하기 위해, 알킬페놀 수지와 추가의 첨가제 성분, 특히 추가의 저온 첨가제 성분 사이의 혼화성을 향상시키는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0014] 탄소수 2 내지 50의 지방산 또는 이의 유도체, 예를 들면, 탄소원자 1 내지 10개 및 OH 그룹 1 내지 5개를 갖는 알콜과의 이의 에스테르의 존재하에 알킬페놀을 알데히드와 축합 반응시킴으로써, 연료유용 첨가제로서의 성능 특성이 향상된 수지가 제조됨이 밝혀졌다. 특히, 에틸렌 공중합체 및 임의의 극성 질소 화합물의 배합물에서, 상기한 수지는 통상의 수지에 비해 저온 유동성 향상제 및 윤활성 첨가제로서의 효과가 향상되는 것으로 나타난다. 3가지 중합체 그룹의 혼화성 또한 명확하게 향상된다. 결과적으로, 상 분리를 방지하기 위한 용해제가 더 이상 불필요하다. 이와 동시에, 위에서 언급한 지방산 및 이의 유도체는 첨가제 농축물의 제조를 위한 용매로 적합하다.
- [0015] 따라서, 본 발명은 화학식 A의 반복 구조 단위를 갖는 올리고머 또는 중합체를 함유하는 알킬페놀-알데히드 수지를 제공한다.

[0016] [화학식 A]



[0017]

[0018] 위의 화학식 A에서,

[0019] R¹은 하나 이상의 카복실, 카복실레이트 및/또는 에스테르 그룹을 함유하는 탄소수 10 내지 40의 측쇄 알킬 또는 알케닐 라디칼이고,

[0020] R²는 수소 또는 R¹이며,

[0021] R³은 수소 또는 화학식 -(A-O)_m-H의 알콕시 그룹(여기서, A는 C₂-C₄-알킬렌 그룹이고, m은 1 내지 100이다)이고,

[0022] R⁴는 수소, C₁-C₁₁-알킬 라디칼 또는 카복실 그룹이며,

[0023] R⁵는 C₁-C₂₀₀-알킬, C₁-C₂₀₀-알케닐, O-R⁶ 또는 O-C(O)-R⁶(여기서, R⁶은 C₁-C₂₀₀-알킬 또는 C₁-C₂₀₀-알케닐이다)이고,

[0024] n은 1 내지 100이며,

[0025] k는 1 또는 2이다.

[0026] 추가로, 본 발명은 황 함량이 350ppm 미만이고 본 발명의 알킬페놀-알데히드 수지 1 내지 1000ppm 및 미네랄 오일 증류물 및/또는 식물성 또는 동물성 원료로부터 수득한 오일인 액체 연료를 포함하는 연료 조성물을 제공한다.

추가로, 본 발명은 황 함량이 350ppm 미만인 중질유의 순환성을 향상시키기 위한 본 발명의 알킬페놀-알데히드 수지의 용도를 제공한다.

[0027] 추가로, 본 발명은 황 함량이 350ppm 미만인 중질유의 저온 유동성 및 식물성 또는 동물성 원료의 연료유의 저온 유동성을 향상시키기 위한, 본 발명의 알킬페놀-알데히드 수지의 용도를 제공한다.

[0028] A는 바람직하게는 에틸렌 및/또는 프로필렌 그룹, 특히 에틸렌 그룹이다.

[0029] m은 바람직하게는 2 내지 50, 특히 3 내지 20이다.

[0030] R⁴는 바람직하게는 수소 또는 C₁-C₃-알킬, 특히 수소이다.

[0031] R⁶은 바람직하게는 C₄-C₂₀-알킬 또는 C₄-C₂₀-알케닐, 특히 C₆-C₁₆-알킬 또는 C₆-C₁₆-알케닐이다.

[0032] R⁵는 더욱 바람직하게는 C₄-C₂₀-알킬 또는 C₄-C₂₀-알케닐, 특히 C₆-C₁₆-알킬 또는 C₆-C₁₆-알케닐, 예를 들면, C₆-C₁₂-알킬 또는 C₆-C₁₂-알케닐이다.

[0033] n은 바람직하게는 2 내지 50, 특히 3 내지 25, 예를 들면, 5 내지 15이다.

[0034] k는 바람직하게는 1이다.

[0035] k가 1이고, R⁵가 OR³ 그룹에 대해 파라-위치에 존재하는 것 또한 바람직하다.

[0036] R¹은 바람직하게는 C₁₂-C₂₄-알킬 또는 C₁₂-C₂₄-알케닐 라디칼, 특히 C₁₆-C₂₀-알킬 또는 C₁₆-C₂₀-알케닐 라디칼이다. 바람직하게는, R¹ 라디칼은 알킬 쇠의 제2 탄소 원자를 통해 방향족 환 시스템에 결합된다. 이러한 결합은 불포

화 지방산 또는 불포화 지방산 유도체의 이중 결합을 통한 페놀의 알킬화로부터 유래하며, 이는 측쇄내서의 이의 위치를 결정한다. R^1 라디칼은 바람직하게는 포화된다. 추가의 바람직한 양태에서, R^1 라디칼은 이중 결합을 1 또는 2개, 특히 1개 함유한다. R^1 라디칼은 바람직하게는 말단 카복실 그룹을 함유한다. 추가의 바람직한 양태에서, R^1 라디칼은 알콜 성분이 탄소원자 1 내지 5개 및 OH 그룹 1 내지 6개를 갖는 알콜로부터 유도된 말단 에스테르 잔기를 함유한다. 더욱 바람직하게는, 당해 에스테르는 탄소수 1 내지 4의 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올 및 프로판올로부터 유도된다.

[0037] 본 발명의 알킬페놀 수지에 존재하는 카복실산 그룹은, 축합 후에 완전히 중화되거나, 예를 들면, 90%, 70%, 50%, 25% 또는 10%만큼 부분적으로 중화될 수 있다. 중화는 바람직하게는 암모니아, 아민 또는 방향족 염기로 수행한다. 적합한 아민은, 알킬 라디칼의 탄소수가 각각 서로 독립적으로 1 내지 24, 바람직하게는 4 내지 22인 1급, 2급 및 3급 아민이다. 하나 이상의 C_{12} - C_{24} -알킬 라디칼을 갖는 1급 및 2급 아민, 예를 들면, 코코넛 지방 아민, 탈로우(tallow) 지방 아민, 디코코넛 지방 아민, 디탈로우 지방 아민, 디베헤닐아민 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 또한, $4n + 2\pi$ 전자를 갖는 완전 공액된 사이클릭 탄화수소 골격; 및 염을 형성시킬 수 있는 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 질소를 갖는 방향족 염기성 화합물, 예를 들면, 피리딘 및 이미다졸이 중화에 적합하다.

[0038] 본 발명의 알킬페놀 수지에 존재하는 카복실산 그룹은, 축합 후에, 알킬렌 옥사이드와 완전히 반응하거나, 예를 들면, 90%, 70%, 50%, 25% 또는 10%만큼 부분적으로 반응할 수 있다. 적합한 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물이다. 옥사알킬화(oxalkylation)는, 카복실산 그룹에 의해 바람직하게는 1 내지 100mol, 특히 5 내지 20mol의 알킬렌 옥사이드를 사용하여 수행된다.

[0039] 본 발명의 알킬페놀-알데히드 수지는, 예를 들면, 상응하는 알킬페놀을 알데히드 또는 케톤, 예를 들면, 포름알데히드와 축합시켜 수득할 수 있으며, 알데히드 또는 케톤은 알킬페놀 1mol당 바람직하게는 0.5 내지 1.5mol, 특히 0.8 내지 1.2mol 사용하고, 당해 축합 반응은 지방산 또는 지방산 유도체, 바람직하게는 지방산 알킬 에스테르의 존재하에 수행된다. 축합 반응은 바람직하게는 알킬페놀, 알킬페놀, 알데히드 또는 케톤 및 지방산 또는 지방산 에스테르의 총 중량을 기준으로 하여, 지방산 또는 지방산의 에스테르 1 내지 70중량%, 바람직하게는 3 내지 60중량%, 특히 5 내지 50중량%의 존재하에 수행한다. 지방산 또는 지방산 에스테르는 시약으로서 저농도로, 예를 들면, 1 내지 10중량%, 바람직하게는 2 내지 5중량%로 가할 수 있지만, 더욱 바람직하게는 다량으로, 예를 들면, 10 내지 70중량%, 특히 20 내지 60중량% 가할 수 있으며, 다량을 가하는 경우, 반응 혼합물의 점도가 저하되어 취급이 용이해진다. 반응이 완결되면 과량의 지방산 또는 지방산 유도체를, 예를 들면, 증류시켜 제거할 수 있지만, 바람직하게는 수지 중에 잔류시킨다. 본 발명의 알킬페놀 수지 및 당해 수지를 포함하는 연료유는 하나 이상의 지방산 또는 지방산 유도체, 특히 지방산 에스테르를 알킬페놀 수지 1중량부당 바람직하게는 0.2 내지 5중량부, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 3중량부, 예를 들면, 0.5 내지 2중량부 함유한다.

[0040] 당해 축합 반응은 바람직하게는 70 내지 200°C, 예를 들면, 90 내지 160°C에서 수행된다. 통상적으로 염기 또는 산 0.05 내지 5중량%가 촉매 작용을 한다. 알킬페놀과 알데히드의 축합 반응에 사용되는 촉매는 카복실산, 예를 들면, 아세트산 및 옥살산; 특히 강한 무기산, 예를 들면, 염산, 인산 및 황산; 및 설폰산이다. 설폰산 그룹 하나 이상 및 탄소수 1 내지 40, 바람직하게는 3 내지 24의 포화 또는 불포화 직쇄, 측쇄 및/또는 사이클릭 탄화수소 라디칼 하나 이상을 함유하는 설폰산이 특히 바람직하다. 하나 이상의 C_1 - C_{28} -알킬 라디칼, 특히 C_3 - C_{22} -알킬 라디칼을 갖는 방향족 설폰산, 특히 알킬방향족 모노설폰산이 특히 바람직하다. 알킬방향족 설폰산은 바람직하게는 1 또는 2종, 특히 1종의 알킬 라디칼을 갖는다. 모(parent) 아릴 그룹은 바람직하게는 모노사이클릭 및 바이사이클릭, 특히 모노사이클릭이다. 바람직한 양태에서, 아릴 그룹은 어떠한 카복실 그룹도 갖지 않으며, 특히 설폰산 및 알킬 그룹만을 갖는다. 적합한 예는 메탄설폰산, 부탄설폰산, 벤젠설폰산, p-톨루엔설폰산, 자일렌설폰산, 2-메시틸렌설폰산, 4-에틸벤젠설폰산, 이소프로필벤젠설폰산, 4-부틸벤젠설폰산, 4-옥틸벤젠설폰산, 도데실벤젠설폰산, 디도데실벤젠설폰산 및 나프탈렌설폰산이다. 이들 설폰산의 혼합물 또한 적합하다. 통상적으로, 반응이 완결된 후에, 이들 설폰산은 그 자체로 또는 중화된 형태로 생성물에 잔존한다.

[0041] 바람직하게는, 알킬페놀 수지의 축합 반응에 사용되는 산성 촉매는 염기, 예를 들면, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 용액으로 중화되거나, 바람직하게는 아민 또는 방향족 염기로 중화된다. 바람직하게는, 촉매로 사용된 산을 염기 0.8 내지 10mol, 바람직하게는 0.9 내지 5mol, 더욱 바람직하게는 0.95 내지 2mol과, 예를 들면, 대략 동물의 양으로 반응시켜 중화를 수행한다. 특히, 다염기성 산 및/또는 염기의 경우, 전환되는 모든 산 및 염기 그룹의 몰 수가 고려된다. 형성된 염은 후속적으로 제거할 수 있지만, 바람직하게는 알킬페놀 수지에

잔존한다.

- [0042] 본 발명의 연료유는 하나 이상의 본 발명의 알킬페놀 수지를 바람직하게는 1 내지 1000ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 150ppm, 특히 10 내지 100ppm 함유한다.
- [0043] OH 그룹에 대해 오르토 및/또는 파라 위치에 1 또는 2개의 알킬 라디칼을 갖는 알킬페놀 수지로부터 유도된 알킬페놀-알데히드 수지가 본 발명에 따라 특히 적합하다. 특히 바람직한 출발 물질은 방향족 환 위에 알데히드와 축합 가능한 2개 이상의 수소 원자를 함유한 알킬페놀, 특히 모노알킬화 페놀이다. 더욱 바람직하게는, 알킬 라디칼은 페놀계 OH 그룹에 대해 파라 위치에 존재한다. 본 발명의 수지를 제조하기 위해, p-알킬페놀, 사용되는 알킬페놀 전체를 기준으로 하여, 50mol% 이상, 더욱 바람직하게는 70mol% 이상, 특히 90mol% 이상, 예를 들면, 95mol% 이상 또는 97mol% 이상으로 이루어진 알킬페놀을 제공하는 것이 바람직하다. OH 그룹에 대해 2개의 오르토 위치와 1개의 파라 위치에서 알데히드와 축합 반응할 수 있는 삼관능성 페놀의 비율은, 사용되는 알킬페놀의 총 몰수를 기준으로 하여, 바람직하게는 10mol% 미만, 특히 5mol% 미만, 예를 들면, 4mol% 미만이다. 알킬 라디칼(알킬페놀에 대해, 당해 라디칼은 일반적으로 아래에서 정의한 탄화수소를 의미하는 것으로 이해된다)은 본 발명에 따르는 방법에서 사용되는 알킬페놀-알데히드 수지와 동일하거나 상이할 수 있으며, 당해 라디칼은 포화 또는 불포화될 수 있고, 탄소수가 1 내지 200, 바람직하게는 1 내지 20, 특히 4 내지 12이며, 바람직하게는 n-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 이소헥실, n-옥틸, 이소옥틸, n-노닐, 이소노닐, n-데실, 이소데실, n-도데실, 이소도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 트리프로페닐, 테트라프로페닐, 폴리(프로페닐) 및 폴리(이소부테닐) 라디칼이다. 이들 라디칼은 바람직하게는 포화된다.
- [0044] 또한, 적합한 알킬페놀 수지는 추가의 페놀 유사체의 구조 단위, 예를 들면, 살리실산, 하이드록시벤조산 및 이들의 유도체, 예를 들면, 에스테르, 아마이드 및/또는 염을 함유하거나 이들로 이루어질 수 있다.
- [0045] 알킬페놀-알데히드 수지의 제조에 적합한 알데히드는 탄소수가 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 4인 알데히드, 예를 들면, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부티르알데히드, 2-에틸헥산알, 벤즈알데히드, 글리옥살산 및 이들의 반응성 등가물, 예를 들면, 파라포름알데히드 및 트리옥산이다. 파라포름알데히드, 특히 포르말린 형태의 포름알데히드가 특히 바람직하다.
- [0046] 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 THF 중에서 폴리(스티렌) 표준 물질에 대해 측정된 알킬페놀 수지의 분자량은 바람직하게는 400 내지 25,000g/mol, 바람직하게는 600 내지 10,000g/mol, 특히 800 내지 5,000g/mol, 예를 들면, 900 내지 3,000g/mol이다. Mw/Mn은 바람직하게는 1.2 내지 4.0, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 3.0이다. 당해 문맥에서, 알킬페놀-알데히드 수지가 이용 분야에 따라 적어도 0.001 내지 1중량%의 농도로 지용성이어야 하는 것이 필요 조건이다.
- [0047] 본 발명의 알킬페놀 수지의 제조에 적합한 지방산은 탄소수가 바람직하게는 6 내지 40, 특히 10 내지 26, 특히 12 내지 22이다. 지방산의 알케닐 라디칼 및 알킬 라디칼은 본질적으로 탄소 및 수소로 이루어진다. 그러나, 추가의 치환체, 예를 들면, 하이드록실 또는 할로겐 그룹을 포함할 수도 있으며, 단, 이들은 주요 탄화수소 특성들에 영향을 끼치지 않는다. 직쇄 및 측쇄 탄화수소 라디칼을 갖는 지방산이 바람직하고, 직쇄 라디칼을 갖는 지방산이 특히 바람직하다. 지방산은 바람직하게는 하나 이상의 이중 결합을 함유한다. 이중 결합은 바람직하게는 카복실 관능기에 대해 α, β 위치에 존재하지 않는다. 지방산은 다수의 이중 결합, 예를 들면, 2 또는 3개의 이중결합을 함유할 수 있으며, 천연 또는 합성 원료로 제조할 수 있다. 다중불포화 카복실산의 경우, 이의 이중 결합은 개별적이거나 공액될 수 있다. 탄소수가 10 내지 26인 2개 이상의 불포화 지방산들의 혼합물이 바람직하다. 지방산 50중량% 이상, 특히 75중량% 이상, 예를 들면, 90중량% 이상이 하나 이상의 이중 결합을 갖는 지방산 혼합물이 특히 바람직하다. 본 발명의 에스테르의 모 지방산 또는 지방산 혼합물의 요오드가 (I/100g)는 바람직하게는 50g 이상, 더욱 바람직하게는 60 내지 190g, 특히 100 내지 180g, 특히 120 내지 180g이다.
- [0048] 적합한 불포화 지방산은, 예를 들면, 올레산, 에루스산, 팔미톨레산, 미리스톨레산, 리놀레산, 리놀렌산, 엘라에오스테르산(elaeosteric acid), 아라키돈산 및/또는 리시놀산이다. 본 발명에 따라, 천연 지방 및 오일, 예를 들면, 코코넛유 지방산, 땅콩유 지방산, 생선유 지방산, 아마인유 지방산, 팜유 지방산, 평지씨(rapeseed)유 지방산, 리시넨(ricinene)유 지방산, 캐스터유 지방산, 평지(colza)유 지방산, 대두유 지방산, 해바라기씨유 지방산, 홍화씨유 지방산 및 탈(tall)유 지방산으로부터 수득되는 지방산 혼합물 및, 예를 들면, 증류에 의해 이들로부터 수득되는 분획이 바람직하다.
- [0049] 마찬가지로, 지방산 혼합물의 구성 성분으로서, 디카복실산, 예를 들면, 이량체 지방산 및 (C₈-C₅₀-알킬 및

C₈-C₅₀-알케닐 라디칼, 바람직하게는 C₈-C₄₀-알킬 및 C₈-C₄₀-알케닐, 특히 C₁₂-C₂₂-알킬 및 C₁₂-C₂₂-알케닐을 갖는) 알킬석신산 및 알케닐석신산이 적합하다. 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄형(올리고머화된 알켄, 폴리이소부틸렌)일 수 있으며, 포화 또는 불포화될 수 있다. 당해 알킬 라디칼은, 성분(A)를 기준으로 하여, 10중량% 이하, 특히 5중량% 미만의 비율이 바람직하다.

[0050] 바람직한 지방산 및 이들의 혼합물은 포화 지방산, 예를 들면, 라우르산, 트리테칸산, 미리스트산, 펜타데칸산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 이소스테아르산, 아라킨산 및 베헨산을 20중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 미만, 특히 5중량% 미만, 특히 2중량% 미만의 최소량으로 포함한다.

[0051] 또한, 지방산은 수지 산, 예를 들면, 아비에트산, 디하이드로아비에트산, 테트라하이드로아비에트산, 데하이드로아비에트산, 네오아비에트산, 피마르산, 레보피마르산, 팔루스트린산 및 이들의 유도체를 20중량% 이하, 바람직하게는 25중량% 이하, 예를 들면, 1 내지 5중량%의 최소량으로 포함한다. 지방산은 바람직하게는 수지산을 2중량% 미만 함유하며, 특히 필수적으로 수지산을 함유하지 않는다.

[0052] 본 발명의 알킬페놀 수지의 제조에 특히 적합한 지방산 에스테르는, 위에서 언급한 지방산과 탄소수 1 내지 5의 저급 알콜로부터 유도된 지방산 에스테르이며, 위에서 언급한 지방산과 탄소수 1 내지 5의 저급 알콜 및 오직 하나의 OH 그룹을 갖는 에스테르가 특히 바람직하다. 특히 적합한 알콜의 예는 메탄올, 에탄올 및 프로판올, 특히 메탄올이다. 특히 바람직한 지방산 에스테르는 식물성유로부터 유도된 에스테르, 예를 들면, 평지씨유 메틸 에스테르, 해바라기씨유 메틸 에스테르, 대두 지방산 메틸 에스테르, 팜유 지방산 메틸 에스테르 및 탈유 지방산 메틸 에스테르이다. 또한, OH 그룹을 2 내지 6개, 바람직하게는 2 또는 3개 갖는 다가 알콜의 에스테르는, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤 및 트리메틸올프로판이다.

[0053] 지방산 에스테르는 알려진 에스테르화 방법으로 알콜 및 지방산으로부터 제조할 수 있다. 부산물로서 글리세롤이 생성되는, 천연 지방 및 오일의 저급 알콜, 특히 메탄올과의 에스테르교환이 바람직하다. 지방산 혼합물로부터 제조할 수 있는 에스테르가 바람직하다.

[0054] 중질유, 예를 들면, 디젤 및 보일러 등유에 사용하기 위해서는, 알킬페놀의 C₂-C₄₀-알킬 라디칼, 바람직하게는 C₄-C₂₀-알킬 라디칼, 예를 들면, C₆-C₁₂-알킬 라디칼을 갖는 본 발명의 알킬페놀-알데히드 수지가 특히 바람직하다. 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄형일 수 있으며, 바람직하게는 직쇄형이다. 특히 적합한 알킬페놀-알데히드 수지는 탄소수 8 내지 9의 직쇄 알킬 라디칼로부터 유도된다. GPC로 측정하는 평균 분자량은 바람직하게는 700 내지 20,000g/mol, 특히 800 내지 10,000g/mol, 예를 들면, 1,000 내지 3,000g/mol이다. 중합도(n)는 바람직하게는 1 내지 20, 특히 2 내지 15, 예를 들면, 5 내지 10이다. 말단 R¹ 라디칼은 바람직하게는 불포화 지방산의 저급 알킬 에스테르, 특히 식물성유 및 지방의 메틸 에스테르로부터 유도된다.

[0055] 가솔린 및 항공유의 사용에 있어서, 알킬 라디칼의 탄소수가 4 내지 200, 바람직하게는 10 내지 180이고, 탄소수 2 내지 6의 올레핀의 올리고머 또는 중합체, 예를 들면, 폴리(이소부틸렌)으로부터 유도된 본 발명의 알킬페놀-알데히드 수지가 특히 적합하다. 따라서, 당해 수지는 바람직하게는 직쇄형이다. 중합도(n)는 바람직하게는 2 내지 50, 더욱 바람직하게는 3 내지 20의 알킬페놀 단위이다. 말단 R¹ 라디칼은 바람직하게는 불포화 지방산의 저급 알킬 에스테르, 특히 식물성유 및 지방의 메틸 에스테르로부터 유도된다.

[0056] 간단한 조작을 목적으로 하여, 본 발명의 알킬페놀-알데히드 수지는 바람직하게는 용매를 10 내지 90중량%, 바람직하게는 20 내지 60중량% 함유하는 축합물로서 사용한다. 적합한 용매는 비교적 고비점의 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 알콜, 에스테르, 에테르 및 이들의 혼합물이다. 그러나, 생태학적 관점에서 특히 바람직한 용매는, 반응 중간체로서도 유용한 지방산 및 이의 유도체, 특히 위에서 언급한 지방산 에스테르이다.

[0057] 본 발명의 화합물은 미네랄 오일 증류물용 첨가제로서 단독으로 사용하거나, 다른 성분들과의 혼합물로 사용하기 때문에, 당해 화합물은 아래의 설명에서 "본 발명의 첨가제"로 기재한다.

[0058] 저온 유동성을 향상시키기 위해, 본 발명의 첨가제를 추가의 첨가제, 예를 들면, 에틸렌 공중합체, 극성 질소 화합물, 콤펙 중합체(comb polymer), 폴리옥시알킬렌 화합물 및/또는 올레핀 공중합체와 배합하여 중질유에 가할 수 있다.

[0059] 바람직한 양태에서, 본 발명의 첨가제를 중질유용으로 사용하는 경우, 당해 첨가제는 본 발명의 수지 이외에도 하나 이상의 성분 II 내지 VI를 함유할 수도 있다.

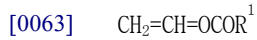
[0060] 따라서, 본 발명의 첨가제는 바람직하게는 에틸렌 및 올레핀성 불포화 화합물(특히 불포화 에스테르)의 공중합

체를 성분 II로서 포함한다. 적합한 에틸렌 공중합체는 에틸렌 이외에도 공단량체를 6 내지 21mol%, 특히 10 내지 18mol% 함유하는 공중합체이다.

[0061] 올레핀성 불포화 화합물은 바람직하게는 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및/또는 알켄이며, 당해 언급한 화합물은 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다. 이들 공단량체 중의 하나 이상은 중합체 중에 존재할 수 있다.

[0062] 비닐 에스테르는 바람직하게는 화학식 1의 화합물이다.

화학식 1



[0064] 위의 화학식 1에서,

[0065] R^1 은 C_1-C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4-C_{16} -알킬, 특히 C_6-C_{12} -알킬이다.

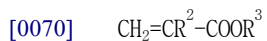
[0066] 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.

[0067] 추가의 바람직한 양태에서, R^1 은 탄소수 7 내지 11, 특히 8, 9 또는 10의 측쇄 알킬 라디칼 또는 네오알킬 라디칼이다. 특히 바람직한 비닐 에스테르는 측쇄가 카보닐 그룹에 대해 알파-위치에 존재하는 2급 카복실산, 특히 3급 카복실산으로부터 유도된다. 적합한 비닐 에스테르에는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 헵타노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 2-에틸-헥사노에이트, 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트; 및 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 네오운데카노에이트와 같은 베르사틱 에스테르(versatic ester)가 포함된다.

[0068] 추가의 바람직한 양태에서, 이들 에틸렌 공중합체는 비닐 아세테이트 및 화학식 1의 하나 이상의 추가의 비닐 에스테르(여기서, R^1 은 C_4-C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4-C_{16} -알킬, 특히 C_6-C_{12} -알킬이다)를 함유한다.

[0069] 아크릴산 에스테르는 바람직하게는 화학식 2의 화합물이다.

화학식 2



[0071] 위의 화학식 2에서,

[0072] R^2 는 수소 또는 메틸이고,

[0073] R^3 는 C_1-C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4-C_{16} -알킬, 특히 C_6-C_{12} -알킬이다.

[0074] 적합한 아크릴산 에스테르에는, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실, 옥틸, 2-에틸헥실, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실 (메트)아크릴레이트 및 이들 공단량체의 혼합물이 포함된다. 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다. 아크릴산 아스테르의 예에는 하이드록시에틸 메타크릴레이트가 있다.

[0075] 알킬 비닐 에테르는 바람직하게는 화학식 3의 화합물이다.

화학식 3



[0077] 위의 화학식 3에서,

[0078] R^4 는 C_1-C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4-C_{16} -알킬, 특히 C_6-C_{12} -알킬이다.

- [0079] 알킬 비닐 에테르의 예에는, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르 및 이소부틸 비닐 에테르가 있다. 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.
- [0080] 바람직하게는, 알킬렌은 탄소수 3 내지 30, 특히 4 내지 16, 특히 5 내지 12의 일불포화 탄화수소이다. 적합한 알킬렌에는 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 펜텐, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌, 노보넨 및 노보넨의 유도체, 예를 들면, 메틸노보넨 및 비닐노보넨이 포함된다. 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.
- [0081] 에틸렌과는 별개로, 비닐 아세테이트 3.5 내지 20mol%, 특히 8 내지 15mol%와 특히 장쇄인 비닐 에스테르 0.1 내지 12mol%, 특히 0.2 내지 5mol%를 함유한, 비닐 2-에틸헥사노에이트의 삼원공중합체, 비닐 네오노나노에이트의 삼원공중합체 또는 비닐 네오데카노에이트의 삼원공중합체가 특히 바람직하며, 당해 삼원공중합체 중의 공단량체의 총 함량은 8 내지 21mol%, 바람직하게는 12 내지 18mol%이다. 추가의 특히 바람직한 공중합체는, 비닐 에스테르 8 내지 18mol% 및 에틸렌 이외에도, 올레핀, 예를 들면, 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌 및/또는 노보넨을 0.5 내지 10mol% 함유한다.
- [0082] 이들 에틸렌 공중합체 및 삼원공중합체는 140°C에서의 용융 점도가 바람직하게는 20 내지 10,000mPas, 특히 30 내지 5,000mPas, 특히 50 내지 2,000mPas이다. ¹H-NMR 분광계로 측정된 분지도는 CH₂ 그룹 100당 바람직하게는 CH₃ 1 내지 9, 특히 2 내지 6이며, 이는 공단량체로부터 유래하지 않는다.
- [0083] 2개 이상의 위에서 언급한 에틸렌 공중합체들의 혼합물이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 혼합물의 중합체는 한 가지 이상의 특징이 상이하다. 예를 들면, 이들 중합체는 상이한 공단량체를 함유할 수 있으며, 공단량체들의 함량, 분자량 및/또는 분지도가 상이할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 알킬페놀 수지와 에틸렌 공중합체(성분 II)의 혼합비는 용도에 따라 넓은 범위에서 가변적이며, 에틸렌 공중합체(성분 II)가 종종 더욱 많은 비율을 차지한다. 이와 같은 첨가제 혼합물은 바람직하게는 본 발명의 알킬페놀 수지 2 내지 70중량%, 바람직하게는 3 내지 50중량%, 특히 5 내지 20중량% 및 에틸렌 공중합체 30 내지 98중량%, 바람직하게는 50 내지 97중량%, 특히 70 내지 95중량%를 함유한다.
- [0085] 적합한 지용성 극성 질소 화합물(성분 III)은 바람직하게는 아실 그룹 함유 화합물과 지방 아민과의 반응 생성물이다. 바람직한 아민은 화학식 NR⁶R⁷R⁸의 화합물(여기서, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 상이할 수 있으며, 이들 그룹 중의 하나 이상은 C₈-C₃₆-알킬, C₆-C₃₆-사이클로알킬 또는 C₈-C₃₆-알케닐, 특히 C₁₂-C₂₄-알킬, C₁₂-C₂₄-알케닐 또는 사이클로헥실이며, 나머지 그룹은 수소, C₁-C₃₆-알킬, C₂-C₃₆-알케닐 또는 사이클로헥실이다) 또는 화학식 -(A-O)_x-E 또는 -(CH₂)_n-NYZ의 그룹(여기서, A는 에틸 또는 프로필 그룹이고, x는 1 내지 50이며, E는 H, C₁-C₃₀-알킬, C₅-C₁₂-사이클로알킬 또는 C₆-C₃₀-아릴이고, n은 2, 3 또는 4이며, Y 및 Z는 각각 독립적으로 H, C₁-C₃₀-알킬 또는 -(A-O)_x이다)이다. 알킬 및 알케닐 라디칼은 각각 직쇄 또는 측쇄형일 수 있으며, 이중 결합을 2개 이하 함유한다. 이들 라디칼은 바람직하게는 직쇄형이고 사실상 포화되어 있으며, 즉 요오드가(I₂/g)가 75g 미만, 바람직하게는 60g 미만, 특히 1 내지 10g이다. R⁶, R⁷ 및 R⁸ 그룹 중의 2개가 각각 C₈-C₃₆-알킬, C₆-C₃₆-사이클로알킬 또는 C₈-C₃₆-알케닐, 특히 C₁₂-C₂₄-알킬, C₁₂-C₂₄-알케닐 또는 사이클로헥실인 2급 지방 아민이 특히 바람직하다. 적합한 지방 아민은, 예를 들면, 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 테트라데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 에이코실아민, 베헤닐아민, 디데실아민, 디도데실아민, 디테트라데실아민, 디헥사데실아민, 디옥타데실아민, 디에이코실아민, 디베헤닐아민 및 이들의 혼합물이다. 아민은 특히 천연 원료, 예를 들면, 코코넛 지방 아민, 탈로우 지방 아민, 수소화 탈로우 지방 아민, 디코코넛 지방 아민, 디탈로우 지방 아민 및 디(수소화 탈로우 지방) 아민을 기본으로 하는 쉼 컷(chain cut)을 함유한다. 특히 바람직한 아민 유도체는 아민 염, 이미드 및/또는 아미드이며; 예를 들면, 2급 지방 아민, 특히 디코코넛 지방 아민, 디탈로우 지방 아민 및 디스테아릴아민의 아민-암모늄 염이다.
- [0086] 본원에서, 아실 그룹은 화학식 >C=O의 관능 그룹을 의미한다.
- [0087] 아민과의 반응에 적합한 카보닐 화합물은 하나 이상의 카복실 그룹을 갖는 단량체성 또는 중합체성 화합물이다. 2, 3 또는 4개의 카보닐 그룹을 갖는 단량체성 카보닐 화합물이 바람직하다. 또한, 당해 카보닐 화합물은 헤테로원자, 예를 들면, 산소, 황 및 질소를 함유할 수 있다. 적합한 카복실산은, 예를 들면, 말레산, 푸마르산,

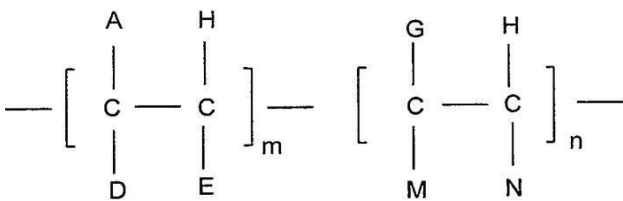
크로톤산, 이타콘산, 석신산, C₁-C₄₀-알케닐석신산, 아디프산, 글루타르산, 세박산 및 말론산이며, 벤조산, 프탈산, 트리멜리트산 및 피로멜리트산, 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 이들의 반응성 유도체, 예를 들면, 에스테르, 무수물 및 산 할로겐화물이다. 유용한 중합체성 카보닐 화합물은 특히 에틸렌계 불포화 산, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산의 공중합체이며, 말레산 무수물의 공중합체가 특히 바람직하다. 적합한 공단량체는 공중합체에 지용성을 부여하는 공단량체이다. 본원에서, '지용성'은 지방 아민과 반응한 후에 잔류물 없이 미네랄 오일 증류물에 용해되어 실질적으로 적절한 투여량으로 첨가된다는 의미이다. 적합한 공단량체는, 예를 들면, 올레핀; 아크릴산 및 메타크릴산의 알킬 에스테르; 알킬 비닐 에스테르; 및 알킬 라디칼 중의 탄소수 2 내지 75, 바람직하게는 4 내지 40, 특히 8 내지 20의 알킬 비닐 에테르이다. 올레핀의 경우, 탄소수는 이중 결합에 부착된 알킬 라디칼에 근거한다. 중합체성 카보닐 화합물의 분자량은 바람직하게는 400 내지 20,000, 더욱 바람직하게는 500 내지 10,000, 예를 들면, 1,000 내지 5,000이다.

[0088] 지방족 또는 방향족 아민, 바람직하게는 장쇄 지방족 아민과 지방족 또는 방향족 모노카복실산, 디카복실산, 트리카복실산, 테트라카복실산 또는 이들의 무수물과의 반응으로 수득할 수 있는 지용성 극성 질소 화합물이 특히 유용한 것으로 밝혀졌다[참조: 미국 특허공보 제4,211,534호]. 이와 동일하게, 2급 아민을 함유한, 아미노알킬렌폴리카복실산, 예를 들면, 니트릴로트리아세트산 또는 에틸렌디아민테트라아세트산의 아미드 및 암모늄염이 지용성 극성 질소 화합물로서 적합하다[참조: 유럽 특허공보 제0 398 101호]. 기타 지용성 극성 질소 화합물에는 1급 모노알킬아민 및/또는 지방족 알콜과 임의로 반응할 수 있는 말레산 무수물 및 α,β-불포화 화합물의 공중합체[참조: 유럽 공개특허공보 제0 154 177호 및 유럽 특허공보 제0 777 712호], 알케닐-스피로-비스락톤과 아민의 반응 생성물[참조: 유럽 공개특허공보 제0 413 279 B1호] 및 α,β-불포화 디카복실산 무수물, α,β-불포화 화합물, 및 저급 불포화 알콜의 폴리옥시알킬렌 에테르를 기본으로 하는 삼원공중합체의 반응 생성물이 있다[참조: 유럽 공개특허공보 제0 606 055 A2호].

[0089] 본 발명의 알킬페놀 수지와 지용성 극성 질소 화합물(성분 III) 사이의 혼합비는 용도에 따라 가변적일 수 있다. 이러한 첨가제 혼합물은 바람직하게는 지용성 극성 질소 화합물을, 활성 성분을 기준으로 하여, 본 발명의 알킬페놀 수지 1중량부당 0.1 내지 10중량부, 바람직하게는 0.2 내지 5중량부 함유한다.

[0090] 적합한 콤포중합체(성분 IV)는, 예를 들면, 화학식 B로 나타낼 수 있다.

[0091] [화학식 B]



[0092]

[0093] 위의 화학식 B에서,

[0094] A는 R', COOR', OCOR', R"-COOR' 또는 OR'이고,

[0095] D는 H, CH₃, A 또는 R"이며,

[0096] E는 H 또는 A이고,

[0097] G는 H, R", R"-COOR', 아릴 라디칼 또는 헤테로사이클릭 라디칼이며,

[0098] M은 H, COOR", OCOR", OR" 또는 COOH이고,

[0099] N은 H, R", COOR", OCOR 또는 아릴 라디칼이며,

[0100] R'는 탄소수 8 내지 50의 탄화수소 쇠이고,

[0101] R"는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 쇠이며,

[0102] m은 0.4 내지 1.0이고,

[0103] n은 0 내지 0.6이다.

[0104] 적합한 콤포중합체는, 예를 들면, 에틸렌계 불포화 디카복실산(예를 들면, 말레산 또는 푸마르산)과 기타 에틸

렌계 불포화 단량체(예를 들면, 올레핀 또는 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트)의 공중합체이다. 특히 적합한 올레핀은 탄소수 10 내지 24의 α -올레핀, 예를 들면, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 이들의 혼합물이다. 말단 이중 결합의 함량이 높은 올리고머화 C_2 - C_6 -올레핀, 예를 들면, 폴리(이소부틸렌)을 기본으로 하는 장쇄 올레핀 또한 공단량체로서 적합하다. 통상적으로, 이들 공중합체는 탄소수 10 내지 22의 알콜에 의해 50% 이상 에스테르화된다. 적합한 알콜에는 n-데칸-1-올, n-도데칸-1-올, n-테트라데칸-1-올, n-헥사데칸-1-올, n-옥타데칸-1-올, n-에이코산-1-올 및 이들의 혼합물이 포함된다. n-테트라데칸-1-올과 n-헥사데칸-1-올의 혼합물이 특히 적합하다. 마찬가지로, 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트), 탄소수 12 내지 20의 알콜로부터 유도된 폴리(알킬 비닐 에테르), 및 탄소수 12 내지 20의 지방산으로부터 유도된 폴리(알킬 비닐 에스테르)가 콤펙 중합체로서 적합하다.

[0105] 적합한 폴리옥시알킬렌 화합물(성분 V)은, 예를 들면, 탄소수 12 내지 30의 알킬 라디칼을 하나 이상 함유한 폴리올의 에스테르, 에테르 및 에테르/에스테르이다. 알킬 그룹이 산으로부터 유래하는 경우, 잔류물은 다가 알콜로부터 유래하고, 알킬 라디칼이 지방 알콜로부터 유래하는 경우, 화합물의 잔류물은 폴리산으로부터 유래한다.

[0106] 폴리옥시알킬렌 화합물(성분 V)의 제조에 적합한 폴리올은 분자량이 약 100 내지 약 5,000, 바람직하게는 200 내지 2,000g/mol인 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 및 이들의 공중합체이다. 폴리올의 알콕실레이트, 예를 들면, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 글리콜; 및 이들의 축합 반응에 의해 수득할 수 있으며 단량체 단위를 2 내지 10개 함유한 올리고머, 예를 들면, 폴리글리세롤 또한 적합하다. 바람직한 알콕실레이트는, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드를 폴리올 1mol당 1 내지 100mol, 특히 5 내지 50mol 갖는 알콕실레이트이다. 에스테르가 특히 바람직하다.

[0107] 탄소수 12 내지 26의 지방산은 에스테르 첨가제를 제조하기 위한 폴리올과의 반응에 바람직하며, C_{18} - C_{24} -지방산, 특히 스테아르산 및 베헨산을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 당해 에스테르는 폴리옥시알킬화 알콜을 에스테르화시켜 제조할 수 있다. 분자량이 150 내지 2,000, 바람직하게는 200 내지 600인, 완전히 에스테르화된 폴리옥시알킬화된 폴리올이 바람직하다. 특히, PEG-600 디베헤네이트 및 글리세롤 에틸렌 글리콜 트리베헤네이트가 적합하다.

[0108] 본 발명의 첨가제의 추가 성분으로서 적합한 올레핀 공중합체(성분 VI)는 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 직접 유도할 수 있거나, 이소프렌 또는 부타디엔과 같은 다중불포화 단량체로부터 유도된 중합체의 수소첨가반응에 의해 간접적으로 제조할 수 있다. 바람직한 공중합체는, 에틸렌 이외에도, 탄소수 3 내지 24의 α -올레핀으로부터 유도되고 분자량이 120,000g/mol 이하인 구조 단위를 함유한다. 바람직한 α -올레핀은 프로필렌, 부텐, 이소부텐, n-헥센, 이소헥센, n-옥텐, 이소옥텐, n-데센 및 이소데센이다. 탄소수 3 내지 24의 α -올레핀의 공단량체 함량은 바람직하게는 15 내지 50mol%, 더욱 바람직하게는 20 내지 35mol%, 특히 30 내지 45mol%이다. 또한, 이들 공중합체는 추가의 공단량체, 예를 들면, 비말단 올레핀 또는 비공액 올레핀을 소량, 예를 들면, 10mol% 이하 함유할 수 있다. 에틸렌-프로필렌 공중합체가 바람직하다. 올레핀 공중합체는, 예를 들면, 지글러 촉매 또는 메탈로센 촉매를 사용하여 알려진 방법으로 제조할 수 있다.

[0109] 추가의 적합한 올레핀 공중합체는, 올레핀성 불포화 방향족 단량체 A로 이루어진 블럭 및 수소화 폴리올레핀 B로 이루어진 블럭을 함유한 블럭 공중합체이다. 특히 적합한 블럭 공중합체는 화학식 $(AB)_nA$ 및 $(AB)_m$ 의 구조(여기서, n은 1 내지 10이고, m은 2 내지 10이다)를 갖는다.

[0110] 본 발명의 알킬페놀 수지와 콤펙 중합체(성분 IV), 폴리옥시알킬렌 화합물(성분 V), 올레핀 공중합체 사이의 혼합비는 용도에 따라 가변적일 수 있다. 이러한 첨가제 혼합물은 바람직하게는 하나 이상의 콤펙 중합체, 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 화합물 및/또는 올레핀 공중합체를, 활성 성분을 기준으로 하여, 본 발명의 알킬페놀 수지 1중량부당 0.1 내지 10중량부, 바람직하게는 0.2 내지 5중량부 함유한다.

[0111] 첨가제는 단독으로 사용하거나 기타 첨가제, 예를 들면, 기타 유동점 강하제 또는 탈납 조제(dewaxing assistant), 산화 방지제, 세탄가 향상제, 연료 수분 제거제(dehazer), 유화 방지제, 세척제, 분산제, 소포제, 염료, 부식 억제제, 윤활 첨가제, 슬러지 억제제, 취기제(odorant) 및/또는 윤점 강하용 첨가제와 함께 사용할 수 있다.

[0112] 본 발명의 첨가제는 동물성유, 식물성유 및/또는 미네랄 오일의 저온 유동 특성 및 윤활성을 향상시키는 데에 적합하다. 특히, 본 발명의 첨가제는 중질유에서 윤점 이하의 온도에서 침강하는 파라핀을 분산시킨다. 또한, 본 발명의 첨가제는 식물성 및/또는 미네랄 연료유에서 부식 억제제 또는 유화 방지제로 사용할 수도 있다. 본

발명의 알킬페놀-알데히드 수지 이외에도 특히 에틸렌 공중합체(성분 II)와 극성 질소 화합물(성분 III)을 포함하는 첨가제 패키지의 조성물의 경우, 혼화성이 더욱 낮기 때문에, 안정제를 사용하지 않고도 안정한 조성물이 수득된다. 특히, 동물성 및/또는 식물성유를 기준으로 하는 연료의 첨가제를 사용하는 경우, 본 발명의 첨가제에 의해, 이들은 방향족 화합물, 특히 폴리방향족 탄화수소와 혼합되지 않는다.

[0113] 본 발명의 첨가제를 제조 및 가공하는 과정에서 취급하는 경우, 본 발명의 첨가제는 작업자의 건강에 유해한 물질을 더욱 적은 양으로 갖게 된다. 또한, 목적하는 용도의 경우의 연료 성분으로서, 본 발명의 첨가제는 선행 기술의 첨가제보다 환경 문제에 대한 부담이 적다.

[0114] 본 발명의 첨가제는 미네랄 오일 및 미네랄 오일 증류물, 예를 들면, 항공유, 가솔린, 실내 등유, 디젤 및 보일러 등유의 특성들을 향상시키는 데 특히 적합하며, 이는 황 함량을 낮출 목적으로 수소첨가반응 조건하에 정련하였기 때문이다. 이들 오일 및 미네랄 오일 증류물은 황을 350ppm 미만, 특히 100ppm 미만, 예를 들면, 50ppm 미만 또는 10ppm 미만 함유한다. 또한, 이들 오일은 방향족 화합물을 바람직하게는 25중량% 미만, 특히 22중량% 미만, 예를 들면, 20중량% 미만 함유한다.

[0115] 증질유는 특히 원유를 증류하고, 120 내지 450℃에서 비등시켜 수득한 미네랄 오일, 예를 들면, 실내 등유, 항공유, 디젤 및 보일러 등유를 의미한다. 본 발명의 조성물은 증류점의 90%가 360℃ 미만, 특히 350℃, 특별한 경우에, 340℃ 미만인 증질유의 경우에 특히 유리하다. 방향족 화합물은 DIN EN 12916(2001년 판)에 따라 HPLC로 측정할 수 있는 모노사이클릭, 디사이클릭 및 폴리사이클릭 방향족 화합물 전체를 의미하는 것으로 이해된다. 증질유는 아래에 상세히 기재된 동물성유 및/또는 식물성유, 예를 들면, 평지씨유 또는 평지씨유 메틸 에스테르를 최소량, 예를 들면, 20용적% 이하로 포함할 수도 있다.

[0116] [실시예]

[0117] 첨가제의 저온 유동성 향상제로서의 효과

[0118] 증질유의 저온 유동 특성에 대한 본 발명의 첨가제의 효과를 평가하기 위해, 본 발명의 첨가제(A)를 각종 보조 첨가제와 함께 사용하였다. 에틸렌 공중합체(B)와 파라핀 분산제(C)는 다음과 같은 특성을 갖는다.

[0119] 미네랄 오일 및 미네랄 오일 증류물에서의, 에틸렌 공중합체와 파라핀 분산제를 갖는 본 발명의 첨가제의 우수한 효과는 우선 EN 116에 준거하는 CFPP 시험(cold filter plugging test)에 관련하여 기술한다.

[0120] 또한, 증질유 중의 파라핀 분산성을 다음과 같은 단거리 침전 시험(short sediment test)으로 측정한다.

[0121] 표 1에 기재한 첨가제 성분과 혼합된 증질유 150ml를 냉 캐비닛 속의 200ml 측정 실린더 중에서 -2℃/hr의 속도로 -13℃로 냉각시키고, 해당 온도에서 16시간 동안 저장하였다. 후속적으로, 침강된 파라핀 상과 부유된 오일 상의 용적 및 외형을 측정 및 육안 검사하였다. 소량의 침전 및 불투명 오일 상은 양호한 파라핀 분산성을 나타낸다.

[0122] 또한, 20용적%를 분리시키고 운점을 IP 3015에 준거하여 측정하였다. 오일의 블랭크 값으로부터 낮은 상의 운점(CP_{CC})의 작은 편차만이 양호한 파라핀 분산성을 나타낸다.

[0123] 다음과 같은 첨가제를 사용하였다.

[0124] (A) 알킬페놀 수지

[0125] A1) 평지씨유 메틸 에스테르 중에서의, 산 촉매된 노닐페놀-포름알데히드 수지의 제조

[0126] 우선, 물 분리기와 N₂ 플로우를 갖는 1ℓ 교반 기구를 노닐페놀 241g, 평지씨유 메틸 에스테르 82g 및 알킬벤젠 설펜산 1.6g으로 충전시켰다. 당해 혼합물을 교반시키면서 120℃로 가열하였다. 여기에 35% 포름알데히드 용액 90g을 적가하고, 반응 혼합물 중의 물을 증류 제거하였다. 적가 후에, 반응 혼합물을 145℃로 가열하고, 145℃에서 1시간 동안 추가로 교반하였다. 100℃로 냉각시킨 후에, 평지씨유 메틸 에스테르 126g을 추가로 가하였다.

[0127] 생성된 중합체의 분자량(Mw)은 2700g/mol이고, 산가는 KOH 0.5mg/g이었다. 용매를 제거한 후에, 중합체의 ¹³C NMR 스펙트럼(500MHz, CDCl₃ 용매)에서, 174 및 51.5ppm에서의 신호는 메틸 에스테르가 존재함을 나타내며, 130ppm에서의 신호는 올레핀성 이중 결합이 존재함을 나타내고, 8 내지 42ppm에서의 추가 신호는 비교적 장쇄의

알킬 라디칼이 존재함을 나타낸다.

[0128] A2) 평지씨유 메틸 에스테르 중에서의, 산 촉매된 도데실페놀-포름알데히드 수지의 제조

[0129] 우선, 물 분리기와 N₂ 플로우를 갖는 500ml 교반 기구를 도데실페놀 124.4g, 평지씨유 메틸 에스테르 132.0g 및 알킬벤젠설포산 1.4g으로 충전시켰다. 당해 혼합물을 교반시키면서 120℃로 가열하였다. 여기에 35% 포름알데히드 용액 42.2g을 적가하고, 반응 혼합물 중의 물을 증류 제거하였다. 적가 후에, 반응 혼합물을 1시간 동안 120℃에서 교반하고, 145℃로 가열하고, 145℃에서 1시간 동안 추가로 교반하였다.

[0130] 생성된 중합체의 분자량(Mw)은 3200g/mol이고, 산가는 KOH 0.3mg/g이었다. 용매를 제거한 후에, 중합체의 ¹³C NMR 스펙트럼(500MHz, CDCl₃ 용매)에서, 174 및 51.5ppm에서의 신호는 메틸 에스테르가 존재함을 나타내며, 130ppm에서의 신호는 올레핀성 이중 결합이 존재함을 나타내고, 8 내지 42ppm에서의 신호는 비교적 장쇄의 알킬 라디칼이 존재함을 나타낸다.

[0131] A3) 평지씨유 메틸 에스테르 중에서의, 산 촉매된 C_{20/24} 알킬페놀-포름알데히드 수지의 제조

[0132] 우선, 물 분리기와 N₂ 플로우를 갖는 500ml 교반 기구를 C_{20/24} 알킬페놀 115.7g 및 평지씨유 메틸 에스테르 158.3g으로 충전시켰다. 당해 혼합물을 교반시키면서 120℃로 가열하였다. 여기에 35% 포름알데히드 용액 26.0g을 적가하고, 반응 혼합물 중의 물을 증류 제거하였다. 적가 후에, 반응 혼합물을 1시간 동안 120℃로 가열하고, 145℃로 가열하고, 145℃에서 1시간 동안 추가로 교반하였다.

[0133] 생성된 중합체의 분자량(Mw)은 2500g/mol이고, 산가는 KOH 0.3mg/g이었다. 용매를 제거한 후에, 중합체의 ¹³C NMR 스펙트럼(500MHz, CDCl₃ 용매)에서, 174 및 51.5ppm에서의 신호는 메틸 에스테르가 존재함을 나타내며, 130ppm에서의 신호는 올레핀성 이중 결합이 존재함을 나타내고, 8 내지 42ppm에서의 신호는 비교적 장쇄의 알킬 라디칼이 존재함을 나타낸다.

[0134] A4) 탈유 지방산 중에서의, 산 촉매된 노닐페놀-포름알데히드 수지의 제조

[0135] 우선, 물 분리기와 N₂ 플로우를 갖는 500ml 교반 기구를 노닐페놀 96.3g, 탈유 지방산 66.8g 및 알킬벤젠설포산 0.64g으로 충전시켰다. 당해 혼합물을 교반시키면서 120℃로 가열하였다. 여기에 35% 포름알데히드 용액 36.2g을 적가하고, 반응 혼합물 중의 물을 증류 제거하였다. 적가 후에, 반응 혼합물을 145℃로 가열하고, 145℃에서 1시간 동안 추가로 교반하였다. 생성된 중합체는 분자량(Mw)이 2100g/mol이었다. 용매를 제거한 후에, 중합체의 ¹³C NMR 스펙트럼(500MHz, CDCl₃ 용매)에서, 178ppm에서의 신호는 카복실산이 존재함을 나타내며, 130ppm에서의 신호는 올레핀성 이중 결합이 존재함을 나타내고, 8 내지 42ppm에서의 신호는 비교적 장쇄의 알킬 라디칼이 존재함을 나타낸다.

[0136] A5) A1과 유사한 방법으로 솔벤트 나프타 중에서 산성 촉매하에 제조된 노닐페놀-포름알데히드 수지(비교 실시예). (Mw: 2400g/mol)(솔벤트 나프타 중의 50% 용액)

[0137] A6) A3과 유사한 방법으로 솔벤트 나프타 중에서 산성 촉매하에 제조된 C_{20/24} 알킬페놀-포름알데히드 수지(비교 실시예). (Mw: 2700g/mol)(솔벤트 나프타 중의 50% 용액)

[0138] (B) 사용된 에틸렌 공중합체의 특징

[0139] B1) 비닐 아세테이트 13.6mol% 및 에틸렌의 공중합체 (140℃에서의 용융 점도 = 120mPas; 실내 등유 중의 50% 용액)

[0140] B2) 비닐 아세테이트 13.7mol%, 비닐 네오데카노에이트 1.4mol% 및 에틸렌의 삼원공중합체 (140℃에서의 용융 점도 = 98MPas; 실내 등유 중의 65% 용액)

[0141] B3) 공중합체 B1 2부와 공중합체 B2 1부의 혼합물 (실내 등유 중의 65% 용액)

[0142] (C) 사용된 파라핀 분산제 C의 특징

[0143] C1) 유럽 특허공보 제0 413 279호에 따라 제조된, 도데세닐-스피로비스락톤과 1급 및 2급 탈로우 지방 아민의

혼합물과의 반응 생성물(솔벤트 나프타 중의 60% 용액).

[0144] C2) 유럽 특허공보 제0 606 055호에 따라 제조된, C_{14/16}- α -올레핀, 말레산 무수물 및 알릴폴리글리콜의 삼원공 중합체와 디탈로우 지방 아민 2당량과의 반응 생성물(솔벤트 나프타 중의 50% 용액).

[0145] C3) 유럽 특허공보 제0 061 894호에 따라 제조된, 디(수소화 탈로우 지방)아민 2당량과 프탈산 무수물과의 반응 생성물(솔벤트 나프타 중의 50% 용액).

[0146] C4) 유럽 특허공보 제0 398 101호에 따라 제조된, 아민-암모늄 염을 제공하기 위한 디탈로우 지방 아민 4당량과 에틸렌디아민에스테르아세트산과의 반응 생성물(솔벤트 나프타 중의 50% 용액).

[0147] 시험 오일의 특성

[0148] 사용되는 시험 오일은 유럽 정유소에서 구입 가능한 오일이었다. CFPP 값을 EN 116에 준거하여 측정하고, 운 점을 ISO 3015에 따라 측정하였다. 방향족 탄화수소 그룹은 DIN EN 12916 (2001년 11월판)에 준거하여 측정하였다.

	시험 오일 1	시험 오일 2	시험 오일 3	시험 오일 4
중류				
IBP [°C]	161	184	169	167
20 % [°C]	210	229	201	204
90 % [°C]	342	333	324	330
FBP [°C]	365	360	344	357
운점 [°C]	-9.7	-6.7	-6.0	-5.8
CFPP [°C]	-13	-9	-8	-8
황 [ppm]	3	31	6	8
15°C에서의 밀도 [g/cm ³]	0.836	0.834	0.825	0.830

[0149]

[0150] 저온 유동성 향상제로서의 시험 오일 1의 테스트

실시예	첨가제			시험 오일 1 (CP -9.7°C)			
	A	B	C	CFPP [°C]	침전[용적%]	오일 상의 외형	CP _{CC} [°C]
	50 ppm A1	300 ppm B1	-	-26	10	흐림	-4.2
	50 ppm A1	300 ppm B1	100 ppm C2	-30	3	불투명	-8.7
	50 ppm A1	400 ppm B1	-	-27	20	흐림	-4.8
	50 ppm A1	350 ppm B1	100 ppm C2	-30	1	불투명	-9.3
	50 ppm A1	450 ppm B1	-	-28	15	흐림	-6.4
	50 ppm A2	300 ppm B1	100 ppm C2	-28	1	불투명	-9.2
	75 ppm A2	350 ppm B1	75 ppm C1	-29	2	불투명	-9.0
	90 ppm A3	360 ppm B1	50 ppm C3	-28	3	불투명	-7.5
(비교예)	-	350 ppm B1	-	-23	60	투명함	-1.6
(비교예)	-	450 ppm B1	100 ppm C2	-23	40	투명함	-3.2
(비교예)	50 ppm A5	300 ppm B1	100 ppm C2	-25	20	흐림	-3.8
(비교예)	50 ppm A5	350 ppm B1	100 ppm C2	-27	30	흐림	-4.3

[0151]

[0152] 저온 유동성 향상제로서의 시험 오일 2의 테스트

실시예	첨가제			시험 오일 2 (CP -6.7°C)			
	A	B	C	CFPP [°C]	침전[용적%]	오일 상의 외형	CP _{CC} [°C]
	33 ppm A1	75 ppm B3	67 ppm C2	-28	2	불투명	-4.2
	33 ppm A1	120 ppm B3	67 ppm C2	-30	0	불투명	-5.7
	40 ppm A1	70 ppm B3	40 ppm C1	-27	5	불투명	-2.6
	40 ppm A1	120 ppm B3	40 ppm C1	-29	0	불투명	-5.7
	50 ppm A2	120 ppm B3	25 ppm C4	-27	0	불투명	-5.5
(비교예)	33 ppm A5	75 ppm B3	67 ppm C2	-24	10	투명함	-1.5
(비교예)	40 ppm A5	70 ppm B3	40 ppm C1	-24	20	흐림	-0.8
(비교예)	40 ppm A5	120 ppm B3	40 ppm C1	-25	10	흐림	-3.9

[0153]

[0154] 저온 유동성 향상제로서의 시험 오일 3의 테스트

실시예	첨가제			시험 오일 3 (CP -8.0°C)			
	A	B	C	CFPP	침전[용적%]	오일 상의 외형	CP _{CC} [°C]
	80 ppm A1	300 ppm B3	160 ppm C2	-28	10	흐림	-3.9
	80 ppm A2	300 ppm B3	160 ppm C2	-29	15	흐림	-2.2
	80 ppm A1	300 ppm B3	160 ppm C4	-28	10	흐림	-3.5
(비교예)	80 ppm A5	300 ppm B3	160 ppm C2	-24	35	투명함	-0.5
(비교예)	80 ppm A5	300 ppm B3	160 ppm C4	-22	30	투명함	0.0

[0155]

[0156] 저온 유동성 향상제로서의 시험 오일 4의 테스트

실시예	첨가제			시험 오일 4 (CP -8.0°C)			
	A	B	C	CFPP	침전[용적%]	오일 상의 외형	CP _{CC} [°C]
	80 ppm A1	300 ppm B3	160 ppm C2	-28	5	불투명	-5.3
	80 ppm A2	300 ppm B3	160 ppm C2	-30	5	불투명	-6.1
	80 ppm A2	300 ppm B3	160 ppm C4	-26	5	불투명	-5.6
(비교예)	80 ppm A5	300 ppm B3	160 ppm C2	-21	25	투명함	-3.2
(비교예)	80 ppm A5	300 ppm B3	160 ppm C4	-21	25	투명함	-2.7

[0157]

[0158] 이들 시험은, 저온 유동 특성의 향상, 특히 중질유의 CFPP 및 파라핀 분산성의 저하 측면에서, 본 발명의 첨가제가 선행 기술의 첨가제보다 우수함을 보여준다. 본 발명의 첨가제는 선행 기술의 첨가제보다 향상된 파라핀 분산성을 나타내거나, 첨가제를 더욱 적은 양으로 투여하는 경우에도 선행 기술의 첨가제와 동등한 수준의 파라핀 분산성을 나타낸다.

[0159] 첨가제의 상 안정성

[0160] 본 발명의 첨가제를 포함하는 첨가제 혼합물의 상 안정성을 시험하기 위해, 위에서 정리한 활성 성분들을 표 6에 기재한 질량 비로, 교반하에 60°C에서 균질화시켰다. 후속적으로, 40°C에서 1주일 동안 저장한 후에, 당해 용액을 육안 검사하여 안정성을 평가하였다.

실시예	첨가제			육안 검사
	A	B	C	
	15 % A1	70 % B2	15 % C1	균일하게 불투명
	15 % A2	70 % B2	15 % C2	균일하게 불투명
(비교예)	15 % A6	70 % B2	15 % C2	2상
(비교예)	15 % A6	70 % B1	15 % C1	2상

[0161]

발명의 효과

[0162] 본 발명의 알킬페놀-알데히드 수지를 첨가제로서 사용하면, 미네랄 오일 및 미네랄 오일 증류물, 예를 들면, 향

공유, 가솔린, 실내 등유, 디젤 및 보일러 등유의 저온 특성과 운할 특성이 향상된다. 또한, 알킬페놀-알데히드 수지와 추가의 첨가제 성분, 특히 추가의 저온 첨가제 성분 사이의 혼화성이 향상되어, 복수의 활성 물질을 포함하는 첨가제 패키지에서의 상 분리가 방지된다.