



등록특허 10-2357888



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월03일

(11) 등록번호 10-2357888

(24) 등록일자 2022년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 159/12 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)

C08L 25/08 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)

C10L 1/192 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10M 159/126 (2013.01)

C08L 23/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0117779

(22) 출원일자 2016년09월13일

심사청구일자 2021년07월06일

(65) 공개번호 10-2017-0033249

(43) 공개일자 2017년03월24일

(30) 우선권주장

15185482.5 2015년09월16일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140007285 A*

US20070105731 A1

KR1020120049878 A

US20110034360 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

인피눔 인터내셔널 리미티드

영국 오엑스 13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 밀톤 힐
피오 박스 1

(72) 발명자

혼비 벤

영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 밀톤 힐
피 오 박스 1 인피눔 유케이 리미티드

라이트 피터 마틴

영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 밀톤 힐
피 오 박스 1 인피눔 유케이 리미티드

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 19 항

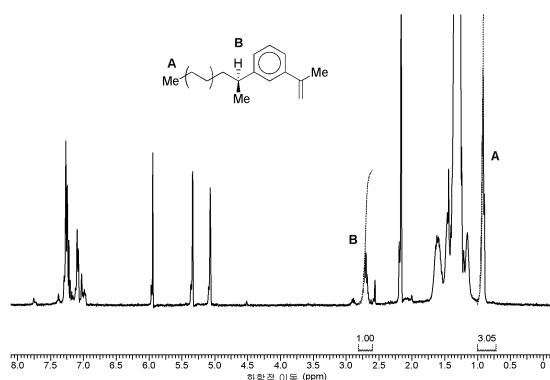
심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 작용화된 이중불록 공중합체를 포함하는 연료 및 오일용 첨가제

(57) 요약

본 발명은, 연료 및 오일의 저온 유동 거동을 개선시키기에 유효한 첨가제로서 작용하고, 수소를 수반하는 메탈로센 공정을 통해 수득된 말단-불포화된 중간체 중합체로부터 유도된 특정한 작용화된 이중불록 공중합체를 함유하는 농축물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 25/08 (2013.01)

C08L 33/06 (2013.01)

C10L 1/192 (2013.01)

C08L 2203/40 (2013.01)

C08L 2314/06 (2013.01)

C10L 2250/04 (2013.01)

(72) 발명자

씨어커 자일스 윌리엄

영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 밀톤 힐
피 오 박스 1 인피늄 유케이 리미티드

류타스 케네쓰

영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 밀톤 힐
피 오 박스 1 인피늄 유케이 리미티드

카이 크리스토퍼 제임스

영국 씨브이4 7에이엘 워윅셔 코벤트리 워윅대학교
화학과

스콧 피터

영국 씨브이4 7에이엘 워윅셔 코벤트리 워윅대학교
화학과

명세서

청구범위

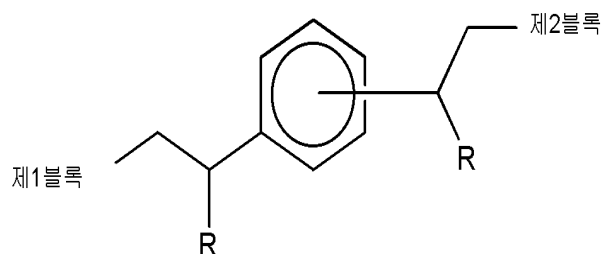
청구항 1

연료 또는 오일과 혼화성인 유기 액체와 혼합된 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 첨가제 농축물로서,
상기 공중합체가 2 개의 중합체성 블록을 포함하고, 이때

(i) 제 1 블록이, 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위가 임의적으로 개재된, 에틸렌계 구조 단위의 쇄로 이루어지고,

(ii) 제 2 블록이, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 다이엔 화합물, 비닐 에스터, 푸마레이트 에스터 및 말레산 무수물, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 α, β -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇄를 포함하고,

상기 제 1 및 제 2 블록은, 상기 공중합체가 하기 구조를 갖도록 말단 결합되는, 첨가제 농축물:



상기 식에서,

각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는, 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

각각의 R 기가 독립적으로, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 가진 알킬 기를 나타내는, 첨가제 농축물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

각각의 R 기가 메틸을 나타내는, 첨가제 농축물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체에서, 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체가 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 위치로 위치하는, 첨가제 농축물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체에서, 제 1 블록이 폴리에틸렌 쇄로 이루어지는, 첨가제 농축물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체에서, 공중합체의 제 1 블록이, 1-헥센 또는 1-옥텐으로부터 유도된 구조 단위가 개재된 폴리에틸렌 쇠로 이루어지는, 첨가제 농축물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체에서, 제 2 블록이, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 다이엔 화합물, 비닐 에스터, 푸마레이트 에스터 및 말레산 무수물, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 α, β -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠로 이루어지는, 첨가제 농축물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 공중합체의 제 2 블록이, 하나 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체로부터 유도되는 단독중합체성 또는 공중합체성 쇠로 이루어지는, 첨가제 농축물.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 공중합체에서, 제 2 블록이 하나 이상의 비닐 에스터로부터 유도되는 단독중합체성 또는 공중합체성 쇠로 이루어지는, 첨가제 농축물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체의 제 1 블록이, 폴리스타이렌 표준물질에 대해 GPC에 의해 측정될 때, 500 내지 10,000 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는, 첨가제 농축물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체의 제 2 블록이, 폴리스타이렌 표준물질에 대해 GPC에 의해 측정될 때, 1,000 내지 100,000 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는, 첨가제 농축물.

청구항 12

연료 또는 오일 조성물로서,

(i) 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도되고, 저온 보관 또는 사용 시 상기 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬-, 이소-알킬- 또는 n-알케닐-치환된 화합물을 함유하는, 연료 또는 오일; 및

(ii) 저온 보관 또는 사용 시 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동을 개선하기에 충분한 양으로 상기 조성물 중에 존재하는, 제 1 항에 따른 첨가제 농축물

을 포함하는, 연료 또는 오일 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 연료 또는 오일이 디젤 연료 또는 난방유, 또는 윤활유인, 조성물.

청구항 14

연료 또는 오일 조성물의 저온 유동 거동의 개선 방법으로서,

상기 연료 또는 오일 조성물은, 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도되고, 저온 보관 또는 사용 시 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬-, 이소-알킬- 또는 n-알케닐-치환된 화합물을 함유하며,

상기 방법은

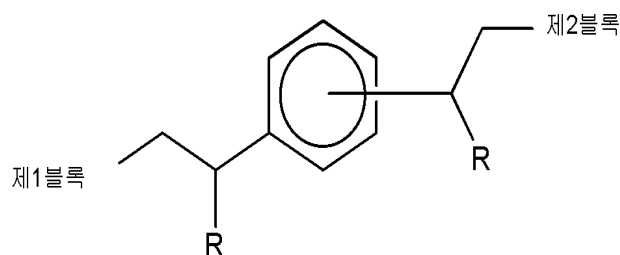
- (i) 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동 및 필요한 개선을 결정하는 단계;
- (ii) 저온 유동 거동에 있어서 목적하는 개선을 수행하는데 필요한 제 1 항에 따른 첨가제 농축물의 양을 결정하는 단계; 및
- (iii) 상기 연료 또는 오일을 상기 첨가제 농축물의 상기 결정된 양으로 처리하는 단계를 포함하는, 개선 방법.

청구항 15

2 개의 중합체성 블록을 포함하는 작용화된 이중블록 공중합체로서,

- (i) 제 1 블록이, 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위가 임의적으로 개재된, 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고,
- (ii) 제 2 블록이, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 다이엔 화합물, 비닐 에스터, 푸마레이트 에스터 및 말레산 무수물, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 α, β -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하고,

상기 제 1 및 제 2 블록은, 상기 공중합체가 하기 구조를 갖도록 말단 결합되는, 작용화된 이중블록 공중합체:



[상기 식에서,

각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

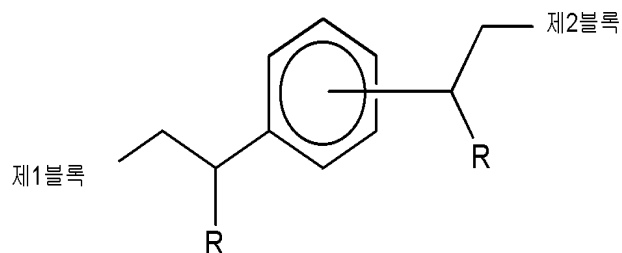
제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는, 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다].

청구항 16

2 개의 중합체성 블록을 포함하는 작용화된 이중블록 공중합체의 제조 방법으로서,

- (i) 제 1 블록이, 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위가 임의적으로 개재된, 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고,
- (ii) 제 2 블록이, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 다이엔 화합물, 비닐 에스터, 푸마레이트 에스터 및 말레산 무수물, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 α, β -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하고,

상기 제 1 및 제 2 블록은, 상기 공중합체가 하기 구조를 갖도록 말단 결합되고:



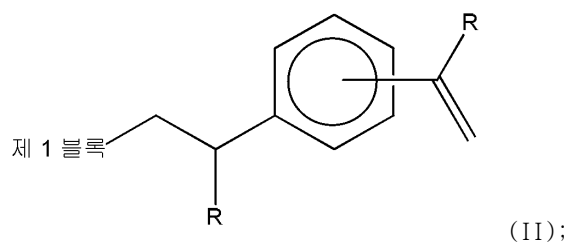
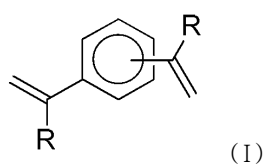
[상기 식에서,

각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는, 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다];

상기 방법은

(a) 제 1 단계에서, 에틸렌, 및 임의적으로 에틸렌보다 고급의 하나 이상의 1-알켄 공단량체를 메탈로센 촉매 시스템의 존재 하에 중합시켜, 1-알켄 공단량체(들)로부터 유래된 펜던트 알킬 기를 임의적으로 함유하는 에틸렌계 구조 단위로 이루어지는 쇠인 제 1 중합체 블록을 제조하는 단계로서, 이 반응은 수소 기체로 가압된 반응 용기 중에서 하기 화학식 (I)의 화합물의 존재 하에 수행되고, 상기 반응의 과정 중에, 화학식 (I)의 화합물이 상기 제 1 중합체 블록 상에 말단 혼입되어 하기 화학식 (II)의 말단 불포화된 중간체를 형성하는 단계:



(b) 제 2 단계에서, 제 1 단계의 반응 혼합물로부터 화학식 (II)의 중간체를 회수하는 단계; 및

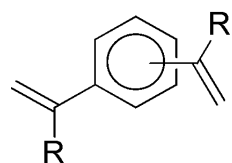
(c) 제 3 단계에서, 화학식 (II)의 중간체를 후속의 자유 라디칼 중합 반응으로 그의 말단 이중 결합에서 반응시켜 제 2 중합체 블록을 형성하여, 상기 정의된 이중블록 중합체를 제조하는 단계

를 포함하는, 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

화학식 (I)의 화합물이 하기 구조를 갖는, 제조 방법:



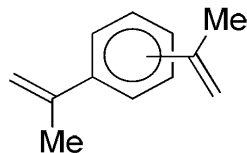
상기 식에서,

각각의 R 기는 독립적으로, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

화학식 (I)의 화합물이 하기 구조를 갖는, 제조 방법:



청구항 19

제 16 항에 있어서,

화학식 (I)의 화합물에서, 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체가 제 1 블록에 결합되는 치환체에 대해 메타 위치로 위치하는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 특정한 구조를 갖는 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 연료 및 오일용 성능-향상 첨가제, 및 상기와 같은 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료 및 오일은, 원유 또는 다른 액체 또는 기체 석유 공급원료의 가공에 의해서, 또는 생물학적으로 유도된 물질, 예를 들어 식물성 또는 동물성 오일 및 지방의 가공에 의해서, 또는 합성 수단에 의해서 생산된다. 그러한 연료 및 오일의 특성을 화학적 첨가제의 첨가에 의해 향상시키는 것은 통상적이다.

[0003] 다수의 연료 및 오일은 천연적으로, n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물, 전형적으로 하나 이상의 n-알칸을 함유한다. 이들 화합물은, 저온 보관 또는 사용 중에 상기 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내고, 이에 의해 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동에 불리한 영향을 미친다. 그 결과, 종종 상기와 같은 연료 또는 오일에 대한 복잡한 배급 및 차량 시스템을 통한 상기 제품의 운송이 문제가 된다. 상기와 같은 문제는 감소된 유동 및 필터의 막힘, 또는 심지어 결정화가 강력한 경우는 파이프의 막힘을 포함한다.

[0004] 연료 및 오일의 저온 유동 성질을 개선시키기 위해 수년에 걸쳐 다수의 해법들이 제안되어 왔으며, 현재 사용되는 상업적인 첨가제는 전형적으로 다양한 저 분자량 에틸렌-비닐 에스터 공중합체를 포함한다. 상기와 같은 공중합체는 랜덤 공중합체성 구조를 갖는 경향이 있으며 특정한 표적 성능 필요성을 충족시키기 위해 배합된 혼합물에 종종 사용된다. 때때로, 블록 공중합체들이 요구되었으며, 이때 상기 블록들은 별도로 중합된 다음 사용된 헤테로원자 작용기들 간의 커플링 반응에 의해 결합되었다. 그러나 상기와 같은 헤테로원자 커플링은 가수분해 또는 다른 반응들에 의한 절단에 대해 열려있으며, 이는 상기 공중합체의 분해 및 기능 상실을 야기한다.

[0005] 다양한 다른 첨가제 유형들이 상기 연료 및 오일의 저온 유동 성질을 개선시키기 위해 제안되었다. 이들은, 전형적으로 상기 연료 중에 결정화된 물질의 보다 양호한 분산을 유지시키는 작용을 하는 (중합체성이라기보다는) 단량체성 화합물을 포함하는 왁스 침전 방지 첨가제를 포함한다. 다양한 다른 단량체성 또는 중합체성 물질들이 또한 제안되었다.

[0006] 연료 및 오일의 저온 유동 성질을 유효하게 개선시킬 수 있는 첨가제에 대한 필요성이 여전히 남아있으며, 본 발명은 특히 상기 목적을 위한 첨가제로서 이점을 갖는 신규의 공중합체성 물질의 제공에 관한 것이다.

[0007] 에틸렌을 스타이렌 및 p-메틸스타이렌과 공중합시켜, 성장하는 단량체 쇄 중에 단량체가 산재하는 공중합체, 또는 단일 스타이렌 또는 p-메틸스타이렌 단위로 종결된 폴리에틸렌 쇄를 갖는 물질을 형성할 수 있음은 공지되어 있다. 후자의 경우, 문헌[J. Y. Dong and T. C. Chung, Macromolecules 2002, 35, 1622-1631]을 참조할 수 있으며, 이 문헌은, 실질적으로 말단 작용화된 폴리에틸렌의 제법을 제시한다. 이는, 수소의 존재 하에 특정 메

탈로센 측매에 의해 수행되는, 제안된 쇠-이동 반응을 통한 단일 단위의 스타이렌 또는 p-메틸스타이렌의 첨가에 의해 달성된다. 그 후에 생성 물질은 이중블록 공중합체를 제조하는데 적합한 것으로 간주되지만, 그러한 물질에 대한 산업적 용도는 제시되지 않는다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은, 신규의 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 첨가제에 관한 것이다. 상기 첨가제는 연료 및 오일에서, 특히 하나 이상의 석유, 생물학적 또는 합성 공급원으로부터 유도된 연료 또는 오일 조성물의 저온 유동 거동을 개선시키기에 유용하다.

[0009] 본 명세서에 사용된, "n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물"이란 용어는 총체적으로, 저온에서 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내는, n-알칸인 화합물들, 이소-알칸인 화합물들, n-알케닌 화합물들, 및 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 기를 함유하는 화합물들을 포함한다. n-알칸 및 이소-알칸 및 n-알켄, 및 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환체를 갖는 다른 화합물들은 전형적으로 연료 및 오일 내에 존재하지만, 개별적인 화합물들의 상대적인 비율 및 분포는 공급원마다 상이하다. 그러나, 본원에 개시된 발명은, 저온에서 연료 또는 오일로부터 결정화하는 특정한 경향을 나타내는 하나 이상의 n-알칸, 특히 하나 이상의 장쇄 n-알칸, 예를 들어 20 개 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 24 개 이상의 탄소 원자를 갖는 것들을 함유하는 상기 연료 및 오일과 관련하여 특히 유효하다. 이들 연료 또는 오일의 대부분은 전형적으로 10 내지 30 개의 탄소 원자를 함유하는 일련의 상기와 같은 분자를 함유할 것이지만, 보다 넓은 범위 및 보다 좁은 범위가 통상적으로 발견된다.

[0010] 본 발명은 또한 본 발명의 첨가제를 포함하는 연료 및 오일 조성물, 및 연료 또는 오일 조성물의 저온 유동 거동을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 본 발명에서 이후에 정의되는 구조를 갖는 신규의 작용화된 이중블록 공중합체, 및 연료 또는 오일 조성물의 저온 유동 거동을 개선시키기 위한 상기 공중합체의 용도, 및 상기 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은, 본 발명의 주제인 작용화된 이중블록 공중합체의 합성에 사용된 중간체 화합물 (II)의 전형적인 ^1H NMR 스펙트럼이다.

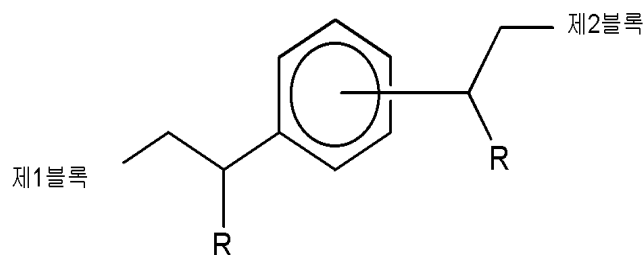
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 따라서, 첫 번째 태양에서, 본 발명은, 연료 또는 오일과 혼화성인 유기 액체와 혼합된 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 첨가제 농축물을 제공하며, 상기 공중합체는 2 개의 중합체성 블록을 포함하고, 이때

[0013] (i) 제 1 블록은, 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위가 임의적으로 개재된 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고,

[0014] (ii) 제 2 블록은, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 다이엔 화합물, 비닐 에스터, 푸마레이트 에스터 및 말레산 무수물, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 α, β -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하며,

[0015] 상기 제 1 및 제 2 블록은, 상기 공중합체가 하기 구조를 갖도록 말단 결합된다:



[0016]

[0017] 상기 식에서,

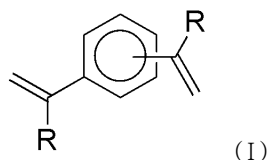
[0018] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

- [0019] 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는, 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.
- [0020] 본 명세서에서, "말단"이라는 단어는 중합체 쇠(또는 블록)와 관련하여 사용될 때 단순히 상기 중합체 쇠(또는 블록)의 단부를 지칭하며, 문제의 쇠(또는 블록) 단부가 중합 반응이 종결되는 단부라는 임의의 추가적인 기계론적인 요건을 전달하지 않는다. "말단에"에 대한 언급은 유사하게 해석될 것이다.
- [0021] 두 번째 태양에서, 본 발명은
- [0022] (i) 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도된 연료 또는 오일로서, 저온 보관 또는 사용 시 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물을 함유하는 연료 또는 오일, 및
- [0023] (ii) 본 발명의 첫 번째 태양의 첨가제 농축물
- [0024] 을 포함하고, 이때 상기 첨가제 농축물이 저온 보관 또는 사용 시 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동을 개선시키기에 충분한 양으로 조성물 중에 존재하는,
- [0025] 연료 또는 오일 조성물을 제공한다.
- [0026] 세 번째 태양에서, 본 발명은, 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도된 연료 또는 오일로서, 저온 보관 또는 사용 시 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어 연료 또는 오일의 저온 유동 거동에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물을 함유하는 연료 또는 오일의, 저온 유동 거동을 개선시키는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은
- [0027] (i) 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동 및 필요한 개선을 결정하는 단계;
- [0028] (ii) 저온 유동 거동에 있어서 상기 목적하는 개선을 수행하기 위해 필요한 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물의 양을 결정하는 단계;
- [0029] (iii) 상기 연료 또는 오일을 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물의 상기 양으로 처리하는 단계
- [0030] 를 포함한다.
- [0031] 본 명세서에서, 연료 또는 오일의 "저온 보관 또는 사용"이라는 용어는, 상기 연료 또는 오일의 구름점(cloud Point) 이하의 온도, 즉 본 발명의 첨가제 농축물로 처리하기 전에 상기 연료 또는 오일 중에 존재하는 상기 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물이 가시적으로 상기 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내기 시작하는 온도 이하의 온도에서의 보관 또는 사용을 지칭한다. 상기 구름점은 널리 공지된 공업 시험이며, 본래는 등명한 연료가 벌크 매질로부터 미세한 결정이 가시적으로 형성되기 시작함에 따라 "구름같이" 되는 점이 관찰되기 때문에 그렇게 명명된다.
- [0032] 상기 첨가제 농축물의 유리한 성질은 상기 농축물 중에 한정된 이중블록 공중합체의 성질에 기인한다. 특히, 임의의 특정한 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 저온 보관 또는 사용 조건 하에서 상기 연료 또는 오일 중에 존재할 때 공중합체 분자의 제 1 블록의 폴리에틸렌계 쇠는 상기 저온 연료 또는 오일로부터 결정화함에 따라 성장하는 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물(및 특히 n-알칸 화합물)의 결정과 상호작용하고, 그 후에 추가적인 결정 성장을 억제하는 것으로 여겨진다. 이러한 상호작용은 상기 결정화하는 화합물의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 기의 구획들과 정렬하는 상기 제 1 블록의 폴리에틸렌계 서열의 기하구조에 의해 가능하다. 상기 중합체의 제 2 블록은 상기 연료 내의 올바른 분산성을 제공하며, 결정 성장 부위에서의 추가적인 결정화의 차단을 지원하는 입체 장애를 제공한다.
- [0033] 네 번째 태양에서, 본 발명은 본 발명의 다른 태양들 중 임의의 태양 하에서 정의되는 작용화된 이중블록 공중합체이다.
- [0034] 상기 공중합체의 제 1 블록은 폴리에틸렌계 구조 단위의 주쇄를 가지며, 임의적으로 주쇄에는, 에틸렌보다 고급의 1-알켄으로부터 유도되는 단위가 혼입되어, 생성되는 중합체 쇠가, 포화된 지방족 탄소 원자의 중단되지 않은 서열로 유지되고, 상기 1-알켄 잔기의 잔류 알킬기가 상기 중합체 쇠로부터 매달린 포화된 알킬 치환체로서 포함되도록 한다.
- [0035] 상기 공중합체의 제 1 블록이 상기 2 블록에 말단 결합되어, 상기 제 1 블록이 상기 연료 또는 오일 중의 성장하는 결정과의 상호작용에 노출된 채로 남아있게 되는 것은 중요하다. 따라서, 상기 제 1 및 제 2 블록간의 결

합이 상기 제 1 블록의 중합체성 쇠의 말단부에 위치하는 것은 중요하다.

[0036] 상기 제 1 및 제 2 블록 간의 결합의 이러한 말단부 배치를 성취하기 위해서는 상기 공중합체를 제조하는 방법이 상기 제 1 블록의 말단 작용화에 특이적인 것이 필수적이다. 동등하게, 상기 제 1 블록 상에 형성된 말단 작용화가, 불필요한 부반응들을 현저한 정도로 발생시킬 정도로 고도로 반응성이지 않으면서 동시에, 산업적으로 실용적인 공정 조건 하에 상기 제 2 블록의 후속적인 형성을 가능하게 할 만큼 충분히 반응성인 것이 중요하다.

[0037] 본 출원인의 이전 EP 2684940은, 수소의 존재 하에, 에틸렌(및 임의적으로 보다 고급의 1-알켄)과 하기 화학식 (I)의 화합물 간의 메탈로센-촉매작용된 중합 반응이 하기 화학식 (II)의 말단 불포화된 중간체 화합물인 매우 특수한 반응 산물을 생성시킴을 발견하였다:

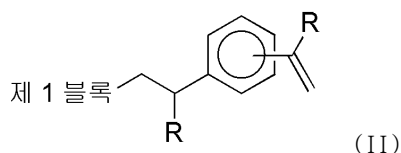


[0038]

[0039] [상기 식에서,

[0040] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

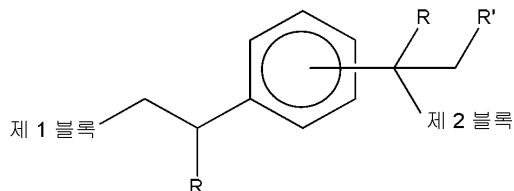
[0041] 2 개의 방향족 고리 치환체는 서로에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다]



[0042]

[0043] [상기 식에서, R은 화합물 I과 관련하여 상기 정의한 바와 같다].

[0044] EP 2684940은 또한, 화합물 (II)가, 그의 말단 불포화에 의해 후속 반응 단계들에 대해 어떻게 반응하는지에 대해 토의하였다. 특히, 후속 음이온성 중합이하기 구조의 작용화된 이중블록 중합체를 생산함을 보고하였다:



[0045]

[0046] 상기 식에서, R'는 수소 또는 알킬 기이고, R 및 제1 및 제2 블록은 본 발명과 유사하다.

[0047] 본 출원인은 이제, 상기 화합물 (II)가, 첫 번째 태양과 관련하여 기술된 작용화된 이중블록 공중합체를 수득하기 위한 자유-라디칼 중합의 조건하에 반응될 수 있음을 발견하였다. 상기 제 2 블록은, EP 2684940의 이중블록 구조에 비해 방향족 고리 치환체의 다른 탄소 원자에 결합되는 것으로 확인되었다.

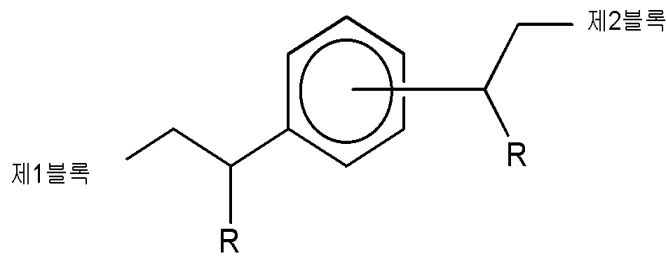
[0048] 따라서, 본 발명은, 자유 라디칼 중합을 사용하는 상기 화학식 (I) 및 (II)의 화합물을 통한 새로운 작용화된 이중블록 공중합체에 대한 루트를 제공한다.

[0049] 따라서 다섯 번째 태양에서, 본 발명은, 2 개의 중합체성 블록을 포함하는 작용화된 이중블록 공중합체의 제조 방법이고, 이때

[0050] (i) 제 1 블록은, 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위가 임의적으로 개재된 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고,

[0051] (ii) 제 2 블록은, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 다이엔 화합물, 비닐 에스터, 푸마레이트 에스터 및 말레산 무수물, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 α, β -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하며,

[0052] 상기 제 1 및 제 2 블록은, 상기 공중합체가 하기 구조를 갖도록 말단 결합되며:



[0053]

[0054] [상기 식에서, 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고, 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는, 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다],

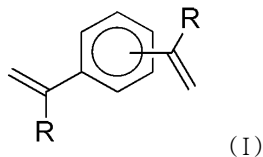
[0055]

상기 방법은 하기 단계를 포함한다:

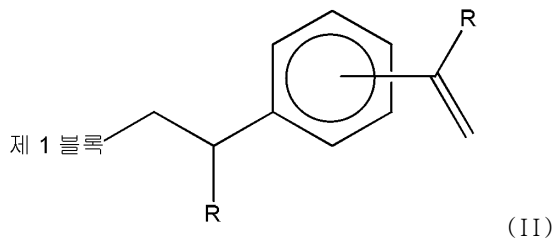
[0056]

(a) 에틸렌, 및 임의적으로 에틸렌보다 고급의 하나 이상의 1-알켄 공단량체를 메탈로센 촉매 시스템의 존재 하에 중합시켜, 1-알켄 공단량체로부터 유도된 펜던트 알킬 기를 임의적으로 갖는 에틸렌계 구조 단위로 이루어 지는 쇠인 제 1 중합체 블록을 제조하는 제 1 단계로서, 상기 반응을 수소 기체로 가압된 반응 용기 중에서 하기 화학식 (I)의 화합물의 존재 하에 수행하고, 상기 반응의 과정 중에, 화학식 (I)의 화합물이 상기 제 1 중합체 블록 상에 말단 혼입되어 하기 화학식 (II)의 말단 불포화된 중간체를 형성하는 단계:

[0057]



[0058]



[0059]

(b) 화학식 (II)의 중간체를 제 1 단계의 반응 혼합물로부터 회수하는 제 2 단계; 및

[0060]

(c) 화학식 (II)의 중간체를 후속의 자유 라디칼 중합 반응에서 그의 말단 이중 결합에서 반응시켜 제 2 중합체 블록을 제조하여 상기 정의된 구조의 이중블록 중합체를 제조하는 제 3 단계.

[0061]

본 발명의 상기 방법 태양에서, 단계 a)는 바람직하게는 용액 중에서, 추가로 바람직하게는 50°C 이상의 온도에서 수행된다.

[0062]

본 발명의 상기 방법 태양에서, 단계 (c)는 바람직하게는 라디칼 공급원의 존재하에 수행되며, 이 라디칼 공급원은, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 다이엔 화합물, 비닐 에스터, 푸마레이트 에스터 및 말레산 무수물, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 α, β -불포화된 단량체의 첨가 시 중합을 개시한다. 당업계에 공지된 바와 같이, 그러한 라디칼 공급원은 화학적 개시제 중일 수 있거나 광 또는 다른 복사선 공급원과 같이 반응에 대한 외부의 물리적 입력일 수 있다. 바람직하게는 상기 라디칼 공급원은, 퍼옥사이드 개시제, 아조-개시제 또는 다른 당업자들에게 공지되어 있는 종과 같은 화학적 개시제 중이다.

[0063]

추가로 태양에서, 본 발명은, 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도된 연료 또는 오일로서, 저온 보관 또는 사용 시 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물 및 특히 하나 이상의 n-알칸을 함유하는 연료 또는 오일(이후에 개시되는 바와 같음)을 포함하는 연료 또는 오일 조성물의 저온 유동 거동을 개선시키기 위한, 상기 첨가제 농축물의 용도 및 본 발명에서 정의된 작용화된 이중블록 공중합체의 용도에 관한 것이다.

[0064]

이제 본 발명을 하기에서 보다 상세히 개시할 것이다.

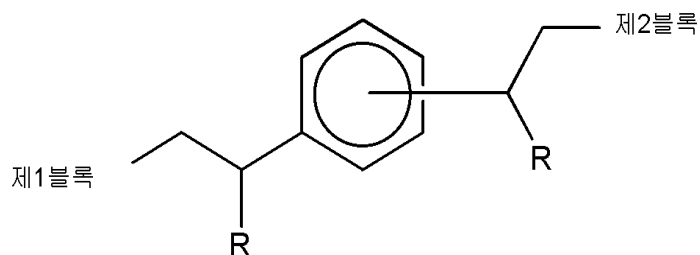
[0065] 첫 번째 태양에 따른 첨가제 농축물은, 연료 또는 오일 중에 혼화성인 유기 액체와 혼합된 본원에서 정의된 작용화된 이중블록 공중합체를 포함한다. 본원에 사용된 "와 혼합된"이란 용어는 상기 공중합체 및 유기 액체가 함께 물리적으로 혼합되어 상기 유기 액체 중의 상기 중합체의 용액 또는 분산액을 제공함을 의미하며, 상기 유기 액체는 상기 공중합체에 대한 용매 또는 분산 매질로서 작용한다. 상기와 같은 액체를 때때로 집합적으로 당해 분야에서 "담체 유체"라 칭하며, 상기 액체는, 상기 액체가 함유하는 첨가제, 또는 상기 첨가제 농축물이 상기 연료 또는 오일 내로 배합되는 경우, 오일의 분산 또는 용해를 지원한다. 적합한 액체의 예는 탄화수소 용매, 예를 들어 나프타, 케로센, 디젤 및 난방유, 방향족 탄화수소, 예를 들어 "솔베소(SOLVESSO)"라는 상표명으로 판매되는 것들, 알콜, 에테르 및 다른 산화물 및 파라핀계 탄화수소, 예를 들어 헥산, 펜탄 및 이소파라핀을 포함한다. 마찬가지로, 본원에 사용된 "혼화성"이란 용어는, 연료 또는 오일과 물리적으로 혼합되어 상기 연료 또는 오일 중의 용액 또는 분산액을 형성할 수 있음을 의미한다. 상기 액체는 문제의 중합체 및 연료 또는 오일 모두와의 상용성을 고려하여 선택되며, 이는 당해 분야의 숙련가들에게 통상적인 선택의 문제이다. 상기 첨가제 농축물은 적합하게는 1 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 예를 들어 25 내지 60 중량%의 유기 액체를 포함할 수 있으며, 나머지는 필수적인 공중합체, 및 상기 연료 또는 오일 내에서 상이한 목적들을 충족시키기 위해 요구되는 임의의 추가적인 첨가제이다.

[0066] 상기 작용화된 이중블록 공중합체는 2 개의 중합체성 블록을 포함하며, 이때

[0067] (i) 제 1 블록은, 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위가 임의적으로 개재된 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고,

[0068] (ii) 제 2 블록은, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 다이엔 화합물, 비닐 에스터, 푸마레이트 에스터 및 말레산 무수물, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 α, β -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하며,

[0069] 상기 제 1 및 제 2 블록은, 상기 공중합체가 하기 구조를 갖도록 말단 결합된다:



[0070]

[0071] 상기 식에서,

[0072] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

[0073] 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는, 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.

[0074] 바람직하게는, 각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다. 보다 바람직하게는, 각각의 R 기는 메틸기이다.

[0075] 바람직하게는, 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는, 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 위치로 위치한다.

[0076] 하나의 바람직한 실시태양에서, 상기 공중합체의 제 1 블록은 폴리에틸렌 쇠로 이루어진다.

[0077] 또 하나의 바람직한 실시태양에서, 상기 공중합체의 제 1 블록은, 1-헥센으로부터 유도된 구조 단위가 개재되는 폴리에틸렌 쇠로 이루어진다.

[0078] 또 하나의 바람직한 실시태양에서, 상기 공중합체의 제 1 블록은, 1-옥텐으로부터 유도된 구조 단위가 개재되는 폴리에틸렌 쇠로 이루어진다.

[0079] 원한다면, 제 1 블록은, 성형 후에, 제1 블록 상으로 말레산 무수물과 같은 불포화 단량체를 그래프팅시킴으로써 약간의 극성이 제공될 수도 있다.

[0080] 하나 이상의 1-알켄 단량체가 에틸렌과 함께 사용되어 공중합체의 제1 블록을 형성하는 경우, 바람직하게는 1-

알켄 단량체의 총 비율은 1 내지 50 몰%, 바람직하게는 2 내지 30 몰%이며, 제1 블록의 나머지는 에틸렌이다.

- [0081] 하나의 바람직한 실시태양에서, 상기 공중합체의 제 2 블록은, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 다이엔 화합물, 비닐 에스터, 푸마레이트 에스터 및 말레산 무수물, 및 이들의 유도체로부터 선택된 하나 이상의 α, β -불포화된 단량체로부터 유도되는 구조 단위의 쇠로 이루어진다.
- [0082] 바람직한 실시태양에서, 상기 공중합체의 제 2 블록은 하나 이상의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체로부터 유도된 단독- 또는 공중합체성 쇠로 이루어진다. 특히, 상기 제 2 블록에 대해 선택된 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 단량체들은 유용하게는 C_4 - C_{22} 알킬 치환체를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하며, 상기 치환체는 분지되거나 직쇄인 알킬일 수 있다. 바람직하게는 상기 제 2 블록은, 하나 이상의 상기 와 같은 단량체로부터 유도된 단독- 또는 중합체성 쇠로 이루어진다. 상기 와 같은 단량체의 예는 2-에틸 헥실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 및 셸(Shell)로부터의 네오돌(Neodol) 25를 기본으로 하는 C_{12} - C_{15} 쇠 길이를 갖는 것들이다.
- [0083] 또 다른 바람직한 실시태양에서, 상기 공중합체의 제 2 블록은, 하나 이상의 비닐 에스터 단량체로부터 유도된 단독중합체 또는 공중합체 쇠로 이루어진다. 예로는 비닐 아세테이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 스테아레이트 및 비닐 발레레이트가 포함된다. 비닐 2-에틸헥사노에이트가 특히 바람직하다.
- [0084] 또 다른 바람직한 실시태양에서, 상기 공중합체의 제 2 블록은, 하나 이상의 다이엔 화합물로부터 유도된 구조 단위의 쇠로 이루어진다. 상기 다이엔은, 수소화되지 않거나, 수소화되거나, 부분적으로 수소화된 다이엔일 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 공중합체의 제 2 블록은, 이소프렌 또는 부타다이엔으로부터 유도된 단독- 또는 공중합체성 쇠, 또는 이들의 혼합물로 이루어진다.
- [0085] 상기 제 2 블록은 부분적으로 상기 공중합체에 대해 가용화 및/또는 분산 기로서 작용한다.
- [0086] 바람직하게는, 상기 공중합체의 제 1 블록은, 폴리스타이렌 표준물질에 대해 GPC에 의해 측정 시, 500 내지 10,000 범위, 바람직하게는 1,000 내지 8,000 범위, 예를 들면 1,000 내지 5,000 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는다.
- [0087] 바람직하게는, 상기 공중합체의 제 2 블록은, 폴리스타이렌 표준물질에 대해 GPC에 의해 측정 시, 1,000 내지 100,000 범위, 바람직하게는 3,000 내지 60,000 범위, 예를 들면 3,000 내지 30,000 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는다.
- [0088] 바람직하게는, (상기 공중합체의 제 1 블록의 Mn) : (상기 공중합체의 제 2 블록의 Mn)의 비는 1:1 내지 1:20 범위이다.
- [0089] 두 번째 태양의 연료 또는 오일 조성물은
- [0090] (i) 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도된 연료 또는 오일로서, 저온 보관 또는 사용 시 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물을 함유하는 상기 연료 또는 오일, 및
- [0091] (ii) 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물
- [0092] 을 포함하고, 이때 상기 첨가제 농축물은, 저온 보관 또는 사용 시 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동을 개선시키기 위해 충분한 양으로 조성물 중에 존재한다.
- [0093] 상기 연료는 석유계 연료 오일, 특히 중간 증류물 연료 오일일 수 있다. 상기 와 같은 증류물 연료 오일은 일반적으로 110 °C 내지 500 °C, 예를 들어 150 °C 내지 400 °C의 범위 내에서 비등한다. 본 발명은, 모든 유형의 중간 증류물 연료 오일, 예를 들어 ASTM D-86에 따라 측정 시 50 °C 이상의 90% 내지 20% 비등 온도 차이를 갖는 증류물에 적용될 수 있다.
- [0094] 상기 연료는 상압 증류물 또는 진공 증류물, 분해 가스 오일, 또는 임의의 비율의 직류 및 열 및/또는 촉매 분해 증류물의 배합물을 포함할 수 있다. 가장 통상적인 석유 증류물 연료는 케로센, 제트 연료, 디젤 연료, 난방유 및 중유이다. 상기 난방유는 직류 상압 증류물이거나, 진공 가스 오일 또는 분해 가스 오일 또는 이 둘 모두를 또한 함유할 수 있다. 상기 연료는 또한 다량 또는 소량의 피셔-트로프슈 공정으로부터 유도된 성분들

을 함유할 수도 있다. FT 연료로서 또한 공지된 피서-트로프슈 연료는 액화된 가스(gas-to-liquid) 연료, 석탄 및/또는 바이오매스 전환 연료로서 개시된 것들을 포함한다. 상기와 같은 연료들을 제조하기 위해서, 합성가스($\text{CO} + \text{H}_2$)를 먼저 발생시키고 이어서 피서-트로프슈 공정에 의해 노말 파라핀 및 올레핀으로 전환시킨다. 이어서 상기 노말 파라핀을 접촉 분해/개질 또는 이성화, 수소화 분해 및 수소 이성화와 같은 공정에 의해 개질시켜 다양한 탄화수소, 예를 들어 이소-파라핀, 사이클로-파라핀 및 방향족 화합물을 제공할 수도 있다. 상기 생성되는 FT 연료를 그 자체로서 또는 다른 연료 성분들 및 연료 유형, 예를 들어 본 명세서에서 언급한 것들과 함께 사용할 수 있다.

[0095] 또한 적합한 것은, 동물 또는 식물성 물질, 종종 바이오연료 또는 바이오디젤이라 칭하는 물질로부터 유도된 오일로부터 제조된 지방산 알킬 에스터를 함유하는 연료이다. 바이오연료는 일부에 의해, 연소 시 환경을 덜 손상시키는 것으로 여겨지며, 재생 가능한 공급원으로부터 취득된다. 다른 형태의 바이오연료, 예를 들어 수소화된 식물성 오일(HVO) 및 조류(algae)와 같은 대체 공급원으로부터 유도되는 오일이 또한 본 발명에 포함된다.

[0096] 동물성 또는 식물성 물질로부터 유도되는 연료의 예는 채종유, 카놀라유, 코리앤더유, 대두유, 면실유, 해바라기유, 피마자유, 올리브유, 땅콩유, 옥수수유, 아몬드유, 팜속유, 코코넛유, 겨자씨유, 자트로파유, 우지 및 어유이다. 추가의 예는 옥수수, 황마, 참깨, 시어너트, 땅콩 및 아마인유로부터 유도된 연료 오일을 포함하며 당해 분야에 공지된 방법에 의해 이들로부터 유도될 수도 있다. 글리세롤에 의해 부분적으로 에스터화된 지방산들의 혼합물인 채종유를 다량으로 입수할 수 있으며 평지씨로부터 압착에 의해 단순한 방식으로 취득할 수 있다. 재활용 오일, 예를 들어 사용된 주방 오일이 또한 적합할 수 있다.

[0097] 지방산의 알킬 에스터로서, 예를 들어 상업적인 혼합물로서 하기의 것들, 즉 50 내지 150, 특히 90 내지 125의 요오드가를 갖는, 12 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 지방산, 예를 들어 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 올레산, 엘라이드산, 페트로셀산, 리시놀레산, 엘라에오스테아르산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코사노산, 가돌레산, 도코사노산 또는 에루크산의 에틸, 프로필, 부틸 및 특히 메틸 에스터를 고려할 수도 있다. 특히 유리한 성질들을 갖는 혼합물은 주로, 즉 50 중량% 이상으로, 16 내지 22 개의 탄소 원자 및 1, 2 또는 3 개의 이중 결합을 갖는 지방산의 메틸 에스터를 함유하는 것들이다. 지방산의 바람직한 알킬 에스터는 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 에루크산의 메틸 에스터이다.

[0098] 상기 서술된 종류의 상업적인 화합물은, 예를 들어 저급(약 C_1 내지 C_6) 지방족 알콜에 의한 트랜스에스터화에 의한 동물성 및 식물성 지방 및 오일의 절단 및 에스터화에 의해 취득된다. 지방산의 알킬 에스터의 생성을 위해서, 20% 미만의 낮은 수준의 포화된 산을 함유하고 130 미만의 요오드가를 갖는 지방 및 오일로부터 출발하는 것이 유리하다. 하기의 에스터 또는 오일, 예를 들어 평지씨, 해바라기, 카놀라, 코리앤더, 피마자, 대두, 땅콩, 면실, 우지 등의 배합물이 적합하다. 18 개의 탄소 원자를 갖는 불포화된 지방산이 80 중량%를 초과하는 평지씨유의 몇몇 품종들을 기본으로 하는 지방산의 알킬 에스터가 특히 적합하다.

[0099] 상기 바이오연료를 모두 연료로서 사용할 수도 있지만, 식물성 오일 유도체가 바람직하며, 이 중에서 특히 바람직한 바이오연료는 평지씨유, 면실유, 대두유, 해바라기유, 올리브유, 또는 팜유의 알킬 에스터 유도체이며, 면실유 메틸 에스터가 특히 바람직하다. 상기와 같은 지방산 메틸 에스터를 종종 당해 분야에서는 페임(FAME)이라 칭한다.

[0100] 본 발명은 또한 순수한 바이오연료에 적용될 수 있다. 따라서 하나의 실시태양에서, 상기 연료는 필수적으로는 100 중량%의 식물 또는 동물 공급원으로부터 유도된 연료, 바람직하게는 필수적으로 100 중량%의 지방산 알킬 에스터, 가장 바람직하게는 지방산 메틸 에스터를 포함한다.

[0101] 바이오연료는 통상적으로 석유-유도된 연료와 함께 사용된다. 본 발명은 또한 임의의 비의 바이오연료 및 석유-유도된 오일의 혼합물에 적용될 수 있다. 상기와 같은 연료를 종종 "Bx" 연료라 칭하며, 이때 x는 상기 바이오연료-석유 배합물 중의 바이오연료의 중량 백분율을 나타낸다. 예로서, x가 2 이상, 바람직하게는 5 이상, 예를 들어 10, 25, 50 또는 95 이하인 연료들이 있다. 바람직하게는 상기와 같은 Bx 연료 중 바이오연료 성분은 지방산 알킬 에스터, 가장 바람직하게는 지방산 메틸 에스터를 포함한다.

[0102] 상기 연료는, 석유 또는 식물성 또는 동물-유도되거나 합성이거나 간에, 바람직하게는 낮은 황 함량을 갖는다. 전형적으로, 상기 연료의 황 함량은 500 ppm(중량 기준 백만당 부) 미만일 것이다. 바람직하게는, 상기 연료의 황 함량은 100 ppm 미만, 예를 들어 50 ppm 미만일 것이다. 훨씬 더 낮은 황 함량, 예를 들어 20 ppm 미만 또는 10 ppm 미만의 황 함량을 갖는 연료가 또한 적합하다.

- [0103] 본 발명과 관련하여 유용한 오일은, 바람직하게는 천연 윤활유, 합성 윤활유 및 이들의 혼합물로부터 선택된, 윤활 점도를 갖는 오일들을 포함한다. 상기 오일은 점도가, 경질 증류 광물성 오일에서부터 중질 윤활유, 예를 들어 가솔린 엔진 오일, 광물성 윤활유 및 대형(heavy duty) 디젤유, 및 선박용 윤활제에 이르는 범위일 수 있다. 일반적으로, 상기 오일의 점도는 100 °C에서 측정 시, 약 2 센티스토크 내지 약 40 센티스토크, 특히 약 4 센티스토크 내지 약 20 센티스토크의 범위이다.
- [0104] 천연 오일은 동물성 오일 및 식물성 오일(예를 들어 피마자유, 라드유); 액체 석유 오일, 및 파라핀계, 나프텐계 및 혼합된 파라핀-나프텐계 유형의 수소화 정제되거나 용매 처리되거나 산 처리된 광물성 오일을 포함한다. 석탄 또는 셰일로부터 유도된 윤활 점도의 오일이 또한 유용한 오일로서 공급된다.
- [0105] 합성 윤활유는 탄화수소 오일 및 할로-치환된 탄화수소 오일, 예를 들어 중합된 및 공중합된 올레핀(예를 들어 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체, 염화된 폴리부틸렌, 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 폴리(1-데센)); 알킬벤젠(예를 들어 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 다이노닐벤젠, 다이(2-에틸헥실)벤젠); 폴리페닐(예를 들어 바이페닐, 터페닐, 알킬화된 폴리페닐); 및 알킬화된 다이페닐 에테르 및 알킬화된 다이페닐 실 퍼이드 및 유도체, 그의 유사체 및 동족체를 포함한다. 또한 피셔-트로프슈 합성된 탄화수소로부터의 액화된 가스 공정으로부터 유도된 합성 오일(통상적으로 액화된 가스, 또는 "GTL" 오일이라 칭한다)이 유용하다.
- [0106] 말단 하이드록실기가 에스터화, 에테르화 등에 의해 개질된 알킬렌 옥사이드 중합체 및 공중합체 및 이들의 유도체는 공지된 합성 오일의 또 다른 부류를 구성한다. 이들 부류는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 중합에 의해 제조된 폴리옥시알킬렌 중합체, 및 폴리옥시알킬렌 중합체의 알킬 및 아릴 에테르(예를 들어 1000의 분자량을 갖는 메틸-폴리이소-프로필렌 글리콜 에테르 또는 1000 내지 1500의 분자량을 갖는 폴리-에틸렌 글리콜의 다이페닐 에테르); 및 그의 모노- 및 폴리카복실산 에스터, 예를 들어 테트라에틸렌 글리콜의 아세트산 에스터, 혼합된 C₃-C₈ 지방산 에스터 및 C₁₃ 옥소산 다이에스터에 의해 예시된다.
- [0107] 합성 오일의 또 다른 적합한 부류는, 다양한 알콜(예를 들어 부틸 알콜, 헥실 알콜, 도데실 알콜, 2-에틸헥실 알콜, 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜 모노에테르, 프로필렌 글리콜)을 갖는 다이카복실산(예를 들어 프탈산, 숙신산, 알킬 숙신산 및 알케닐 숙신산, 말레산, 아젤라산, 수베르산, 세바스산, 퓨마르산, 아디프산, 리놀레산 이량체, 말론산, 알킬말론산, 알케닐 말론산)의 에스터를 포함한다. 상기와 같은 에스터의 구체적인 예는, 다이부틸 아디페이트, 다이(2-에틸헥실) 세바케이트, 다이-n-헥실 퓨마레이트, 다이옥틸 세바케이트, 다이이소옥틸 아젤레이트, 다이이소데실 아젤레이트, 다이옥틸 프탈레이트, 다이데실 프탈레이트, 다이에이코실 세바케이트, 리놀레산 이량체의 2-에틸헥실 다이에스터, 및 1 몰의 세바크산을 2 몰의 테트라에틸렌 글리콜 및 2 몰의 2-에틸헥산산과 반응시켜 형성된 복합 에스터를 포함한다.
- [0108] 합성 오일로서 유용한 에스터는, C₅ 내지 C₁₂ 모노카복실산 및 폴리올 및 폴리올 에스터, 예를 들어 네오펜틸 글리콜, 트라이메틸올프로판, 펜타에리쓰리톨, 다이펜타에리쓰리톨 및 트라이펜타에리쓰리톨로부터 제조된 것들을 포함한다.
- [0109] 규소-계 오일, 예를 들어 폴리알킬-, 폴리아릴-, 폴리알콕시- 또는 폴리아릴옥시실리콘 오일 및 실리케이트 오일은 합성 윤활제의 또 다른 유용한 부류를 포함하고; 상기와 같은 오일은 테트라에틸 실리케이트, 테트라이소프로필 실리케이트, 테트라-(2-에틸헥실)실리케이트, 테트라-(4-메틸-2-에틸헥실)실리케이트, 테트라-(p-3급-부틸-페닐) 실리케이트, 헥사-(4-메틸-2-에틸헥실)다이실록산, 폴리(메틸)실록산 및 폴리(메틸페닐)실록산을 포함한다. 다른 합성 윤활유는 인-함유 산의 액체 에스터(예를 들어 트라이크레실 포스페이트, 트라이옥틸 포스페이트, 데실포스폰산의 다이에틸 에스터) 및 중합체성 테트라하이드로퓨란을 포함한다.
- [0110] 윤활 점도의 오일은, 군 I, 군 II 또는 군 III 기재 원료 또는 상기 언급한 기재 원료들의 오일 배합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 오일은 윤활 점도를 가지며, 군 II 또는 군 III 기재 원료, 또는 이들의 혼합물, 또는 군 I 기재 원료와 하나 이상의 군 II 및 군 III의 혼합물이다. 바람직하게는 윤활 점도 오일의 대부분은 군 II, 군 III, 군 IV 또는 군 V 기재 원료, 또는 이들의 혼합물이다. 상기 기재 원료, 또는 기재 원료 배합물은 바람직하게는 65% 이상, 보다 바람직하게는 75% 이상, 예를 들어 85% 이상의 포화물 함량을 갖는다. 가장 바람직하게는, 상기 기재 원료, 또는 기재 원료 배합물은 90% 초과 포화물 함량을 갖는다. 바람직하게는, 상기 오일 또는 오일 배합물은 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.6 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.4 중량% 미만의 황 함량을 가질 것이다. 동등하게, 상기 오일 또는 오일 배합물을 매우 낮은 수준, 전형적으로는 중량 기준으로 1500 ppm 이하, 바람직하게는 중량 기준으로 15 ppm 이하의 황 함량으로 가수소 탈황시킬 수도 있다.
- [0111] 바람직하게는 노액(Noack) 휘발성 시험(ASTM D5880)에 의해 측정 시, 상기 오일 또는 오일 배합물의 휘발성은

30% 이하, 바람직하게는 25% 이하, 보다 바람직하게는 20% 이하, 가장 바람직하게는 16% 이하이다. 바람직하게는, 상기 오일 또는 오일 배합물의 점도 지수(VI)는 85 이상, 바람직하게는 100 이상, 가장 바람직하게는 약 105 내지 140이다.

- [0112] 본 발명에 사용하기에 적합한 기재 원료 및 오일에 대한 정의는 미국 석유 협회(API) 공보 "엔진 오일 라이선싱 및 인증 시스템"(산업 서비스 부문, 제 14 판, 1996년 12월, 부록 1, 1998년 12월)에서 확인되는 것들과 동일하다. 상기 공보는 기재 원료를 하기와 같이 분류한다:
- [0113] (a) 군 I 기재 원료는 표 1에 명시된 시험 방법을 사용하여 측정시, 90 퍼센트 미만의 포화물 및/또는 0.03 퍼센트 초과 황을 함유하고 80 이상 120 미만의 점도 지수를 갖는다.
- [0114] (b) 군 II 기재 원료는 표 1에 명시된 시험 방법을 사용하여 측정시, 90 퍼센트 이상의 포화물 및 0.03 퍼센트 이하의 황을 함유하고 80 이상 120 미만의 점도 지수를 갖는다.
- [0115] (c) 군 III 기재 원료는 표 1에 명시된 시험 방법을 사용하여 측정시, 90 퍼센트 이상의 포화물 및 0.03 퍼센트 이하의 황을 함유하고 120 이상의 점도 지수를 갖는다.
- [0116] (d) 군 IV 기재 원료는 폴리알파올레핀(PAO)이다.
- [0117] (e) 군 V 기재 원료는 군 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않는 다른 모든 기재 원료들을 포함한다.
- [0118] 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물을 상기 연료 또는 오일에, 저온 보관 또는 사용 시 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동을 개선시키기 위해 충분한 양으로 가한다. 실제로, 문제의 연료 또는 오일 중에 존재하는 상기 생성되는 필수 공중합체의 양은, 상기 연료 또는 오일의 유형, 및 목적하는 저온 유동 거동에 따라 변할 수 있으며, 상기 양은 개별적인 상황 및 필요에 의해 결정될 것이다.
- [0119] 그러나, 적합하게는, 상기 첨가제 농축물을, 상기 농축물이 필수 공중합체를 연료의 중량을 기준으로 10 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 10 내지 1,000 ppm, 보다 바람직하게는 50 내지 500 ppm의 양으로 제공하도록 하는 양으로 연료에 첨가할 것이다.
- [0120] 또한 적합하게는 상기 첨가제 농축물을, 상기 농축물이 필수 공중합체를 오일의 중량을 기준으로 10 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 10 내지 1,000 ppm, 보다 바람직하게는 50 내지 500 ppm의 양으로 제공하도록 하는 양으로 오일에 첨가할 것이다.
- [0121] 첨가제 농축물은 추가로, 추가적인 성능 향상 첨가제를 포함하거나, 그러한 첨가제는 상기 연료 또는 오일에 별도로 첨가될 수 있다. 그러한 추가적인 첨가제는 당업자에게 공지되어 있을 것이며, 연료 또는 오일의 냉각 유동 거동을 개선하기 위한 기타 첨가제, 왁스 침강을 방지하기 위한 첨가제 등을 포함한다. 하나의 실시태양에서, 본 발명의 첨가제는 하나 이상의 통상적인 냉각 유동 첨가제와 함께 사용된다.
- [0122] 본 발명의 두 번째 및 세 번째 태양과 관련하여, 연료 또는 오일의 저온 유동 거동의 개선은, 추운 기후를 갖는 지역들에서 작동하는 차량이 경험할 수도 있는 바와 같은 낮은 주변 온도로 냉각될 때 상기 연료 또는 오일이 흐르거나, 펌핑되거나, 필터 매질을 통과하는 능력을 지칭하는 것으로 당해 분야의 숙련가들에 의해 이해될 것이다. 예를 들어, 저온 필터 막힘점 시험(CFPP) 및 유동점 시험(PP)과 같은 시험이 저온에서의 연료 및/또는 오일 작동성을 측정하기 위해 산업 상 광범위하게 사용된다. 이들 시험은 n-알킬, 이소알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물, 및 특히 n-알칸의 결정화를 향한 경향이 나타나는 온도에서 여과성 및/또는 유동성을 측정하도록 설계된다. 본 발명의 첨가제의 존재에 기인한 상기 저온 유동 거동의 개선은 문제의 첨가제와 함께 또는 상기 첨가제 없이 상기 연료의 상대적인 시험에 의해 쉽게 측정될 수 있다.
- [0123] 보다 바람직하게는, 상기 두 번째 태양의 상기 바람직한 조성물은, 석유-유도된 연료, 또는 석유 유도된 연료와 식물성 유도된 연료의 혼합물, 또는 식물성 유도된 기재 연료인 디젤 연료 또는 난방유인 연료를 포함한다.
- [0124] 본 발명의 세 번째 태양은, 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도된 연료 또는 오일로서, 저온 보관 또는 사용 시 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어, 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물을 함유하는 상기 연료 또는 오일의, 저온 유동 거동을 개선시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은
- [0125] (i) 상기 연료 또는 오일의 저온 유동 거동 및 필요한 개선을 결정하는 단계;
- [0126] (ii) 저온 유동 거동에 있어서 상기 목적하는 개선을 수행하기 위해 필요한 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물

의 양을 측정하는 단계; 및

(iii) 상기 연료 또는 오일을 상기 첨가제 농축물의 상기 양으로 처리하는 단계

를 포함한다.

본 발명의 상기 방법 태양에서, 상기 연료 및 오일, 및 상기 첨가제 농축물은 상기 첫 번째 및 두 번째 태양과 관련하여 정의한 것들이다.

상기 방법은 주어진 상황에서 주어진 연료 또는 오일에 대한 첨가제의 필요량을 측정함을 수반한다. 실제로, 연료 또는 오일의 목적하는 저온 유동 성질은 대개, 상기 연료 또는 오일이 만날 것 같은 환경에 가장 적합한 것으로서 상기 연료 또는 오일 제작사에 의해 채택된 공업 시험에서 목적하는 성능과 관련하여 상기 제작사에 의해 명시된다. 이러한 성능 표적은 상기 연료 단독의 성능과 비교 시, 상기 첨가제가 주어진 상황에서 성취해야 하는 필요한 개선에 대해 분명한 목표를 제공한다. 그 후에, 상기 제조사에 의해 명시된 시험에서 비교 실험을 통해 상기 목적하는 개선을 성취하기 위해 사용되어야 하는 첨가제의 양을 측정하는 것은 당해 분야의 통상적인 기술의 문제이다.

본 발명의 네 번째 태양의 공중합체의 바람직한 실시태양은 본 발명의 다른 태양들 중 임의의 태양과 관련하여 정의한 것들이다.

본 발명의 다섯 번째 태양의 방법의 바람직한 실시태양은 본 발명의 다른 태양들과 관련하여 정의된 작용화된 블록 공중합체의 바람직한 실시태양을 제공하는 것들이다.

바람직하게는, 상기 방법의 제 1 단계 (a)는 50 °C 이상, 바람직하게는 55 °C 이상, 보다 바람직하게는 58 °C 이상, 예를 들어 60 °C 이상의 반응 매질 온도에서 진행한다. 상기 온도는 메탈로센 촉매의 존재 하에 화합물 (I)이 현저하게 단독중합하는 것을 피하며, 따라서 불필요한 경쟁 반응을 피하는 것을 돕는다. 바람직하게는, 상기 반응 온도를 55 °C 내지 90 °C의 범위, 보다 바람직하게는 58 °C 내지 80 °C의 범위 내에서 유지시킨다.

상기 방법의 제 1 단계 (a)는 또한 필수적으로 수소 기체의 존재 하에 가압 하의 용기 중에서 수행한다. 성장하는 폴리에틸렌계 쇄, 메탈로센 촉매 및 화합물 I 간에 필요한 반응이 일어나 상기 폴리에틸렌계 쇄 상에 상기 화합물 (I)의 말단 삽입이 일어날 수 있게 하기 위해서는 수소가 필요하다. 이 단계 동안 상기 시스템의 압력을 유지시키는 것이 또한, 상기 반응에서의 양호한 생산성 및 상기 제 1 중합체 블록의 유효한 분자량 조절을 획득함에 있어서 중요하다.

바람직하게는, 상기 반응 용기 중 수소의 분압을 170 내지 280 kPa, 바람직하게는 185 내지 242 kPa로 설정한다. 또한 바람직하게는, 상기 반응 용기 중의 에틸렌의 분압을 바람직하게는 35 내지 440 kPa의 범위, 보다 바람직하게는 70 내지 415 kPa의 범위, 가장 바람직하게는 80 내지 285 kPa의 범위로 설정한다.

보다 바람직하게는, 상기 반응 용기 중 수소 분압을 185 내지 242 kPa로 설정하고, 상기 에틸렌의 분압을 80 내지 285 kPa로 설정한다.

적합한 메탈로센 촉매는, 하나 이상의 리간드, 예를 들어 사이클로펜타다이에닐("Cp"), 치환된 사이클로펜타다이에닐(인데닐, 플루오레닐 및 이들의 유도체 포함), 및 상기 가교된 변형체와 함께, 전이 금속, 특히 원소주기율표 IV 족의 금속, 예를 들어 Ti, Zr 또는 Hf를 포함한다. 추가적인 리간드를 헤테로원자, 예를 들어 N, O, S 또는 P에 의해 상기 금속에 배위결합하거나 결합시킬 수 있으며 상기 Cp-유형 리간드에 대한 가교를 포함할 수도 있다.

상기와 같은 촉매는, 금속 다이클로라이드/다이알킬(예를 들어 다이벤질) 또는 모노-알킬-모노-클로라이드 중("예비-촉매")으로서 통상적으로 합성되며 보관된다. 이를 조-촉매, 일반적으로 메틸알루미늄옥산(MAO), 한편으로 붕소 함유 중, 예를 들어 $\text{Ph}_3\text{C} + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 및 트라이알킬알루미늄 중, 예를 들어 $\text{i}-(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 의 조합의 첨가에 의해 용액 중에서 활성화시킨다.

실제로, 메탈로센 촉매의 선택은 통상적인 원리에 따라 숙련된 화학자에 의해 실행될 것이다. 관련된 원칙들 중에서, 상기 반응 중 수소의 본질적인 존재는 상기 선택된 촉매가 수소에 의해 손상되지 않는 작용을 갖는 것이어야 함을 가리킨다.

상기와 같은 촉매의 예는 Cp_2MCl_2 , Cp^*MCl_2 , EBIMCl_2 , $\text{Flu}(\text{Ph}_2\text{Me})\text{CpMCl}_2$ 및 $\text{Cp}(\text{Me})_4(\text{Me}_2\text{Si})\text{NtBuMCl}_2$ 를 포함하며, 이때 M은 전이 금속을 나타낸다. 바람직한 촉매는, M이 지르코늄을 나타내는 촉매이다. 예시적인 촉매는

Cp_2ZrCl_2 이고 예시적인 조-촉매는 MAO이다.

[0141] 상기 방법의 단계 (a)의 예 - 화합물 (II)의 제조

[0142] 내부 냉각 코일을 갖는 250 ml 스테인레스 강 파르 반응기를 진공 하에 100 °C에서 1 시간 동안 건조시킨 후에 톨루엔(50 ml), 1,3-다이이소프로페닐벤젠(30 ml, 0.175 몰 - 화합물 I) 및 MAO 용액(3 ml, 1800 당량)으로 이루어진 공단량체 용액을 캐놀라를 통해, 상기 반응기를 초기에 50 °C로 가열하면서 첨가하였다. 상기 반응기를 5 분간 수소(240 kPa)로 퍼징시킨 후에 에틸렌(85 kPa)을 가하였다. 일단 에틸렌 흡수가 안정화되었으면, 글러브박스에서 제조된 메탈로센 촉매 Cp_2ZrCl_2 (2.5×10^{-6} 몰)의 톨루엔 용액을 과압의 아르곤을 사용하여 주입하였다. 촉매 첨가 후에, 온도 및 기체 흡수를 계속해서 모니터링하였다. 반응 온도를 60 °C에서 유지시켰다. 상기 반응을 메탄올(2×10 ml)의 조심스러운 첨가에 의해 15 분 후에 정지시켰다. 상기 중합체 생성물을 1 시간 동안 교반하면서 메탄올(600 ml) 중의 5% HCl 용액에 부음으로써 침전시켰다. 상기 생성물을 여과에 의해 회수하고 메탄올로 세척하고, 테트라하이드로퓨란(200 ml)으로 1 회 다시 건조 세척하였다. 상기 중합체 생성물, 1,3-다이이소프로페닐벤젠 중결된 폴리에틸렌(화합물 (II), PE-t-DIB)을 진공 하에서 24 시간 동안 70 °C로 가열함으로써 건조시켜 2.655 g의 수율을 제공하였다.

[0143] 상기 반응의 생산성은 4235 kg(중합체)(몰[촉매]h)이었다. 상기 생성 중합체(화합물 (II))의 1,3-DIB 함량은 2.54 몰%이었으며, 5 cm PLgel 가드 컬럼(5 μM) 및 2 개의 PLgel 30 cm 혼합된-D 컬럼(5 μM)이 장착된 폴리머 랩스(Polymer Labs) PL220 상에서 1 ml/분의 유속으로 160 °C에서 1,2,4-트라이클로로벤젠 중에서 수행된 고온 GPC에 의해 측정 시, 3269 g·몰⁻¹의 M_w , 1893 g·몰⁻¹의 M_n , 및 1.73의 분산도(PDI)를 가졌다. 폴리머 랩스 PS-M 이지바이알(Easivial) 폴리스타이렌 표준물질을 사용하여 보정하였다. 분자량을, 상기 중합체의 체류 시간을 상기 체류 시간에서 상기 보정 곡선의 체류 시간과 비교함으로써 측정하였다.

[0144] 목적하는 말단 작용화 구조를 확인하기 위해서 화합물 (II)를 특성 분석하고, 이는 핵자기 공명 분광학에 의해 수행할 수 있다.

[0145] 예를 들어, NMR 스펙트럼은 브루커 DPX400 및 DPX500 분광계 상에서 기록할 수 있으며, 이때 ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼은 테트라메틸실란에 대한 용매 공명을 내부 기준으로 사용한다. 통상적인 NMR 지정(중합체 샘플 포함)은, 필요한 경우, ¹H-¹H(COSY), ¹³C-¹H(HMQC) 및 ¹³C-¹H(HMBC) 상관성 실험에 의해 확인할 수 있다.

[0146] 특히, 화합물 (I)의 말단 삽입을 확인하기 위해서, ¹H NMR 분광학을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 중합체 블록의 구성성분으로서 에틸렌, 및 화합물 (I)로서 1,3-다이이소프로페닐벤젠("1,3-DIB")을 사용하여, 상기 방법 단계 (a)에 의해 생성된 바와 같은 화합물 (II)에 대한 전형적인 ¹H NMR 스펙트럼을 첨부된 도 1에 도시한다. 말단 삽입량의 측정은, 3 개의 양성자(도면에서 표시된 A)를 갖는 폴리에틸렌 쇄의 한쪽 단부에서 메틸기와, 상기 반응의 단계 (a) 후에 남은 1,3-DIB 분자의 벤질 탄소 상의 단일 양성자(도면에서 표시된 B)에 대한 분광학적 피크의 비교에 의해 성취한다. 쇄-중 결합되는 임의의 1,3-DIB는 상기 탄소 상에 양성자를 갖지 않을 것이며, 따라서 상기 양성자 공명은 상기 1,3-DIB의 말단 삽입을 식별하는 작용을 한다.

[0147] 이들 양성자(A 및 B)와 관련된 ¹H NMR 피크는 각각 0.91 ppm 및 2.71 ppm의 화학적 이동을 갖는다(화학적 이동은 5.94 ppm에서 d₂-TCE 중의 잔류 용매 신호에 대해 측정된다). 이들 2 개 피크의 적분값을 비교하여 1,3-DIB에 의한 말단 삽입량을 제공한다. 예를 들어 도시된 스펙트럼에서 볼 수 있는 바와 같이, 3:1(A:B)의 각 피크의 적분 비는 필수적으로 각 폴리에틸렌 쇄가 상기 1,3-DIB로부터의 잔기에 의해 말단 작용화됨을 가리킨다.

[0148] 사용된 방법의 이점은 상기 분광학적 방법에 의해 측정된 바와 같이, 상기 제 1 블록의 고도의 말단 작용화를 확실히 함에 있다. 상기 방법의 단계 (a)의 추가적인 실시예 및 성취된 결과를 하기에 나타낸다:

[0149] 화학식 (II)의 화합물의 추가의 예는, 에틸렌 단독 대신에 에틸렌과 1-알켄의 혼합물을 사용하여 제조하였다. 1-헥센과 에틸렌의 혼합물을 사용한 실시예는, Cp_2ZrCl_2 촉매 사용시 약 4,000의 분자량(M_n)을 가진 화학식 (II)의 화합물을 제공하였고, Et(Ind)ZrCl₂ 촉매 사용시 약 8,000의 분자량(M_n)을 가진 화학식 (II)의 화합물을 제공하였다. Cp_2ZrCl_2 촉매를 사용하여 에틸렌과 1-옥텐의 혼합물을 반응시켜, 약 5,000의 분자량(M_n)을 가진 화학식 (II)의 화합물을 제공하였다.

- [0150] 각각의 경우에, 상기 반응은 공단량체 화합물 (I)에 의한 폴리에틸렌계 또는 폴리에틸렌/1-알켄 쇄의 필수적으로 완전한 말단 작용화를 생성시켰으며, 따라서 화합물 (II)를 매우 특별한 정도로 형성시켰다.
- [0151] 원한다면, 상기 화합물 (II)를, 상기 실시예 1에 나타난 바와 같이, 또는 중합체 화학에 공지된 다른 회수 수단에 의해, 단리할 수 있다.
- [0152] 본 발명 방법의 제 3 단계 (c)는, 유리 라디칼 중합에 의한 제 2 블록의 형성을 수반한다. 하기 실시예는, 이것이 잘 수행될 수 있는 방법을 보여주지만, 이들 반응에 대한 변경 및 대안이 당분야 화학자들에게 공지되어 있을 것이다.
- [0153] 폴리에틸렌-폴리부틸아크릴레이트 공중합체의 합성
- [0154] 1,3-다이이소프로페닐벤젠 개시된 폴리에틸렌 (PE-i-DIB, $M_n = 3,300$, $0.20g$, $6.1 \times 10^{-5} \text{ mol}$), n-부틸 아크릴레이트 (0.87 ml , $6.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 및 벤조일 퍼옥사이드 (75%, $0.20g$, $6.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$)을 교반 막대가 구비된 10 ml 유리 앰플에 부하하였다. 톨루엔으로 부피를 8.2 ml 로 만들었다. 상기 앰플을 밀봉하여 3회 냉동-해동 탈기한 후 125°C 로 가열하면서 128분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을, 이어서, 상기 앰플을 액체 질소에 침지함으로써 급속히 냉각한 다음, 교반하면서 메탄올(200 ml)에 부었다. 그렇게 하여 생성된 침전물을 침강시킨 다음 여과하고 진공하에 건조하였다. 이것은, 5,500의 M_n 을 가진 공중합체 0.34 g 을 제공하였다.
- [0155] 폴리에틸렌-폴리스타이렌 공중합체의 합성
- [0156] 상기 합성을 반복하되, n-부틸 아크릴레이트를 스타이렌(3.5 ml , 0.03 mol)으로 대체하였다. 이것은, 15,000의 M_n 을 가진 공중합체 1.40 g 을 제공하였다.
- [0157] 폴리에틸렌/1-헥센-폴리부틸아크릴레이트 공중합체의 합성
- [0158] 1,3-다이이소프로페닐벤젠 개시된 폴리에틸렌/1-헥센 (P(E/H)-i-DIB, $M_n = 3,900$, 6.2 mol\% 1-헥센, $0.20g$, $5.1 \times 10^{-5} \text{ mol}$), n-부틸 아크릴레이트 (0.74 ml , $5.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 및 벤조일 퍼옥사이드 (75%, $0.17g$, $5.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$)을 교반 막대가 구비된 10 ml 유리 앰플에 부하하였다. 톨루엔으로 부피를 8.2 ml 로 만들었다. 상기 앰플을 밀봉하여 3회 냉동 동결 탈기한 후 125°C 로 가열하면서 128분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을, 이어서, 상기 앰플을 액체 질소에 침지함으로써 급속히 냉각한 다음, 교반하면서 메탄올(200 ml)에 부었다. 그렇게 하여 생성된 침전물을 침강시킨 다음 여과하고 진공하에 건조하였다. 이것은, 7,000의 M_n 을 가진 공중합체 0.39 g 을 제공하였다.
- [0159] 폴리에틸렌/1-헥센-폴리스타이렌 공중합체의 합성
- [0160] 상기 합성을 반복하되, n-부틸 아크릴레이트를 스타이렌(2.9 ml , 0.026 mol)으로 대체하였다. 이것은, 29,000의 M_n 을 가진 공중합체 0.69 g 을 제공하였다.
- [0161] 연료 및 오일의 저온 유동 거동을 개선시킴에 있어서 본 발명에 개시된 작용화된 이중블록 공중합체의 유효성을, 디젤 연료에 대한 저온 유동 개선제로서 일련의 합성된 블록 공중합체의 성능을 참조하여 이하에서 예시한다.
- [0162] 공중합체의 연료 첨가제로서 성능
- [0163] 상기 실시예를 기본으로, 이중블록 공중합체들을 하기 표에 나타난 바와 같이 제조하였으며, 각각의 경우에 나타난 바와 같이 단계 (a)에서 생성된 명시된 화합물 (II)로부터 출발하였다. 모든 경우, 벤조일 퍼옥사이드를 개시제로 사용하였다.
- [0164] 각각의 경우에, 생성된 이중블록 중합체를 이후에, -7°C 의 처리되지 않은 CFPP 온도를 갖는 기재 디젤 연료의 저온 필터 막힘점 온도("CFPP" 온도)를 개선시키는(즉 낮추는) 그의 능력에 대해 시험하였다. 상기 디젤 연료는 15°C 에서 830.8 kg m^{-3} 의 밀도를 가졌고, 183°C 의 초기 비점, 및 362°C 의 최종 비점을 가졌다. 각각의 경우에, 상기 중합체를, 실험용 회전 배합기를 사용하는 상기 중합체 및 유기 담체 액체(방향족 용매)의 물리적인 혼합을 수반하는 본 발명의 첨가제 농축물의 제조를 통해 상기 연료에 첨가하였으며, 그 후에 250 중량 ppm(wppm)의 양으로 상기 연료에 도핑시켜 각 경우의 상기 첨가제에 대한 상기 연료의 반응을 측정하였다.
- [0165] 하기 표의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 중합체는 디젤 연료에 대한 첨가제로서 사용될 때, 나타난 시험의 범위에서 상기 저온 필터 막힘점(CFPP) 온도의 강하에 의해 입증되는 바와 같이, 연료에 대해 상기

저온 유동 거동의 현저한 개선을 제공하였다. 그 결과, 상기 처리된 연료는 저온 보관의 기간 후에 또는 저온에서 사용 중에 필터 막힘의 문제를 덜 발생시킬 수 있다.

화합물 (II)	화합물 (II) 중의 1-알켄 (mol%)	자유 라디칼 중합용 단량체	분자량 (Mn)	CFPP 온도 (°C)
PE-i-DIB	n/a	n-부틸 아크릴레이트	12,000	-12.0
PE-i-DIB	n/a	n-C ₁₄ 메타크릴레이트	18,000	-12.0
PE-i-DIB	n/a	n-C ₁₄ 메타크릴레이트	13,000	-12.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (13.1)	n-부틸 아크릴레이트	4,500	-16.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (9.7)	n-부틸 아크릴레이트	26,000	-13.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (6.2)	n-부틸 아크릴레이트	6,000	-14.0
P(E/O)-i-DIB	1-옥텐 (11.2)	n-부틸 아크릴레이트	7,000	-14.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (6.2)	비닐-2-에틸헥사노에이트	6,000	-16.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (6.2)	n-부틸 아크릴레이트	7,000	-17.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (6.2)	n-C ₁₄ 메타크릴레이트	10,000	-16.0

[0166]

[0167]

상기 결과로부터, 상기 이중블록 공중합체는 고유하게 저온 유동 개선제로서 작용함이 자명하다.

[0168]

또한, 본 발명의 공중합체를 통상적인 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 공중합체 디젤 냉각 유동 개선제 첨가제와 함께 사용하여 CFPP 시험을 수행하였다. 이 EVA는, 18 몰%의 비닐 아세테이트 함량 및 3,200의 분자량(Mn)을 가졌다. 상기 디젤 연료에 첨가된 공중합체의 총량은 250 wppm이었으며, 이는 80 부의 EVA 및 20 부의 본 발명의 공중합체로 구성되었다.

[0169]

상기 결과를 하기 표에 도시하였다. 디젤 연료는 상기 보고된 시험에서 사용된 것과 동일한 연료였다.

화합물 (II)	화합물 (II) 중의 1-알켄 (mol%)	자유 라디칼 중합용 단량체	분자량 (Mn)	CFPP 온도 (°C)
PE-i-DIB	n/a	스티렌	48,000	-20.0
PE-i-DIB	n/a	비닐-2-에틸헥사노에이트	6,000	-20.0
PE-i-DIB	n/a	비닐-2-에틸헥사노에이트	8,000	-21.0
PE-i-DIB	n/a	n-C ₁₄ 메타크릴레이트	19,000	-19.0
PE-i-DIB	n/a	n-C ₁₄ 메타크릴레이트	25,000	-20.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (13.1)	n-부틸 아크릴레이트	4,500	-21.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (9.7)	n-부틸 아크릴레이트	26,000	-24.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (6.2)	n-부틸 아크릴레이트	6,000	-21.0
P(E/O)-i-DIB	1-옥텐 (11.2)	n-부틸 아크릴레이트	7,000	-23.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (6.2)	비닐-2-에틸헥사노에이트	6,000	-26.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (6.2)	n-부틸 아크릴레이트	7,000	-25.0
P(E/H)-i-DIB	1-헥센 (6.2)	n-C ₁₄ 메타크릴레이트	10,000	-23.0

[0170]

본 발명의 공중합체와 통상적인 EVA 첨가제의 조합은 탁월한 저온 특성을 가진 연료를 제공하였다.

[0171]

[0172]

일련의 처리율에서 개선의 결정은, 숙련가가 본 발명의 방법 및 용도를 사용하는 경우, 최적(또는 다른 표적) 성능을 제공하기 위해 필요한 각각의 첨가제의 필요량에 대한 결론을 도출할 수 있게 한다.

도면

도면1

