



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월15일

(11) 등록번호 10-1553225

(24) 등록일자 2015년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10L 1/14 (2006.01) C10L 1/196 (2006.01)

C10L 10/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7001390

(22) 출원일자(국제) 2008년06월17일

심사청구일자 2013년03월20일

(85) 번역문제출일자 2010년01월20일

(65) 공개번호 10-2010-0049037

(43) 공개일자 2010년05월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/004851

(87) 국제공개번호 WO 2008/155089

국제공개일자 2008년12월24일

(30) 우선권주장

10 2007 028 305.0 2007년06월20일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP09503530 A*

US06251146 B1*

US05998530 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드

브리티시 버진 아일랜드 토르톨라 로드 타운 피오
박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩

(72) 발명자

크롤 마티아스

독일 55296 하르스하임 암 라인헤켄블릭 27

안선 로베르트

독일 65812 바트 조텐 암 카를루스바움 8

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 30 항

심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 **저온 유동성이 개선된 세정 첨가제 함유 광유**

(57) 요약

본 발명은 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물 (여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소 원자를 포함한다)인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)를 포함하는 중간 증류물에서 하기 화합물 B)와 상이한 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키기 위한, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 탄소수 18 이상의 몰 평균 길이를 갖는 알킬 측쇄를 함유하는 빗형 중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B)의 용도에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

무회분 질소 함유 세정 첨가제 A) 및 하나 이상의 광유 저온 유동 개선제 C)를 포함하고,

상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물이고, 이때, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소 원자를 포함하며,

상기 광유 저온 유동 개선제 C)가 화학식 $NR^6R^7R^8$ 의 화합물과 하나 이상의 아실 그룹을 함유하는 화합물과의 반응 생성물인 오일 가용성 극성 질소 화합물이고, 여기서, R^6 , R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이할 수 있고, 이들 그룹 중의 하나 이상은 C_8-C_{36} -알킬, C_6-C_{36} -사이클로알킬 또는 C_8-C_{36} -알케닐이고, 나머지 그룹은 수소, C_1-C_{36} -알킬, C_2-C_{36} -알케닐, 사이클로헥실 또는 화학식 $-(A-O)_x-E$ 또는 $-(CH_2)_n-NYZ$ 의 그룹 중의 하나이고, 이때, A는 에틸 또는 프로필 그룹이고, x는 1 내지 50이고, E는 H, C_1-C_{30} -알킬, C_5-C_{12} -사이클로알킬 또는 C_6-C_{30} -아릴이고, n은 2, 3 또는 4이고, Y 및 Z는 각각 독립적으로 H, C_1-C_{30} -알킬 또는 $-(A-O)_x$ 이고,

파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 탄소수 20 이상의 길이를 갖는 알킬 측쇄를 함유하는 빗형(comb) 중합체로부터 선택되며 상기 광유 저온 유동 개선제 C)와 상이한 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B)를 오일에 첨가함을 특징으로 하는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A) 1중량부를 기준으로 하여, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 상기 오일 가용성 화합물 B) 0.01 내지 10중량부가 사용되는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물이 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A) 10 내지 10,000ppm을 함유하는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 탄소수 15 내지 500의 알킬 라디칼을 갖는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 알킬 라디칼이 탄소수 3 내지 6의 저급 올레핀의 올리고머 또는 이들의 혼합물로부터 유도되는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 6

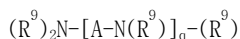
제5항에 있어서, 70mol% 이상의 2-메틸-2-부텐, 2,3-디메틸-2-부텐 및/또는 이소부텐을 함유하는 탄소수 3 내지 6의 저급 올레핀의 올리고머들의 혼합물이 사용되는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가, 분자량이 500 내지 3000g/mol이고 말단 이중결합의 비율이 75mol% 이상인 고반응성 저분자량 폴리올레핀을 사용하여 제조되는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 하기 화학식의 폴리아민으로부터 유도되는 극성 성분을 포함하는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.



위의 화학식에서,

R^9 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 24 이하의 알킬 또는 하이드록시알킬 라디칼, 폴리옥시알킬렌 라디칼 $-(A-O)_r-$ 또는 폴리이미노알킬렌 라디칼 $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$ 이며, 단 R^9 중의 하나 이상은 수소이고,

q는 1 내지 19의 정수이고,

A는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 라디칼이고,

r 및 s는 각각 독립적으로 1 내지 50의 정수이다.

청구항 9

제8항에 있어서, R^9 가 수소이고, q가 3 이상의 값인, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 오일 가용성 알킬 라디칼 및 극성 헤드 그룹을 포함하며, 상기 오일 가용성 알킬 라디칼 및 극성 헤드 그룹이 C-N 결합, 에스테르, 아마이드 또는 이미드 결합을 통해 서로 결합되는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 증기압 삼투압계에 의해 측정된 평균 분자량이 800g/mol 이상인, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광유 저온 유동 개선제 C)가 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및/또는 알켄으로부터 선택된 올레핀성 불포화 화합물 8 내지 21mol%와 에틸렌과의 공중합체를 추가로 포함하고, 상기 화합물이 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있으며, 이들 공단량체 중의 하나 이상이 상기 중합체에 존재할 수 있는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 광유 저온 유동 개선제 C)가 에틸렌과 8 내지 21mol%의 화학식 3의 비닐 에스테르와의 공중합체를 추가로 포함하는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

화학식 3



위의 화학식 3에서,

R^1 은 C_1-C_{30} -알킬이고, 이러한 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.

청구항 14

제13항에 있어서, R^1 이 탄소수 7 내지 11의 분지형 알킬 라디칼 또는 네오알킬 라디칼인, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체가 비닐 아세테이트 및 R^1 이 C_4 내지 C_{30} -알킬인 화학식 3의 하나 이상의 추가의 비닐 에스테르를 함유하는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용된 광유 저온 유동 개선제 C)가 OH 그룹에 대해 오르토 및/또는 파라 위치에서 1개 또는 2개의 C_1 - C_{18} -알킬 또는 -알케닐 라디칼을 갖는 알킬페놀과 탄소수 1 내지 12의 알데히드와의 축합 생성물인 알킬페놀-알데히드 수지를 추가로 포함하는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 상기 빗형 중합체가, 상기 빗형 중합체의 알킬 측쇄의 총량에 대한 탄소수 20 이상의 알킬 측쇄의 비율을 10mol% 이상으로 갖는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 상기 빗형 중합체가 탄소수 22 내지 60의 측쇄를 함유하는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 빗형 중합체의 알킬 측쇄가 선형인, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 상기 빗형 중합체가 에틸렌성 불포화 모노카복실산, 폴리카복실산 또는 이들의 혼합물로 구성된 주쇄를 함유하는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 빗형 중합체의 알킬 측쇄가 에스테르, 아마이드, 이미드 또는 암모늄 그룹을 통해 상기 중합체 주쇄에 결합되는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 22

제1항 또는 제2항에 있어서, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 상기 빗형 중합체가, 알킬방향족으로부터 유도된 구조 단위를 함유하고 탄소수 20 이상의 알킬 라디칼을 갖는 중축합물인, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 알킬 라디칼이 C-C 결합, 에스테르 또는 에테르 그룹을 통해 상기 방향족에 결합되는, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 24

- a) 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물(여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소 원자를 포함한다)인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A),
- b) 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 탄소수 18 이상의 몰 평균 길이를 갖는 알킬 측쇄를 함유하는 빗형 중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B), 및

c) 상기 오일 가용성 화합물 B)와 상이한 광유 저온 유동 개선제 C)를 포함하며,

상기 광유 저온 유동 개선제 C)가 화학식 $NR^6R^7R^8$ 의 화합물과 하나 이상의 아실 그룹을 함유하는 화합물과의 반응 생성물인 오일 가용성 극성 질소 화합물이고, 여기서, R^6 , R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이할 수 있고, 이들 그룹 중의 하나 이상은 C_8-C_{36} -알킬, C_6-C_{36} -사이클로알킬 또는 C_8-C_{36} -알케닐이고, 나머지 그룹은 수소, C_1-C_{36} -알킬, C_2-C_{36} -알케닐, 사이클로헥실 또는 화학식 $-(A-O)_x-E$ 또는 $-(CH_2)_n-NYZ$ 의 그룹 중의 하나이고, 이때, A는 에틸 또는 프로필 그룹이고, x는 1 내지 50이고, E는 H, C_1-C_{30} -알킬, C_5-C_{12} -사이클로알킬 또는 C_6-C_{30} -아릴이고, n은 2, 3 또는 4이고, Y 및 Z는 각각 독립적으로 H, C_1-C_{30} -알킬 또는 $-(A-O)_x$ 인, 첨가제.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 광유 저온 유동 개선제 C)가 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및/또는 알켄으로부터 선택된 올레핀성 불포화 화합물 8 내지 21mol%와 에틸렌과의 공중합체를 추가로 포함하고, 상기 화합물이 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있으며, 이들 공단량체 중의 하나 이상이 상기 중합체에 존재할 수 있는, 첨가제.

청구항 26

제24항에 있어서, 상기 광유 저온 유동 개선제 C)가 OH 그룹에 대해 오르토 및/또는 파라 위치에서 1개 또는 2개의 C_1-C_{18} -알킬 또는 -알케닐 라디칼을 갖는 알킬페놀과 탄소수 1 내지 12의 알데히드와의 축합 생성물인 알킬페놀-알데히드 수지를 추가로 포함하는, 첨가제.

청구항 27

a) 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물(여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소 원자를 포함한다)인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A),

b) 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 탄소수 18 이상의 몰 평균 길이를 갖는 알킬 측쇄를 함유하는 빗형 중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B) 및

c) 상기 오일 가용성 화합물 B)와 상이한 하나 이상의 광유 저온 유동 개선제 C)를 포함하고,

상기 광유 저온 유동 개선제 C)가 화학식 $NR^6R^7R^8$ 의 화합물과 하나 이상의 아실 그룹을 함유하는 화합물과의 반응 생성물인 오일 가용성 극성 질소 화합물이고, 여기서, R^6 , R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이할 수 있고, 이들 그룹 중의 하나 이상은 C_8-C_{36} -알킬, C_6-C_{36} -사이클로알킬 또는 C_8-C_{36} -알케닐이고, 나머지 그룹은 수소, C_1-C_{36} -알킬, C_2-C_{36} -알케닐, 사이클로헥실 또는 화학식 $-(A-O)_x-E$ 또는 $-(CH_2)_n-NYZ$ 의 그룹 중의 하나이고, 이때, A는 에틸 또는 프로필 그룹이고, x는 1 내지 50이고, E는 H, C_1-C_{30} -알킬, C_5-C_{12} -사이클로알킬 또는 C_6-C_{30} -아릴이고, n은 2, 3 또는 4이고, Y 및 Z는 각각 독립적으로 H, C_1-C_{30} -알킬 또는 $-(A-O)_x$ 인, 황 함량이 100ppm 미만이고 90% 증류점이 360°C 미만인 중간 증류물.

청구항 28

제1항에 있어서, R^6 , R^7 및 R^8 중의 하나 이상이 $C_{12}-C_{24}$ -알킬, $C_{12}-C_{24}$ -알케닐 또는 사이클로헥실인, 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법.

청구항 29

제24항에 있어서, R^6 , R^7 및 R^8 중의 하나 이상이 $C_{12}-C_{24}$ -알킬, $C_{12}-C_{24}$ -알케닐 또는 사이클로헥실인, 첨가제.

청구항 30

제27항에 있어서, R^6 , R^7 및 R^8 중의 하나 이상이 C_{12} - C_{24} -알킬, C_{12} - C_{24} -알케닐 또는 사이클로헥실인, 중간 증류물.

청구항 31

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 세정 첨가제를 포함하는 광유 증류물의 저온 유동성을 개선시키기 위한 핵 형성제의 용도, 및 첨가제가 부가된 광유 증류물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 점점 더 엄격해지는 환경보호법은 방출 한계를 점점 더 낮출 것을 요구하는 엔진 기술을 필요로 한다. 그러나, 엔진 부품, 예를 들면, 밸브가 연소 잔사로 덮이면 엔진 특성이 변화하여 방출이 증가하고 연비도 증가하게 된다. 그러므로, 이러한 침착물을 제거하고/하거나 상기 침착물 형성을 방지하는 세정 첨가제가 모터 연료에 부가된다. 이들은 일반적으로, 오일 가용성 열안정성 소수성 라디칼 뿐만 아니라 극성 헤드 그룹도 함유하는 오일 가용성 양친매성(amphiphilic) 물질이다.

[0003] 한편, 세계 오일 잔고가 감소된다는 점에서, 보다 중질이어서 파라핀 풍부한 미정제 오일을 추출 가공하여, 결과적으로 역시 보다 파라핀 풍부한 연료 오일을 제공한다. 특히 중간 증류물에 존재하는 파라핀은 상기 오일의 온도가 낮아짐에 따라 결정화되고 부분적으로 오일이 삽입된 상태로 응집될 수 있다. 이러한 결정화 및 응집은 특히 동절기에는 엔진 및 보일러 중의 필터를 폐색시킬 수 있으며, 이는 연료의 신뢰성 있는 투여량을 방해하고 일부 상황하에서는 연료 공급을 완전히 중단시킬 수 있다. 상기 파라핀 문제는 연료 오일의 수소화 탈황에 의해 추가로 악화되는데, 상기 탈황은 황 함량을 낮추기 위한 환경 보호적 이유로 증가 추세이며 상기 연료 오일에서 저온 임계 파라핀의 비율을 증가시킨다.

[0004] 중간 증류물의 저온 유동성은 종종 저온 유동 개선제 또는 유동 개선제로서 공지된 화학적 첨가제를 부가함으로써 개선되며, 상기 첨가제는 석출되는 파라핀의 결정 구조 및 응집 경향을 개질시켜, 이와 같이 첨가제가 부가된 오일은 여전히 펌핑될 수 있고 첨가제가 부가되지 않은 오일에 비해 종종 20℃ 더 낮은 온도에서도 사용 가능하게 한다. 사용되는 저온 유동 개선제는 전형적으로 에틸렌과 불포화 에스테르와의 오일 가용성 공중합체, 오일 가용성 극성 질소 화합물 및/또는 빗모양(comb) 중합체이다. 또한, 추가의 첨가제도 제안되어 있다.

[0005] 점점 더 요구 사항이 많아지는 엔진 기술과 연료 오일 및 이들의 연소산물의 환경적 혼화성에 대해 제기되는 요구의 견지에서, 효율이 보다 더 높은 세정 첨가제가 개발 중이다. 또한, 이들은 종종 매우 높은 투여량으로 사용된다. 결과적으로, 예를 들면, 디젤 연료의 경우, 비 소모율이 감소하고, 엔진의 성능이 증가한다. 그러나, 이러한 첨가제는 빈번하게 중간 증류물의 저온 유동성 및 특히 공지된 저온 유동 개선제의 효율에 악영향을 미친다. 특히 최종 비점이 낮은 동시에 방향족 함량도 낮은 중간 증류물의 경우, 최신 세정 첨가제의 존재하에 기존의 유동 개선제에 의해 만족스러운 저온 유동 성능에 도달하는 것이 종종 어렵거나 심지어 불가능하다. 따라서, 세정 첨가제의 부가는 종종 부가된 저온 유동 개선제의 효율에 대한 길항 효과가 관찰되는 결과를 가져온다. 이는 파라핀 분산제에 의해 수득되는 상기 중간 증류물의 파라핀 분산을 불량하게 하며, 파라핀 분산제의 투여량 증가에 의해 회복될 수 없다. 따라서, 종종, 저온 유동 개선제가 부가된 오일의 여과능(CFPP로서 측정됨)은 또한 저온 조건하에 현저하게 감소되며 상기 유동 개선제 투여량을 크게 증가시켜야만 보상될 수 있다.

[0006] 이러한 맥락에서 특히 문제가 되는 세정 첨가제는 특히 고급 폴리아민으로부터 유도된 것들과, 예를 들면, 이들 폴리아민의 다중 알킬화 및/또는 아실화에 의해 야기된 매우 높은 분자량을 갖는 것들이다. 고도로 입체 장애된 올레핀 및/또는 고분자량 및/또는 고관능화 폴리(올레핀)으로부터 소수성 라디칼이 유도되는 세정 첨가제도 마찬가지로 특히 문제가 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 세정 첨가제를 포함하는 중간 증류물에서 저온 유동 개선제의 반응 거동을 개선시키는 것이다. 본 발명의 추가 목적은 선행 기술에 비해 개선되고 저온 유동 개선제의 반응 거동을 불량하게 하지 않는 세정 첨가제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 이르러, 놀랍게도, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 특정 오일 가용성 화합물이 질소 함유 세정 첨가제에 의해 통상적인 저온 유동 개선제의 효율 불량을 막거나 이러한 불량을 제거한다는 사실이 밝혀졌다.

[0009] 따라서, 본 발명은, 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물(여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소 원자를 포함한다)인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)를 포함하는 중간 증류물에서 하기 화합물 B)와 상이한 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키기 위한, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 탄소수 20 이상의 길이를 갖는 알킬 측쇄를 함유하는 빗형(comb) 중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B)의 용도를 제공한다.

[0010] 본 발명은 추가로,

[0011] 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)를 포함하는 중간 증류물에서 광유 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 방법으로서,

[0012] 여기서, 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A)가 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물(여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소 원자를 포함한다)이고,

[0013] 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 탄소수 20 이상의 길이를 갖는 알킬 측쇄를 함유하는 빗형(comb) 중합체로부터 선택되며 상기 개선제 C)와 상이한 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B)를 상기 오일에 첨가함을 포함하는 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명은

[0015] a) 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물(여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소 원자를 포함한다)인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A) 및

[0016] b) 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 탄소수 20 이상의 길이를 갖는 알킬 측쇄를 함유하는 빗형 중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B)과 임의로

[0017] c) 상기 화합물 B)와 상이한 광유 저온 유동 개선제 C)를 포함하는 첨가제를 제공한다.

[0018] 성분 A) 및 성분 B)의 배합물은 이후 "본 발명의 첨가제"로도 지칭된다.

[0019] 본 발명은 추가로,

[0020] a) 극성 그룹에 결합된 하나 이상의 알킬 또는 알케닐 라디칼을 포함하는 오일 가용성 양친매성 화합물(여기서, 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 10 내지 500개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 극성 그룹은 2개 이상의 질소 원자를 포함한다)인 하나 이상의 무회분 질소 함유 세정 첨가제 A),

[0021] b) 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하고 탄소수 20 이상의 길이를 갖는 알킬 측쇄를 함유하는 빗형 중합체로부터 선택된 하나 이상의 오일 가용성 화합물 B) 및

[0022] c) 상기 성분 B)와 상이한 하나 이상의 광유 저온 유동 개선제 C)를 포함하는, 황 함량이 100ppm 미만이고 90%

증류점이 360℃ 미만인 중간 증류물을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따라, 저온 유동 개선제 C)의 반응 거동을 개선시키는 것은, 저온 유동 개선제 C)에 의해 조절되거나 조절될 수 있고 세정 첨가제 A)의 첨가에 의해 불량해지는 중간 증류물의 하나 이상의 저온 특성이 파라핀 결정 화용 핵 형성제로서 작용하는 화합물 B)의 첨가에 의해 개선됨을 의미하는 것으로 이해된다. 특정하게는, 상기 핵 형성제 B)의 첨가는 상기 세정 첨가제 A)의 부재하에 저온 유동 개선제 C)에 의해 조절되거나 조절될 수 있는 저온 특성을 달성한다. 저온 특성은 유동점(pour point), 저온 필터 플러깅점, 저온 유동 및 중간 증류물의 파라핀 분산성을 개별적으로 의미하거나 상기 특성들의 조합을 의미하는 것으로 이해된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 유동 개선제의 반응 거동은 질소 함유 세정 첨가제 A)를 10ppm 이상, 특히 20ppm 이상, 특별히 40ppm 이상, 예를 들면, 50 내지 2,000ppm 함유하는 중간 증류물에서 특히 불량하다.
- [0025] 본 발명의 첨가제는 바람직하게는, 질소 함유 세정 첨가제 A) 1중량부를 기준으로 하여, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 오일 가용성 화합물 B)를 0.01 내지 10중량부, 특히 0.05 내지 5중량부, 예를 들면, 0.1 내지 3중량부 함유한다.
- [0026] "무회분"은 관련 첨가제가 필수적으로 연소시 가스상 반응 생성물을 형성하는 원소들로만 이루어짐을 의미한다. 상기 첨가제는 필수적으로 탄소, 수소, 산소 및 질소 원소로만 이루어진 것이 바람직하다. 보다 특히, 무회분 첨가제는 필수적으로 금속 및 금속 염을 함유하지 않는다.
- [0027] 핵 형성제는 파라핀 함유 오일의 냉각 과정에서 파라핀의 결정화를 개시하는 화합물들을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 이들은 이들이 첨가된 오일의 파라핀 결정화 개시점을 변동시키는데, 이는, 예를 들면, 구름점 또는 왁스 외관 온도(WAT)가 보다 고점에서 측정되는 것에 의해 검출될 수 있다. 이들 화합물은 상기 구름점보다 높은 온도에서 상기 오일 중에서 가용성이고, 파라핀의 결정화용 핵으로서 작용하기 위해 파라핀 포화 온도 바로 위에서 결정화하기 시작한다. 따라서, 이들은 상기 오일이 파라핀으로 과포화되는 것을 방지하고 상기 포화 농도에 근사하도록 결정화를 유도한다. 이는 다수의 동일하게 작은 파라핀 결정을 형성시킨다. 따라서, 핵 형성제의 존재하에, 파라핀 결정화는 첨가제가 부가되지 않은 오일에 비해 더 높은 온도에서 개시된다. 이는, 예를 들면, 상기 오일의 서냉(slow cooling) 과정에서(예: -2 K/min) 시차 열 분석(시차 주사 열량계, DSC)에 의해 WAT를 측정함으로써 검출할 수 있다.
- [0028] 바람직하게는, 10 내지 10,000ppm, 특히 50 내지 3,000ppm의 질소 함유 세정 첨가제 A)가 중간 증류물에 첨가된다.
- [0029] 상기 알킬 또는 알케닐 라디칼은 바람직하게는 상기 세정 첨가제에 오일 가용성을 부여한다.
- [0030] 특히 문제가 되는 세정 첨가제는 알킬 라디칼의 탄소수가 15 내지 500, 특히 20 내지 350, 예를 들면, 50 내지 200인 것들이다. 상기 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형일 수 있으며, 특히 분지형이다. 바람직한 양태에서, 상기 알킬 라디칼은 탄소수 3 내지 6의 저급 올레핀(예: 프로펜, 부텐, 펜텐, 헥센 또는 이들의 혼합물)의 올리고머로부터 유도된다. 이들 올레핀의 바람직한 이성체는 이소부텐, 2-부텐, 1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 2,3-디메틸-2-부텐, 1-펜텐, 2-펜텐 및 이소펜텐과 이들의 혼합물이다. 프로펜, 이소부텐, 2-부텐, 2-메틸-2-부텐, 2,3-디메틸-2-부텐 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 70mol% 이상, 특히 80mol% 이상, 예를 들면, 90mol% 이상 또는 95mol% 이상의 2-메틸-2-부텐, 2,3-디메틸-2-부텐 및/또는 이소부텐을 함유하는 올레핀 혼합물이 특히 바람직하다. 이러한 세정 첨가제의 제조에 특히 적합한 것은 말단 이중결합의 비율이 75mol% 이상, 특히 85% 이상, 특별히 90% 이상, 예를 들면, 95% 이상인 고반응성 저분자량 폴리올레핀이다. 특히 바람직한 저분자량 폴리올레핀은 폴리(이소부틸렌), 폴리(2-부텐), 폴리(2-메틸-2-부텐), 폴리(2,3-디메틸-2-부텐), 폴리(에틸렌-코-이소부틸렌) 및 에택틱 폴리(프로필렌)이다. 특히 바람직한 폴리올레핀의 분자량은 500 내지 3000g/mol이다. 이러한 저급 올레핀의 올리고머는, 예를 들면, BF₃ 및 AlCl₃과 같은 루이스 산이나 지글러 촉매 및 특히 메탈로센 촉매에 의한 중합에 의해 수득될 수 있다.

- [0031] 공지된 저온 첨가제의 반응 거동에 대해 특히 문제가 되는 세정 첨가제의 극성 성분은 질소원자수 2 내지 20의 폴리아민으로부터 유도된다. 이러한 폴리아민은, 예를 들면, 하기 화학식에 상응한다:
- [0032] $(R^9)_2N-[A-N(R^9)]_q-(R^9)$
- [0033] 위의 화학식에서,
- [0034] R^9 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 24 이하의 알킬 또는 하이드록시알킬 라디칼, 폴리옥시알킬렌 라디칼 $-(A-O)_r-$ 또는 폴리이미노알킬렌 라디칼 $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$ 이며, 단 R^9 중의 하나 이상이 수소이고,
- [0035] q 는 1 내지 19의 정수이고,
- [0036] A 는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 라디칼이고,
- [0037] r 및 s 는 각각 독립적으로 1 내지 50이다.
- [0038] 전형적으로, 이들은 폴리아민의 혼합물, 특히 폴리(에틸렌아민) 및/또는 폴리(프로필렌아민)의 혼합물이다. 하기 예들이 포함된다: 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸렌트리아민(DETA), 디프로필렌트리아민, 트리에틸렌테트라민(TETA), 트리프로필렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 테트라프로필렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민(PEHA), 펜타프로필렌헥사민 및 중질 폴리아민. 중질 폴리아민은 일반적으로, 소량의 TEPA 및 PEHA 이외에, 주로 질소원자수 7 이상의 올리고머를 포함하고 상기 질소 중 둘 이상이 1급 아미노 그룹 형태인 폴리아민폴리아민의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 이들 폴리아민은 종종 3급 아미노 그룹을 통해 분지된 구조 요소도 함유한다.
- [0039] 추가의 적합한 아민은 피페라진으로부터 유도된 사이클릭 구조 단위를 포함하는 것들이다. 상기 피페라진 단위는 1개의 질소 원자 또는 양쪽 질소 원자 상에 수소, 탄소수 24 이하의 알킬 또는 하이드록시알킬 라디칼, 또는 폴리이미노알킬렌 라디칼 $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$ (여기서, A , R^9 및 s 는 각각 상기 정의한 바와 같다)을 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [0040] 추가의 적합한 아민은 1,4-디(아미노-메틸)사이클로헥산과 같은 지환족 디아민과, 이미다졸린 및 N-아미노알킬 피페라진, 예를 들면, N-(2-아미노에틸)피페라진과 같은 헤테로사이클릭 질소 화합물을 포함한다.
- [0041] 하이드록실 그룹 함유 폴리아민, 헤테로사이클릭에 의해 치환된 폴리아민 및 방향족 폴리아민으로부터 유도된 극성 성분을 갖는 세정 첨가제가 또한 문제가 된다. 이러한 세정 첨가제는 하기 예들을 포함한다: N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민, N,N¹-비스(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민, N-(3-하이드록시부틸)-테트라(메틸렌)-디아민, N-2-아미노에틸피페라진, N-2- 및 N-3-아미노프로필모르폴린, N-3-(디메틸아미노)프로필피페라진, 2-헵틸-3-(2-아미노프로필)이미다졸린, 1,4-비스(2-아미노에틸)피페라진, 1-(2-하이드록시에틸)피페라진, 페닐렌디아민의 다양한 이성체, 나프탈렌디아민의 다양한 이성체, 및 이들 아민의 혼합물.
- [0042] 중간 증류물의 저온 첨가제 부가에 특히 중요한 세정 첨가제는, R^9 가 수소이고 q 가 3 이상, 특히 4 이상, 예를 들면, 5, 6 또는 7인 상기 화학식의 중질 폴리아민을 기재로 하는 것들이다. 상이한 폴리아민의 혼합물의 경우, q 값이 4 이상, 특히 5 이상, 특별히 6 이상인 아민의 비율이 사용된 아민의 총량에서 10중량% 이상, 특히 20중량% 이상, 특별히 50중량% 이상인 것이 특히 중요한 것으로 간주된다.
- [0043] 상기 세정 첨가제의 오일 가용성 알킬 라디칼 및 극성 헤드 그룹은 C-N 결합을 통해 직접 또는 에스테르, 아마이드 또는 이미드 결합을 통해 서로 결합될 수 있다. 따라서, 바람직한 세정 첨가제는 알킬폴리(아민), 만니히(Mannich) 반응 생성물, 탄화수소-치환된 석신아미드, 탄화수소-치환된 석신이미드, 및 이들 물질 부류의 혼합물이다.
- [0044] C-N 결합을 통해 결합된 세정 첨가제는, 폴리이소부틸렌을 폴리아민과 반응시킴으로써, 예를 들면, 하이드로포밀화에 이어서 상술한 폴리아민으로 환원적 아민화시킴으로써 수득될 수 있는 알킬폴리(아민)이 바람직하다. 하나 이상의 알킬 라디칼이 폴리아민에 결합될 수 있다. 저온 첨가제 부가용으로 특히 중요한 세정 첨가제는 질소원자수가 4 이상인, 예를 들면, 5, 6 또는 7인 고급 폴리아민을 기재로 하는 것들이다.
- [0045] 아마이드 또는 이미드 결합을 함유하는 세정 첨가제는, 예를 들면, 알케닐석신산 무수물을 폴리아민과 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 알케닐석신산 무수물 및 폴리아민은 바람직하게는 약 1:0.5 내지 약 1:1의 몰 비로 반응

한다. 모(parent) 알케닐석신산 무수물은 전형적으로 에틸렌성 불포화 폴리올레핀 또는 염소화 폴리올레핀을 에틸렌성 불포화 디카복실산에 부가함으로써 제조한다.

[0046] 예를 들면, 알케닐석신산 무수물은 염소화 폴리올레핀을 말레산 무수물과 반응시켜 제조할 수 있다. 대안적으로, 이들은 또한 "엔(ene) 반응"에서 폴리올레핀을 말레산 무수물에 열부가함으로써 제조할 수도 있다. 이러한 맥락에서, 말단 이중결합을 갖는 이성체를, 폴리올레핀 분자의 총수를 기준으로 하여 높은 함량으로, 예를 들면, 75% 이상, 특히 85mol% 이상 갖는 고반응성 올레핀이 특히 적합하다. 상기 말단 이중결합은 비닐리덴 이중결합[$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{CH}_3$] 또는 비닐 이중결합[$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$]일 수 있다.

[0047] 알케닐석신산 무수물을 제조하려면, 말레산 무수물과 폴리올레핀 사이의 반응에서 상기 2개의 반응물의 몰 비가 넓은 범위내에서 변할 수 있다. 이는 바람직하게는 10:1 내지 1:5, 특히 바람직하게는 6:1 내지 1:1의 몰 비일 수 있다. 말레산 무수물은 바람직하게는 화학양론적 과량으로 사용되며, 예를 들면, 폴리올레핀 1몰당 1.1 내지 3몰의 말레산 무수물이 사용된다. 과량의 말레산 무수물은, 예를 들면, 증류에 의해 상기 반응 혼합물로부터 제거될 수 있다.

[0048] 특히 엔 반응에서 1차 생성물로서 형성된 반응물들 역시 올레핀성 이중결합을 함유하므로, 소위 비스말레에이트를 형성시키는 불포화 디카복실산의 추가 첨가가 적합한 반응 체계에서 가능할 수 있다. 이러한 방식으로 수득 가능한 반응 생성물은, 불포화 카복실산과 반응하는 폴리(올레핀)의 함량을 기준으로 하여, 알킬 라디칼 1개당 디카복실산 단위 1개 이상, 바람직하게는 약 1.01 내지 2.0개, 특히 1.1 내지 1.8개의 평균 말레에이트화도를 갖는다. 상술한 아민과의 반응은 세정 첨가제로서의 효율이 현저하게 개선된 생성물을 형성시킨다. 한편, 저온 유동 개선제의 효율 불량 역시 말레에이트화도 증가에 따라 증가한다.

[0049] 알케닐석신산 무수물과 폴리아민과의 반응은 폴리아민 1개당 1개 이상의 아미드 및/또는 이미드 결합을 함유할 수 있고 말레에이트화도에 따라 알킬 라디칼 1개당 1개 또는 2개의 폴리아민을 함유할 수 있는 생성물을 생성시킨다. 상기 반응의 경우, 폴리아민 1몰당 1.0 내지 1.7몰, 특히 1.1 내지 1.5몰의 알케닐석신산 무수물을 사용하여 유리 1급 아미노 그룹이 상기 생성물 내에 남아 있는 것이 바람직하다. 추가의 바람직한 양태에서, 알케닐석신산 무수물과 폴리아민은 등몰량으로 반응한다. 알킬 라디칼 1개당 1.1개 이상의 무수물 그룹, 예를 들면, 알킬 라디칼 1개당 1.3개 이상의 무수물 그룹의 높은 아실화도를 갖는 알케닐석신산 무수물과 폴리아민과의 반응 역시 저온 첨가제의 반응 거동에서 특히 문제가 되는 중합체를 형성시킨다.

[0050] 전형적이고 특히 바람직한 아실화 질소 화합물은, 알킬 라디칼 1개당 평균 약 1.2 내지 1.5개의 무수물 그룹을 갖는 폴리(이소부틸렌)-, 폴리(2-부테닐)-, 폴리(2-메틸-2-부테닐)-, 폴리(2,3-디메틸-2-부테닐)- 및 폴리(프로페닐)석신산 무수물(여기서 알킬렌 라디칼의 탄소수는 50 내지 400이다)과, 질소원자수가 3 내지 7이고 에틸렌 단위수가 약 1 내지 6인 폴리(에틸렌아민)의 혼합물과의 반응에 의해 수득될 수 있다.

[0051] 폴리올레핀-치환된 페놀 및 폴리아민을 기재로 하는 오일 가용성 만니히 반응 생성물은 또한 기존의 저온 유동 개선제의 효율도 불량하게 한다. 이러한 만니히 염기는 공지된 방법에 의해, 예를 들면, 페놀 및/또는 살리실산을 상술한 폴리올레핀[예: 폴리(이소부틸렌), 폴리(2-부텐), 폴리(2-메틸-2-부텐), 폴리(2,3-디메틸-2-부텐) 또는 어택틱 폴리(프로필렌)]으로 알킬화한 다음, 상기 알킬-페놀을 탄소수 1 내지 6의 알데히드(예: 포름알데히드, 또는 포르말린 또는 파라포름알데히드와 같은 이의 반응 등가물) 및 상술한 폴리아민(예: TEPA, PEHA 또는 중질 폴리아민)으로 축합시킴으로써 제조할 수 있다.

[0052] 특히 효율적이지만 이와 동시에 중간 증류물의 저온 첨가제 부가에 특히 중요한 세정 첨가제의 평균 분자량(증기압 삼투압계에 의해 측정)은 800g/mol 이상, 특히 2000g/mol 이상, 예를 들면, 3000g/mol 이상이다. 상술한 세정 첨가제의 평균 분자량은 또한 가교결합 시약에 의해서도 증가될 수 있으며 최종 용도에 맞춰 조절될 수도 있다.

[0053] 적합한 가교결합제는, 예를 들면, 디알데히드(예: 글루타르알데히드), 비스에폭사이드[예를 들면, 비스페놀 A, 디카복실산 및 이들의 반응성 유도체(예: 말레산 무수물 및 알케닐석신산 무수물), 및 고급 다염기성 카복실산 및 이들의 유도체(예: 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물 및 피로멜리트산 이무수물)로부터 유도된 것]이다.

[0054] 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 작용하는 바람직한 빗칭 중합체 B)는 중합체 주쇄에 결합된 탄소수 20 이상의 길이를 갖는 알킬 측쇄를 함유하는 중합체이다. 탄소수 22 내지 60, 예를 들면, 24 내지 45인 측쇄를 함유하는 중합체가 특히 바람직하다. 상기 중합체의 알킬 측쇄의 총량에서 알킬 측쇄의 비율은 10mol% 이상, 바람직하게는 25mol% 이상, 특히 50mol% 이상, 예를 들면, 80mol% 이상이다. 상기 측쇄는 바람직하게는 선형이거나 적어

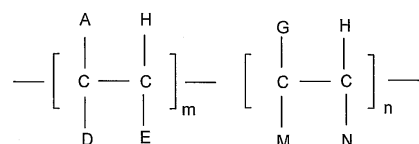
도 적절하게 긴 선형 분획을 갖는다.

[0055] 상기 중합체 주쇄는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 모노- 및/또는 폴리카복실산, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 말레산, 이타콘산으로부터 형성될 수 있다. 또한, 이는 추가의 단량체, 예를 들면, 올레핀, 비닐 에스테르 및/또는 비닐 에테르를 함유할 수 있다. 푸마르산 및 비닐 아세테이트 기재의 공중합체, 및 말레산 및 α -올레핀 기재의 공중합체가 특히 바람직하다.

[0056] 상기 중합체 주쇄는 탄소수 18 이상, 바람직하게는 20 이상, 예를 들면, 24 이상의 몰 평균을 갖는 장쇄 알킬 라디칼을 함유한다. α -올레핀의 경우와 같이, 상기 알킬 라디칼은 C-C 결합을 통해 주쇄에 직접 결합되거나 에스테르, 아마이드, 이미드 또는 암모늄 그룹을 통해 중합체 주쇄에 결합될 수 있다. 또한, 상기 알킬 라디칼은 스페이서, 예를 들면, 각각 1 내지 200개, 특히 2 내지 50개의 옥시알킬 또는 알킬렌아민 단위를 갖는 폴리옥시알킬렌 또는 폴리알킬렌아민 그룹을 통해 중합체 주쇄에 결합될 수 있다.

[0057] 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 적합한 빗형 중합체 B)는, 예를 들면, 화학식 1의 중합체이다.

화학식 1



[0058]

[0059] 위의 화학식 1에서,

[0060] A는 R', COOR', OCOR', R"-COOR', OR'이고,

[0061] D는 H, CH₃, A 또는 R"이고,

[0062] E는 H 또는 A이고,

[0063] G는 H, R", R"-COOR', 아릴 라디칼 또는 헤테로사이클릭 라디칼이고,

[0064] M은 H, COOR", OCOR", OR" 또는 COOH이고,

[0065] N은 H, R", COOR", OCOR 또는 아릴 라디칼이고,

[0066] R'는 탄소수 20 이상의 탄화수소 체이고,

[0067] R"는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 체이고,

[0068] m은 0.4 내지 1.0이고,

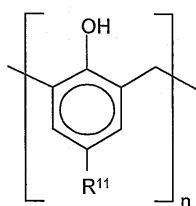
[0069] n은 0 내지 0.6이다.

[0070] 바람직한 빗형 중합체는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 디카복실산(예: 말레산 또는 푸마르산)과 기타 에틸렌성 불포화 단량체(예: 올레핀 또는 비닐 에스테르)와의 공중합체이다. 특히 바람직한 올레핀은 탄소수 22 이상, 특히 24 내지 60의 α -올레핀, 예를 들면, C₂₀- α -올레핀, C₂₄- α -올레핀, C₂₆- α -올레핀 및 이들의 혼합물, 예를 들면, C₂₀₋₂₄- α -올레핀, C₂₆₋₂₈- α -올레핀 또는 C₂₄₋₂₈- α -올레핀, 및 C₃₀₊ 범위에서의 기술적 등급 체 컷(chain cut)이다. α -올레핀은 말단 이중 결합을 갖는 선형 알켄을 의미하는 것으로 이해된다. 공단량체로서 특히 바람직한 비닐 에스테르는 비닐 아세테이트이다. 전형적으로, 불포화 카복실산의 공단량체는 필수적으로 교호 공중합체이다.

[0071] 전형적으로, 에틸렌성 불포화 카복실산의 공중합체는 50% 이상, 바람직하게는 60 내지 100%, 특히 70 내지 98%, 예를 들면, 80 내지 95% 정도로 알콜로 에스테르화시킨다. 이러한 목적을 위해, 탄소수 20 이상, 바람직하게는 22 이상의 알콜을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 에스테르화를 위해 단쇄 알콜, 예를 들면, 탄소수 10 내지 18, 특히 12 내지 16의 알콜을 사용할 수도 있으며, 이때 상기 중합체는 이미 탄소수 20 이상의 긴 측쇄를 충분한 양으로 가져야 한다.

- [0072] 추가의 바람직한 빗형 중합체는 탄소수 20 이상, 특히 22 내지 60, 예를 들면, 24 내지 40인 알콜로부터 유도된 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 및 알킬 비닐 에테르의 단독중합체 및 공중합체, 및 탄소수 20 이상, 특히 22 내지 40의 지방산으로부터 유도된 알킬 비닐 에스테르의 단독중합체 및 공중합체이다. 추가의 바람직한 양태에서, 탄소수 20 이상의 상술한 장쇄 지방 알콜로 에스테르화된, 디카복실산과 말레산 또는 푸마르산 및 비닐 아세테이트와의 공중합체가 빗형 중합체로서 사용된다. 공중합체의 경우, 상기 단량체들의 10mol% 이상, 바람직하게는 25mol% 이상, 특히 50mol% 이상, 예를 들면, 80mol% 이상이 탄소수 20 이상, 바람직하게는 22 내지 60, 예를 들면, 24 내지 45의 알킬 쇄를 함유한다.
- [0073] 추가의 바람직한 빗형 중합체는 알킬방향족으로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 중축합체이다. 이들은 특히, OH 그룹에 대해 오르토 및/또는 파라 위치에서 1개 또는 2개의 알킬 라디칼을 갖는 알킬페놀로부터 유도된 알킬 페놀-알데히드 수지이다. 특히 바람직한 출발 물질은, 알데히드와 축합할 수 있는 2개 이상의 수소 원자를 방향족 부분 위에 함유하는 알킬페놀, 특히 모노알킬화 페놀이다. 보다 바람직하게는, 상기 알킬 라디칼은 페놀성 OH 그룹에 대해 파라 위치이다. 본 발명에 따르는 방법에서 유용한 알킬페놀-알데히드 수지에서 상기 알킬 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있으며, 이들은 포화 또는 바람직하게는 불포화 상태일 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따르는 핵 형성제 B)로서 적합한 알킬페놀 수지의 알킬 라디칼의 10mol% 이상, 바람직하게는 25mol% 이상, 특히 50mol% 이상, 예를 들면, 80mol% 이상은 탄소수 20 이상, 바람직하게는 22 내지 60, 예를 들면, 24 내지 45의 알킬 쇄를 갖는다. 상기 알킬 라디칼은 탄소수 18 이상, 바람직하게는 20 내지 60, 예를 들면, 24 내지 45의 몰 평균을 갖는다. 바람직한 양태에서, 상기 알킬페놀 수지는 상이한 알킬 라디칼을 갖는 알킬페놀들의 혼합물을 사용하여 제조한다. 예를 들면, C_{20/22/24}-알킬페놀의 혼합물, C_{24/26/28}-알킬페놀의 혼합물 및 C₃₀ 및 이보다 긴 쇄 길이를 갖는 알킬페놀 기재의 수지가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0075] 적합한 알킬페놀 수지는 또한 살리실산, 하이드록시벤조산 및 이들의 유도체(예: 에스테르, 아마이드 및 염)와 같은 추가의 페놀 동족체의 구조 단위를 함유하거나 이들로 이루어질 수 있다. 이는 상기 알킬 라디칼이 C-C 결합을 통해 또는 에스테르 또는 에테르 그룹을 통해 직접 페놀에 결합될 수 있음을 의미한다.
- [0076] 바람직한 중축합물은 알킬페놀을 알데히드 및/또는 케톤과 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 상기 알킬페놀-알데히드 수지용으로 적합한 알데히드는 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알데히드, 예를 들면, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부티르알데히드, 2-에틸헥산알, 벤즈알데히드, 글리옥살산, 및 이들의 반응성 등가물(예: 파라포름알데히드 및 트리옥산)이다. 파라포름알데히드 및 특히 포르말린 형태의 포름알데히드가 특히 바람직하다. 상기 중축합은 또한 만니히 반응 형태의 알데히드 및 아민의 존재하에 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 핵 형성제 B)로서 적합한 화합물은 화학식 2의 반복 구조 단위를 갖는 올리고머 또는 중합체를 함유하는 알킬페놀-포름알데히드 수지이다.

화학식 2



- [0077]
- [0078] 위의 화학식 2에서,
- [0079] R¹¹은 C₂₀-C₂₀₀-알킬 또는 -알케닐, O-R¹⁰ 또는 O-C(O)-R¹⁰이고,
- [0080] R¹⁰은 C₂₀-C₂₀₀-알킬 또는 -알케닐이고,
- [0081] n은 5 내지 200이다.
- [0082] R¹⁰은 바람직하게는 C₂₂-C₁₀₀-알킬 또는 -알케닐 및 특히 C₂₄-C₅₀-알킬 또는 -알케닐이다. R¹¹은 보다 바람직하게는

C_{22} - C_{100} -알킬 또는 -알케닐 및 특히 C_{24} - C_{50} -알킬 또는 -알케닐이다. n 은 바람직하게는 7 내지 100, 특히 10 내지 50이다.

[0083] 이들 알킬페놀-알데히드 수지는 공지된 방법에 의해, 예를 들면, 상응하는 알킬페놀을 포름알데히드와 축합시킴으로써, 즉 알킬페놀 1몰당 포름알데히드 0.5 내지 1.5몰, 바람직하게는 0.8 내지 1.2몰을 축합시킴으로써 수득할 수 있다. 상기 축합은 용매 없이 수행될 수 있지만, 바람직하게는 수 비혼화성이거나 부분적으로만 수 혼화성인 불활성 유기 용매(예: 광유, 알콜, 에테르 등)의 존재하에 수행된다. 물과 함께 공비 혼합물을 형성할 수 있는 용매가 특히 바람직하다. 사용되는 이러한 유형의 용매는 특히 톨루엔, 크실렌 및 디에틸벤젠과 같은 방향족 용매와, 및 셸솔(Shellsol)® AB 및 솔벤트 나프타(Solvent Naphtha)와 같은 고비점 시판 용매 혼합물이다. 지방산 및 이들의 유도체, 예를 들면, 탄소수 1 내지 5의 저급 알콜(예: 에탄올 및 특히 메탄올)과의 에스테르가 또한 용매로서 적합하다. 상기 축합은 바람직하게는 70 내지 200℃, 예를 들면, 90 내지 160℃에서 수행된다. 이는 전형적으로 0.05 내지 5중량%의 염기 또는 바람직하게는 0.05 내지 5중량%의 산으로 촉매된다. 산성 촉매로서 유용한 촉매는, 아세트산 및 옥살산과 같은 카복실산 이외에, 특히 염산, 인산 및 황산과 같은 강무기산, 및 또한 설폰산이다. 특히 적합한 촉매는 하나 이상의 설폰산 그룹 및 탄소수가 1 내지 40, 바람직하게는 3 내지 24인 하나 이상의 포화 또는 불포화, 선형, 분지형 및/또는 환형 탄화수소 라디칼을 함유하는 설폰산이다. 방향족 설폰산, 특히 하나 이상의 C_1 - C_{28} -알킬 라디칼을 갖는 알킬방향족 모노설폰산 및 특히 C_3 - C_{22} -알킬 라디칼을 갖는 것들이 특히 바람직하다. 적합한 예는 메탄설폰산, 부탄설폰산, 벤젠설폰산, p-톨루엔설폰산, 크실렌설폰산, 2-메틸렌설폰산, 4-에틸벤젠설폰산, 이소프로필벤젠설폰산, 4-부틸벤젠설폰산, 4-옥틸벤젠설폰산, 도데실벤젠설폰산, 디도데실벤젠설폰산, 나프탈렌설폰산이다. 이들 설폰산의 혼합물이 또한 적합하다. 전형적으로, 이들은 상기 반응이 종결된 후 상기 생성물 중에 그대로 또는 중화된 형태로 남는다. 아민 및/또는 방향족 염기는 생성물 중에 남을 수 있기 때문에 중화용으로 아민 및/또는 방향족 염기를 사용하는 것이 바람직하며; 금속 이온을 함유하여 회분을 형성하는 염들은 통상 제거된다.

[0084] THF 중에서 폴리(스티렌) 표준에 대해 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된, 파라핀 결정화용 핵 형성제로서 바람직한 빗형 중합체 B)의 분자량은 바람직하게는 1000 내지 100,000g/mol, 보다 바람직하게는 2000 내지 50,000g/mol, 특히 2500 내지 25,000g/mol, 예를 들면, 3000 내지 20,000g/mol이다. 여기서 전제조건은, 상기 빗형 중합체가 사용되는 농도 관련해서 적어도 0.001 내지 1중량%의 농도에서는 오일 가용성이어야 한다는 것이다.

[0085] 첨가제가 부가된 오일 중의 세정 첨가제 A)와 핵 형성제 B)의 비는 넓은 범위 내에서 가변적일 수 있다. 각각의 경우 상기 활성 성분을 기준으로 하여, 세정 첨가제 1중량부당 0.01 내지 10중량부, 특히 0.05 내지 5중량부, 예를 들면, 0.1 내지 3중량부의 핵 형성제를 사용하는 것이 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0086] 본 발명의 중간 증류물에서 사용되는 유용한 유동 개선제 C)는 특히 하기 물질 분류 III 내지 VII 중의 하나 이상이며, 에틸렌 공중합체(성분 III) 또는 이들의 혼합물을 성분 IV 내지 VII 중의 하나 이상과 함께 사용하는 것이 바람직하다. 특히 유용한 혼합물은 에틸렌 공중합체(성분 III)와 알킬페놀-알데히드 수지(성분 V)와의 혼합물, 및 에틸렌 공중합체(성분 III)과 빗형 중합체(성분 VI)와의 혼합물인 것으로 밝혀졌다. 파라핀 분산성을 위해, 특히 에틸렌 공중합체(성분 III)와 성분 IV 및 V 또는 성분 IV 및 VI와의 혼합물이 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0087] 성분 III으로서 바람직한 저온 유동 개선제는 에틸렌과 올레핀성 불포화 화합물과의 공중합체이다. 적합한 에틸렌 공중합체는, 특히, 에틸렌 이외에 공단량체로서 올레핀성 불포화 화합물을 8 내지 21mol%, 특히 10 내지 18mol% 함유하는 것들이다.

[0088] 상기 올레핀성 불포화 화합물은 바람직하게는 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및/또는 알켄이고, 언급된 화합물은 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다. 하나 이상의 공단량체가 상기 중합체에 존재할 수 있다.

[0089] 상기 비닐 에스테르는 바람직하게는 화학식 3의 화합물이다.

[0090] 화학식 3

[0091] $CH_2=CH-OCOR^1$

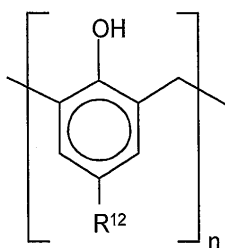
[0092] 위의 화학식 3에서,

- [0093] R^1 은 C_1-C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4-C_{16} -알킬, 특히 C_6-C_{12} -알킬이다.
- [0094] 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.
- [0095] 추가의 바람직한 양태에서, R^1 은 탄소수 7 내지 11, 특히, 8, 9 또는 10인 분지형 알킬 라디칼 또는 네오알킬 라디칼이다. 특히 바람직한 비닐 에스테르는 분지가 카보닐 그룹에 대해 알파 위치인 2급 및 특히 3급 카복실 산으로부터 유도된다. 적합한 비닐 에스테르는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 헵타노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트 및 베르사틱 에스테르(예: 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 네오운데카노에이트)를 포함한다.
- [0096] 추가의 바람직한 양태에서, 이들 에틸렌 공중합체는 비닐 아세테이트 및 하나 이상의 추가의 화학식 3의 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.
- [0097] 상기 아크릴산 에스테르는 바람직하게는 화학식 4의 화합물이다.
- [0098] 화학식 4
- [0099] $CH_2=CR^2-COOR^3$
- [0100] 위의 화학식 4에서,
- [0101] R^2 는 수소 또는 메틸이고,
- [0102] R^3 은 C_1-C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4-C_{16} -알킬, 특히 C_6-C_{12} -알킬이다.
- [0103] 적합한 아크릴산 에스테르는, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, n- 및 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실, 옥틸, 2-에틸헥실, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실 (메트)아크릴레이트 및 이들 공단량체의 혼합물을 포함한다. 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다. 이러한 아크릴산 에스테르의 예는 하이드록시에틸 메타크릴레이트이다.
- [0104] 상기 알킬 비닐 에테르는 바람직하게는 화학식 5의 화합물이다.
- [0105] 화학식 5
- [0106] $CH_2=CH-OR^4$
- [0107] 위의 화학식 5에서,
- [0108] R^4 는 C_1-C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4-C_{16} -알킬, 특히 C_6-C_{12} -알킬이다.
- [0109] 예를 들면, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르이다. 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.
- [0110] 상기 알켄은 바람직하게는 탄소수 3 내지 30, 특히 4 내지 16, 특히 5 내지 12인 일불포화 탄화수소이다. 적합한 알켄은 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 펜텐, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌, 및 노르보넨 및 이의 유도체(예: 메틸노르보넨 및 비닐노르보넨)을 포함한다. 추가의 양태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.
- [0111] 특히 바람직한 삼원공중합체는, 에틸렌 이외에, 3.5 내지 20mol%, 특히 8 내지 15mol%의 비닐 아세테이트, 및 0.1 내지 12mol%, 특히 0.2 내지 5mol%의 하나 이상의 비교적 장쇄 및 바람직하게는 분지형 비닐 에스테르(예: 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오노나노에이트 또는 비닐 네오데카노에이트)를 함유하며, 상기 삼원공중합체의 총 공단량체 함량은 바람직하게는 8 내지 21mol%, 특히 12 내지 18mol%이다. 추가의 특히 바람직한 공중합체는 에틸렌 및 8 내지 18mol%의 C_2-C_{12} -카복실산의 비닐 에스테르 이외에, 0.5 내지 10mol%의 올레핀(예: 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌 및/또는 노르보넨)도 함유한다.

- [0112] 이들 에틸렌 공중합체 및 삼원공중합체는 바람직하게는 140℃에서의 용융 점도가 20 내지 10,000mPas, 특히 30 내지 5000mPas, 특히 50 내지 2000mPas이다. ¹H NMR 분광계에 의해 측정된 분지도는 바람직하게는 공단량체로부터 유래하지 않는 CH₂ 그룹 100개당 CH₃ 1 내지 9개이고, 특히 CH₂ 그룹 100개당 CH₃ 2 내지 6개이다.
- [0113] 상술한 에틸렌 공중합체 중의 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 혼합물의 근간이 되는 중합체들은 하나 이상의 특성면에서 상이하다. 예를 들면, 이들은 상이한 공단량체를 함유하거나 상이한 공단량체 함량, 분자량 및/또는 분지도를 가질 수 있다.
- [0114] 본 발명의 첨가제와 성분 III으로서의 에틸렌 공중합체 사이의 혼합비는 용도에 따라 넓은 범위 내에서 가변적일 수 있으며, 상기 에틸렌 공중합체 III은 종종 대부분의 비율로 구성된다. 이러한 첨가제 및 오일 혼합물은 본 발명의 첨가제 배합물 1중량부당 에틸렌 공중합체 0.1 내지 25중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10중량부를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0115] 추가의 적합한 저온 유동 개선제는 오일 가용성 극성 질소 화합물(성분 IV)이다. 이들은 바람직하게는 지방 아민과 아실 그룹 함유 화합물과의 반응 생성물이다. 상기 바람직한 아민은 화학식 $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ 의 화합물이며, 여기서 R^6 , R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이할 수 있고, 이들 그룹 중의 하나 이상은 C₈-C₃₆-알킬, C₆-C₃₆-사이클로알킬 또는 C₈-C₃₆-알케닐, 특히 C₁₂-C₂₄-알킬, C₁₂-C₂₄-알케닐 또는 사이클로헥실이고, 나머지 그룹은 수소, C₁-C₃₆-알킬, C₂-C₃₆-알케닐, 사이클로헥실 또는 화학식 $-(\text{A}-\text{O})_x-\text{E}$ 또는 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NYZ}$ 의 그룹(여기서, A는 에틸 또는 프로필 그룹이고, x는 1 내지 50이고, E는 H, C₁-C₃₀-알킬, C₅-C₁₂-사이클로알킬 또는 C₆-C₃₀-아릴이고, n은 2, 3 또는 4이고, Y 및 Z는 각각 독립적으로 H, C₁-C₃₀-알킬 또는 $-(\text{A}-\text{O})_x$ 이다. 화학식 $-\text{[N}-(\text{CH}_2)_n\text{]}_m-\text{NR}^6\text{R}^7$ 의 폴리아민(여기서, m은 1 내지 20이고, n, R^6 및 R^7 은 위에서 정의한 바와 같다) 또한 지방 아민으로서 적합하다. 상기 알킬 및 알케닐 라디칼은 각각 선형 또는 분지형일 수 있으며 최대 2개의 이중결합을 함유한다. 이들은 바람직하게는 선형이고 실질적으로 포화 상태이다. 즉, 이들의 요오드가는 75g 미만의 I₂/g, 바람직하게는 60g 미만의 I₂/g, 특히 1 내지 10g의 I₂/g이다. R^6 , R^7 및 R^8 그룹 중의 2개가 각각 C₈-C₃₆-알킬, C₆-C₃₆-사이클로알킬, 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. 상기 아민은 특히 천연 원료[예: 코코넛 지방 아민, 우지 지방 아민, 수소화 우지 지방 아민, 디코코넛 지방 아민, 디우지 지방 아민 및 디(수소화 우지 지방 아민)]를 기재로 하는 쉐 컷을 함유한다. 특히 바람직한 아민 유도체는 아민 염, 이미드 및/또는 아미드, 예를 들면, 2급 지방 아민의 아미드-암모늄 염, 특히 디코코넛 지방 아민, 디우지 지방 아민 및 디스테아릴아민의 아미드-암모늄 염이다.
- [0116] 아실 그룹은 화학식 $> \text{C} = \text{O}$ 의 관능기를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0117] 아민과의 반응에 적합한 카보닐 화합물은 하나 이상의 카복실 그룹을 갖는 단량체성 또는 중합체성 화합물이다. 카보닐 그룹을 2개, 3개 또는 4개 갖는 단량체성 카보닐 화합물이 바람직하다. 이들은 또한 산소, 황 및 질소와 같은 헤테로원자를 함유할 수 있다. 적합한 카복실산은, 예를 들면, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 석신산, C₁-C₄₀-알케닐석신산, 아디프산, 글루타르산, 세박산 및 말론산, 및 또한 벤조산, 프탈산, 트리멜리트산 및 피로멜리트산, 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 이들의 반응성 유도체(예: 에스테르, 무수물 및 산 할라이드)이다. 유용한 중합체성 카보닐 화합물은 특히 에틸렌성 불포화 산(예: 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산)의 공중합체인 것으로 밝혀졌다. 말레산 무수물의 공중합체가 특히 바람직하다. 적합한 공단량체는 상기 공중합체에 오일 가용성을 부여하는 것들이다. 본원에서 오일 가용성이란, 실제 연관된 투여량으로 첨가제가 부가된 중간 증류물에서 상기 공중합체가 지방 아민과 반응한 후 잔사를 남기지 않고 용해되는 것을 의미한다. 적합한 공단량체는, 예를 들면, 올레핀, 아크릴산 및 메타크릴산의 알킬 에스테르, 알킬 비닐 에스테르 및 알킬 비닐 에테르(여기서, 상기 알킬 라디칼의 탄소수는 2 내지 75, 바람직하게는 4 내지 40, 특히 8 내지 20이다)이다. 올레핀의 경우, 상기 탄소수는 이중결합에 부착된 알킬 라디칼을 기본으로 한다. 상기 중합체성 카보닐 화합물의 분자량은 바람직하게는 400 내지 20,000, 보다 바람직하게는 500 내지 10,000, 예를 들면, 1000 내지 5000이다.

- [0118] 특히 유용한 오일 가용성 극성 질소 화합물은, 지방족 또는 방향족 아민, 바람직하게는 장쇄 지방족 아민과 지방족 또는 방향족 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라카복실산 또는 이들의 무수물과의 반응에 의해 수득되는 화합물이다(참조: 미국 특허 제4,211,534호). 오일 가용성 극성 질소 화합물로서 동일하게 적합한 것은 아미노알킬렌폴리카복실산(예: 니트릴로트리아세트산 또는 에틸렌디아민-테트라아세트산)의 2급 아민과의 아마이드 및 암모늄 염이다(참조: EP 0 398 101). 기타 오일 가용성 극성 질소 화합물은 1급 모노알킬아민 및/또는 지방족 알콜과 임의로 반응할 수 있는 α, β -불포화 화합물과 말레산 무수물과의 공중합체(참조: EP-A-0 154 177, EP 0 777 712), 알케닐-스피로-비스락톤과 아민과의 반응 생성물(참조: EP-A-0 413 279 B1), 및 α, β -불포화 디카복실산 무수물, α, β -불포화 화합물, 및 저급 불포화 알콜의 폴리옥시알킬렌 에테르 기재의 삼원공중합체의 반응 생성물(참조: EP-A-0 606 055 A2)이다.
- [0119] 본 발명의 에틸렌 공중합체 III 및 성분 IV로서의 오일 가용성 극성 질소 화합물 사이의 혼합비는 용도에 따라 가변적일 수 있다. 이러한 첨가제 혼합물은, 활성 성분을 기준으로 하여, 본 발명의 첨가제 배합물 1중량부당 0.1 내지 10중량부, 바람직하게는 0.2 내지 5중량부의 하나 이상의 오일 가용성 극성 질소 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0120] 성분 V로서의 알킬페놀-알데히드 수지는 유동 개선택으로도 적합하다. 이들은 특히 OH 그룹에 대해 오르토 및/또는 파라 위치에서 1개 또는 2개의 알킬 라디칼을 갖는 알킬페놀로부터 유도된 알킬페놀-알데히드 수지이다. 특히 바람직한 출발 물질은, 알데히드와 축합할 수 있는 2개 이상의 수소 원자를 방향족 부분 위에 함유하는 알킬페놀, 특히 모노알킬화 페놀이다. 상기 알킬 라디칼은 보다 바람직하게는 페놀성 OH 그룹에 대해 파라-위치이다. 상기 알킬 라디칼(성분 V의 경우, 이는 통상 하기 정의되는 탄화수소 라디칼을 지칭한다)은 본 발명에 따르는 방법에서 유용한 알킬페놀-알데히드 수지에서 동일하거나 상이할 수 있으며, 이들은 포화 또는 불포화이고, 탄소수가 바람직하게는 1 내지 20, 특히 4 내지 16, 예를 들면, 6 내지 12이고, 이들은 바람직하게는 n-, 이소- 및 3급-부틸, n- 및 이소펜틸, n- 및 이소헥실, n- 및 이소옥틸, n- 및 이소노닐, n- 및 이소데실, n- 및 이소도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 트리프로페닐, 테트라프로페닐, 폴리(프로페닐) 및 폴리(이소부테닐) 라디칼이다. 바람직한 양태에서, 상기 알킬페놀 수지는 알킬페놀과 상이한 알킬 라디칼의 혼합물을 사용하여 제조한다. 예를 들면, 첫째 부틸페놀과 둘째 옥틸-, 노닐- 및/또는 도데실페놀(1:10 내지 10:1의 몰비)을 기본으로 하는 수지가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0121] 적합한 알킬페놀 수지는 또한 추가의 페놀 동족체, 예를 들면, 살리실산, 하이드록시벤조산 및 이들의 유도체(예: 에스테르, 아마이드 및 염)를 함유하거나 이들로 이루어질 수 있다.
- [0122] 상기 알킬페놀-알데히드 수지용으로 적합한 알데히드는 탄소수가 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 4인 것들이며, 예를 들면, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부티르알데히드, 2-에틸헥산알, 벤즈알데히드, 글리옥살산 및 이들의 반응성 등가물(예: 파라형 알데히드 및 트리옥산)이다. 파라포름알데히드 및 특히 포르말린 형태의 포름알데히드가 특별히 바람직하다.
- [0123] THF 중에서 폴리(스티렌) 표준에 대해 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된, 상기 알킬페놀-알데히드 수지의 분자량은 바람직하게는 500 내지 25,000g/mol, 보다 바람직하게는 800 내지 10,000g/mol, 특히 1000 내지 5000g/mol, 예를 들면, 1500 내지 3000g/mol이다. 여기서 전체조건은, 상기 알킬페놀-알데히드 수지가 사용되는 농도 관련해서 적어도 0.001 내지 1중량%의 농도에서는 오일 가용성이어야 한다는 것이다.
- [0124] 본 발명의 바람직한 양태에서, 이들은 하기 화학식 6의 반복 구조 단위를 갖는 올리고머 또는 중합체를 함유하는 알킬페놀-포름알데히드 수지이다.

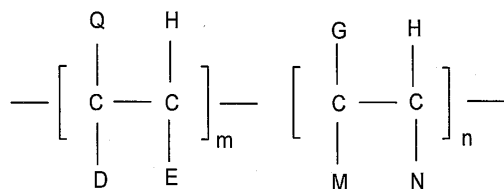
화학식 6



[0125]

- [0126] 위의 화학식 6에서,
- [0127] R^{12} 는 C_1 - C_{18} -알킬 또는 -알케닐, $O-R^{13}$ 또는 $O-C(0)-R^{13}$ 이고,
- [0128] R^{13} 은 C_1 - C_{18} -알킬 또는 -알케닐이고,
- [0129] n 은 2 내지 100이다.
- [0130] R^{13} 은 바람직하게는 C_1 - C_{18} -알킬 또는 -알케닐, 특히 C_4 - C_{16} -알킬 또는 -알케닐, 예를 들면, C_6 - C_{12} -알킬 또는 -알케닐이다. R^{12} 는 보다 바람직하게는 C_1 - C_{18} -알킬 또는 -알케닐, 특히 C_4 - C_{16} -알킬 또는 -알케닐, 예를 들면, C_6 - C_{12} -알킬 또는 -알케닐이다. n 은 바람직하게는 2 내지 50, 특히 3 내지 25, 예를 들면, 5 내지 15이다.
- [0131] 이들 알킬페놀-알데히드 수지 역시 성분 B)에 대해 상술한 방법에 의해 수득될 수 있다.
- [0132] 역시 유동 개선제로도 적합한 빗형 중합체(성분 VI)는, 예를 들면, 화학식 7로 기술될 수 있다.

화학식 7



- [0133]
- [0134] 위의 화학식 7에서,
- [0135] Q 는 R''' , $COOR'''$, $OCOR'''$, $R''-COOR'$, OR''' 이고,
- [0136] D 는 H , CH_3 , A 또는 R'' 이고,
- [0137] E 는 H , A ;
- [0138] M 은 H , R'' , $R''-COOR'''$, 아릴 라디칼 또는 헤테로사이클릭 라디칼이고,
- [0139] N 은 H , $COOR''$, $OCOR''$, OR'' , $COOH$ 이고,
- [0140] N 은 H , R'' , $COOR''$, $OCOR''$, 아릴 라디칼이고,
- [0141] R''' 는 탄소수 8 내지 18, 바람직하게는 10 내지 16의 탄화수소 쇠이고,
- [0142] R'' 는 탄소수 1 내지 10인 탄화수소 쇠이고,
- [0143] m 은 0.4 내지 1.0이고,
- [0144] n 은 0 내지 0.6이다.
- [0145] 적합한 빗형 중합체는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 디카복실산(예: 말레산 또는 푸마르산)과 기타 에틸렌성 불포화 단량체(예: 올레핀 또는 비닐 에스테르)와의 공중합체이다. 이러한 맥락에서 특히 적합한 올레핀은 탄소수 10 내지 18, 특히 12 내지 16인 α -올레핀, 예를 들면, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 이들의 혼합물이다. 올리고머화 C_2 - C_6 -올레핀 기체의 장쇄 올레핀, 예를 들면, 고함량의 말단 이중결합을 갖는 폴리(이소부틸렌)이 또한 공단량체로서 적합하다. 전형적으로, 이들 공중합체는 탄소수 10 내지 18, 특히 12 내지 16의 알콜을 사용하여 50% 이상 정도로 에스테르화된다. 적합한 알콜은 n -데칸-1-올, n -도데칸-1-올, n -테트라데칸-1-올, n -헥사데칸-1-올, n -옥타데칸-1-올 및 이들의 혼합물을 포함한다. n -테트라데칸-1-올과 n -헥사데칸-1-올의 혼합물이 특히 바람직하다. 빗형 중합체로서 마찬가지로 적합한 것은 탄소수 10 내지 18, 특히 12 내지 16인 알콜로부터 유도된 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트) 및 폴리(알

킬 비닐 에테르), 및 탄소수 10 내지 18, 특히 12 내지 16인 지방산으로부터 유도된 폴리(비닐 에스테르)이다.

[0146] 유동 개선제로서 추가로 적합한 것은 오일 가용성 폴리옥시알킬렌 화합물(성분 VII), 예를 들면, 탄소수 12 내지 30의 알킬 라디칼을 하나 이상 함유하는 폴리올의 에스테르, 에테르 및 에테르/에스테르이다. 바람직한 양태에서, 상기 오일 가용성 폴리옥시알킬렌 화합물은, 2개 이상, 예를 들면, 3개, 4개 또는 5개의 지방족 탄화수소 라디칼을 갖는다. 이들 라디칼은 바람직하게는 독립적으로 탄소수 16 내지 26, 예를 들면, 17 내지 24이다. 상기 오일 가용성 폴리옥시알킬렌 화합물의 라디칼은 바람직하게는 선형이다. 추가로 바람직하게는, 이들은 매우 실질적으로 포화이고, 특히 알킬 라디칼이다. 에스테르는 특히 바람직하다.

[0147] 본 발명에 따라 특히 적합한 폴리올은 분자량이 약 100 내지 약 5000g/mol, 바람직하게는 200 내지 2000g/mol인 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 및 이들의 공중합체이다. 특히 바람직한 양태에서, 상기 오일 가용성 폴리옥시알킬렌 화합물은 3개 이상의 OH 그룹을 갖는 폴리올, 바람직하게는 3 내지 약 50개의 OH 그룹, 예를 들면, 4 내지 10개의 OH 그룹을 갖는 폴리올로부터 유도되며, 특히 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 소르비탄, 펜타에리트리톨, 및 축합에 의해 이들로부터 수득될 수 있고 2 내지 10개의 단량체 단위를 갖는 올리고머, 예를 들면, 폴리글리세롤로부터 유도된다. 폴리올로도 적합한 것은 고급 폴리올, 예를 들면, 소르비톨, 수크로즈, 글루코즈, 프럭토즈 및 이들의 올리고머, 예를 들면, 사이클로덱스트린이고, 단 이의 에스테르화 또는 에테르화 알콕실레이트는 적어도 용도 관련 양에서 오일 가용성이다. 따라서, 바람직한 폴리옥시알킬렌 화합물은 오일 가용성을 부여하는 다수의 알킬 라디칼이 결합된 분지형 폴리옥시알킬렌 코어를 갖는다.

[0148] 상기 폴리올은 일반적으로 폴리올의 하이드록실 그룹당 3 내지 70mol의 알킬렌 옥사이드, 바람직하게는 4 내지 50mol, 특히 5 내지 20mol의 알킬렌 옥사이드와 반응한다. 바람직한 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드이다. 상기 알콕실화는 공지된 방법에 의해 수행된다.

[0149] 상기 알콕실화 폴리올의 에스테르화에 적합한 지방산은 바람직하게는 탄소수 12 내지 30, 특히 16 내지 26이다. 적합한 지방산은, 예를 들면, 라우르산, 트리데칸산, 미리스탄산, 펜타데칸산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 이소스테아르산, 아라크산 및 베헨산, 올레산 및 에루크산, 팔미톨레산, 미리스톨레산, 리시놀레산, 및 천연 지방 및 오일로부터 수득한 지방산 혼합물이다. 바람직한 지방산 혼합물은 탄소수 20 이상의 지방산을 50mol% 이상 함유한다. 바람직하게는, 에스테르화에 사용된 지방산의 50mol% 미만은 이중 결합을 특히 10mol% 미만 함유하며; 이들은 특히 매우 실질적으로 포화 상태이다. 상기 에스테르화는 또한 지방산의 반응성 유도체, 예를 들면, 저급 알콜과의 에스테르(예: 메틸 또는 에틸 에스테르) 또는 무수물로부터 진행될 수 있다.

[0150] 본 발명의 맥락에서, "매우 실질적으로 포화된"이란 사용된 지방산 또는 사용된 지방 알콜의 요오드가 지방산 또는 지방 알콜 100g당 최대 5g의 I임을 의미하는 것으로 이해된다.

[0151] 알콕실화 폴리올의 에스테르화를 위해, 상기 지방산과 지방 가용성 다염기성 카복실산의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 적합한 다염기성 카복실산의 예는 이량체 지방산, 알케닐석신산 및 방향족 폴리카복실산, 및 이들의 유도체(예: 무수물 및 C₁ 내지 C₅ 에스테르)이다. 탄소수 8 내지 200, 특히 10 내지 50의 알킬 라디칼을 갖는 알케닐석신산 및 이들의 유도체가 바람직하다. 예를 들면, 도데세닐-, 옥타데세닐- 및 폴리(이소부테닐)석신산 무수물이다. 상기 다염기성 카복실산은 바람직하게는 30mol% 이하, 바람직하게는 1 내지 20mol%, 특히 2 내지 10mol%의 낮은 비율로 사용된다.

[0152] 에스테르 및 지방산은 상기 에스테르화를 위해 한편으로는 하이드록실 그룹의 함량을 기본으로 하고 다른 한편으로는 카복실 그룹의 함량을 기본으로 하여 1.5:1 내지 1:1.5, 바람직하게는 1.1:1 내지 1:1.1의 비로 사용되며, 특히 등몰량으로 사용된다. 형성된 에스테르의 산가는 일반적으로 15 mg KOH/g 미만, 바람직하게는 10mg KOH/g 미만, 특히 5mg KOH/g 미만이다. 상기 에스테르의 OH가는 바람직하게는 20mg 미만의 KOH/g, 특히 10mg 미만의 KOH/g이다.

[0153] 바람직한 양태에서, 상기 폴리올의 알콕실화 후, 상기 말단 하이드록실 그룹을, 예를 들면, 산화 또는 디카복실산과의 반응에 의해 말단 카복실 그룹으로 전환된다. 탄소수 8 내지 50, 특히 12 내지 30, 특히 16 내지 26인 지방 알콜과의 반응 역시 본 발명의 폴리옥시알킬렌 에스테르를 제공한다. 바람직한 지방 알콜 또는 지방 알콜 혼합물은 탄소수 20 이상의 지방 알콜을 50mol% 이상 함유한다. 바람직하게는, 에스테르화에 사용되는 지방 알콜의 50mol% 미만은 이중 결합을 함유하며, 특히 10mol% 미만으로 함유하고, 이들은 특히 매우 실질적으로 포화 상태이다. 알콕실화 지방 알콜의 지방산과의 에스테르로서, 상기 언급된 비율의 폴리(알킬렌 옥사이드)를 함유하고 상기 지방 알콜과 상기 지방산이 상기 언급된 알킬 쇄 길이와 포화도를 갖는 에스테르가 또한 본 발명에

따라 적합하다.

- [0154] 또한, 상술한 알콕실화 폴리올은 탄소수 8 내지 50, 특히 12 내지 30, 특히 16 내지 26인 지방 알콜로 에테르화함으로써 본 발명에 따라 적합한 폴리옥시알킬렌 화합물로 전환될 수 있다. 이러한 목적에 바람직한 지방 알콜은 선형이고 매우 실질적으로 포화 상태이다. 상기 에테르화는 바람직하게는 완전히 또는 적어도 매우 실질적으로 완전히 수행된다. 상기 에테르화는 공지된 방법에 의해 수행된다.
- [0155] 특히 바람직한 폴리옥시알킬렌 화합물은 OH 그룹을 3개, 4개 및 5개 갖는 폴리올로부터 유도되며, 이는 상기 폴리올의 하이드록실 그룹당 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 구조 단위 약 5 내지 10mol을 함유하며 매우 실질적으로 포화된 C₁₇-C₂₄ 지방산으로 매우 실질적으로 완전히 에스테르화된다. 추가로 특히 바람직한 폴리옥시알킬렌 화합물은, 매우 실질적으로 포화된 C₁₇-C₂₄ 지방산으로 에스테르화되고 분자량이 약 350 내지 1000g/mol인 폴리 에틸렌 글리콜이다. 특히 적합한 폴리옥시알킬렌 화합물의 예는 스테아르산 및 특히 베헨산으로 에스테르화되고 분자량이 350 내지 800g/mol인 폴리에틸렌 글리콜; 네오펜틸 글리콜 14-에틸렌 옥사이드 디스테아레이트 (14mol의 에틸렌 옥사이드로 알콕실화된 다음 2mol의 스테아르산으로 에스테르화된 네오펜틸 글리콜) 및 특히 네오펜틸 글리콜 14-에틸렌 옥사이드 디베헨네이트; 글리세롤 20-에틸렌 옥사이드 트리스테아레이트, 글리세롤 20-에틸렌 옥사이드 디베헨네이트 및 특히 글리세롤 20-에틸렌 옥사이드 트리베헨네이트; 트리메틸올프로판 22-에틸렌 옥사이드 트리베헨네이트; 소르비탄 25-에틸렌 옥사이드 트리스테아레이트, 소르비탄 25-에틸렌 옥사이드 테트라스테아레이트, 소르비탄 25-에틸렌 옥사이드 트리베헨네이트 및 특히 소르비탄 25-에틸렌 옥사이드 테트라베헨네이트; 펜타에리트리톨 30-에틸렌 옥사이드 트리베헨네이트, 펜타에리트리톨 30-에틸렌 옥사이드 테트라스테아레이트 및 특히 펜타에리트리톨 30-에틸렌 옥사이드 테트라베헨네이트 및 펜타에리트리톨 20-에틸렌 옥사이드 10-프로필렌 옥사이드 테트라베헨네이트이다.
- [0156] 본 발명의 첨가제와 추가 성분 V, VI 및 VII의 혼합비는 일반적으로 각각의 경우 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 1:5 내지 5:1의 범위이다.
- [0157] 세정 첨가제 A) 및 핵 형성제 B)만을 포함하는 본 발명의 첨가제는 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 20 내지 80중량%, 예를 들면, 30 내지 70중량%의 세정 첨가제 A) 및 10 내지 90중량%, 특히 20 내지 80중량%, 예를 들면, 30 내지 70중량%의 핵 형성제 B)를 함유한다. 추가의 저온 유동 개선제 C)가 또한 존재하는 경우, 상기 첨가제는 바람직하게는 15 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%의 세정 첨가제 A), 2 내지 40중량%, 바람직하게는 5 내지 25중량%의 핵 형성제 B) 및 15 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%의 저온 유동 개선제 C)를 함유한다.
- [0158] 보다 간단한 취급을 목적으로, 본 발명의 첨가제는 10 내지 95중량%, 바람직하게는 20 내지 80중량%, 예를 들면, 25 내지 60중량%의 용매를 함유하는 농축물 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 바람직한 용매는 비교적 고비점의 지방족, 방향족 탄화수소, 알콜, 에스테르, 에테르 및 이들의 혼합물이다. 이러한 농축물은 세정 첨가제 A) 1중량부당 0.01 내지 10중량부, 바람직하게는 0.05 내지 5중량부, 예를 들면, 0.1 내지 3중량부의 빗형 중합체 B)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0159] 본 발명의 핵 형성제 B)는, 유동점과 CFPP 값의 저하와 파라핀 분산성 개선과 관련하여 통상적인 유동 개선제에 대한, 세정 첨가제를 포함하는 중간 증류물(예: 등유, 제트 연료, 디젤 및 가열 오일)의 반응 거동을 개선시킨다.
- [0160] 특히 바람직한 광유 증류물은 중간 증류물이다. 중간 증류물은 미정제 오일을 증류함으로써 수득한 광유를 지칭하며, 약 150 내지 450℃, 특히 약 170 내지 390℃의 범위 내에서 비등하며, 예를 들면, 등유, 제트 연료, 디젤유 및 가열 오일이다. 전형적으로, 중간 증류물은 약 5 내지 50중량%, 예를 들면, 약 10 내지 35중량%의 n-파라핀을 함유하며, 이 중에서 비교적 장쇄 n-파라핀은 냉각 과정을 통해 결정화하고, 상기 중간 증류물의 유동성을 불량하게 할 수 있다. 본 발명의 조성물은 저급 방향족 함량이 21중량% 미만, 예를 들면, 19중량% 미만인 중간 증류물에서 특히 유리하다. 본 발명의 조성물은 또한 최종 비점이 낮은 중간 증류물에서, 즉 360℃ 미만, 특히 350℃ 미만, 특수한 경우 340℃ 미만에서 90% 증류점을 갖는 중간 증류물에서, 및 추가로 120℃ 미만, 특히 110℃ 미만에서 20 내지 90% 증류 용적의 비점 범위를 갖는 중간 증류물에서 특히 유리하다. 방향족 화합물은 DIN EN 12916(2001년판)에 대한 HPLC에 의해 측정될 수 있는 바와 같이 모노사이클릭, 디사이클릭 및 폴리 사이클릭 방향족 화합물의 합을 의미하는 것으로 이해된다. 상기 중간 증류물은 소량, 예를 들면, 40용적% 이하, 바람직하게는 1 내지 20용적%, 특히 2 내지 15용적%, 예를 들면, 3 내지 10용적%의 후술되는 동물성 및/또는 식물성 오일, 예를 들면, 지방산 메틸 에스테르를 함유할 수 있다.

- [0161] 본 발명의 조성물은 세정 첨가제를 포함하며 재생 원료(바이오원료)를 기재로 하는 연료의 저온 특성을 개선시키는 데에도 마찬가지로 적합하다. 바이오원료는 연료로서 및 특히 디젤 또는 가열 오일로서 사용될 수 있는 동물 물질로부터 수득된 오일 및 바람직하게는 식물 물질로부터 수득된 오일 또는 이들 둘 다, 및 이들의 유도체를 의미하는 것으로 이해된다. 이들은 특히 탄소수 10 내지 24인 지방산의 트리글리세라이드, 및 또한 에스테르교환반응에 의해 수득될 수 있는 저급 알콜(예: 메탄올 또는 에탄올)의 지방산 에스테르이다.
- [0162] 적합한 바이오원료의 예는 평지씨유, 고수 오일, 대두유, 면실유, 해바라기유, 캐스터유, 올리브유, 땅콩유, 옥수수유, 아몬드유, 팜핵유, 코코넛유, 겨자씨유, 소 우지, 골유, 어유 및 사용된 조리용 오일이다. 추가의 예는 밀, 대마, 참깨, 시아 나무 너트, 콩과 오일 및 아마씨유로부터 유도된 오일을 포함한다. 바이오디젤로도 공지된 지방산 알킬 에스테르는 선행 기술에서 공지된 방법에 의해 이들 오일로부터 유도될 수 있다. 글리세롤로 에스테르화된 지방산의 혼합물인 평지씨유가 바람직한데, 그 이유는 평지씨유가 다량 수득될 수 있으며 평지씨의 추출 압착에 의해 간단한 방식으로 수득될 수 있기 때문이다. 역시 널리 사용되는 해바라기유, 야자유 및 대두유, 및 이들과 평지씨유와의 혼합물이 추가로 바람직하다.
- [0163] 특히 적합한 바이오원료는 지방산의 저급 알킬 에스테르이다. 본원에서 유용한 예는 탄소수 14 내지 22의 지방산(예: 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 올레산, 엘라이드산, 페트로셀산, 리시놀레산, 엘레오스테아르산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코산산, 가돌레산, 도코산산 또는 에루크산)의 에틸 에스테르, 프로필 에스테르, 부틸 에스테르, 특히 메틸 에스테르의 시판 혼합물이다. 바람직한 에스테르는 요오드가 50 내지 150, 특히 90 내지 125이다. 특히 유리한 특성을 갖는 혼합물은 탄소수 16 내지 22이고 이중결합이 1개, 2개 또는 3개인 지방산의 메틸 에스테르를 주로, 즉 50중량% 이상 정도로 함유하는 것들이다. 상기 바람직한 지방산의 저급 알킬 에스테르는 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 에루크산의 메틸 에스테르이다.
- [0164] 상기 첨가제는 단독으로 사용되거나 기타 첨가제, 예를 들면, 기타 유동점 저하제 또는 탈왁스 보조제, 기타 세제, 산화방지제, 세탄가 개선제, 항헤이즈제, 항유화제, 분산제, 발포방지제, 염료, 부식 억제제, 윤활 첨가제, 슬러지 억제제, 탈취제 및/또는 구름점 저하용 첨가제와 함께 사용될 수 있다.
- [0165] 실시예
- [0166] 중간 증류물의 저온 유동성의 개선
- [0167] 중간 증류물의 저온 유동성에 대한 본 발명의 첨가제의 효과를 평가하기 위해, 세정 첨가제(A)는 다양한 핵 형성제(B) 및 하기 특정한 특성을 갖는 추가의 유동 개선제(C)와 함께 사용된다.
- [0168] 핵 형성제에 의한 광유 및 광유 증류물에 대한 공지된 저온 유동 개선제에 대한 세정 첨가제의 악역향의 억제는 우선 CFPP 시험(EN 116에 따르는 저온 필터 플러깅 시험)의 도움을 받아 기술된다.
- [0169] 또한, 중간 증류물에서의 파라핀 분산성은 간단한 침전 시험으로 하기와 같이 측정된다:
- [0170] 표에서 특정한 첨가제 성분들과 혼합한 중간 증류물 150ml를 200ml 들이 계량 실린더에 넣어 저온 캐비넷에서 -2℃/hr로 -13℃까지 냉각시키고, 이 온도에서 16시간 동안 저장한다. 후속적으로, 침전된 파라핀 상 및 상층 오일 상 둘 다의 용적 및 외관은 육안으로 측정 및 평가된다. 소량의 침전 및 불투명 오일 상은 우수한 파라핀 분산성을 나타낸다.
- [0171] 또한, 저온 저장 직후, 하부 20용적%가 분리되며, 구름점은 IP 3015에 따라 측정된다. 상기 오일의 블랭크 값으로부터 하부 상의 구름점(CP_{CC})의 낮은 편차만이 우수한 파라핀 분산성을 나타낸다.
- [0172] 표 1
- [0173] 시험 오일의 특성화:
- [0174] 사용된 시험 오일은 유럽 정제사로부터의 시판 중간 증류물이다. 상기 CFPP 값은 EN 116에 따라 측정하고, 구름점은 ISO 3015에 따라 측정한다. 상기 방향족 탄화수소 그룹은 DIN EN 12916(2001년 11월판)에 따라 측정한다.

		시험 오일 1	시험 오일 2	시험 오일 3
종류				
IBP	[°C]	192	186	165
20%	[°C]	250	222	228
90%	[°C]	322	324	335
(90-20)%	[°C]	72	102	107
FBP	[°C]	347	352	359
구름점	[°C]	-8.0	-8.9	-4.4
CFPP	[°C]	-10	-10	-5
15°C에서의 밀도	[g/cm ³]	0.835	0.8307	0.8273
황 함량	[ppm]	<10	<10	15
방향족 함량	[중량%]	19.6	18.8	22.8
모노방향족	[중량%]	18.0	18.2	20.6
디방향족	[중량%]	1.6	0.6	2.1
폴리방향족	[중량%]	<0.1	<0.1	0.1

하기 첨가제가 사용된다:

(A) 사용된 세정 첨가제의 특성화

사용된 세정 첨가제 A는 고반응성 폴리올레핀(말단 이중결합의 함량 > 90%; 말레이트화도 약 1.2 내지 1.3) 기재의 알케닐석신산 무수물(ASA)과 폴리아민과의 다양한 반응 생성물(표 2에 기재)이다. 결국, 알케닐석신산 무수물 및 폴리아민은 폴리아민 1몰당 알케닐석신산 무수물 1.0 내지 1.5mol의 몰 비로 반응한다(참조 표 2). 보다 우수한 투여 적성(dosability)을 위해, 상기 세정 첨가제는 비교적 비점이 높은 방향족 용매 중에서 33% 용액의 형태로 사용된다. 그러나, 세정 첨가제 A) 및 핵 형성제 B)에 대해 표 2 내지 4에서 특정한 투여량은 사용된 활성 성분을 기준으로 한다.

(B) 사용된 핵 형성제의 특성화

B1) 에이코산을 및 도코산올의 동일부의 혼합물의 무수물 그룹의 1몰당 1.5 mol로 에스테르화된, C₂₂- 및 C₂₄- α -올레핀 및 말레산 무수물의 동일부의 혼합물의 교호 공중합체, 비교적 고비점 방향족 용매 중의 50%.

B2) C₂₀₋₂₄-알킬페놀-포름알데히드, 비교적 고비점 방향족 용매 중의 50%.

(C) 추가의 유동 개선제의 특성화

C1) 140°C에서 측정된 용융 점도 V140이 95mPas인, 에틸렌, 13mol%의 비닐 아세테이트 및 2mol%의 비닐 네오테카노에이트의 삼원공중합체, 등유 중의 65%.

C2) 상기 C1)과 140°C에서 측정된 용융 점도 V140이 125mPas인 에틸렌과 13.5mol%의 비닐 아세테이트와의 공중합체가 동일량으로 혼합된 혼합물, 등유 중의 56%.

C3) C14/C16- α -올레핀과 말레산 무수물과의 공중합체와 2당량의 수소화 우지 지방 아민과의 반응 생성물 2부와 노닐페놀-포름알데히드 수지 1부와의 혼합물, 비교적 고비점의 방향족 용매 중의 50%.

C4) EP 0 398 101에 따라 제조된, 아미드-암모늄 염을 제공하기 위한 에틸렌디아민테트라아세트산과 4당량의 디우지 지방 아민과의 반응 생성물, 비교적 고비점의 방향족 용매 중의 50%.

C5) 프탈산 무수물과 2당량의 디(수소화 우지 지방)아민과의 반응 생성물을 디테트라데실 푸마레이트 공중합체와 동일량으로 혼합한 혼합물, 비교적 고비점의 방향족 용매 중의 50%.

시험 오일 1에서의 CFPP 값은 상기 오일에 200ppm의 C2 및 150ppm의 C3를 첨가한 후 측정된다.

[0189]

표 3 및 4의 실시예에서, 사용된 세정 첨가제 A1은 표 2의 실시예 4에 따르는 폴리(이소부테닐)석신산 무수물과 펜타에틸렌헥사민과의 반응 생성물이고, 사용된 세정 첨가제 A2는 표 2의 실시예 13에 따르는 폴리(이소부테닐)석신산 무수물과 펜타에틸렌-헥사민과의 반응 혼합물이다.

[0190]

표 2

시험 오일 1 종의 세정 첨가제에 의해 야기된 길항작용에 미치는 핵 형성제의 영향

실시예	세정 첨가제 (DA)			투여량 DA/ppm	시험 오일 1 종의 CFPP [°C]		
	폴리올레핀	폴리올레핀의 분자량	폴리아민	폴리아민 1mol 당 ASA mol	DA 부재	DA 존재	DA + 핵 형성제(B) 존재
1	PIB	700	TEPA	1.0	-29	-25	50 ppm B1
2	PIB	700	TEPA	1.4	-29	-26	50 ppm B1
3	PIB	1000	PEHA	1.0	-29	-22	75 ppm B2
4	PIB	1000	PEHA	1.5	-29	-21	75 ppm B2
5	PIB	1000	PAM	1.0	-29	-18	60 ppm B1
6	PIB	1000	PAM	1.3	-29	-15	60 ppm B1
7	PIB	1000	PAM	1.3	-29	-15	75 ppm B1
8	PIB	1000	PAM	1.3	-29	-15	100 ppm B1
9	APP	1150	PEHA	1.5	-29	-26	50 ppm B2
10	APP	1150	PAM	1.0	-29	-20	70 ppm B2
11	APP	1150	PAM	1.5	-29	-20	70 ppm B2
12	P2B	1000	PAM	1.1	-29	-11	70 ppm B2
13	P2B	1000	PAM	1.4	-29	-14	70 ppm B2

DA = 세정 첨가제; PIB = 폴리(이소부틸렌); APP = 아택틱 폴리(프로필렌); P2B = 2-부텐의 비율이 약 80%인 상이한 부텐 이성체들의 혼합물로부터 형성된 폴리(부텐); TEPA = 테트라에틸렌페타민; PEHA = 펜타에틸렌헥사민; PAM = 중질 폴리아민

[0191]

[0192]

표 3

시험 오일 2 에서의 저온 유동 개선

실시예	첨가제				시험 오일 2
	A	B	C		CFPP [°C]
14 (비교용)	-	-	75 ppm C2	-	-14
15 (비교용)	-	-	100 ppm C2	-	-19
16 (비교용)	-	-	150 ppm C1	-	-20
17 (비교용)	-	-	75 ppm C1	150 ppm C3	-21
18 (비교용)	-	-	100 ppm C1	150 ppm C3	-29
19 (비교용)	-	-	150 ppm C1	150 ppm C3	-31
20 (비교용)	50 ppm A1	-	75 ppm C1	150 ppm C3	-14
21 (비교용)	50 ppm A1	-	100 ppm C1	150 ppm C3	-19
22 (비교용)	50 ppm A1	-	150 ppm C1	150 ppm C3	-20
23 (비교용)	50 ppm A1	-	150 ppm C1	250 ppm C3	-20
24	50 ppm A1	30 ppm B1	75 ppm C1	150 ppm C3	-20
25	50 ppm A1	40 ppm B1	100 ppm C1	150 ppm C3	-30
26	50 ppm A1	40 ppm B1	100 ppm C1	150 ppm C3	-31
27 (비교용)	50 ppm A2	-	75 ppm C1	150 ppm C4	-15
28 (비교용)	50 ppm A2	-	100 ppm C1	150 ppm C4	-12
29 (비교용)	50 ppm A2	-	150 ppm C1	150 ppm C4	-20
30 (비교용)	50 ppm A2	-	150 ppm C1	250 ppm C4	-21
31	50 ppm A2	30 ppm B1	75 ppm C1	150 ppm C4	-22
32	50 ppm A2	30 ppm B1	100 ppm C1	150 ppm C4	-29
33	50 ppm A2	30 ppm B2	75 ppm C1	150 ppm C4	-21

[0193]

[0194]

표 4

시험 오일 3에서의 저온 유동 개선

실시예	첨가제 [ppm]				시험 오일 3 (CP -4.4°C)			
	A	B	C	D	CFPP [°C]	침전 [용적%]	오일 상 외관	CP _{cc} [°C]
34 (비교용)	-	-	400 C2	200 C3	-20	2	불투명	-3.1
35 (비교용)	-	-	535 C2	265 C3	-22	2	불투명	-3.2
36 (비교용)	40 A2	-	400 C2	200 C3	-17	20	탁함	0.2
37 (비교용)	40 A2	-	535 C2	265 C3	-18	10	탁함	-1.2
38	40 A2	25 B1	400 C2	200 C3	-21	0	불투명	-2.9
39	40 A2	25 B1	535 C2	265 C3	-22	0	불투명	-3.1
41	40 A2	25 B2	400 C2	200 C3	-19	2	불투명	-2.8
42	40 A2	25 B2	535 C2	265 C3	-22	2	불투명	-3.1
43 (비교용)	-	-	400 C3	200 C5	-19	4	불투명	-2.8
44 (비교용)	50 A1	-	400 C3	200 C5	-15	30	거의 투명	0.8
45	50 A1	30 B1	400 C3	200 C5	-19	2	불투명	-2.7

[0195]

[0196]

상기 시험은, 유동 개선제가 첨가된 중간 증류물의 저온 유동성, 예를 들면, CFPP 및 파라핀 분산성의 불량은 본 발명의 핵 형성제 첨가에 의해서만 보상될 수 있음을 나타낸다. 상기 유동 개선제 단독의 높은 투여량으로는 이러한 결과를 달성할 수 없다.