(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C10L 1/18
C08L 23/08

(45) 공고일자 2001년10월24일
(11) 등록번호 10-0295920
(24) 등록일자 2001년05월04일

(21) 출원번호 10-1994-0704856
(22) 출원일자 1994년12월30일
번역문 제출일자 1994년12월30일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1993/01666
(86) 국제출원출원일자 1993년06월29일

(65) 공개번호 특1995-0702231
(43) 공개일자 1995년06월19일

(87) 국제공개번호 WO 1994/00386
(87) 국제공개일자 1994년01월06일

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아, 불가리아, 브라질, 캐나다, 체코, 일본, 북한, 대한민국, 노르웨이, 폴란드, 루마니아, 슬로바키아, 우크라이나, 미국,
EA 유라시아특허: 벨라루스, 카자흐스탄, 러시아,
EP 유럽특허: 핀랜드,

(30) 우선권주장 9213904.7 1992년06월30일 영국(GB)

(73) 특허권자
엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
만셀 케이쓰 로드니
미국 뉴저지주 07036 린덴 피오 박스 710 이스트 린덴 애비뉴 1900

(72) 발명자
브로드,라마제시카
영국옥스포드셔오엑스136큐디아빙던마캄더파팅스13
데이비스,브라이언윌리엄
영국옥스포드셔오엑스119피디블루버리런던로드파운드펄롱
이브라힘,턴셀
영국옥스포드셔오엑스141엑스비아빙던알렉산더클로즈42

(74) 대리인
김영
김창세
장성구

심사관 : 민만호

(54) 오일첨가제및조성물

요약

본 발명은 에스테르 함량이 상이한 2가지 이상의 에틸렌-불포화 에스테르 공중합체를 포함하는 조성물에 관한것이며, 이 조성물은 연료유의 저온성을 향상시킨다.

명세서

[발명의 명칭]

오일 첨가제 및 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 오일 조성물, 주로 연료유 조성물, 더욱 구체적으로 저온에서 왁스를 형성하기 쉬운 연료유 조성물, 및 이러한 연료유 조성물의 첨가제 조성물에 관한 것이다.

알칸을 함유하는 히팅 오일 및 디젤 연료와 같은 기타 종류석유 연료는 저온에서 커다란 왁스 결정으로 침전하는 경향이 있어 겔구조를 형성하여 연료의 유동성을 상실하게 한다. 연료가 여전히 유동성을 갖는 최저의 온도를 유동점(pour point)이라 한다.

연료의 온도가 저하되고 유동점에 근접할수록 라인 및 펌프를 통해 연료를 이동시키는 것이 더욱 어려워진다. 또한, 왁스 결정은 유동점 이상의 온도에서 연료 라인, 스크린 및 필터를 막는 경향이 있다. 이러한 문제점들은 당해 분야에 공지되어 있으며, 다양한 첨가제가 제시되어 왔고 이들 중의 다수는 연료유의 유동점을 강하시키기 위한 것으로 시판되고 있다. 이와 유사하게, 다른 첨가제들이 제시되었는데, 이는 형성되는 왁스 결정의 크기를 감소시키고 모양을 변화시키기 위한 것으로 시판된다. 보다 작은 크기의 결정이 필터를 보다 덜 막으므로 이러한 결정이 바람직하다; 특정 첨가제는 판 모양으로 왁스 결정이 형성되는 것을 억제하며 침상이 되도록 하는데, 생성된 침상 결정은 판모양 결정보다 필터를 더 잘 통과한다. 첨가제는 또한 연료 내에 생성된 결정을 현탁액으로서 보유하도록 하는 효과를 갖는데, 이로 이해 가소된 침강도 또한 차단을 방지하는데 효과가 있다.

효과적인 왁스 결정 개질(CFPP 및 기타 작업성 시험뿐만 아니라 모의-및 실전 수행성 시험에 의해 측정)은 에틸렌-비닐 아세테이트 또는 프로피오네이트 공중합체(EVAC 또는 EVPC)-기재의 유동 개선제에 의해 성취될 수 있다.

EP-A-45342에서는 2-에틸헥사노산, 아크릴산 및 프탈산으로 에스테르화하므로써 개질된 EVAC를 기재로 하는 자온 유동성 첨가제를 기술한다.

문헌 [" Wissenschaft und Technik" , 42(6), 238 (1989), M. Ratsch & M. Gebauer]은 특히 n-헥사노사으로 에스테르화된 EVAC을 포하마는 저온 유동성 첨가제를 기술한다.

미합중국 특허 제 3 961 916호는 높은 에스테르 함량을 갖는 저분자량의 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체가 바람직한 왁스 성장 억제제(arrester), 및 낮은 에스테르 함량을 갖는 고분자량의 공중합체가 바람직한 핵생성제(nucletor)를 포하마는 중간 증류 유동 개선제를 기술하며, 이 때, 에스테르는 필수적인 것은 아니지만 바람직하게는 둘다 비닐 아세테이트이다.

DE-AS-2407158은 40몰% 이상의 에스테르 함량을 갖는 저부자량의 에틸렌-비닐 에스테르 및 40몰% 이상의 에스테르 함량을 갖는 에틸렌-아크릴산 에스테르 공중합체의 혼합물을 포함하는 중간 증류 유동 개선제를 기술하다.

본 발명은 오일의 저온 유동성을 개선시키는데 효과적인 오일, 특히 연료유 첨가제를 제공하는 것에 관한 것이며, 에틸렌과 불포화 에스테르의 2가지 이상의 상이한 공중합체를 포함한 조성물, 또는 에틸렌과 2가지 이상의 상이한 유형의 불포화 에스테르-유도가능한 단위의 공중합체를 포함하는 조성물이 이미 제안된 조성물보다 유리한 효과적인 저온 유동 개선제라는 사실을 근거로 한다.

제 1 태양으로, 본 발명은

(ⅰ) 에틸렌으로부터 유도된 단위이외에, 7.5 내지 35몰%의 하기 일반식(Ⅰ)의 단위를 갖는 유용성(oil-soluble) 에틸렌 공중합체, 및

(ⅱ) 에틸렌으로부터 유도된 단위이외에, 10몰% 이하의 하기 일반식(Ⅱ)의 단위를 갖는 유용성 에틸렌 공중합체를 포함하는 조성물을 제공하며, 이때, 상기 중합체(ⅰ)중의 단위(Ⅰ)의 양은 상기 중합체(ⅱ)중의 단위(Ⅱ)의 양보다 2몰% 이상 많다:

$-CH_2-CRR^1-$ (Ⅰ)

$-CH_2-CRR^2-$ (Ⅱ)

상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 H 또는 CH_3이고, 각각의 R^1 및 R^2는 독립적으로 일반식 $COOR^3$ 또는 $OOCR^4$ (여기서, R^3 및 R^4는 독립적으로 하이드로카빌 그룹을 나타내나, 단, R^1 및 R^2는 둘다 아세테이트 그룹을 나타내지 않는다)의 그룹을 나타낸다.

본 원에서 사용한 바와 같은 용어 " 하이드로카빌" 은 분자의 나머지에 직접 결합된 탄소 원자를 갖고 탄화수소 또는 주로 탄화수소 성질을 갖는 그룹을 나타낸다. 이들 중에, 지방족(예컨대, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예컨대, 사이클로알킬 또는 사이클로알케닐), 방향족, 지방족 및 지환족-치환된 방향족, 및 방향족-치환된 지방족 및 지환족 그룹을 포함하는 탄화수소 그룹이 언급될 수도 있다. 지방족 그룹은 포화된 것이 유리하다. 이들 그룹은 비-탄화수소 치환체를 포함할 수도 있는데, 단 이들의 존재가 그룹의 주된 탄화수소 성질을 벼화시키지 않는 조건하이다. 실례로는 케토, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, 알콕시 및 아실을 포함한다. 하이드로카빌 그룹이 치환되는 경우, 단일 (모노) 치환이 바람직하다. 치환된 하이드로카빌 그룹의 실례는 2-하이드록시에틸, 3-하이드록시프로필, 4-하이드록시부틸, 2-케토프로필, 에톡시에틸, 및 프로폭시프로필을 포함한다. 상기 그룹은 탄소원자로 구성된 쇄 또는 환에 탄소 이외의 원자를 부가적으로 또는 양자택일적으로 함유할 수 있다. 적합한 헤테로원자는, 예를 들면, 질소, 황, 및 바람직하게는 산소이다. 상기 히이드로카빌 그룹은 유리하게는 30개 이하, 바람직하게는 15개 이하, 더욱 바람직하게는 10개 이하, 가장 바람직하게는 8개 이하의 탄소원자를 함유한다.

R은 H인 것이 유리하다.

R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 알케닐이거나, 또는 상기 언급한 바와 같이 유리하게는 선형인 알킬 그룹이 바람직하다. 예컨대 2-에틸헥실 그룹에서와 같이 알킬 또는 알케닐 그룹이 분지된 경우, α-탄소원자는 메틸렌 그룹의 일부인 것이 유리하다. 알킬 또는 알케닐 그룹은 유리하게는 30개 이하의 탄소원자, 바람직하게는 1(알케닐의 경우에는 2개이다) 내지 14개의 탄소원자, 더욱 바람직하게는 4 내지 10개의 탄소원자를 함유한다. 알킬 또는 알케닐 그룹의 실례로서 프로필, n-부틸, 이소-부틸, 및 이성체를 들 수 있고, 바람직하게는 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 및 이코실의 선형 이성체, 및 이들의 상응하는 알케닐, 유리하게는 알크-오메가-에닐 라디칼이다. R^1 및/또는 R^2가 일반식 $OOCR^4$ 인 경우, R^4는 펜틸이 가장 바람직하고, 상기 지적한 바와 같이 n-펜틸이 유리하다.

사이클로알킬, 알크아릴 및 아릴 라디칼의 실례로는 사이클로 헥실, 벤질 및 페닐을 들 수 있다.

공중합체 또는 공중합체들은 상기 언급한 단위 이외의 일반식의 단위, 예컨대 하기 일반식(Ⅲ) 또는 (Ⅳ)의 단위를 함유할수도 있다.

$-CH_2-CRR^5-$ (Ⅲ)

$-CCH_3(CH_2R^6)-CHR^7-$ (Ⅳ)

상기 식에서, R^5는 -OH를 나타내고; R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 수소, 또는 4개 이하의 탄소원자를 갖는 알킬 그룹을 나타낸다.

단위(IV)는 이소부틸렌, 2-메틸부트-2-엔 또는 2-메틸펜트-2-엔으로부터 유도되는 것이 유리하다.

일반식(Ⅰ) 또는 (Ⅱ)의 단위는 말단 단위일수도 있으나, 내부 단위가 유리하다. 유리하게는, 일반식(Ⅰ)의 단위는 중합체(ⅰ)의 10 내지 25, 바람직하게는 10 내지 20, 보다 바람직하게는 11 내지 16몰%를 나타낸다. 유리하게는, 일반식(Ⅱ)의 단위는 중합체(ⅱ)의 7.5 이하, 바람직하게는 0.3 내지 7.5 보다 바람직하게는 3.5 내지 7.0몰%를 나타낸다.

겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정한 공중합체 (ⅰ)의 수평균분자량은 14,000 이하, 유리하게는 10,000 이하, 더욱 유리하게는 1,400 내지 7,000 바람직하게는 2,000 내지 5,500 가장 바람직하게는 약 4,000이다. 중합체 (ⅱ)의 수평균 분자량은 유리하게는 20,000이하, 바람직하게는 15,000이하, 더욱 바람직하게는 1,200 내지 10,000, 가장 바람직하게는 3,000 내지 10,000이다. 바람직한 수평균 분자량은 어느 정도 R^3 및 R^4 중의 탄소원자의 갯수에 따르며, 탄소원자의 갯수가 많을수록 상기 범위내의 바람직한 분자량은 높다. 유리하게는, 중합체 (ⅱ)의 수평균분자량은 중합체 (ⅰ)의 분자량보다 500 이상 더 크고, 바람직하게는 1,000 이상 더 크다.

R^1 또는 R^2 가 $OOCR^4$ 를 나타내는 중합체가 바람직하고, 보다 바람직하게는 R^1 및 R^2 가 둘다 $OOCR^4$ 를 나타내는 것이다.

동일한 첨가제 조성물중에 2개 이상의 중합체(ⅰ) 및/또는 2개 이상의 중합체(ⅱ)를 사용하는 것은 본 발명의 범주 내에 속한다. 또한 2개 이상의 상이한 유형(Ⅰ) 및 (Ⅱ)의 단위를 갖는 중합체(ⅰ) 또는 (ⅱ)를 사용하는 것도 본 발명의 범주 내에 속한다. 중합체(ⅰ)중의 단위(Ⅰ)은 중합체(ⅱ)중의 단위(Ⅱ)와 동일하거나 상이할 수도 있으나, 단, 상기 지적한 바와 같이, 이들은 모두 아세테이트 그룹을 함유하지 않는다.

본 발명은 또한 첨가제 조성물을 함유하는 오일, 및 첨가제 조성물과 오일 또는 오일과 혼화가능한 용매의 혼합물을 포함하는 첨가제 농축물을 제공한다. 본 발명은 또한 오일의 저온 유동성을 개선시키기 위한 첨가제 조성물의 용도를 제공한다. 오일은 원유, 즉 정제하기 전에 드릴링으로부터 직접 얻은 오일일수도 있으며, 본 발명의 조성물은 그 조성물에서 유동 개선제로 사용하기에 적합하다.

오일은 동물성, 식물성 또는 광물성 오일일 수 있는 윤활유일 수 있으며, 예컨대 나프타 또는 스핀들유로부터 SAE 30, 40 또는 50 윤활유 등급 범위의 석유 분획물, 피마자유, 어유 또는 산화된 광유이다. 상기 오일은 그의 의도된 용도에 따라 첨가제를 함유할 수 있다: 실례로는 에틸렌-프로필렌 공중합체와 같은 점도 지수 개선제, 숙신산 기재의 분산제, 금속-함유 분산 첨가제 및 아연 디알킬디티오포스페이트 내마모성 첨가제를 들 수 있다. 본 발명의 조성물은 유동 개선제, 유동점 강하제 또는 왁스제거 보조제와 같은 윤활유에서 사용하기에 적합하다.

오일은 연료유, 특히 중간 증류 연료유일 수 있다. 상기 종류 연료유는 일반적으로 110 내지 500 ℃의 범위, 예컨대 150 내지 400 ℃의 범위 내에서 비등한다. 연료유는 대기압 증류물 또는 진공 증류물, 또는 크랙킹된 기체 오일 또는 순수한 증류물과 열적 및/또는 촉매적으로 크랙킹된 증류물의 혼합물을 포함할 수 있다. 가장 일반적인 석유 증류 연료는 케로센, 제트 연료, 디젤 연료, 히팅 오일 및 중질 연료유이다. 히팅 오일은 순수한 대기압 증류물일 수 있거나, 또는 미량, 예컨대 35 중량 %이하의 진공 기체 오일 또는 크랙킹된 기체 오일 또는 이들 모두를 함유할 수 있다. 상기 언급한 저온 유동성 문제는 디젤연료 및 히팅 오일에서 가장 흔한 문제이다. 본 발명은 식물성 연료유, 예컨대 평지씨 오일(rape seed oil)에도 또한 적용할 수 있다.

첨가제 또는 첨가제들은 주변 온도에서 오일 중량에 대해 1000 중량ppm 이상으로 오일 중에 용해되는 것이 바람직하다. 그러나, 적어도 일부 첨가제는 오일의 흐림점 부근에서 석출되어 나올 수 있고, 형성되는 왁스 결정을 개질시키는 기능을 할 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물에서, 양성자 NMR에 의해 측정되는, 100개의 메틸렌 단위당 메틸 그룹의 갯수로 표현되는 중합체의 선형도(linearity)는 1 내지 15인 것이 유리하다.

공중합체는 당해 분야에 공지된 임의의 방법, 예컨대 유리 라디칼 개시에 의한 용액 중합반응, 또는 통상적으로 오토클레이브 또는 관형 반응기에서 수행되는 고압 중합반응에 의해 제조될 수 있다.

택일적으로, 공중합체는 에틸렌-비닐 아세테이트 또는 프로피오네이트, 또는 에틸렌-메틸 또는 에틸 (메트)아크릴레이트 공중합체의 비누화 및 재-에스테르화에 의해 제조될 수 있다.

공중합체를 제조하는 또다른 방법은 에스테르교환반응이나, 단, 유입되는 산 또는 알콜은 제거되는 것보다 덜 휘발성이다.

바람직한 경우, 모든, 또는 실질적으로 모든 존재하는 에스테르 그룹이 가수분해되고 바람직한 쇄 치환체에 의해 완전히 치환된다. 택일적으로, 일부만이 가수분해될 수도 있으므로, 생생된 중합체는, 예를들어 아세테이트 측쇄 및 보다 긴 쇄를 함유한다.

단위(Ⅰ) 및 단위(Ⅱ)를 함유하는 중합체는 유리하게는 10 : 1 내지 1 : 10의 중량비, 바람직하게는 10 : 1 내지 1 : 3의 중량비, 더욱 바람직하게는 7 : 1 내지 1 : 1의 중량비로 존재한다.

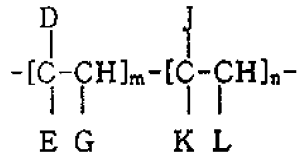
첨가제 조성물 및 오일 조성물은 저온성 및/또는 기타 성질을 개선시키기 위한 다른 첨가제를 함유할 수 있으며, 이들 중 많은 것은 당해 분야에서 사용되고 있는 문헌으로부터 공지되어 있다.

예를 들면, 조성물은 추가의 에틸렌-비닐 에스테르, 특히 아세테이트 공중합체, 특히 14,000이하 범위의 수평균 분자량 및 7.5 내지 35몰%의 비닐 에스테르를 갖는 아세테이트 공중합체를 함유할 수도 있다.

첨가제 조성물은 빗형 중합체(comb polymer)를 또한 포함할 수 있다. 이러한 중합체는 문헌[" Comb-Like Polymer, Structure and Properties" , N. A. Plate and V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs., 8, p117-253 (1974)]에 기술되어 있다.

유리하게는, 빗형 중합체는 6개 이상, 바람직하게는 10개 이상의 원자를 함유하는 측쇄를 갖는 단위 25몰% 이상, 바람직하게는 40몰% 이상, 보다 바람직하게는 50몰% 이상을 갖는 단독중합체 또는 공중합체이다.

바람직한 빗형 중합체의 예로서, 하기 일반식을 갖는 중합체가 언급될수도 있다:



상기 식에서,

D는 R^{11} , $COOR^{11}$, $OCOR^{11}$, R^{12} $COOR^{11}$ 또는 OR^{11} 이고,

E는 H, CH_3 , D 또는 R^{12} 이고,

G는 H 또는 D이고,

J는 H, R^{12} , R^{12} $COOR^{11}$, 아릴 또는 헤테로사이클 그룹이고,

K는 H, $COOR^{12}$, $OCOR^{12}$, OR^{12} 또는 COOH이고,

L은 H, R^{12}, $COOR^{12}$, $OCOR^{12}$, COOH 또는 아릴이고,

R^{11} 은 $\geq C_{10}$ 하이드로카빌이고,

R^{12} 는 $\geq C_1$ 하이드로카빌이고,

m 및 n은 몰비를 나타내고, m은 1.0 내지 0.4의 범위 내에 속하고, n은 0 내지 0.6의 범위 내에 속한다.

R^{11} 은 10 내지 30개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹을 나타내는 것이 유리하고, R^{12} 는 1 내지 30개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 그룹을 나타내는 것이 유리하다.

빗형 중합체는 경우에 따라 또는 필요에 따라, 다른 단량체로부터 유도된 단위를 함유할 수도 있다. 2개 이상의 상이한 빗형 공중합체를 포함하는 것은 본 발명의 범주 내에 속한다.

상기 빗형 중합체는 말레산 무수물 또는 푸마르산의 공중합체 및 다른 에틸렌형 불포화 단량체, 예를 들어 α-올레핀 또는 불포화 에스테르, 예를 들어 비닐 아세테이트의 공중합체일 수도 있다. 필수적인 것은 아니지만, 동몰량의 공단량체가 사용되며, 2:1 내지 1:2 범위의 몰비가 적당하다. 예를 들어 말레산 무수물과 공중합될 수도 있는 올레핀의 예는 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센이다.

공중합체는 임의의 적당한 기술에 의해 에스테르화될 수도 있으며, 바람직하지만 필수적인 것은 아니나, 말레산 무수물 또는 푸마르산은 50%이상 에스테르화될 수 있다. 사용될 수도 있는 알콜의 예는 n-데칸-1-올, n-도데칸-1-올, n-테트라데칸-1-올, n-헥사데칸-1-올 및 n-옥타데칸-1-올이다. 알콜은 또한 쇄 1개당 하나 이하의 메틸 측쇄를 포함할 수도 있고, 예를 들어 1-메틸펜타데칸-1-올, 2-메틸트리데칸-1-올이다. 알콜은 노말 및 단독 메틸 분지된 알콜의 혼합물일 수도 있다. 시판되는 알콜의 혼합물을 사용하기보다는 순수한 알콜을 사용하는 것이 바람직하지만, 혼합물이 사용되는 경우, R^{12} 는 알킬 그룹내의 탄소원자의 평균 갯수를 지칭하며; 1 또는 2 위치에 측쇄를 함유하는 알콜을 사용하는 경우, R^{12} 는 알콜의 직쇄의 본쇄 본절을 지칭한다.

상기 빗형 중합체는 특히 푸마레이트 또는 이타코네이트 중합체 및 공중합체, 예를 들어 유럽 특허원 제 153176 호, 제 153177 호 및 제 WO 91/16407 호에 기술된 것들일 수 있다.

특히 바람직한 푸마레이트 빗형 중합체는, 알킬 그룹이 12 내지 20개의 탄소원자를 갖는 알킬 푸마레이트 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 더욱 특히는 알킬 그룹이 14개의 탄소원자를 갖거나 알킬 그룹이 C_{14} /C_{16} 알킬 그룹의 혼합물을 갖는 중합체이고, 예를 들어 푸마르산과 비닐 아세테이트의 동몰량 혼합물을 용액 공중합시키고 생성된 공중합체를 알콜 또는 알콜(바람직하게는 직쇄 알콜이다)의 혼합물과 반응시켜 제조된다. 혼합물이 사용되는 경우, 1 : 1 중량비의 노날 C_{14} 및 C_{16} 알콜 혼합물이 유리하다. 또한, C_{14} 에스테르와 혼합 C_{14} /C_{16} 에스테르의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 상기 혼합물에서, C_{14} :C_{14} /C_{16} 의 비는 중량기준으로, 유리하게는 1 : 1 내지 4 : 1, 바람직하게는 2 : 1 내지 7 : 2, 가장 바람직하게는 약 3:1의 범위이다.

다른 적당한 빗형 중합체는 α-올레틴의 중합체 및 공중합체, 및 스티렌과 말레산 무수물의 에스테르화된 공중합체, 및 스티렌과 푸마르산의 에스테르화된 공중합체이고; 2가지 이상의 빗형 중합체의 혼합물이 본 발명에 따라 사용될 수도 있으며, 상기 지적한 바와 같이 이러한 용도가 유리할 수도 있다.

첨가제 조성물은 또한 극성 질소 화합물, 예를 들어 미국 특허 제 4211534 호에 기술된 것들, 특히 프탈산 무수물과 2몰의 수소화수지 아민의 아미드-아민 염, 또는 오르토-설포벤조산 무수물의 상응하는 아미드-아민 염을 포함할 수도 있다.

본 발명의 첨가제 조성물은 또한 30,000 이상의 수평균 분자량을 갖는, 에틸렌과 하나이상의 α-올레핀의 공중합체를 포함할 수도 있다. α-올레핀은 20개 이하의 탄소원자를 갖는 것이 바람직하다. 상기 올레핀의 예는 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, n-옥텐-1, 이소옥텐-1, n-데켄-1, 및 n-도데켄-1이다. 상기 공중합체는 또한 소량, 예를 들어 10중

량% 이하의 다른 공중합가능한 단량체, 예를 들어 α-올레핀을 제외한 올레핀, 및 비-공액 디엔을 포함할 수도 있다. 바람직한 공중합체는 에틸렌-프로필렌 공중합체이다. 이러한 유형의 상이한 2가지 이상의 에틸렌-α-올레핀을 포함하는 것은 본 발명의 범주 내에 속한다.

에틸렌-α-올레핀 공중합체의 수평균 분자량은 폴리스티렌 표준물에 대해 겔 투과 크로마토그라피(GPC)에 의해 측정했을 때, 상기 지적한 바와 같이, 30,000 이상, 유리하게는 60,000 이상, 바람직하게는 80,000 이상이다. 상한치는 기능적으로 상승하지 않치만, 약 150,000 이상의 분자량에서 점도가 증가하면 혼합시키기가 어려워지므로, 바람직한 분자량은 60,000 내지 80,000에서 120,000까지이다.

공중합체는 50 내지 85몰%의 에틸렌을 갖는 것이 유리하다. 더욱 유리하게는, 에틸렌 함량은 57 내지 80%이고, 바람직하게는 58 내지 73%이고, 보다 바람직하게는 62 내지 71%이고, 가장 바람직하게는 65 내지 70%이다.

바람직한 에틸렌-α-올레핀 공중합체는 62 내지 71몰%의 에틸렌 함량 및 60,000 내지 120,000의 수평균 분자량을 갖는 에틸렌-프로필렌 공중합체이며, 특히 바람직한 공중합체는 62 내지 71%의 에틸렌 함량 및 80,000 내지 100,000의 분자량을 갖는 에틸렌-프로필렌 공중합체이다.

공중합체는 당해 분야에 공지된 임의의 방법, 예를 들어 지글러형 촉매를 사용하여 제조될 수도 있다. 중합체는 실질적으로 비결정이어야 하며, 그 이유는 고결정성 중합체가 저온에서 연료유에서 비교적으로 불용성이기 때문이다.

첨가제 조성물은 또한, 증기상 삼투압에 의해 측정했을 때, 7500 이하, 유리하게는 1,000 내지 6,000, 바람직하게는 2,000 내지 5,000의 수평균 분자량을 갖는 에틸렌-α-올레핀 공중합체를 포함할 수도 있다. 적합한 α-올레핀은 상기 주어진 바와 같거나, 스티렌이고, 프로필렌이 또한 바람직하다. 유리하게는 에틸렌 함량은 60 내지 77몰%이고, 에틸렌-프로필렌 공중합체의 경우 중량을 기준으로 86몰% 이하의 에틸렌이 사용되는 것이 유리할 수도 있다.

조성물은 또한, 특히 처리된 연료가 왁스 결정 핵생성제로 작용하는 고급 알칸이 부족한 경우 C_{18} - C_{22} 지방산의 폴리(에틸렌 글리콜)에스테르를 포함할 수도 있다.

또한, 첨가제 조성물 및 연료유 조성물은 다른 목적을 위해, 예를 들어 입자 방출을 감소시키거나 저장도중 색상 및 침전물 형성을 억제할 목적으로 첨가제를 함유할 수도 있다.

본 발명의 연료유 조성물은 본 발명의 첨가제, 즉, 상기 성분(ⅰ) 및 (ⅱ)를 연료의 중량을 기준으로 0.0005 내지 1 중량%, 유리하게는 0.001 내지 0.1중량%, 바람직하게는 0.04 내지 0.06중량%의 총 비율로 함유한다.

하기 실시예에서, 모든 부 및 %는 중량 기준이고, 수평균 분자량은 겔 투과 크로마토그라피에 의해 측정된다고 본 발명에 설명되어 있다.

[실시예A]

35중량%의 비닐 아세테이트를 함유하고 Mn이 3,000이고 $4CH_3/100CH_2$의 분지도를 갖는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 10kg(3.33mole)을 응축기가 장착된 플라스크에 공급하고, 질소 블랭켓하에 교반하면서 60℃로 가열한다. 1.5ℓ의 n-부탄올중의 나트륨 메톡사이드 216g(1mole)을 중합체에 조심스럽게 가하고, 후속적으로 또한 4ℓ의 n-부탄올을 가한다. 용액은 등명한 색에서 오렌지색으로 변하고, 온도는 46℃로 떨어진다. 이어서, 혼합물을 90℃로 가열하면, 색상은 진한 적색으로 변하고, 2시간동안 교반하면서 상기 온도를 유지시킨다.

반응 혼합물을 104℃ 및 370mm Hg의 압력에서 가열하여 대략 4ℓ의 부틸 아세테이트를 증류시킨다. 잔류하는 점성의 중합체를 90℃에서 100ℓ의 물 및 5ℓ의 아세톤을 포함한 산성 용매(36중량%의 HCl 용액 150㎖)에 붓는다. 이 용액을 3시간동안 교반하고, 고체를 pH 6에서 밤새 정치시킨다. 배수시킨 후, 중합체를 미세한 메쉬 천에 통과시켜 여과하고, 70℃에서 건조시킨다.

20g의 생성된 중합체(Mn 3300, NMR에 의해 측정할때 85% 가수분해됨)를 100㎖의 톨루엔과 10㎖의 피리딘의 무수 혼합물에 용해시킨다. 100㎖의 톨루엔에 용해된 30㎖의 라우로일 클로라이드를 적가하고, 반응 혼합물을 실온에서 1시간동안 교반한다. 생성된 고체를 여과하고, 용매를 진공하에 제거하여 점성의 중합체를 얻는다. 진공중에 120℃에서 더 건조시켜 휘발물질을 제거하여, R^1이 일반식 -$OOCR^4$인 그룹을 나타내고 R^4가 n-운데실을 나타내는 중합체 21g을 얻는다. 수율 21g, Mn 5000.

[실시예B]

실시예 A의 두번째 파트를 반복하되, 50g의 비누화 중합체를 미리스토일 클로라이드로 에스테르화시켜, R^1이 -$OOCR^3$를 나타내고 R^3가 n-트리데실을 나타내는 중합체를 얻는다. 수율 40g, Mn 5000.

[실시예C]

실시예 A의 두번째 파트를 반복하되, 헥사노일 클로라이드를 사용하여 에스테르화시켜, -$OOCR^4$의 R^4가 n-펜틸을 나타내는 중합체(Mn 3700)를 얻는다.

[실시예D]

실시예 A의 첫번째 파트의 절차를 반복하되, 47.5g의 나트륨 멕톡사이드 및 총 250g의 n-부탄올을 사용하여 450g의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(13.5중량%의 비닐 아세테이트, Mn 5,000, $6CH_3/100CH_2$의 분지도)를 비누화한다.

50g의 생성된 중합체(Mn 4000, 93% 가수분해)를 375㎖의 톨루엔 및 8㎖의 피리딘을 포함한 무수 용매 혼합물에 용해시킨다. 250㎖의 톨루엔중의 14㎖의 헥사노일 클로라이드를 적가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 5시간동안 교반한다. 고체를 여과하고, 용매를 진공중에 제거하여 점성의 중합체를 얻고, 이를 진공중에 120℃에서 더 건조시켜, R^2가 -$OOCR^4$를 나타내고 R^4가 n-펜틸을 나타내는 중합체(Mn 4000)38g을 얻는다.

[실시예E]

실시예 A의 첫번째 파트의 절차를 반복하되, 19.3g의 나트륨 메톡사이드 및 90g의 n-부탄올을 사용하여 100g의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(29중량%의 비닐 아세테이트, Mn 3,300, $4CH_3/100CH_2$의 분지도)를 비누화한다. 수율: 74g;Mn 3000, 93% 가수분해).

20g의 생성된 비누화 중합체를 실온에서 150㎖의 톨루엔 및 6㎖의 피리딘을 포함한 무수 용매에 용해시킨다. 100㎖의 톨루엔중의 10㎖의 헥사노일 클로라이드를 적가하고, 반응 혼합물을 실온에서 5시간동안 교반한다. 생성물을 실시예 A에 기술된 바와 같이 건조시켜 20g의 유사한 중합체를 얻는다.

[실시예F]

실시예 A의 절차를 반복하되, 비누화된 생성물을 n-헵타노일 클로라이드를 사용하여 재에스테르화하였다.

[실시예G]

실시예 A의 절차를 반복하되, 비누화된 생성물을 n-옥타노일 클로라이드를 사용하여 재에스테르화하였다.

[실시예H]

3ℓ들이의 교반 오토클레이브에 636g의 사이클로헥산, 148.5g의 비닐 부티레이트 및 충분량의 에틸렌을 공급하여 124℃에서 97바(9.7Mpa)의 압력을 얻었다. 18g의 t-부틸 퍼옥토에이트를 85㎖의 사이클로헥산에 용해시키고, 또한

351g의 비닐 부티레이트 및 에틸렌과 함께 칭량하여 75분에 걸쳐 상기 압력을 유지시켰다. 10분동안 침지시킨 후, 반응 용기를 크실렌으로 플러쉬하였다. 용매를 증발시킨 후, 992g의 에틸렌-비닐 부티레이트 공중합체(비닐 부티레이트 함량 36%, Mn 2400)를 회수하였다.

[실시예J]

비닐 아세테이트, 이소부틸렌 및 에틸렌을 함유한 혼합물을 500ppm의 t-부틸 퍼옥토에이트와 함께 1200바 및 220℃에서 오토클레이브에서 중합시켰다.

에틸렌/비닐 아세테이트/이소부틸렌 삼원공중합체(13.5중량%의 비닐 아세테이트 및 7.8중량%의 이소부틸렌, NMR에 의해 9.3CH_3 단위/100CH_2, Mn 5450)를 회수하였다.

[실시예K]

100g의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(36중량%의 비닐 아세테이트, Mn 3300, 분지도 CH_3: 100 CH_2: 4)를 교반기, 열전대(열 조절기에 연결됨), 질소 유입구 및 증류를 위한 응축기가 정착된 플라스크에 공급하고, 60℃로 가열하였다. 66.46g(몰 담량)의 메틸 옥타노에이트 및 2.26g의 나트륨 메톡사이드(0.1몰 당량, 촉매로서)를 가하고, 혼합물을 80℃로 가열하였다. 15분 후에, 반응 혼합물을 120℃로 가열하고, 상기 온도를 유지시키고, 등명한 증류물을 응축기 플라스크에서 수거하였다. 중합체의 샘플을 간격을 두어 취하고, 1240 cm^{-1} 에서의 IR피크의 높이(아세테이트 그룹)를 1170 cm^{-1} 에서의 IR피크의 높이(옥타노에이트)와 비교하여 에스테르교환반응을 진행시켰다. 3.5시간 후에, 79%의 아세테이트 그룹을 교환시키고, 11g의 증류물을 회수하였다. 반응을 120℃에서 5시간동안 더 진행시킨 후, 92%의 아세테이트 그룹을 에스테르교환반응시켰다. 120℃에서 4시간동안 총 18.2g을 증류시킨 후, 생성물을 회수하였다. 수율 122g, 에스테르교환반응율 94%, 수평균 분자량 4250.

하기 연료를 하기 실시예에 기술된 시험에 사용하였다.

연료	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
흐림점, ℃	-5	-6	-5	-3	-6	-7	-12	-3	-4	+8	-3
S.G.	0.838	0.847	0.842	0.842	0.845	0.834	0.850	0.846	0.830	0.866	
CFPP, ℃	-6	-8	-6	-3	-7	-8	-12	-4	-7	+3	-4
IBP, ℃	153	154	142	180	185	111	150	174	124	241	168
FBP, ℃	354	361	360	364	364	357	360	369	357	372	371
90-20 ℃	105	80	102	82	78	126	74	110	118	67	127
FBP-90 ℃	24	31	32	26	35	31	36	26	31	19	41
흐림점보다 10℃ 낮은 온도에서 왁스 함량, %	2.4	3.4	3.1	3.1	2.9	2.3	2.3	2.0	3.1	3.0	1.5

상기 표에서 CFPP는 문헌[" Journal of the Institute of Petroleum" , 52 (1966), 173]에 기술된 바와 같이 측정한다.

[실시예1]

본 실시예에서는, 86중량%의 실시예 C 생성물 및 14중량%의 실시예 D 생성물의 블렌드(하기에서는 블렌드 CD로 지칭함)를 다양한 연료에서 다양한 처리 속도로 사용하였다. CFPP의 감소를, 동일한 비율의 출발 중합체의 블렌드(하기에서는 EVA 블렌드로 지칭함)에 의해 이룩된 CFPP와 비교하였다.

연료 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
처리속도, ppm	300	300	100	200	200	100	50	100	100	400
블렌드 CD사용시 CFPP의 감소, ℃	9	6	11	9	16	8	10	16	10	14
EVA블렌드 사용시 CFPP의 감소, ℃	7	3	8	4	11	4	12	11	7	14

상기 결과로부터, 에틸렌/비닐 헥사노에이트 중합체 블렌드가 시험한 10개의 연료중 8개에서 통상의 에틸렌/비닐 아세테이트 중합체블렌드보다 좋은 결과를 생성시켰음을 알수 있다.

[실시예2]

블렌드 CD를 다시 동일한 비율의 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체(29%의 비닐 아세테이트, Mn 3300, 하게에서는 EVA 29로 지칭함)와 블렌드시키고, 생성된 ㅂ블렌드를 하기에서 CD/EVA로 지칭하고, 다양한 연료에서의 CFPP의 감소를 측정하였다. EVA 29만을 사용하여 얻은 감소와 블렌드 CD만을 사용하여 얻은 감소를 비교하였다.

연료번호	1	2	3	4
총 처리속도	300	300	100	200
하기 블렌드에서의 CFPP의 감소,℃:				
CD	9	6	11	9
EVA 29	9	3	8	3
CD/EVA 29	10	10	13	9

상기 결과는 본 발명에 따른 조성물과 시판하는 저온 유동성 첨가제의 블렌드가 다수의 연료에서 더 향상되었음을 나타낸다.

[실시예 3 및 4]

본 실시예에서는, 연료번호 2의 CFPP에 대한 핵생성제와 억제제의 혼합물의 효과를 측정하였다.

실시예 D의 생성물, 및 동일한 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 부타노일 클로라이드로 재에스테르화시켜 수득한 상응하는 생성물을 사용하였고, 실시예 D의 중합체의 경우 D6로 표시하였고, 부타노에이트의 경우 D4로 표시하였다. 또한 실시예 C의 생성물(C6로 표시함), 및 재에스테르화의 경우 부타노일 클로라이드를 사용하여 수득한 상응하는 생성물(C4)를 사용하였다. 실시예 3에서는, 1 : 3의 중량비로 D6 및 C4의 혼합물을 사용하고, 실시예 4에서는, 동량의 D4 및 C6의 혼합물을 사용하였고, 각각의 경우에서 연료번호 2의 총 처리속도는 100ppm이고, -4℃의 CFPP를 갖는다. CFPP는 각각의 경우에 -18℃로 감소하였다.

100ppm의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(29%의 비닐 아세테이트, Mn 3300)를 사용하여 수득한 감소는 -14℃이고, 에틸렌-비닐프로피오네이트 공중합체(비닐 프로피오네이트 함량 38%, Mn 5200)를 사용하는 경우 CFPP는 단지 -4℃로 감소하였다.

[실시예 5 및 6]

본 실시예는 연료 11에서 본 발명에 따른 2가지 조성물의 CFPP에 대한 효과를 나타낸다.

핵생성제로서, 또는 보다 낮은 에스테르 함량을 갖는 중합체로서, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(비닐 아세테이트 13.5%, Mn5000)를 사용하였다. 억제제로서, 또는 보다 많은 에스테르 함량을 갖는 중합체로서, 실시예 H의 생성물을 실시예 5에서 사용하였다. 실시예 6에서는, 실시예 A의 첫번째 파트에 기술한 바와 같이 비누화하여 제조되고 실시예 A에 기술한 바와 동일한 방법이지만 부타노일 클로라이드를 사용하여 재에스테르화된 생성물을 사용하였다.

상기 둘다의 실시예에서는, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 핵생성제를 25ppm의 처리속도로 사용하고, 억제제를 각각 79ppm의 처리속도로 사용하였다.

실시예 CFPP, ℃

5 -17

6 -21

[실시예 7 및 8]

본 실시예에서는, 실시예 J의 생성물을 연료 11에서 핵생성제로 사용하고, 억제제를 실시예 7에서는 실시예 H의 생성물을, 실시예 8에서는 실시예 6에서 사용한 것과 동일한 억제제를 사용하였다. 실시예 7 및 실시예 8 둘다에서는 핵생성제를 25ppm의 처리속도로, 억제제를 75ppm의 처리속도로 사용하였다.

실시예 CFPP, ℃

7 -17

8 -18

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(ⅰ) 에틸렌으로부터 유도된 단위와 함께, 하기 일반식(Ⅰ)의 단위 7.5 내지 35몰%를 갖는 유용성(oil-soluble) 에틸렌 공중합체, 및

(ⅱ) 에틸렌으로부터 유도된 단위와 함께, 하기 일반식(Ⅱ)의 단위 10몰% 이하를 갖는 유용성 에틸렌 공중합체를 포함하며; 상기 중합체(ⅰ)중의 단위(Ⅰ)의 양이 상기 중합체(ⅱ)중의 단위(Ⅱ)의 양보다 2몰% 이상 많으며;

(A) 존재할 수도 있는 임의의 정도로 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체를 함유하거나,

(B) 중합체(ⅰ) 및 중합체(ⅱ)중 하나 이상이 하기 일반식(Ⅲ) 또는 (Ⅳ)의 단위를 추가로 함유하거나,

(C) R^3 및 R^4 중 하나 이상이 4개 이상의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 알케닐 그룹을 나타내는, 오일의 저온 특성을 향상시키기 위한 조성물:

$-CH_2-CRR^1-$ (Ⅰ)

$-CH_2-CRR^2-$ (Ⅱ)

-CH_2-CRR^5- (Ⅲ)

-CCH_3(CH_2R^6)-CHR^7- (Ⅳ)

상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 H 또는 CH_3를 나타내고; 각각의 R^1 및 R^2는 독립적으로 일반식 $COOR^3$ 또는 $OOCR^4$(여기서, R^3 및 R^4는 독립적으로 하이드로카빌 그룹을 나타낸다)의 그룹을 나타내고, 단, R^1 및 R^2는 둘다 존재하는 한 종류의 에스테르 그룹으로서 아세테이트 그룹을 나타내지는 않고; R^5는 -OH를 나타내고; R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 수소 또는 4개 이하의 탄소원자를 갖는 알킬 그룹을 나타낸다.

청구항 2.

에틸렌으로부터 유도된 단위와 함께, 하기 일반식(Ⅰ)의 단위 7.5 내지 35몰%, 및 하기 일반식(Ⅱ)의 단위 10몰% 이하를 갖는 유용성 에틸렌 공중합체를 포함하는, 오일의 저온 특성을 향상시키기 위한 조성물(이때, 상기 중합체중의 단위(Ⅰ)의 양은 상기 중합체중의 단위(Ⅱ)의 양보다 2몰% 이상 많다):

-CH_2-CRR^1- (Ⅰ)

-CH_2-CRR^2- (Ⅱ)

상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 H 또는 CH_3를 나타내고; 각각의 R^1 및 R^2는 독립적으로 일반식 $COOR^3$ 또는 $OOCR^4$(여기서, R^3 및 R^4는 독립적으로 하이드로카빌 그룹을 나타낸다)의 그룹을 나타내고, 단, R^1 및 R^2는 둘다 존재하는 한 종류의 에스테르 그룹으로서 아세테이트 그룹을 나타내지는 않는다.

청구항 3.

제1항에 있어서, R^3 및 R^4가 각각 4개 이상의 탄소원자를 갖는 선형 알킬 그룹을 나타내는 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, R^3 및 R^4가 30개 이하의 탄소원자를 갖는 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, R^1 및 R^2가 각각 -$OOCR^4$를 나타내는 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, R이 H를 나타내는 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, R^1 및 R^2가 각각, R^4가 5 내지 13개의 탄소원자를 갖는 알킬그룹을 나타내는 일반식 $OOCR^4$의 그룹을 나타내는 조성물.

청구항 8.

제1항 또는 제3항에 있어서, 중합체 성분(ⅰ)이 14,000 이하의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 조성물.

청구항 9.

제8항에 있어서, Mn이 2,000 내지 5,500인 조성물.

청구항 10.

제1항 또는 제3항에 있어서, 중합체 성분(ii)이 20,000이하의 수평균 분자량을 갖는 조성물.

청구항 11.

제10항에 있어서, Mn이 3,000 내지 10,000인 조성물.

청구항 12.

제1항 또는 제3항에 있어서, 일반식(Ⅰ)의 단위가 중합체(ⅰ)의 11 내지 16몰%를 나타내고, 일반식(Ⅱ)의 단위가 중합체(ii)의 3.5 내지 7.0몰%를 나타내는 조성물.

청구항 13.

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 하나 이상의 중합체가 에틸렌-불포화 에스테르 공중합체의 비누화 및 재에스테르화에 의해 제조되는 조성물.

청구항 14.

제1항 또는 제3항에 있어서, R^1 및 R^2가 둘다 -$OOCR^4$를 나타내고, 중합체가 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체의 비누화 및 재에스테르화에 의해 제조되는 조성물.

청구항 15.

제1항에 있어서, 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체가 이미 제공되어 있지 않다면, 이를 존재할 수도 있는 임의의 정도로 또한 함유하는 조성물.

청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 공중합체가 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체인 조성물.

청구항 17.

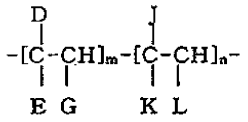
제16항에 있어서, 상기 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체가 7.5 내지 35몰%의 아세테이트 단위를 함유하는 조성물.

청구항 18.

제1항에 있어서, 빗형(comb) 중합체를 또한 포함하는 조성물.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 빗형 중합체가 하기 일반식을 갖는 조성물:



상기 식에서,

D는 R^{11}, $COOR^{11}$, $OCOR^{11}$, $R^{12}COOR^{11}$ 또는 OR^{11} 이고,

E는 H, CH_3, D 또는 R^{12} 이고,

G는 H 또는 D이고,

J는 H, R^{12}, $R^{12}COOR^{11}$, 아릴 또는 헤테로사이클 그룹이고,

K는 H, $COOR^{12}$, $OCOR^{12}$, OR^{12} 또는 COOH이고,

L은 H, R^{12}, $COOR^{12}$, $OCOR^{12}$, COOH 또는 아릴이고,

R^{11} 은 $\geq C_{10}$ 하이드로카빌이고,

R^{12} 는 $\geq C_1$ 하이드로카빌이고,

m 및 n은 몰비를 나타내고, m은 1.0 내지 0.4의 범위내에 속하고, n은 0 내지 0.6의 범위내에 속한다.

청구항 20.

제18항 또는 제19항에 있어서, 상기 빗형 중합체가 비닐 아세테이트와 푸마레이트 에스테르의 공중합체인 조성물.

청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 에스테르 그룹이 12 내지 20개의 탄소원자를 갖는 알킬그룹인 조성물.

청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 에스테르 그룹이 14개의 탄소원자를 갖는 알콜, 또는 14개 및 16개의 탄소원자를 갖는 알콜의 혼합물로부터 유도되는 조성물.

청구항 23.

제1항에 있어서, 2개 이상의 상이한 빗형 중합체의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 24.

제23항에 있어서, 상기 혼합물이, (ⅰ) C_{14} 푸마레이트 에스테르-비닐 아세테이트 공중합체, 및 (ⅱ) C_{14}/C_{16} 푸마레이트 에스테르-비닐 아세테이트 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 25.

제1항에 있어서, 극성 질소 화합물을 또한 포함하는 조성물.

청구항 26.

제1항에 따른 첨가제 조성물을 포함하는 연료유 또는 윤활유 조성물.

청구항 27.

제26항에 있어서, 오일의 중량을 기준으로, 0.005 내지 1%의 총 비율로 첨가제 조성물을 함유하는 조성물.

청구항 28.

제27항에 있어서, 오일의 중량을 기준으로, 0.001 내지 0.1%의 총 비율로 첨가제를 함유하는 조성물.

청구항 29.

제28항에 있어서, 오일의 중량을 기준으로, 0.004 내지 0.06%의 총 비율로 첨가제를 함유하는 조성물.

청구항 30.

오일 또는 오일과 혼화가능한 용매중에 제1항의 조성물을 포함하는 첨가제 농축물.

청구항 31.

제2항에 있어서, R^3 및 R^4 가 각각 4개 이상의 탄소원자를 갖는 선형 알킬 그룹을 나타내는 조성물.

청구항 32.

제2항에 있어서, R^3 및 R^4 가 30개 이하의 탄소원자를 갖는 조성물.

청구항 33.

제2항에 있어서, R^1 및 R^2 가 각각 $-OOCR^4$ 를 나타내는 조성물.

청구항 34.

제2항에 있어서, R이 H를 나타내는 조성물.

청구항 35.

제2항에 있어서, R^1 및 R^2 가 각각, R^4 가 5 내지 13개의 탄소원자를 갖는 알킬그룹을 나타내는 일반식 $OOCR^4$ 의 그룹을 나타내는 조성물.

청구항 36.

제2항에 있어서, 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체가 이미 제공되어 있지 않다면, 이를 존재할수도 있는 임의의 정도로 또한 함유하는 조성물.

청구항 37.

제2항에 있어서, 상기 공중합체가 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체인 조성물.

청구항 38.

제2항에 있어서, 빗형(comb) 중합체를 또한 포함하는 조성물.

청구항 39.

제2항에 있어서, 2개 이상의 상이한 빗형 중합체의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 40.

제2항에 있어서, 극성 질소 화합물을 또한 포함하는 조성물.

청구항 41.

제2항에 따른 첨가제 조성물을 포함하는 연료유 또는 윤활유 조성물.

청구항 42.

오일 또는 오일과 혼화가능한 용매중에 제2항의 조성물을 포함하는 첨가제 농축물.