



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098315
(43) 공개일자 2018년09월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 255/02 (2006.01) *C10L 1/14* (2006.01)
C10L 1/16 (2006.01) *C10L 1/192* (2006.01)
C10L 1/195 (2006.01) *C10L 1/196* (2006.01)
C10L 1/197 (2006.01) *C10L 1/198* (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01) *C10L 10/16* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 255/026 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7020922
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월01일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년07월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/079357
- (87) 국제공개번호 WO 2017/108361
 국제공개일자 2017년06월29일
- (30) 우선권주장
 10 2015 226 635.4 2015년12월23일 독일(DE)

- (71) 출원인
클라리언트 인터내셔널 리미티드
 스위스 4132 무텐츠 로타우스슈트라체 61
- (72) 발명자
포이슈텔 미카엘
 독일 55278 퀴게른하임 아우프 더 노넨비제 34
크롤 마티아스
 독일 55296 하르스하임 암 라인헤켄블락 27
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 **용이하게 취급할 수 있는 중합체 조성물**

(57) 요약

본 발명은

A) Ai) 알킬 그룹 중 16 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트 적어도 하나 20 내지 95중량% 및

Aii) 하이드록실 그룹에 대해 2 위치에서 C₆-C₂₀-알킬 라디칼을 갖는 C₈-C₂₂ 알콜의 (메트)아크릴산 에스테르 적어도 하나 5 내지 80중량%

를 포함하는 95 내지 40중량%의 알킬 (메트)아크릴레이트를,

B) 5 내지 60중량%의 에틸렌 공중합체의 존재하에 유리-라디칼 중합하여 수득가능한 중합체 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 조성물의 제조 방법 및 광유 및 광유 증류물을 위한 유동 개선제로서 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C10L 1/143 (2013.01)
C10L 1/1616 (2013.01)
C10L 1/192 (2013.01)
C10L 1/195 (2013.01)
C10L 1/1963 (2013.01)
C10L 1/1973 (2013.01)
C10L 1/1985 (2013.01)
C10L 10/14 (2013.01)
C10L 10/16 (2013.01)

(72) 발명자

지겔코브 베티나

독일 65812 바드 조덴 파울-라이스 슈트라쎬 5

피르쎬 미카엘

독일 65931 프랑크푸르트 포르텐가르텐백 49

그레거 잉고

독일 47179 두이스부르크 플라네텐슈트라쎬 41

하퍼캄프 세바슈티안

독일 46047 오베르하우젠 후고-마움-슈트라쎬 5비

명세서

청구범위

청구항 1

A) Ai) 알킬 라디칼 중 16 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트 적어도 하나 20 내지 95중량 % 및

Aii) 하이드록실 그룹에 대해 2 위치에서 C₆-C₂₀-알킬 라디칼을 갖는 C₈-C₂₂ 알콜의 (메트)아크릴산 에스테르 적어도 하나 5 내지 80중량%

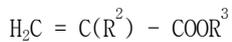
를 포함하는 95 내지 40중량%의 알킬 (메트)아크릴레이트를,

B) 5 내지 60중량%의 에틸렌 공중합체의 존재하에 유리-라디칼 중합하여 수득가능한 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 Ai)이 화학식 (1)을 갖는, 중합체 조성물:

화학식 (1)



상기 화학식 (1)에서,

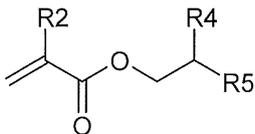
R²는 수소 또는 메틸 그룹이고,

R³은 16 내지 40개의 탄소 원자를 갖는, 바람직하게는 18 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 라디칼이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 Aii)가 화학식 (2)를 갖는, 중합체 조성물:

화학식 (2)



상기 화학식 (2)에서,

R²는 수소 또는 메틸 그룹이고,

R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화된 선형 알킬 라디칼이고, R⁴ 및 R⁵에서 탄소 원자의 총 합은 16 내지 40이다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 A)가, A)의 총중량을 기준으로 하여, 25중량% 내지 90중량%, 바람직하게는 30중량% 내지 60중량%의 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 Ai)을 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 A)가, A)의 총중량을 기준으로 하여, 10중량% 내지 60중량%, 바람직하게는 20중량% 내지 55중량%의 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 Aii)를

포함하는, 중합체 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 A)가 40중량% 이하의 하나 이상의 추가 단량체 Aiii)을 포함하는, 중합체 조성물.

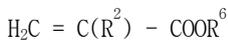
청구항 7

제6항에 있어서, 상기 추가 단량체 Aiii)이 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 카복실산의 비닐 에스테르, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 α-올레핀, 비닐방향족, 에틸렌성 불포화 디카복실산 및 이의 C₁₀-C₃₀ 지방 알콜과의 무수물 및 에스테르, 아크릴산, 메타크릴산, 추가의 관능 그룹을 갖는 에틸렌성 불포화 화합물, 및 비닐 및 알릴 폴리글리콜로부터 선택되는, 중합체 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 추가 단량체 Aiii)이 화학식 (3)에 따르는, 중합체 조성물:

화학식 (3)



상기 화학식 (3)에서,

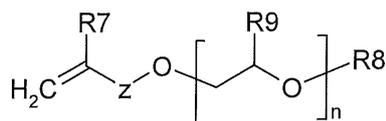
R²는 수소 또는 메틸 그룹이고,

R⁶은 1 내지 11개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 라디칼이거나, 4 내지 17개의 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 라디칼이거나, 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클릭 알킬 라디칼이다.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 추가 단량체 Aiii)이 화학식 (4)의 비닐 또는 알릴 폴리글리콜인, 중합체 조성물:

화학식 (4)



상기 화학식 (4)에서,

R⁷은 수소 또는 메틸이고,

Z는 C₁-C₃-알킬렌 또는 R⁷-함유 탄소 원자와 산소 원자 사이의 단일 결합이고,

R⁸은 수소, C₁-C₃₀-알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 -C(O)-R¹⁰ 이고,

R⁹는 수소 또는 C₁-C₂₀-알킬이고,

R¹⁰은 C₁-C₃₀-알킬, C₃-C₃₀-알케닐, 사이클로알킬 또는 아릴이고,

m은 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 30의 수이다.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체가, 에틸렌 뿐만 아니라, 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및/또는 알켄 중 적어도 하나를 4 내지 18 mol% 포함하

는, 중합체 조성물.

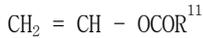
청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체가 에틸렌과, C₁-C₂₄ 카복실산, C₁-C₂₂-알킬 (메트)아크릴레이트 및/또는 C₃-C₂₄ 올레핀의 비닐 에스테르의 공중합체인, 중합체 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체가 에틸렌과 화학식 (6)의 적어도 하나의 비닐 에스테르의 공중합체인, 중합체 조성물:

화학식 (6)



상기 화학식 (6)에서,

R¹¹은 C₁- 내지 C₃₀-알킬, 바람직하게는 C₄- 내지 C₁₆-알킬, 특히 C₆- 내지 C₁₂-알킬이다.

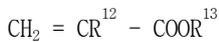
청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체가 비닐 아세테이트를 공단량체로서 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체가 에틸렌과, 화학식 (7)의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르 중 적어도 하나의 공중합체인, 중합체 조성물:

화학식 (7)



상기 화학식 (7)에서,

R¹²는 수소 또는 메틸이고,

R¹³은 C₁- 내지 C₃₀-알킬, 바람직하게는 C₄- 내지 C₁₆-알킬, 특히 C₆- 내지 C₁₂-알킬이다.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌 공중합체가 190℃에서 2.16 kg의 적용 하중에서 DIN 53735에 따라 측정된 MF1190 값 0.1 내지 1200 g/10 min 및 바람직하게는 1 내지 900 g/min를 갖는, 중합체 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 용매의 존재하에 A 및 B의 유리-라디칼 중합에 의해 수득될 수 있고, 여기서, A, B 및 용매의 총량 중 임의의 추가 보조제의 비율이 35중량% 내지 80중량%인, 중합체 조성물.

청구항 17

제6항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 A)가 20중량% 내지 93중량%, 특히 25중량% 내지 85중량% 및 특히 30중량% 내지 65중량%의 단량체 A_i)을 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 18

제6항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 A)가 5중량% 내지 78중량%, 특히

10중량% 내지 65중량% 및 특히 15중량% 내지 55중량%의 단량체 Aii)를 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 19

제6항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬 (메트)아크릴레이트 A)가 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량% 및 특히 5중량% 내지 30중량%의 단량체 Aiii)을 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 20

A) Ai) 알킬 라디칼 중 16 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트 적어도 하나 20 내지 95중량% 및

Aii) 하이드록실 그룹에 대한 2 위치에 C₆-C₂₀-알킬 라디칼을 갖는 C₈-C₂₂ 알콜의 (메트)아크릴산 에스테르 적어도 하나 5 내지 80중량%

를 포함하는 95 내지 40중량%의 알킬 (메트)아크릴레이트(A)의 혼합물을,

B) 5 내지 60중량%의 에틸렌 공중합체의 존재하에,

유리-라디칼 쇠 개시제를 첨가하여 공중합시키는, 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 중합이, A) 및 B)의 양을 기준으로 하여, 용매 양의 0.1 내지 10배 존재하에 수행되는, 방법.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 상기 용매가 적어도 60℃의 인화점을 갖는 지방족 탄화수소 또는 지방족 탄화수소 혼합물인, 방법.

청구항 23

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물 10중량% 내지 80중량% 및 유기 용매 90중량% 내지 20중량%를 포함하는 농축물(concentrate).

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 유기 용매가 지방족 및 방향족 탄화수소의 혼합물인, 농축물.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 상기 유기 용매가 적어도 20중량%의 방향족 탄화수소를 포함하는, 농축물.

청구항 26

제23항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 조성물 이외에, 왁스 분산제 및/또는 아스팔텐 분산제를 포함하는, 농축물.

청구항 27

원유, 잔사유(residue oils) 및 광유 증류로부터의 생성물로부터 선택된 파라핀-함유 광유의 저온 특성(cold properties)을 개선시키기 위한, 제1항 내지 제19항 및 제23항 내지 제26항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물 또는 농축물의 용도.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 파라핀-함유 광유가 원유인, 용도.

청구항 29

제27항 또는 제28항에 있어서, 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 중합체 조성물 10 내지 10 000 중량ppm 이 상기 파라핀-함유 광유에 첨가되는, 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 저온에서 개선된 방식으로 취급할 수 있는 폴리(알킬 (메트)아크릴레이트) 및 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체로 구성된 중합체 조성물 및 원유 및 이로부터 생산된 증류물 및 잔사유(residue oil)의 냉각 유동 특성을 개선시키기 위한 이의 용도를 제공한다.

배경 기술

[0002] 원유, 및 또한 이로부터 생산된 증류물 및 증류 잔류물은, 상이한 종류의 물질의 착물 혼합물, 예를 들면 포화된 및 불포화된 탄화수소, 방향족, 수지 및 아스팔텐이다. 오일의 냉각 과정에서, 예를 들면 제조, 이송, 저장 및/또는 추가 처리 동안, 원유에 존재하는 다양한 물질에 문제가 있을 수 있다. 장쇄 n-파라핀은 특히 온도가 오일-특이적 온도 미만인 후 침전될 수 있고, 플레이크 및/또는 미세 침상 3차원 네트워크를 형성할 수 있고, 여기서, 비교적 대량의 액체 성분이 삽입되고 유지된다. 대부분의 오일이 여전히 액체이지만, 오일은 결과적으로 이의 유동성을 상실하는데, 이는, 예를 들면, 파이프라인 이송이 중지될 수 있고, 저장 탱크에서, 상당량의 오일이 특히 탱크 벽에서 결정화된 파라핀 사이에 갇힐 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 문제는 원유뿐만 아니라 이로부터 생산된 중질 생성물, 예를 들면, n-파라핀을 다량 포함하는 중간 증류물, 중질 난방유, 선박용 디젤유, 병커유 및 잔사유에도 관련된다.

[0003] 따라서, 저온에서 오일의 유동성을 개선시키기 위해 의도된 첨가제는 다수의 경우에 이송 및 저장 동안 파라핀-함유 광유에 첨가된다. 이들 "파라핀 억제제"는 주로 유용성, 합성 중합체성 화합물이다. 이들은 냉각 동안 침전되는 파라핀의 결정 구조를 개질시키고, 파라핀 결정의 3차원 네트워크의 형성을 방지한다. 일부 경우에, 첨가제는 또한 효율적으로 결정화되고 응집되지 않는 미세 파라핀 결정의 형성을 촉진한다. 이러한 종류의 첨가제가 오일의 유동점을 낮추기 때문에, 이들은 또한 유동점 저하제(PPDs; pour point depressants)로서 언급된다. 유동점은 오일의 샘플이 여전히 냉각 동안 유동하는 가장 낮은 온도를 언급한다. 오일의 유동점은, 예를 들면, DIN ISO 3016 및 ASTM D97을 통해 측정될 수 있다.

[0004] 종종 파라핀 억제제를 위해 사용되는 활성 성분은 에틸렌과 비닐 에스테르 및/또는 알킬 (메트)아크릴레이트 및 폴리(알킬 (메트)아크릴레이트)와의 공중합체이고, 이는 상이한 작용 메커니즘을 갖는다. 에틸렌 공중합체의 경우에, 파라핀과의 공결정화는 주쇄의 폴리(에틸렌) 순서를 통해 진행되고, 이의 평균 길이는 공단량체 함량을 통해 제어될 수 있다. 폴리(알킬 (메트)아크릴레이트)의 경우, 대조적으로, 이의 측쇄의 길이는 본질적이고 평균 쇄 길이 및 이에 따른 첨가될 오일 중 n-알칸의 결정화 특성에 적합하여야 한다. 이러한 정황에서, 18개 이상의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 라디칼이 특히 효과적이다. WO 2010/003892에 따라 분지형 알킬 라디칼, 예를 들면 2-테트라데실옥타데실 라디칼을 갖는 폴리(알킬 아크릴레이트)는 PPD로서 효과적이지 않다.

[0005] 둘 다의 부류의 중합체의 특성 프로파일을 조합하기 위해, 두 중합체의 혼합물이 또한 제안되었다. 2개의 중합체를 혼합하여 제조된 이러한 첨가제 농축물의 취급에서, 중합체 불화합성(incompatibilities) 때문에 상 분리 문제가 종종 발생한다.

[0006] 상 분리 문제를 해결하기 위해, 알킬 아크릴레이트의 중합이 용액 중에서 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체의 존재하에 수행되어야 하는 것이 제안되었다. 통상 허용되는 이론에 따라서, 알킬 아크릴레이트 단량체의 적어도 일부는 여기서 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체 상에 그래프팅되는 반면, 추가 부분이 그래프팅 되지 않고 중합되고 이에 따라 단독중합체를 형성하거나, 또는 다중 단량체를 사용하는 경우, 공중합체를 형성한다. 적어도 부분 그래프팅은 결과적으로 첨가제 농축물에서 중합체의 분리를 예방하고, 이에 따라 항상 동일한 조성을 갖는 첨가제로 오일을 처리할 수 있다.

[0007] US 4608411은 에틸렌 공중합체 상으로 폴리(알킬 아크릴레이트)의 그래프트 중합체를 개시한다. 22개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 적어도 20중량% 및 10중량% 미만의 C₁₂-C₁₆ 알코올의 비율을 포함하는 알코올 혼합물로부터 유도된 그래프팅을 위해 알킬 아크릴레이트를 사용하였다.

- [0008] EP 0384367은 연료유용 PPDs로서 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체 상에 특히 알킬 (메트)아크릴레이트인 고 분자량 및 저 분자량 그래프트 중합체의 혼합물을 개시한다. 그래프팅을 위해 사용된 알킬 아크릴레이트를 제조하기 위해, 예의 방식으로, 20중량%의 C₁₆ 알콜, 40중량%의 C₁₈ 알콜, 10중량%의 C₂₀ 알콜 및 30중량%의 C₂₂ 알콜의 알콜 혼합물을 사용한다. 일반적 기술에 따라서, (메트)아크릴레이트의 알킬 쇠 20중량% 이하는 분지형일 수 있고, 그러나, 이러한 실시형태의 어떠한 예시나 이점도 나타내지 않는다.
- [0009] EP 0406684 A는 적어도 2개의 상이한 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 및 임의로 폴리(알킬 (메트)아크릴레이트)를 포함하는 중간 증류물을 위한 첨가제를 개시한다. 실시예 9에서, 폴리(이소데실 메타크릴레이트)를, 이른바 EVAs 및 폴리(알킬 메타크릴레이트)의 혼합물을 야기하는 2개의 EVA 공중합체의 혼합물의 존재하에 제조한다.
- [0010] EP 0486836 A1은 냉각 조건하에 유동 특성을 개선시키기 위한 중합체성 첨가제를 포함하는 광유 중간 증류물, 예를 들면, 경유, 디젤유 또는 난방유를 개시한다. 중합체성 첨가제는 표준 에틸렌-계 유동 개질제의 배합물이고, 예를 들면, 에틸렌 및 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 또는 에틸헥실 아크릴레이트의 중합체 및 선형 또는 분지형 C₈- 내지 C₁₈-알킬 (메트)아크릴레이트 및 선형 또는 분지형 C₁₈- 내지 C₂₈- 알킬 비닐 에테르의 40:60 내지 95:5의 중량비의 공중합체이다. 알킬 (메트)아크릴레이트 및 알킬 비닐 에테르의 공중합체 및 통상의 유동 개질제가 혼합물 형태로 존재할 수 있거나, 알킬 (메트)아크릴레이트 및/또는 알킬 비닐 에테르의 공중합체는 통상의 유동 개질제 상으로 전부 또는 부분 그래프팅될 수 있다. 여기서 알킬 라디칼은 바람직하게는 직쇄형 및 비분지형이고, 그러나, 20중량% 이하의 사이클릭 및/또는 분지형 성분이 존재할 수 있다. 그래프트 공중합체를 제조하기 위한 단독 실시예에서, n-도데실 아크릴레이트 및 n-옥타데실 비닐 에테르를 약 2500의 평균 분자량을 갖는 에틸렌 및 비닐 프로피오네이트의 공중합체 상으로 그래프팅한다.
- [0011] WO 2005/023907은 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 알킬 아크릴레이트 및/또는 폴리(알킬 아크릴레이트)로 그래프팅된 에틸렌 공중합체를 포함하는 유동점 저하제를 개시한다. 알킬 (메트)아크릴레이트는 알킬 라디칼 중 6 내지 40개 및 바람직하게는 14 내지 30개의 탄소 원자를 갖는다. 이들 혼합물은 수증 분산물로서 제형화된다.
- [0012] WO 2005/097953은 아민 및 임의로 알콜을 반응시킨 말레산 무수물 및 올레핀의 공중합체를 기초로 하는 유동점 저하제를 개시한다. 여기에 적합한 알콜의 열거는 또한 C₁₂-C₃₆ 게르베(Guerbet) 알콜을 언급하지만, 예의 방식으로 입증되지 않았다.
- [0013] EP 1808450 A는 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 알킬 아크릴레이트로 그래프팅된 추가 비닐 에스테르의 공중합체 및 연료유의 냉각 유동 특성을 개선시키기 위한 이의 용도를 개시한다. 아크릴산의 에스테르와 n- 또는 이소-C₈-C₂₂ 알콜이 바람직하게 그래프팅된다.
- [0014] WO 2011/035947은 폴리(알킬 (메트)아크릴레이트) 및 C₁-C₃₀-알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유도된 구조 단위를 갖는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 포함하는 조성물, 및 연료유에서 유동 개선제로서 이의 용도를 개시한다. 예의 방법으로, C₁₂/C₁₅-알킬 메타크릴레이트 또는 C₆-C₁₈-알킬 메타크릴레이트로 그래프팅된 EVA 공중합체는 문헌에 기재되어 있다.
- [0015] WO 2014/095412는 적어도 하나의 EVA 공중합체의 존재하에 알킬 (메트)아크릴레이트의 유리-라디칼 중합에 의해 획득할 수 있는 중합체성 조성물을 개시한다. 알킬 (메트)아크릴레이트는 (A1a) 선형 C₁₂-C₆₀-알킬 라디칼을 갖는 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 50 내지 99 mol% 및 (A1b) 선형 C₁-C₁₁-알킬 라디칼, 분지형 C₄-C₆₀-알킬 라디칼 및/또는 사이클릭 C₅-C₂₀-알킬 라디칼을 갖는 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 1 내지 49 mol%의 혼합물이다. 이들 조성물은 실온에서 톨루엔 중 48% 희석물로서의 액체이고, 상 분리를 나타내지 않는다.
- [0016] 통상 사용되는 중합체성 파라핀 억제제는 통상적으로 주로 유기 방향족 용매 중 용액 중합에 의해 제조된다. 우수한 성능을 필요로 하는 파라핀-유사 구조 요소 및 종종 또한 이들 중합체의 고분자량 때문에, 이의 농축된 용액은 이의 사용시 존재하는 주위 온도 보다 종종 높은 고유 유동점을 갖는다. 사용을 위해, 이들 첨가제는 결과적으로 상당히 희석되고/되거나 승온에서 취급되어야 하고, 이들 둘 다는 원치 않은 추가 비용 및 불편을 야기한다. 대안적으로, 2상 제형이 제안되고, 여기서, 파라핀 억제제는 극성 비용매, 예를 들면 물 및/또는 알콜에 분산 또는 현탁된다. 목적하는 파라핀 저해를 성취하기 위해, 이들 첨가제 중 중합체는 극성 매트릭스에서

비극성 오일로 이동되어야 하고, 이는 종종 특히 저온에서 어려움을 제공하고 약화된 효능을 나타낸다.

[0017] 선형 기술의 그래프트 중합체가 갖는 문제점은 종종 극저온, 예를 들면 10°C에서, 5°C에서 또는 심지어 0°C에서 농축물의 부적합한 유동성이고, 이는, 예를 들면, 분리된 제조 현장에서 다수의 경우에 만나게 되는 비가열 저장 탱크에서 저장되는 경우 첨가제의 상당한 희석을 필요로 한다. 첨가제가 저온에서 뿐만 아니라, 예를 들면, 심해 제조에서 그렇지 않으면 터미널(terminals)에서 사용되는 경우, 첨가제의 상당한 희석 및/또는 운반 라인의 가열이, 방해받지 않고 사용하기 위해 필요하다. 또한, 장기간 저장 동안, 예를 들면, 수일 내지 수주 동안, 종종 유동점 초과에서 조차 첨가제는, 겔 상을 형성하고, 이는 이의 유동성 손실을 야기한다. 일부 경우, 특정 오일의 효능은 또한 만족스럽지 않다.

[0018] 결과적으로, 파라핀 억제제로서 및 특히 파라핀-함유 광유를 위한 유동점 저하제로서 적합하고, 자유-유동성 (free-flowing)이고, 저온에서 10°C 미만, 특히 5°C 미만 및 특히 0°C 미만에서 농축물로서 펌프로 퍼낼 수 있는 첨가제를 모색해 왔다. 이들 첨가제는 이의 성능 및 물리적 특성, 예를 들면, 특히 수일 내지 수주의 장기간에 걸친 심지어 낮은 저장 온도에서 이의 유동성을 유지하기 위한 것이다. 더욱이, 이는 상이한 오일에서 광범위한 효능을 나타내기 위한 것이다.

발명의 내용

[0019] 놀랍게도, 에틸렌 및 불포화된 에스테르의 공중합체의 존재하에, 한편으로 선형 C₁₆-C₄₀ 지방 알콜로부터 유래된 그리고 다른 한편으로 2 위치에서 C₈-C₂₀-알킬 라디칼을 갖는 단일 분지형 C₁₂-C₄₀ 알콜로부터 유래된 알킬 (메트)아크릴레이트의 혼합물의 유리-라디칼 중합으로 수득가능한 중합체 조성물이, 파라핀-함유 원유 및 잔사유에, 및 또한 원유로부터 생성된 다양한 다른 생성물에 우수한 유동점 저하를 가져온다는 것이 밝혀졌다. 탄화수소 중 이의 농축물은 심지어 10°C 미만, 다수의 경우 5°C 미만 및 종종 0°C 미만의 온도에서 조차 자유-유동성이다. 따라서, 이들은 가열된 저장 용기 및/또는 운반 라인을 필요로 하지 않고도 저온에서조차도 이용 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명은
- [0021] A) Ai) 알킬 라디칼 중에 16 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트 적어도 하나 20 내지 95중량% 및
- [0022] Aii) 하이드록실 그룹에 대해 2 위치에서 C₆-C₂₀-알킬 라디칼을 갖는 C₈-C₂₂ 알콜의 (메트)아크릴산 에스테르 적어도 하나 5 내지 80중량%
- [0023] 를 포함하는 95 내지 40중량%의 알킬 (메트)아크릴레이트를
- [0024] B) 5 내지 60중량%의 적어도 하나의 에틸렌 공중합체의 존재하에,
- [0025] 유리-라디칼 중합하여 수득할 수 있는 유리-라디칼 중합으로 수득가능한 중합체 조성물을 제공한다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 중합체 조성물은 추가로 탄화수소를 용매/분산제로서 포함한다. 특히 바람직한 용매/분산제는 방향족 탄화수소이다.
- [0027] 본 발명은 추가로 중합체 조성물의 제조 방법을 제공하고, 여기서, A 및 B의 혼합물을 임의로 용매의 존재하에, 유리-라디칼 쇠 개시제를 첨가하여 중합시킨다.
- [0028] 본 발명은 추가로 저온 특성, 예를 들면 유동점의 저하 및/또는 수율 항복 응력을 개선시키기 위한, 그렇지 않으면 원유, 잔사유 및 또한 광유 생성물 중 파라핀 분산물을 개선시키기 위한 중합체 조성물의 바람직하게는 탄화수소 중 용액 또는 분산물로서의 용도를 제공한다.
- [0029] 용어 "알킬 (메트)아크릴레이트"는 모든 경우에서 아크릴산 및 또한 메타크릴산의 에스테르를 포함한다.
- [0030] 바람직한 단량체 Ai)은 화학식 (1)을 갖는다:
- [0031] 화학식 (1)
- [0032] $H_2C = C(R^2) - COOR^3$

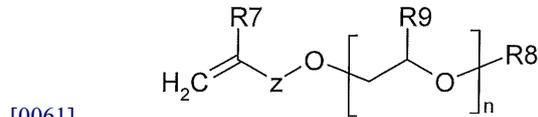
- [0033] 상기 화학식 (1)에서,
- [0034] R^2 는 H 또는 메틸 그룹이고, 바람직하게는 H이고,
- [0035] R^3 은 16 내지 40개의 탄소 원자, 바람직하게는 18 내지 36개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 18 내지 30개의 탄소 원자, 예를 들면 18 내지 26개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 라디칼이다.
- [0036] 바람직한 단량체 A_i 은 아크릴산의 에스테르이고, 여기서, R^2 는 수소이다.
- [0037] 바람직한 R^3 라디칼의 예는 1-헥사데실, 1-옥타데실, 1-노나데실, 1-에이코실, 1-헨에이코실, 1-도코실, 1-테트라코실, 1-헥사코실, 1-옥타코실 및 1-트리아콘틸 라디칼이다. 바람직한 단량체 A_i 의 예는 헥사데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 노나데실 아크릴레이트, 에이코실 아크릴레이트, 헨에이코실 아크릴레이트, 도코실 아크릴레이트, 테트라코실 아크릴레이트 및 헥사코실 아크릴레이트이다.
- [0038] 상이한 알킬 (메트)아크릴레이트 A_i 의 혼합물을 사용하여 제공하는 것이 특히 바람직하다. 예를 들면, R^3 은 C_{16} 및 C_{18} 라디칼을 나타내거나 C_{18} , C_{20} 및 C_{22} 라디칼을 나타내는 혼합물을 사용할 수 있고, 바람직한 실시형태에서, 사용된 알킬 (메트)아크릴레이트 A_i 중 적어도 하나는 1-도코실 (메트)아크릴레이트 및 특히 1-도코실 아크릴레이트이고, 즉, R^3 은 22개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 라디칼이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, 사용된 알킬 (메트)아크릴레이트 A_i 의 적어도 25중량%는 1-도코실 아크릴레이트이다. 유리하게는, 1-옥타데실 (메트)아크릴레이트, 1-에이코실 (메트)아크릴레이트 및 1-도코실 (메트)아크릴레이트를 포함하는 혼합물을 사용할 수 있다. 상이한 (메트)아크릴레이트의 이러한 혼합물은, 예를 들면, 상응하는 지방 알콜 혼합물의 아크릴산 또는 메타크릴산을 사용한 에스테르화에 의해 수득할 수 있다. 이들 중 일부는 또한 시판된다. 언급된 $C_{18}/C_{20}/C_{22}$ (메트)아크릴레이트 뿐만 아니라, 이들은 또한 부산물로서 더 높거나 낮은 탄소 수를 갖는 소량의 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 예를 들면, 혼합물은 30중량% 내지 50중량%의 1-옥타데실 (메트)아크릴레이트, 10중량% 내지 20중량%의 1-에이코실 (메트)메타크릴레이트 및 30중량% 내지 60중량%의 1-도코실 (메트)아크릴레이트를 포함하는 것들일 수 있다. 상기 언급된 아크릴레이트의 혼합물을 제공하는 것이 특히 바람직하다.
- [0039] 바람직한 알킬 (메트)아크릴레이트 A_{ii} 는 화학식 (2)를 갖는다:
- [0040] 화학식 (2)
-
- [0041]
- [0042] 상기 화학식 (2)에서,
- [0043] R^2 는 이미 제공된 정의를 갖고,
- [0044] R^4 및 R^5 는 독립적으로 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화된 선형 알킬 라디칼이고, R^4 및 R^5 에서 탄소 원자의 총 합은 16 내지 40이다.
- [0045] 바람직하게는, 알킬 (메트)아크릴레이트 A_{ii} 는 하이드록실 그룹에 대해 2 위치에서 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼을 갖는 C_8 내지 C_{22} 알콜로부터 유도된다. 화학식 (2)의 에스테르의 제조를 위해 바람직한 알콜은 총 18 내지 36 및 특히 18 내지 32개의 탄소 원자를 갖는데, 이는 R^4 및 R^5 라디칼에서 탄소 원자의 총합이 바람직하게는 16 내지 34 및 특히 16 내지 30임을 의미한다. 바람직하게는, 알킬 (메트)아크릴레이트 A_{ii} 의 R^4 및 R^5 알킬 라디칼은 상이한 수의 탄소 원자를 갖는다. 특히 바람직한 실시형태에서, R^4 및 R^5 라디칼 중 하나는 다른 것 보다 4개 더 많은 탄소 원자를 갖는다. 이들 2-알킬-1-알칸올은 또한 게르베 알콜로서 언급된다. 상기 언급된 알킬 아크릴레이트 A_{ii} 를 제공하는 것이 특히 바람직하다.
- [0046] 알킬 (메트)아크릴레이트 A_{ii} 는 알킬 (메트)아크릴레이트 A_i 및, 해당되는 경우, A_{iii} 과 상이하다.

- [0047] 알킬 (메트)아크릴레이트 A)는 20중량% 내지 95중량%, 바람직하게는 25중량% 내지 90중량%, 및 특히 30중량% 내지 60중량%, 예를 들면 20중량% 내지 90중량%, 20중량% 내지 60중량%, 25중량% 내지 95중량%, 25중량% 내지 60중량%, 30중량% 내지 95중량% 또는 30중량% 내지 90중량%의 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 Ai)을 포함한다. 게다가, 이들은 5중량% 내지 80중량%, 보다 바람직하게는 10중량% 내지 60중량% 및 특히 20중량% 내지 55중량%, 예를 들면 5중량% 내지 60중량%, 5중량% 내지 55중량%, 10중량% 내지 80중량%, 10중량% 내지 55중량%의 적어도 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 Aii)를 포함한다. 특정한 실시형태에서, 알킬 (메트)아크릴레이트 Ai) 및 알킬 (메트)아크릴레이트 Aii)의 양은 총 100%가 된다.
- [0048] 알킬 (메트)아크릴레이트 A)는 임의로, 추가 에틸렌성 불포화 화합물 Aiii)을 유도하는 하나 이상의 추가 구조 단위를 0중량% 내지 40중량%, 바람직하게는 2중량% 내지 35중량% 및 특히 5중량% 내지 30중량%, 예를 들면 0중량% 내지 35중량%, 0중량% 내지 30중량%, 2중량% 내지 40중량%, 2중량% 내지 30중량%, 5중량% 내지 40중량% 또는 그렇지 않으면 5중량% 내지 35중량% 포함할 수 있다.
- [0049] 적합한 추가 에틸렌성 불포화 화합물 Aiii)은, 예를 들면, 화학식 (3)의 에틸렌성 불포화 에스테르이다:
- [0050] 화학식 (3)
- [0051] $H_2C = C(R^2) - COOR^6$
- [0052] 상기 화학식 (3)에서,
- [0053] R^2 는 이미 제공된 정의를 갖고,
- [0054] R^6 은 1 내지 11, 바람직하게는 2 내지 10 및 특히 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 라디칼이거나, 4 내지 17, 바람직하게는 4 내지 16 및 보다 바람직하게는 4 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 라디칼이거나, 5 내지 20, 바람직하게는 6 내지 12 및 보다 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클릭 알킬 라디칼이다.
- [0055] 선형 알킬 라디칼 R^6 의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실 및 n-운데실 라디칼을 포함하고, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐 및 n-데실 라디칼이 제공되는 것이 바람직하고, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸 및 n-헥실 라디칼이 특히 바람직하고, n-부틸 라디칼이 매우 특히 바람직하다. 선형 알킬 라디칼을 갖는 적합한 알킬 (메트)아크릴레이트의 예는 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트 및 헥실 (메트)아크릴레이트이다.
- [0056] 분지형 알킬 라디칼 R^6 은 단일 또는 다중 분지형일 수 있다. 분지형 알킬 라디칼 R^6 의 예는 i-부틸, t-부틸, 2,2'-디메틸프로필, 2-에틸헥실, 2-프로필헵틸, i-노닐, i-데실, i-트리데실, i-헵타데실 라디칼, 및 프로펜, n-부텐 및 이소부텐의 올리고머로부터 유도된 알킬 라디칼, 예를 들면, 트리프로페닐, 테트라프로페닐, 펜타프로페닐, 트리부테닐 및 테트라부테닐 라디칼을 포함한다. t-부틸, 2-에틸헥실, 2-프로필헵틸 라디칼, 및 또한 테트라프로페닐 및 트리부테닐 라디칼을 제공하는 것이 바람직하다. 분지형 알킬 라디칼을 갖는 적합한 알킬 (메트)아크릴레이트의 예는 t-부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 및 또한 테트라프로페닐 (메트)아크릴레이트 및 트리부테닐 (메트)아크릴레이트이다.
- [0057] 사이클릭 알킬 라디칼 R^6 은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있고; 이들은 바람직하게는 바이사이클릭이다. 이들은 또한 선형 및/또는 분지형 알킬 라디칼에 의해 치환될 수 있다. 사이클릭 알킬 라디칼 R^6 의 예는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실, 사이클로헵틸, 바이사이클로[2.2.1]헵틸, 바이사이클로[2.2.2]옥틸 또는 2-(1,7,7-트리메틸바이사이클로[2.2.1]헵틸) 라디칼을 포함한다. 사이클릭 알킬 라디칼을 갖는 적합한 알킬 (메트)아크릴레이트의 예는 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트 및 바이사이클로[2.2.1]헵틸 (메트)아크릴레이트이다.
- [0058] 에틸렌성 불포화 화합물 Aiii)의 추가의 예는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 카복실산의 비닐 에스테르, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀, 비닐방향족, C_{10} - C_{30} 지방 알코올을 갖는 에틸렌성 불포화 디카복실산 및 이의 무수물 및 에스테르, 아크릴산, 메타크릴산 및 특히 추가 관능 그룹을 갖는 에틸렌성 불포화 화합물, 예를 들면 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시부틸 아크릴레이트, p-아세톡시

스티렌, 벤질 아크릴레이트, 비닐 메톡시아세테이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 퍼플루오로알킬 아크릴레이트, 비닐피리딘의 이성체 및 이의 유도체, N-비닐피롤리돈, 및 또한 (메트)아크릴아미드 및 이의 유도체, 예를 들면, C₁-C₂₀-알킬 라디칼을 갖는 N-알킬(메트)아크릴아미드이다.

[0059] 추가 에틸렌성 불포화 화합물 Aiii)으로서 화학식 (4)의 비닐 및 알릴 폴리글리콜이 또한 적합하다:

[0060] 화학식 (4)



[0062] 상기 화학식 (4)에서,

[0063] R⁷은 수소 또는 메틸이고,

[0064] Z는 C₁-C₃-알킬렌 또는 R⁷-함유 탄소 원자와 산소 원자 사이의 단일 결합이고,

[0065] R⁸은 수소, C₁-C₃₀-알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 -C(O)-R¹⁰이고,

[0066] R⁹은 수소 또는 C₁-C₂₀-알킬이고,

[0067] R¹⁰은 C₁-C₃₀-알킬, C₃-C₃₀-알케닐, 사이클로알킬 또는 아릴이고,

[0068] n은 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 30의 수이다.

[0069] 용어 "아릴"은, 달리 기재되지 않는 한, 모노- 또는 바이사이클릭, 카보사이클릭 방향족 라디칼이다.

[0070] 용어 "사이클로알킬"은, 달리 기재되지 않는 한, 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬 라디칼이다.

[0071] 또한 본 발명에 따라서 다양한 상이한 에틸렌성 불포화 화합물 Aiii)의 혼합물을 사용할 수 있다. 상이한 단량체 Aiii)의 혼합물이 사용되는 경우, 이의 총량은 Aiii)에 대해 상기한 범위 내에 있다.

[0072] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 알킬 (메트)아크릴레이트 A)는 단량체 Aiii)을 포함한다. 알킬 (메트)아크릴레이트 Aiii)이 알킬 (메트)아크릴레이트 A)에 존재하는 경우, 개별적인 알킬 (메트)아크릴레이트 Ai), Aii) 및 Aiii)이 각 경우에 바람직한 양의 범위 내에 존재할 수 있다.

[0073] 알킬 (메트)아크릴레이트 Aiii)이 존재하는 경우, 알킬 (메트)아크릴레이트 A)는 바람직하게는 20중량% 내지 93중량%, 특히 25중량% 내지 85중량% 및 특히 30중량% 내지 65중량%, 예를 들면 20중량% 내지 85중량%, 20중량% 내지 65중량%, 25중량% 내지 93중량%, 20중량% 내지 65중량%, 30중량% 내지 93중량% 또는 30중량% 내지 85중량%의 Ai)을 포함한다.

[0074] 알킬 (메트)아크릴레이트 Aiii)이 존재하는 경우, 알킬 (메트)아크릴레이트 A)는 바람직하게는 5중량% 내지 78중량%, 특히 10중량% 내지 65중량% 및 특히 15중량% 내지 55중량%, 예를 들면 5중량% 내지 65중량%, 5중량% 내지 55중량%, 10중량% 내지 78중량%, 10중량% 내지 55중량%, 15중량% 내지 78중량% 또는 15중량% 내지 65중량%의 Aii)를 포함한다.

[0075] 알킬 (메트)아크릴레이트 Aiii)이 존재하는 경우, 알킬 (메트)아크릴레이트 A)는 바람직하게는 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량% 및 특히 5중량% 내지 30중량%, 예를 들면 2중량% 내지 30중량%의 Aiii)을 포함한다.

[0076] 특히 바람직한 실시형태에서, 알킬 (메트)아크릴레이트 A)는

[0077] 20중량% 내지 93중량%의 Ai), 5중량% 내지 78중량%의 Aii) 및 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 30중량%의 Aiii),

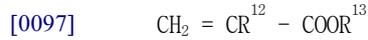
[0078] 20중량% 내지 93중량%의 Ai), 10중량% 내지 65중량%의 Aii) 및 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 30중량%의 Aiii),

- [0079] 20중량% 내지 93중량%의 Ai), 15중량% 내지 55중량%의 Aii) 및 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 30중량%의 Aiii),
- [0080] 25중량% 내지 85중량%의 Ai), 5 내지 78중량%의 Aii) 및 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 30중량%의 Aiii),
- [0081] 25중량% 내지 85중량%의 Ai), 10중량% 내지 65중량%의 Aii) 및 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 30중량%의 Aiii),
- [0082] 25중량% 내지 85중량%의 Ai), 15중량% 내지 55중량%의 Aii) 및 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 30중량%의 Aiii),
- [0083] 30중량% 내지 65중량%의 Ai), 5 내지 78중량%의 Aii) 및 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 30중량%의 Aiii),
- [0084] 30중량% 내지 65중량%의 Ai), 10중량% 내지 65중량%의 Aii) 및 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 30중량%의 Aiii) 및
- [0085] 30중량% 내지 65중량%의 Ai), 15중량% 내지 55중량%의 Aii) 및 2중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 40중량%, 특히 5중량% 내지 30중량%의 Aiii)을 포함한다.
- [0086] 에틸렌 및 에틸렌성 불포화 에스테르, 에테르 또는 알켄(B)의 적합한 공중합체는 특히, 에틸렌 뿐만 아니라, 4 내지 18 mol%, 특히 7 내지 15 mol% 및 특히 8 내지 14 mol%, 예를 들면 4 내지 17 mol%, 4 내지 14 mol%, 7 내지 18 mol%, 7 내지 14 mol%, 8 내지 18 mol% 또는 8 내지 15 mol%의 적어도 하나의 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및/또는 알켄을 포함하는 것들이다. 바람직하게는, 공단량체는 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르이다. 에틸렌 공중합체는 2개 이상의 (삼원중합체), 예를 들면 3개의 (테트라중합체) 또는 4개의 (펜타중합체), 상이한 공단량체를 포함하여야 하는 경우, 상기 기재된 공단량체 몰 함량은 모든 공단량체 함량의 총합을 기준으로 한다.
- [0087] 에틸렌과 공중합하기 위해 바람직한 비닐 에스테르는 화학식 (6)인 것들이다.
- [0088] 화학식 (6)
- [0089] $CH_2 = CH - OCOR^{11}$
- [0090] 상기 화학식 (6)에서,
- [0091] R^{11} 은 C_1 - 내지 C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4 - 내지 C_{16} -알킬, 특히 C_6 - 내지 C_{12} -알킬이다.
- [0092] 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형일 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 이는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 라디칼, 예를 들면 C_1 - 내지 C_{16} -알킬 또는 C_1 - 내지 C_{12} -알킬 라디칼이다. 추가 바람직한 실시형태에서, R^{11} 은 3 내지 30개의 탄소 원자 및 바람직하게는 5 내지 16개의 탄소 원자, 예를 들면 5 내지 30개의 또는 3 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 분지형 알킬 라디칼이다. 특히 바람직한 비닐 에스테르는 분지가 카보닐 그룹에 대해 알파 위치에 있는 2급 및 특히 3급 카복실산으로부터 유도된다. 5 내지 11개의 탄소 원자, 특히 8, 9 또는 10개의 탄소 원자를 갖는 네오알킬 라디칼을 갖는 비닐 베타테이트로도 언급되는 3급 카복실산의 비닐 에스테르가 특히 바람직하다. 추가 실시형태에서, 언급된 알킬 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹에 의해 치환될 수 있다.
- [0093] 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 베타트산 에스테르, 예를 들면, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오테카노에이트, 비닐 네오운데카노에이트를 포함한다. 특히 바람직한 비닐 에스테르 비닐 아세테이트이다.
- [0094] 추가 바람직한 실시형태에서, 에틸렌 공중합체 B)는 비닐 아세테이트 및 화학식 6의 적어도 하나의 추가 비닐 에스테르를 포함하고, 여기서, R^{11} 은 C_4 - 내지 C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4 - 내지 C_{16} -알킬, 특히 C_6 - 내지 C_{12} -알킬, 예를 들면 C_4 - 내지 C_{12} -알킬이다. 바람직한 추가 비닐 에스테르는 이러한 쇠 길이 범위의 상기한 비닐 에스테르, 예를 들면 비닐 부티레이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 헵타노에이트, 비닐

옥타노에이트, 비닐 피발레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트, 및 버사트산 에스테르, 예를 들면, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 네오운데카노에이트이다.

[0095] 에틸렌과의 공중합을 위해 바람직한 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르는 화학식 (7)의 것들이다:

[0096] 화학식 (7)



[0098] 상기 화학식 (7)에서,

[0099] R^{12} 는 수소 또는 메틸이고,

[0100] R^{13} 은 C_1 - 내지 C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4 - 내지 C_{16} -알킬, 특히 C_6 - 내지 C_{12} -알킬이다.

[0101] 알킬 라디칼 R^{13} 은 선형 또는 분지형일 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 이는 선형이다. 추가 바람직한 실시 형태에서, 이는 에스테르 모이어티(moiety)에 인접한 탄소 원자에서 분지를 갖는다. 적합한 아크릴산 에스테르는, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, n- 및 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 옥타데실 (메트)아크릴레이트 및 이들 공단량체의 혼합물을 포함한다.

[0102] 에틸렌과 공중합하기 위해 바람직한 알킬 비닐 에테르는 화학식 (8)의 화합물이다:

[0103] 화학식 (8)



[0105] 상기 화학식 (8)에서,

[0106] R^{14} 는 C_1 - 내지 C_{30} -알킬, 바람직하게는 C_4 - 내지 C_{16} -알킬, 특히 C_6 - 내지 C_{12} -알킬이다.

[0107] 알킬 라디칼 R^{14} 는 선형 또는 분지형일 수 있다. 이의 예는 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르를 포함한다.

[0108] 에틸렌과 공중합하기 위해 바람직한 알켄은 3 내지 30개의 탄소 원자, 특히 4 내지 16개의 탄소 원자 및 특히 5 내지 12, 예를 들면 3 내지 16 또는 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 일불포화된 탄화수소이다. 적합한 알켄은 프로펜, 부텐, 이소부텐, 펜텐, 헥센, 4-메틸펜텐-1, 헵텐, 옥텐, 데센, 디이소부틸렌, 및 또한 노르보르넨 및 이의 유도체, 예를 들면, 메틸노르보르넨 및 비닐노르보르넨을 포함한다. 프로펜, 4-메틸펜텐-1 및 디이소부틸렌을 제공하는 것이 특히 바람직하다.

[0109] 알킬 라디칼 R^{11} , R^{13} 및 R^{14} 는, 소량으로, 아미노, 아미도, 니트로, 시아노, 하이드록실, 케토, 카보닐, 카복실, 에스테르, 설포 그룹 및/또는 할로젠 원자와 같은 관능 그룹을 가질 수 있고, 예를 들면, 단, 이들은 언급된 라디칼의 탄화수소 특성을 상당히 손상시키지 않는다. 보다 바람직하게는, 알킬 라디칼 R^{11} , R^{13} 및 R^{14} 는 독립적으로 언급된 관능 그룹을 하나 초과로 갖지 않는다. 특히 바람직한 실시형태에서, 그러나, 알킬 라디칼 R^{11} , R^{13} 및 R^{14} 는, 어떠한 염기성 관능 그룹 및 특히 어떠한 질소-함유 관능 그룹도 갖지 않는다.

[0110] 특히 바람직한 삼원중합체는, 에틸렌 이외에, 3 내지 15 mol%, 특히 5 내지 13 mol%, 예를 들면 3 내지 13 mol% 또는 3 내지 15 mol%의 비닐 아세테이트 및 0.1 내지 12 mol%, 특히 0.2 내지 10 mol% 및 특히 0.5 내지 8 mol%, 예를 들면 0.1 내지 10 mol%, 0.1 내지 8 mol%, 0.2 내지 12 mol%, 0.2 내지 8 mol%, 0.5 내지 12 mol% 또는 0.5 내지 10 mol%의 적어도 하나의 장쇄 비닐 에스테르, (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 알켄(터모노머 (termonomer))을 포함하고, 여기서, 총 공단량체 함량은 4 내지 18 mol%, 바람직하게는 7 내지 15 mol%, 예를 들면 4 내지 17 mol%, 4 내지 14 mol%, 7 내지 18 mol%, 7 내지 14 mol%, 8 내지 18 mol% 또는 8 내지 15 mol%이다. 특히 바람직한 터모노머는 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-프로필헵틸 아크릴레이트 및 4-메틸-2-프로필헥실 아크릴레이트이다.

- [0111] 추가로 특히 바람직한 공중합체는, 에틸렌 뿐만 아니라 3 내지 15 mol%, 특히 5 내지 13 mol%, 예를 들면 3 내지 13 mol% 또는 5 내지 15 mol%의 비닐 에스테르, 0.1 내지 6 mol%, 바람직하게는 0.2 내지 5 mol%, 예를 들면 0.1 내지 5 mol%, 또는 0.2 내지 6 mol%의 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 올레핀을 포함하고, 예를 들면, 프로펜, 부텐, 이소부텐, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌, 노르보르넨 및/또는 스티렌이다.
- [0112] 적합한 삼원중합체의 예는, 에틸렌 뿐만 아니라, 2개의 상이한 비닐 에스테르, 2개의 상이한 알킬 (메트)아크릴레이트, 하나의 비닐 에스테르 및 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트, 하나의 비닐 에스테르 및 하나의 올레핀 또는 하나의 알킬 (메트)아크릴레이트 및 하나의 올레핀을 포함한다.
- [0113] 에틸렌 공중합체 B)의 수-평균 분자량은 바람직하게는 100 내지 100 000 및 특히 250 내지 20 000, 예를 들면 100 내지 20 000 또는 250 내지 100 000 g/mol이다. 190°C 및 2.16 kg의 적용 하중에서 DIN 53735에 따라 측정된 에틸렌 공중합체 B)의 MFI190 값은 바람직하게는 0.1 내지 1200 g/10 min 및 특히 1 내지 900 g/min, 예를 들면 0.1 내지 900 g/10 min 또는 1 내지 1200 g/10 min이다. ¹H NMR 분광법에 의해 측정된 분지도는 바람직하게는 1 내지 9 CH₃/100 CH₂ 그룹, 특히 2 내지 6 CH₃/100 CH₂ 그룹, 예를 들면 1 내지 6 CH₃/100 CH₂ 그룹 또는 2 내지 9 CH₃/100 CH₂ 그룹이고, 이는 공단량체로부터 유래되지 않았다.
- [0114] 상기 언급된 에틸렌 공중합체 중 2개 이상의 혼합물을 사용하여 제공하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 혼합물 기반 중합체는 적어도 하나의 특성이 상이하다. 예를 들면, 이들은 상이한 공단량체, 상이한 공단량체 함량, 분자량 및/또는 분지도를 포함할 수 있다. 바람직한 혼합물에서, 각각의 개별적인 에틸렌 공중합체는, B)의 총 질량을 기준으로 하여, 적어도 5중량%의 질량 비율을 갖는다.
- [0115] 공중합체 B)는 이에 대해 예를 들면, 문헌[참조: Ullmanns Encyclopadie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 5th edition, vol. A 21, pages 305 to 413]에 공지된 방법으로 제조한다. 적합한 방법은 용액 중, 현탁액 중 및 가스상 중 중합, 및 고압 벌크 중합이다. 50 내지 400 MPa, 바람직하게는 100 내지 300 MPa의 압력, 및 50 내지 350°C, 바람직하게는 100 내지 300°C의 온도에서 수행되는 고압 벌크 중합을 사용하여 제공하는 것이 바람직하다. 공단량체의 반응은 유리-라디칼-형성 개시제(유리-라디칼 쇠 개시제)에 의해 개시된다. 이러한 물질 부류는, 예를 들면, 산소, 하이드로퍼옥사이드, 퍼옥사이드 및 아조 화합물, 예를 들면 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 비스(2-에틸헥실) 퍼옥시디카보네이트, t-부틸 퍼말레에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, 디쿠밀 퍼옥사이드, t-부틸 쿠밀 퍼옥사이드, 디(t-부틸) 퍼옥사이드, 2,2'-아조비스(2-메틸프로파노니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)을 포함한다. 개시제를 개별적으로 또는 2개 이상의 물질의 혼합물로서 공단량체 혼합물을 기준으로 하여 0.01중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 0.05중량% 내지 10중량%의 양으로 사용한다.
- [0116] 공단량체 혼합물의 제공된 조성물에 대한 공중합체 B)의 용융 유동 지수 MFI(190°C/2.16 kg)을 통해 통상적으로 측정된, 목적하는 분자량을, 압력 및 온도의 반응 파라미터를 변화시켜 그리고 임의로 조절제를 첨가하여 확립한다. 유용한 조절제는 수소, 포화된 또는 불포화된 탄화수소, 예를 들면 프로판 및 프로펜, 알데히드, 예를 들면 프로피온알데히드, n-부티르알데히드 및 이소부티르알데히드, 케톤, 예를 들면, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로헥산온, 또는 알콜, 예를 들면 부탄올인 것으로 밝혀졌다. 목표 점도에 좌우되어, 조절제를, 공단량체 혼합물을 기준으로 하여, 20중량% 이하, 바람직하게는 0.05중량% 내지 10중량%의 양으로 사용한다.
- [0117] 고압 벌크 중합을 배치식 또는 연속식으로 공지된 고압 반응기, 예를 들면 오토클레이브 또는 관형 반응기에서 수행하고; 관형 반응기가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 용매-비합유 작동 방식이 특히 유용한 것으로 밝혀졌지만, 지방족 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물, 톨루엔 또는 크실렌과 같은 용매가 반응 혼합물에 존재할 수 있다. 중합의 바람직한 실시형태에서, 공단량체, 개시제 및, 사용되는 경우, 조절제의 혼합물을 관형 반응기에 반응기 유입구를 통해 및 하나 이상의 측면 브랜치(side branches)를 통해 공급한다. 이러한 경우, 공단량체 스트림은 상이한 조성의 것일 수 있다(EP-B-0 271 738).
- [0118] 본 발명의 중합체 조성물은 에틸렌 공중합체 B)의 존재하에 단량체 A)의 유리-라디칼 공중합에 의해 수득될 수 있다. 유리-라디칼 중합의 성능은 당해 기술 분야의 숙련가에게 원칙적으로 공지되어 있다.
- [0119] 유리-라디칼 중합이, 예를 들면, 벌크 중합의 형태로 알킬 (메트)아크릴레이트 A)의 혼합물을 에틸렌 공중합체 B)와 중합하여 유리-라디칼 쇠 개시제를 첨가하여 수행될 수 있다. 에틸렌 공중합체의 점도 때문에, 벌크 중합

은 바람직하게는 에틸렌 공중합체 B)의 용점 초과 온도에서, 예를 들면 60℃ 초과, 특히 80℃ 초과 및 특히 90 내지 150℃에서 수행된다.

- [0120] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 용액 중 유리 라디칼 중합(용액 중합)에 의해 제조된다. 이러한 목적을 위한 적합한 용매는 원칙적으로, 단량체 A), 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 B) 및 형성된 중합체 조성물이 중합시 예상되는 온도에서 심지어 목적하는 고농도에서도 충분히 가용성이거나 적어도 균질한 분산되는 용매 모두이다. 게다가, 용매는 중합 과정 동안 어떠한 원치않는 반응 내로 도입되지 않아야 한다. 적합한 용매는 특히 자체로 중합가능하지 않아야 하고, 선택된 중합 조건하에 최소 조절/쇄-전달 효과를 가져야 한다.
- [0121] 용액 중합에서, 용매의 양은 통상적으로 A) 및 B)의 총량의 0.1 내지 10배, 바람직하게는 0.5 내지 5배이다. 보다 바람직하게는, A), B) 및 용매 및 존재하는 임의의 추가 보조제의 총량 중 용매의 비율은 35중량% 내지 80중량% 및 특히 40중량% 내지 70중량%, 예를 들면 35중량% 내지 70중량% 또는 40중량% 내지 80중량%이다.
- [0122] 바람직하게는, 용액 중합에 적합한 용매는 탄화수소, 바람직하게는 지방족, 지환족 및/또는 방향족 탄화수소 및 이의 혼합물이다. 적합한 용매의 예는 톨루엔, 크실렌, 고차 방향족 및 높은 비점 방향족 혼합물 및/또는 이소지방족(isoaliphatic) 용매 또는 용매 혼합물이다. 용액 중합에서, 사용할 준비가 된, 용매-함유 중합체 조성물을 수득하고, 이를 유동점 저하제로서 직접적으로 그렇지 않으면 추가 용매로 희석 후 사용할 수 있고, 중합 후 추가 후처리(workup) 단계를 요구하지 않는다.
- [0123] 용액 중합을 위해, 바람직한 실시형태에서, 선택된 용매 중 사용되는 알킬 (메트)아크릴레이트 Ai), Aii) 및 임의로 추가 단량체 Aiii) 및 공중합체 B)의 용액을 첫번째로 제조한다. 용매는 성분을, 예를 들면, 교반에 의해 격렬하게 혼합함으로써 수행된다. 예를 들면, 단량체 (A)를 첫번째로 용해시킬 수 있고, 이어서, 고체 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체 B)를 용액에 첨가할 수 있거나, 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체 B)를 첫번째로 용해시킬 수 있고, 단량체 (A)를 첨가할 수 있다. 용해는, 예를 들면 약 50 내지 80℃로의 온도의 증가에 의해 가속화될 수 있다.
- [0124] 특히 바람직한 실시형태에서, 후기 중합을 위해 또한 적합한 상기한 용매 중 알킬 (메트)아크릴레이트 Ai) 및 Aii) 및 임의로 추가 단량체 Aiii)의 용액을 (메트)아크릴산과 화학식 R^3-OH 및 $R^4R^5CH-CH_2-OH$ 의 알콜을 이러한 용매 중 에스테르화하여 제조하고, 중합을 위해 에틸렌 공중합체 B)와 혼합한 후 수득한 용액을 사용한다. 에스테르화를 당해 기술 분야의 숙련자들에게 원리적으로 공지된 방법으로 수행할 수 있다. 화학식 (3)의 에스테르 단량체를, 단량체 Ai) 및 Aii) 및 임의로 추가 단량체 Aiii)와 함께, 화학식 R^6-OH 의 알콜을 (메트)아크릴산과 화학식 R^3-OH 및 $R^4R^5CH-CH_2-OH$ 의 알콜과 함께 에스테르화하여, 제조할 수 있다. 이들은 또한 개별적으로 제조할 수 있고, 이어서, 중합 혼합물에 첨가할 수 있다.
- [0125] 추가의 특히 바람직한 실시형태에서, 알킬 (메트)아크릴레이트 Ai) 및 Aii) 및 임의로 추가 단량체 Aiii)의 제조 및 에틸렌 공중합체 B)의 존재하에 이의 후속적인 중합은 낮은 조절 효과를 갖는 지방족 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물에서 수행되고, 예를 들면 이소파라핀 용매 또는 용매 혼합물은 150℃ 초과 및 특히 180℃ 초과의 초기 비점 및 적어도 60℃의 인화점을 갖는다. 이에 따라, 중합체 조성물의 이송 및 저장은 간소화된다.
- [0126] 유리-라디칼 중합은 유리-라디칼 중합을 위한 열분해 개시제를 사용하여 수행한다. 통상적으로 단지 하나의 개시제가 사용되지만, 예를 들면 상이한 반감기를 갖는 상이한 개시제 2개 이상의 혼합물을 사용하는 것이 다양한 경우에서 유용한 것으로 밝혀졌다. 중합 매질에 가용성이 되도록 사용되는 개시제를 선택하여 제공하는 것이 바람직하다. 바람직한 중합 개시제는 유용성 퍼옥사이드 및 아조 화합물, 특히 70℃ 미만 바람직하게는 50℃ 미만에서 10 시간 반감기를 갖는 것을 포함한다. 이러한 종류의 개시제는 원리적으로 공지되고 시판된다. 단량체 A)에 기초하여, 이는 바람직하게는 0.1중량% 내지 2.0중량%의 양으로, 예를 들면 0.2중량% 내지 1.5중량%의 양으로 사용된다.
- [0127] 게다가, 원리적으로 공지된 방식으로, 분자량 조절제를 첨가할 수 있다. 조절제의 예는 이소프로판올, 알릴 알콜 또는 부텐-2-올과 같은 알콜, 에탄티올 또는 도데칸티올과 같은 티올, 또는 크로톤알데히드과 같은 알데히드를 포함한다. 분자량 조절제의 양은 일반적으로 단량체 A)의 총량을 기준으로 하여 1중량% 내지 4중량%, 바람직하게는 1.5중량% 내지 3중량%이다.
- [0128] 유리-라디칼 중합은 원리적으로 공지된 방식으로 반응 혼합물을 가열하여 촉발된다. 중합 온도는 개시제의 10

시간 반감기 위에 있어야 하고, 일반적으로 적어도 50℃이다. 특히 유용한 중합 온도는 50 내지 120℃, 특히 55 내지 100℃인 것으로 밝혀졌다. 일반적으로, 중합은 원리적으로 공지된 방식으로 보호 가스, 예를 들면, 질소하에 수행된다. 용액 중 중합을 적합한, 바람직하게는 교반된 반응 용기에 출발 물질의 용액의 초기 충전을 사용하여 수행할 수 있다. 목적하는 경우, 하나 이상의 분자량 조절제를 용액에 첨가한다. 목적하는 중합 온도에 이른 후, 개시제의 용액을 중합될 혼합물에 첨가한다. 여기서 개시제의 총량을 중합 출발시에 첨가할 수 있지만, 개시제를 10분 내지 5시간, 바람직하게는 30분 내지 2시간의 기간 동안 첨가를 제공하는 것이 바람직하다. 첨가를 한정된 분획으로 또는 연속하여 수행할 수 있다. 개시제의 첨가 완료는 일반적으로 추가 중합 기간에 후속되어야 한다. 이는, 예를 들면, 0.5 내지 5시간일 수 있다.

[0129] 단량체 A) 대 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체 B)의 비는 합성될 중합체 조성물의 목적하는 특성에 따라 선택되고, 여기서, 각각의 경우 알킬 (메트)아크릴레이트 A) 및 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체 B)의 중합을 기준으로 하여, 단량체 A)의 비율은 40중량% 내지 95중량%, 바람직하게는 50중량% 내지 90중량%, 보다 바람직하게는 60중량% 내지 80중량%, 예를 들면 40중량% 내지 90중량%, 40중량% 내지 80중량%, 50중량% 내지 95중량%, 50중량% 내지 80중량%, 60중량% 내지 95중량% 또는 60중량% 내지 90중량%이고, 에틸렌 공중합체 B)의 양은 5중량% 내지 60중량%, 바람직하게는 10중량% 내지 50중량% 및 보다 바람직하게는 20중량% 내지 40중량%, 예를 들면 50중량% 내지 50중량%, 5중량% 내지 40중량%, 10중량% 내지 60중량%, 10중량% 내지 40중량%, 20중량% 내지 60중량% 또는 20중량% 내지 50중량%이다. 특정한 실시형태에서, A) 및 B)의 양은 합하여 100중량%가 된다. 본 발명의 조성물을 야기하는 상기 기재된 A 및 B의 양은 벌크(bulk)이고, 즉, 용매 비함유이다.

[0130] 본 발명의 중합체 조성물은 원유 및 이로부터 생성된 파라핀-함유 생성물, 예를 들면 중간 증류물, 난방유, 병커유 및 잔사유의 저온 특성을 개선하기 위해 특히 적합하다. 이는 원유 및 잔사유에 특히 유리한 효과를 갖는다. 이는 파라핀의 구조를 개질시키는데, 파라핀은 저온에서 침전되고 원유 및 또한 이로부터 생산된 생성물의 유동점을 저하시킨다. 이러한 목적을 위해, 본 발명의 중합체 조성물을 처리될 원유에 또는 이로부터 유도된 파라핀-함유 생성물에 첨가한다. 본 발명의 중합체는 물론 또한 다른 목적을 위해 사용할 수 있다.

[0131] 광유 첨가제로서 중합체 조성물의 용도는 적어도 하나의 중합체 조성물을 원유에 또는 이로부터 생산된 파라핀-함유 생성물에 첨가하여 수행된다. 통상 첨가되는 양은 10 내지 10 000 중량ppm, 바람직하게는 50 내지 2000 중량ppm, 예를 들면 10 내지 2000 중량ppm, 또는 50 내지 10 000 중량ppm의 중합체 조성물이다.

[0132] 본 발명의 용도를 위해, 중합체 조성물을 그대로 사용할 수 있다. 유리하게는, 본 발명의 중합체 조성물은 유기 용매 중 농축물로서 사용된다. 용액 중합에서 직접적으로 수득한 농축물 뿐만 아니라, 중합체 조성물은 또한 생산된 후 추가 용매로 묽게 할 수 있다. 이러한 경우, 중합체 조성물은 균질하게 분산된, 바람직하게는 용해된 형태로 존재하여야 한다. 원칙적으로 적합한 용매는 이러한 요구사항을 만족시키는 것 모두이다. 또한 상이한 용매의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0133] 본 발명의 중합체 조성물의 농축물의 제조를 위해 바람직한 용매는, 용액 중합에 유용한 상이한 용매 뿐만 아니라, 특히 지방족, 방향족 및/또는 방향족 탄화수소 및 탄화수소 혼합물이다. 특히 바람직한 용매는 60℃ 초과인화점을 갖는 것인데, 그 이유는 이러한 용매가 사용되는 경우 더 적은 제한사항이 농축물의 이송 및 저장을 위해 관찰되어야 하기 때문이다.

[0134] 적합한 용매 또는 용매 혼합물은, 예를 들면, 포화된 지방족 탄화수소이다. 이들은 파라핀 또는 나프텐 중 어느 하나, 즉, 포화된 사이클릭, 탄화수소일 수 있다. 적어도 175℃의 비점 및 바람직하게는 60℃ 초과인화점을 갖는 고비점 지방족 탄화수소를 제공하는 것이 바람직하다. 60℃ 초과인화점을 갖는 적합한 탄화수소는, 예를 들면, n-운데칸(인화점 60℃, 비점 196℃) 또는 n-도데칸(인화점 71℃, 비점 216℃)을 포함한다. 탄화수소의 공업용 등급 혼합물, 예를 들면, 파라핀 탄화수소의 혼합물, 파라핀 및 나프텐 탄화수소의 혼합물, 또는 이소파라핀의 혼합물을 사용하여 제공하는 것이 바람직하다. 공업용 등급 혼합물이 또한 미량 비율의 방향족 또는 불포화된 탄화수소를 포함할 수 있는 것이 당해 기술 분야의 숙련자에게 명백할 것이다. 방향족 및/또는 불포화된 탄화수소의 함량은 바람직하게는 20중량% 미만, 종종 10중량% 미만, 일부 경우에, 1중량% 미만이다. 포화된 지방족 용매의 공업용 등급 혼합물은 시판되는, 예를 들면 공업용 등급 혼합물 Shellsol[®] D 시리즈, Isopar[®] 시리즈 또는 Exxsol[®] D 시리즈이다. 케로센은 또한 지방족 탄화수소 혼합물로서 적합하다.

[0135] 농축물의 제조에 적합한 탄화수소는 또한 방향족 용매 또는 용매 혼합물일 수 있다. 본 발명의 하나의 실시형태에서, 이는 적어도 175℃의 비점 및 바람직하게는 60℃ 초과인화점을 갖는 고비점 방향족 탄화수소이다. 60℃ 초과인화점을 갖는 적합한 방향족 탄화수소는, 예를 들면, 알킬화된 방향족 및 나프탈렌을 포함한다.

방향족 탄화수소의 공업용 등급 혼합물을 사용하여 제공하는 것이 바람직하다. 방향족 탄화수소의 공업용 등급 혼합물은, 예를 들면 Shellsol[®] A 시리즈 또는 Solvesso[®] 시리즈로부터의 공업용 등급 혼합물로 시판된다.

[0136] 적합한 용매의 추가의 예는 포화된 지방족 탄화수소, 포화된 지방족 알콜 및 포화된 지방족 카복실산 및 포화된 지방족 알콜의 에스테르이다. 적합한 알콜의 예는 적어도 8개의 탄소 원자를 갖는 지방족 알콜, 예를 들면, 1-옥탄올, 2-에틸헥산올, 1-데칸올, 1-도데칸올 및 이소트리데칸올을 포함한다. 적합한 에스테르의 예는 포화된 지방족 알콜과의 적어도 8개의 탄소 원자를 갖는 포화된 지방 산의 에스테르, 예를 들면 메틸 라우레이트 또는 메틸 스테아레이트를 포함한다. 상이한 지방족 에스테르의 공업용 등급 혼합물이 시판된다. 본 발명의 추가 실시형태에서, 지방족 또는 지환족 디카복실산의 에스테르, 예를 들면 사이클로헥산-1,2-디카복실산의 디알킬 에스테르, 예를 들면, 디이소노닐 사이클로헥산-1,2-디카복실레이트를 사용할 수 있다. 특히 바람직한 용매는 60°C 초과인 인화점을 갖는다.

[0137] 농축물 중 중합체 조성물의 농도는 제조될 제형의 목적하는 특성에 따라서 당해 기술 분야의 숙련가에 의해 선택된다. 바람직한 농축물은, 중합체 조성물 및 사용된 용매의 총합을 기준으로 하여, 20중량% 내지 60중량%, 보다 바람직하게는 25중량% 내지 50중량% 및 특히 25중량% 내지 40중량%, 예를 들면 20중량% 내지 50중량%, 20중량% 내지 40중량% 또는 25중량% 내지 60중량%의 본 발명의 중합체 조성물의 함량을 갖는다. 이러한 종류의 제형은 매우 낮은 고유 유동점 및 이에 따른 낮은 저장 및 이송 온도에서 간소화된 취급을 특징으로 한다. 적합한 농축물을 직접적으로 상기 언급된 용액 중합 방법으로 생산할 수 있다. 종종 용매-비함유 형태의 중합을 수행하거나 더 높은 농도에서 용액 중합을 수행하고, 이어서, 추가 용매로, 바람직하게는 상기한 지방족 및/또는 방향족 탄화수소로 희석하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 또한 본 발명의 중합체 조성물을 동일하거나 다른 목적을 위해 추가 활성 성분과 함께 제형화할 수 있다.

[0138] 분지형 알콜 (Aii)는 놀랍게도 유동점 저하제로서 효능을 과도하게 손상시키지 않고 본 발명의 중합체 조성물 및 특히 이의 농축물에 낮은 고유 유동점을 부여하고, 이는 WO 2010/003892의 교시에 따라 예상되었다. 이는 또한 저장 용기 및/또는 도관의 가열 없이, 저온에서, 예를 들면 10°C 미만, 종종 5°C 미만 및 일부 경우 0°C 미만에서 이의 사용을 가능하게 한다. 낮은 점도의 액체 농축물은 또한 장기간 동안, 예를 들면, 수일 내지 수주 동안 균질하게 유지되고, 이는 폴리(알킬 (메트)아크릴레이트) 및 에틸렌 공중합체의 혼합물에 전형적인 상 분리 또는 겔화가 발생하기 않음을 의미한다. 이는 아마도 알킬 (메트)아크릴레이트 (Ai) 및 Aii)의 에틸렌 공중합체 B) 상으로 적어도 부분적 그래프팅에 기인한다.

[0139] 본 발명의 중합체 조성물 및 특히 이의 탄화수소 중 농축물은, 50중량% 이하의 높은 활성 성분 함량에도 불구하고, 낮은 점도의 액체이다. 20°C에서 이의 점도는 1 Pas 미만이다. 이의 고유 유동점은 통상적으로 10°C 미만, 종종 심지어 0°C 미만, 예를 들면 -10°C 미만이다. 따라서, 이는 심지어 불리한 기후 조건하에서도, 예를 들면, 북극 지역 및 또한 연안 적용에서, 첨가제의 고체화에 대한 추가적인 주의없이 사용될 수 있다. 구멍 아래(down-the-hole) 적용은 또한 첨가제의 사전 희석 없이 그리고 운반 라인의 가열 없이 가능하다. 더욱이, 이는 또한 30°C 초과, 예를 들면 45°C 초과인 승온에서 우수한 장기간 안정성을 나타내고, 이는 수주 동안 그리고 일부의 경우 수개월 동안 저장 후에조차도 본 발명의 현탁액이 있다면 단지 무시할만한 양의 응고되거나 분리된 용매를 나타냄을 의미한다. 발생하는 임의의 비균질은 추가로 단순히 이를 교반하여 다시 균질화될 수 있다.

[0140] 본 발명의 중합체 조성물 자체 또는 농축물로의 사용 뿐만 아니라, 이는 또한 추가 성분과 함께 제형화될 수 있다. 예를 들면, 제형에, 본 발명의 중합체 조성물과 화학적 성질이 상이한 추가의 왁스 분산제를 첨가할 수 있고, 이는 형성된 파라핀 결정을 안정화시키고, 퇴적되는 것을 방지한다. 사용된 왁스 분산제는, 예를 들면, 알킬페놀, 알킬페놀-포름알데히드 수지 및/또는 도데실벤젠설포산일 수 있다. 게다가, 본 발명의 중합체 조성물은 폴리사이클릭 탄화수소의 침전을 방지하는 아스팔텐 분산제와 함께 사용할 수 있다.

[0141] 주장된 범위 내에서, 중합체 조성물은 낮은 고유 유동점 및 파라핀-함유 광유의 유동점의 매우 우수한 저하 둘 다를 나타낸다. 이것은 특히 WO 2010/003892의 교시의 관점에서 특히 예상되지 않았는데, 이는 내부의 분지형 알콜이 임의의 적용-관련 효능을 나타내지 않기 때문이다.

[0142] 실시예

[0143] 중합체의 제조

[0144] 본 발명의 중합체 조성물, 및 또한 비교 실시예를, 선형 알콜 및 분지형 알콜의 혼합물을 크실렌 중 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 사용하여 에스테르화하여 물의 공비 제거 반응으로 제조하였다. 후속적으로, EVA 공중합

체를 추가 용매(크실렌)를 첨가하면서 아크릴레이트에 용해시켜 전체 60중량% 농도의 용액을 형성하였다. 질소를 사용한 비활성화에 이어서 80℃에서 2,2'-아조비스-2-메틸부티로니트릴(AMBN)을 사용한 유리-라디칼 중합을 수행하였다. 표 1은 다양한 중합체 조성물의 제조에 사용되는 원료 물질을 열거한다.

[0145] 표 1: 중합체 조성물의 제조를 위해 사용된 원료 물질

EVA 1	72 중량%의 에틸렌 및 28 중량%의 비닐 아세테이트의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체; 용융 유동 지수 MFI (@190°C/2.16 kg) 8 g/10 min.
EVA 2	81 중량%의 에틸렌 및 19 중량%의 비닐 아세테이트의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체; 용융 유동 지수 MFI (@190°C/2.16 kg) 12 g/10 min.
EVA 3	69 중량%의 에틸렌; 16 중량%의 비닐 아세테이트 및 15 중량%의 2-에틸헥실 아크릴레이트의 삼원중합체; 용융 유동 지수 MFI (@190°C/2.16 kg) 32 g/10 min.
BA 1	베헤닐 아크릴레이트: 선형 알킬 라디칼을 갖는 39 중량%의 C ₁₈ -, 13 중량%의 C ₂₀ - 및 48 중량%의 C ₂₂ -아크릴레이트의 공업용 등급 혼합물
BA 2	베헤닐 아크릴레이트: 선형 알킬 라디칼을 갖는 43 중량%의 C ₁₈ -, 11 중량%의 C ₂₀ - 및 44 중량%의 C ₂₂ -아크릴레이트의 공업용 등급 혼합물
BA 3	베헤닐 메타크릴레이트: 선형 알킬 라디칼을 갖는 48 중량%의 C ₁₈ -, 9 중량%의 C ₂₀ - 및 43 중량%의 C ₂₂ -아크릴레이트의 공업용 등급 혼합물
GA 1	2-도데실헥사데실 아크릴레이트
GA 2	2-옥틸도데실 아크릴레이트
GA 3	2-테트라데실옥타데실 아크릴레이트
tBA	3급-부틸 아크릴레이트
IDTA	이소트리데실 아크릴레이트
OA	올레일 아크릴레이트
2-EHA	2-에틸헥실 아크릴레이트

[0146]

[0147] 실시예 1: EVA 1의 존재하에 베헤닐 아크릴레이트 및 2-도데실-헥사데실 아크릴레이트(1:1) 공중합체의 제조

[0148]

테플론 교반기, 재킷형 코일 응축기, 온도계, 가스투입관 및 적가 깔때기를 갖는 중합 용기에서, 182.9g의 베헤닐 아크릴레이트(BA 1) 및 237.7g의 2-도데실헥사데실 아크릴레이트(GA 1)를 188g의 크실렌에 90℃에서 용해시켰다. 교반하면서, 141.6g의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 EVA 1 및 추가의 108.1g의 크실렌을 균질한 용액이 될 때까지 첨가하였다. 70℃에서, 80.0g의 크실렌에 용해시킨 1.78g의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 개시제(Peroxan AIVN)를 1시간 동안에 걸쳐 칭량하였다. 70℃에서 추가 4시간의 반응 시간 후, 혼합물을 90℃에서 추가 시간 동안 교반하여 개시제 잔류물을 소멸시켰다.

[0149]

수득한 용액은 60중량%의 중합체 조성물의 농도를 갖는다. 유동성을 평가하기 위해, 반응 생성물을, 185 내지 215℃의 비점 범위를 갖는 고비점 방향족 탄화수소 혼합물인 솔벤트 나프타로, 35중량%의 중합체 함량까지 희석하고, 90℃에서 균질화시켰다. 이러한 희석에서, 동점성계수(dynamic viscosity)를 40℃에서 DIN ISO 3219에 따라 그리고 DIN ISO 3016에 따라 생성물의 고유 유동점을 측정하였다. 알아낸 값을 표 2에 기록한다.

[0150]

추가 실시예 및 비교 실시예는 원료 물질 및 표 2에 열거된 비를 사용한 동일한 방법에 따라서 수행하였다. 달리 기재되지 않는 한, 백분율은 중량부를 기준으로 한다.

[0151]

표 2: 사용된 중합체 조성물의 특성

중합체	EVA (B) [wt.%]	전체 아크릴레이 트 [wt.%]	아크릴레이트, 조성			점도@40°C [mPas]	유동점 [°C]
			신형 (Ai) [mol%]	2-분지형 (Aii) [mol%]	기타 (Aiii) [mol%]		
P1	25% EVA1	75%	50% BA 1	50% GA1	-	167	-9
P2	25% EVA1	75%	70% BA 1	30% GA1	-	207	6
P3	25% EVA1	75%	90% BA 1	10% GA1	-	288	21
P4	25% EVA1	75%	25% BA 1	75% GA1	-	131	-27
P5	25% EVA1	75%	50% BA 1	50% GA2	-	172	-6
P6	25% EVA1	75%	50% BA 1	50% GA3	-	161	-3
P7	25% EVA1	75%	50% BA 1	25% GA1	25% OA	169	-6
P8	25% EVA1	75%	50% BA 1	25% GA1	25% ITDA	167	-3
P9	25% EVA1	75%	45% BA 1	25% GA1	30% ITDA	158	-9
P10	25% EVA1	75%	50% BA 1	25% GA1	25% tBA	145	-3
P11	20% EVA1	80%	45% BA 1	25% GA 1	30% ITDA	125	-6
P12	25% EVA1	75%	34% BA 2	33% GA 1	33% OA	99	-18
P13	25% EVA1	75%	50% BA 2	25% GA 1	25% OA	124	-6
P14	25% EVA1	75%	50% BA 2	25% GA 1	25% ITDA	112	-6

[0152]

P15	25% EVA1	75%	45% BA 2	25% GA 1	30% ITDA	227	-9
P16	35% EVA1	65%	50% BA 2	25% GA 1	25% OA	391	0
P17	25% EVA1	75%	45% BA 2	25% GA 1	30% ITDA	187	-12
P18	25% EVA1	75%	50% BA 2	50% GA 1	-	157	-9
P19	25% EVA1	75%	50% BA 3	50% GA3	-	620	-12
P20	25% EVA2	75%	50% BA 1	50% GA 1	-	234	-3
P21	20% EVA3	80%	50% BA 3	50% GA3	-	187	-9
비교예 1	25% EVA1	75%	100% BA 1	-	-	206	24
비교예 2	20% EVA1	80%	100% BA 2	-	-	132	27
비교예 3	25% EVA1	75%	50% BA 1	-	50% tBA	106	-6
비교예 4	20% EVA1	80%	45% BA 1	-	55% ITDA	118	-12
비교예 5	25% EVA1	75%	70% BA 1	-	30% 2-EHA	232	12
비교예 6	25% EVA1	75%	100% BA 3	-	-	666	0
비교예 7	25% EVA1	75%	-	100% GA1	-	94	-39

[0153]

[0154]

이의 효능을 측정하기 위해, 중합체 조성물을 원유 또는 잔사유에 첨가하고, 오일 중 결과(ASTM D97에 따른 유동점)로서 성취된 유동점 저하를 측정하였다. 시험 오일 01, 02 및 04는 서아프리카 산지의 원유이고, 03은 북아프리카 산지의 원유였다. 시험 오일 5는 원유 증류로부터의 잔류물이었다. 사용된 원유의 특성은 표 3에 보고된다. 오일의 조성은 IP 469-01에 따른 SARA 분석을 통해 수행하였다. 이는 포화된 탄화수소(Sat.), 방향족(Arom.), 수지(Res.) 및 아스팔텐(Asph.)의 원유 중 비율을 측정하는 것을 수반하였다. 왁스 외관 온도(WAT; wax appearance temperature)를 동적 시차 열량계(DSC)를 통해 측정하였다. 측정을 위한 출발 온도를 적어도 WAT 위로 10°C가 되도록 선택하였다. 샘플을 -2.5 K/min의 냉각 속도로 냉각하였다. 발열성 파라핀 결정화의 개시는 WAT에 의해 나타난다. 원유 01 내지 04에서 성취된 유동점 저하는 표 4 내지 7에 기재된다.

[0155] 표 3: 시험 오일 01 내지 05의 특성

시험 오일	유동점 (블랭크) [°C]	SARA 분석				WAT [°C]
		Sat. [%]	Arom. [%]	Res. [%]	Asph. [%]	
O1	15	53	22	24	1	30
O2	15	50	24	25	1	24
O3	30	71	18	5	6	36
O4	12	60	29	10	1	20
O5	18	29	50	13	8	16

[0156]

[0157] 표 4: 시험 오일 01에서 유동점 저하; 블랭크 PP +15℃

실시예	중합체	100 ppm
1	P1	-3
2	P2	-6
3	P3	-6
4	P4	9
5	P5	0
6	P6	-6
7	P7	0
8	P8	-3
9	P9	-3
10	P10	-3
11	P11	6
12	P12	9
13	P13	6
14	P14	0
15	P15	0
16	P16	-3
17	P17	0
18	P18	0
19	P19	-6
20 (C)	비교예 1	-6
21 (C)	비교예 2	-3
22 (C)	비교예 3	6
23 (C)	비교예 4	6
24 (C)	비교예 5	0
25 (C)	비교예 6	-6
26 (C)	비교예 7	15

[0158]

[0159] 표 5: 시험 오일 02에서 유동점 저하; 블랭크 PP +15

실시예	중합체	100 ppm
27	P1	-15
28	P2	-18
29	P3	-12
30	P4	-6
31	P5	-15
32	P6	-15
33	P9	-18
34	P13	-15
35	P14	-12
36	P15	-12
37	P16	-21
38	P17	-15
39	P18	-18
40	P19	-18
41	P20	-18
42 (C)	비교예 1	-24
43 (C)	비교예 2	-21
44 (C)	비교예 6	-21

[0160]

[0161] 표 6: 시험 오일 03에서 유동점 저하; 블랭크 PP +30

실시예	중합체	1000 ppm
45	P1	15
46	P5	12
47	P8	18
48	P11	15
49	P12	15
50	P13	18
51	P14	12
52	P18	12
53	P20	18
54 (C)	비교예 1	15
55 (C)	비교예 2	9
56 (C)	비교예 3	21
57 (C)	비교예 7	27

[0162]

[0163] 표 7: 시험 오일 04의 유동점 저하; 블랭크 PP +12

실시예	중합체	100 ppm	200 ppm
58	P1	3	-6
59	P2	0	-12
60	P3	-3	-15
61	P4	9	3
62	P5	6	0
63	P6	0	-12
64	P 10	0	-12
65	P13	-9	-12
66	P15	3	-6
67	P16	-3	-9
68	P17	9	3
69	P18	9	0
70	P19	6	-6
71	P21	3	-9
72 (C)	비교예 1	-9	-15
73 (C)	비교예 2	-6	-15
74 (C)	비교예 3	9	6
75 (C)	비교예 5	3	-3
76 (C)	비교예 6	6	-3
77 (C)	비교예 7	9	9

[0164]

[0165] 표 8: 정유 잔류물 05의 유동점 저하; 블랭크 PP +18

실시예	중합체	1500 ppm
78	P1	-9
79	P2	0
80	P3	-3
81	P4	3
82	P5	-6
83	P6	0
84	P7	6
85	P8	3
86	P9	-9
87	P11	-3
88	P12	3
89	P14	-6
90	P15	-6
91	P16	9
92	P17	-9
93	P18	-12
94	P21	-9
95 (C)	비교예 1	-3
96 (C)	비교예 2	-6
97 (C)	비교예 4	-3

[0166]

[0167]

저온에서 연장된 보관 동안 신규한 중합체 조성물의 농축물의 유동성을 평가하기 위해, 중합체 조성물을 50℃에서 35중량%의 중합체 함량을 갖도록 솔벤트 나프타(185 내지 215℃의 비점 범위를 갖는 고비점 방향족 혼합물) 중에 용해시키고, 실온으로 점차 냉각되게 하였다. 100ml 샘플을 실온에서 15시간 동안 저장 후, 유동성을 샘플 용기를 기울여서 ASTM D79와 유사하게 시험하였다. 샘플 병을 기울일 때 표면의 움직임은 샘플이 자유-유동하고 "OK"로서 기록되고; 겔 구조의 존재는 추가로 "겔"로서 기록됨을 나타내었다. 이어서, 생성물을 0℃에서 냉난방이 되는(climate-controlled) 캐비닛에서 저장하였다. 유동성의 첫번째 평가를 0℃에서 6시간 동안 저장 후 수행하고; 장기간 유동성/펌프능력의 평가를 0℃에서 추가 10일 동안 저장 후 동일한 시험 및 평가 원리에 의해 수행하였다. 유동성의 평가에서, 가능한 겔 형성/불균질성을 추가로 시험하였다.

[0168] 표 9: 저장 안정성 및 유동성의 평가

실시예	중합체	RT에서 유동성	0℃에서 유동성, 6시간 동안 저장	0℃에서 유동성, 10일 동안 저장
98	P1	OK	OK	OK
99	P2	OK	고체	고체
100	P3	OK	고체	고체
101	P4	OK	OK	OK
102	P5	OK	OK	OK
103	P5	OK	OK	OK
104	P6	OK	OK	OK
105	P7	OK	OK	OK
106	P8	OK	OK	OK
107	P9	OK	OK	OK
108	P10	OK	OK	OK
109	P11	OK	OK	OK
110	P19	OK	OK	OK
111	P20	OK	OK	OK
112	P21	OK	OK	OK
113 (C)	비교예 1	자유-유동/겔	고체	고체
114 (C)	비교예 2	고체	고체	고체
115 (C)	비교예 3	OK	OK	점성/겔
116 (C)	비교예 4	OK	고체	고체
117 (C)	비교예 5	OK	고체	고체
118 (C)	비교예 6	OK	점성/겔	고체

[0169]

[0170]

농축물 형태의 본 발명의 첨가제는, 저온에서 매우 우수한 유동성을 갖고, 동시에 원유의 유동점에 대해 우수한 효능을 갖는다. WO 2014/095412의 단쇄 또는 분지형 알킬 아크릴레이트는 첨가제의 고유 유동점 보다 단지 약간 낮은 유사한 맥락에서 제시되지만, 첨가되는 오일에서 침전되는 파라핀과의 공결정화가 가능하지 않고, 이에 따라 첨가제의 효능이 더 큰 정도로 약화된다.