(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C10L 1/14

(45) 공고일자 2002년07월03일
(11) 등록번호 10-0325574
(24) 등록일자 2002년02월07일

(21) 출원번호	10-1996-0700328	(65) 공개번호	특1996-0704015
(22) 출원일자	1996년01월22일	(43) 공개일자	1996년08월31일
번역문제출일자	1996년01월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1994/02432	(87) 국제공개번호	WO 1995/03377
(86) 국제출원일자	1994년07월22일	(87) 국제공개일자	1995년02월02일
(81) 지정국	국내특허 : 캐나다 중국 일본 대한민국 노르웨이 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 9315205.6 1993년07월22일 영국(GB)

(73) 특허권자 엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드 만셀 케이쓰 로드니
미국 뉴저지주 07036 린덴 피오 박스 710 이스트 린덴 애비뉴 1900
(72) 발명자 데이비스, 브리안 윌리암
영국 옥스포드셔 오엑스11 9피디 블루베리 런던 로드 파운드 퍼롱 롬바르디, 알레산드로
영국 옥스포드셔 오엑스13 5큐에프 아빙돈 튜브니 우드 더라이드 2 고버한, 하네쉬 고돈
영국 옥스포드 오엑스2 6디비 킹 스트리트 가이 코트22
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 민만호

(54) 첨가제및연료조성물

명세서

<1> 본 발명은 예를 들면, 110℃ 내지 500℃범위의 비등점을 가진 중간 증류 연료유등의 증류 석유 연료와 같은 연료유의 저온 유동성을 개선시키기 위한 첨가제의 사용에 관한 것이다.

<2> 연료유가 낮은 주변 온도가 되면, 왁스는 연료에서 분리되어 나와서 오일의 유동성을 손상시킬수 있다. 예를 들면, 중간 증류 연료는, 낮은 온도에서 침전하여 큰 왁스성 결정을 형성하여 연료 필터의 작은 소공 개구를 막는 왁스를 함유한다. 이러한 문제는, 디젤 엔진 연료 필터의 보통 구경이 전형적으로 약 5 내지 50 미크론이므로, 디젤 연료의 경우 특히 심각하다. 상기 문제를 극복하기 위한 첨가제는 이 분야에 공지되어있고 유동 개선제로 불린다.

<3> 상기 첨가제들은 왁스성 광유와 혼합되면 그속의 왁스 결정의 형태 및 크기를 변형시키고 결정간 및 왁스 및 오일사이의 접착력을 감소시켜 오일이 첨가제가 없을 때 보다 더 낮은 온도에서도 유체상태를 보존하도록 허용하는 왁스 결정 개질체로 작용할 수 있다.

<4> 오일의 저온-유동성을 개선하기 위해 이 분야에 개시된 많은 첨가제들은, 예를 들면 중합체성 또는 단량체성일 수 있는 유용성 첨가제 제품 또는 응축물들의 형태로 제 US-A-3,048,479 호, 제 UK-A-1,263,152 호, 제 US-A-3,961,961 호 및 제 EP-A-0,261,957 호에 개시되어있다. 상기 첨가제의 일부는 존재해 왔고 저온 유동 개선제로서 상업적으로 사용되고 있다.

<5> 당 분야는 또한 다른 첨가제들과 혼합하여 사용할 수 있는 저온 유동 개선제를 개시한다. 예를 들면, 제 UK-A-1,112,808 호는 녹방지제, 유화 방지제, 부식 방지제, 산화 방지제, 분산제, 염료, 염료-안정제, 흐림-방지제 및 대전방지 첨가제와 혼합된 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 개시한다.

<6> 본 발명에서, 상기 개시한 바와 같은 저온 유동 개선제의 저온 유통성을 당분야에서는 이제까지 저온 유동성을 개선시키는 것으로 공지되지 않은 조-첨가제를 이용하여 더욱 중대시킬 수 있다는 것을 발견한 것은 놀라운 일이다.

<7> 따라서, 본 발명의 첫번째 양태는 하나이상의 하기 (a) 내지 (d)를 포함하는 성분(A)에서 선택된 조-첨가제의 사용이며, 이는 다량의 연료유와, 공중합체성 에틸렌 유동 개선제를 포함하는 저온 유동 개선제 첨가제를 포함하는 소량의 성분(B)를 포함하는 조성물에서 사용되고, 이러한 사용은 상기 조성물의 저온 유동성을 향상시킨다:

<8> (a) 하이드로카빌-카복시 아실화제로 아실화되거나, 하이드로카빌화되거나, 하이드로카복실화된 아민을 포함하는 유용성 무회 분산제/청정제;

<9> (b) 2 내지 50개의 탄소원자를 갖는 카복실산과 하나 이상의 탄소원자를 갖는 알콜의 에스테르를

포함하는 유용성 윤활성 첨가제;

<10> (c) 유용성 니트레이트 또는 퍼옥시 세탄 개선제; 및

<11> (d) 실리콘-기재의 조성물 또는 카복실계 아실화제로 아실화된 하나이상의 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 폴리아민을 포함하는 유용성 석유 연료 소포제.

<12> 본 발명에 따른 성분 (A)에 의한 성분(B)의 저온 유동 성능의 증가는 첨가제를 연료유에 블렌딩하는데에 적용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 두번째 양태는 하기 (ⅰ) 내지 (iv) 단계를 포함하는, 첨가제를 연료유와 블렌딩하는 방법이다:

<13> (ⅰ) 상기 정의된 성분 (B)를 연료유에 주입하는 단계;

<14> (ii) 상기 정의된 성분 (A)를 연료유에 주입하는 단계;

<15> (iii) 단계 (ⅰ) 및 (ii)의 주입후에 연료유의 저온 유동성을 측정하는 단계 ; 및

<16> (iv) 단계 (iii)의 결과를 고려하여, 성분 (B) 및 (A)의 상대적인 주입 속도를 조절하여 이들의 상대적인 비율을 조절하므로써 연료유에 바람직한 저온 유동성을 제공하는 단계.

<17> 본 발명의 두번째 양태에서는, 연료유는 바람직하게는 단계(ⅰ)을 제 1 장소에서 수행하고 단계(ii)를 제 2 장소에서 수행하며, 제 1 및 제 2 장소는 함께 끝날수 있고 공통 주입구로 주입되는 유동 스트림의 형태이다. 공정이 자동화되어, 예를 들면 저온 필터 막힘점(CFPP)을 측정하고 정보를 제어기로 공급하여 성분 (B) 및 (A)의 하나 또는 둘다의 주입을 조절함으로써, 감지기가 단계 (iii)을 수행할 수 있다.

<18> 본 발명은 놀랍게도 원하는 저온 유동 개선 효과를 얻기 위해 사용되는 성분 (5)의 양을 감소시킬 수 있다.

<19> 본 발명의 특징은 더욱 자세히 토론될 것이다. 이후에 언급된 명세서들은 참고로 본원에 인용되어 있다.

<20> 본 명세서에서 사용되는 "하이드로카빌"이란 용어는 탄소원자가 분자의 나머지에 직접 연결되어 있고 탄화수소 또는 주로 탄화수소의 성질을 가진 기를 의미한다. 예는 지방족(예, 알킬 또는 알케닐), 지환족(예, 사이클로알킬 또는 사이클로알케닐), 방향족 및 지환족으로 치환된 방향족 및 방향족으로 치환된 지방족 및 지환족 기를 비롯한 탄화수소기이다. 유리하게는 지방족기는 포화되어있다. 이들 기는 기의 탄화수소 성질을 전적으로 변화시키지않는 비-탄화수소 치환기를 함유할 수있다. 예는 케토, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, 알콕시 및 아실을 포함한다. 만약 하이드로카빌기가 치환되면 단일치환기가 바람직하다.

<21> 치환된 하이드로카빌기의 예는 2-하이드록시에틸, 3-하이드록시프로필, 4-하이드록시부틸, 2-케토프로필, 에톡시에틸 및 프로폭시프로필이다. 기는 탄소원자로 조성된 쇄 또는 고리에서 탄소원자외의 원자를 또한 또는 다르게는 함유할 수 있다. 적합한 헤테로 원자는 질소, 황 및 바람직하게는 산소 등을 포함할 수 있다.

<22> 성분 (A)

<23> 참고번호는 저급 코드 문자에 의해 상기 정의된 조성물을 의미한다:

<24> (a) 무회 분산액은 연료유의 청정성을 개선시키고 연소시 금속을 함유한 잔기를 거의 또는 전혀 남기지 않는 분산액이다. 이들은 다양한 특허 명세서에 개시되어 있고 하기를 포함한다:

<25> - 알케닐 숙신이미드 폴리아민과 같은 하이드로카빌 폴리카복시아실화제(예, 하이드로카빌 디카복실 무수물)로, 예를 들면 알케닐기가 폴리이소부틸렌인 경우에 아실화되는 폴리아민. 예는 제EP-A-0,482,253호에 개시되어 있다. 또한 제 EP-A-0,525,052호에서 개시된 것과 같은 상기 폴리아민의 환형화 생성물을 포함한다.

<26> 폴리이소부틸렌과 같은 폴리올레핀기 등으로 하이드로카빌화된 폴리아민. 예는 제 WO 91/12302호에 개시되어 있다.

<27> - 하이드로카빌기가 6 내지 26개의 탄소원자(예, 8 또는 10)를 갖고 바람직하게는 옥소-알콜 유도체와 같은 메틸 분지된 알킬인 알킬 에테르 모노아민과 같은 하이드로카빌 에테르 아민. 아민은 예를 들면 2 내지 8개의 탄소원자를 가질 수 있다. 예는 제 US-A-4,319,987 호에 개시되어 있다. 다른 예는 제 US-A-4,409,000 호에 기재된 바와 같은 알콕실화된 아민이다.

<28> (b) 윤활성 첨가제임을 특징으로 하는 산, 알콜 및 에스테르를 하기에 더욱 자세히 설명할 것이다.

<29> (ⅰ) 산

<30> 에스테르가 유도되어지는 산은 모노 또는 폴리카복실산일 수 있고, 지방족, 포화 또는 불포화, 직쇄 또는 분지쇄, 모노 및 디카복실산등이 바람직하다. 예를 들면 산은 하기 일반식을 가질수 있다:

<31> $R^1(COOH)x$

<32> 상기 식에서,

<33> x는 1 또는 1 내지 4의 정수이고,

<34> R^1은 2 내지 50 개의 탄소 원자를 갖고, x의 값에 해당하는 1가 또는 다가의 하이드로카빌기이고,

<35> -COOH기는, 하나이상 존재하는 경우, 서로 상이한 탄소원자에서 선택적으로 치환될 수 있다.

<36> "하이드로카빌"은 탄소 및 수소를 함유하고 탄소원자에 의해 분자의 나머지에 연결되는 기를 의미한다. O, S, N 또는 P와 같은 하나 이상의 헤테로 원자가 삽입될 수 있는 직쇄 또는 분지쇄일수 있고, 포화 또는 불포화될 수 있고, 지방족 또는 지환족 또는 헤테로사이클릭을 포함하는 방향족일 수 있고 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 바람직하게는, 상기 산이 모노카복실계이면, 하이드로카빌기는 10 내지 30개(예, 12개)의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 알케닐기이다. 즉 상기 산은 포화 또는 불포화되어 있다. 알케닐기는 하나 이상, 예를 들어 1, 2 또는 3개의 2중 결합을 가질 수 있다. 포화된 카복실산의 예는 올레산, 엘라이드산, 팔미톨레산, 페트로셀산, 리시놀레산, 엘레오스테아르산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코사노산, 가돌레산, 에루크산 및 하이포가에산과 같은 10 내지 22 개의 탄소원자를 갖는 카복실산이다. 산이 2 내지 4 개의 카복시기를 갖는 폴리카복실이면, 하이드로카빌기는 바람직하게는 치환되거나 치환되지 않은 폴리메틸렌이다.

<37> (ii) 알콜

<38> 에스테르가 유도되어지는 알콜은 1가 알콜 또는 다가알콜, 예를 들어 3가 알콜일 수 있다. 예를 들면, 알콜은 하기 일반식을 갖는다.

<39> $R^2(OH)y$

<40> 상기 식에서,

<41> y는 1 또는 그 이상인 정수를 나타내고,

<42> R^2는 1 또는 10개 이하의 탄소원자를 갖고, y값에 상응하는 1가 또는 다가인 하이드로카빌기를 나타내고,

<43> -OH기는, 하나 이상 존재하는 경우, 서로 상이한 탄소원자에 선택적으로 치환된다.

<44> "하이드로카빌"은 상기 산에 대해 주어진 바와 동일한 의미를 갖는다. 알콜의 경우, 하이드로카빌기는 바람직하게는 알킬기 또는 치환되거나 치환되지 않은 폴리메틸렌기이다. 1가 알콜의 예는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 알콜과 같은 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬알콜이다.

<45> 다가 알콜의 예는 분자내에 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4의 하이드록시기 및 2 내지 90, 바람직하게는 2 내지 30, 더욱 바람직하게는 2 내지 12, 가장 바람직하게는 2 내지 5개의 탄소원자를 갖는 지방족, 포화 또는 불포화된, 직쇄 또는 분지쇄 알콜이다. 더욱 구체적인 예로 다가 알콜은 글리콜 또는 디올, 또는 글리세롤과 같은 3가 알콜일 수 있다.

<46> (iii) 에스테르

<47> 에스테르는 단독으로 또는 하나 이상의 에스테르의 혼합물로 사용될 수 있고 탄소, 수소 및 산소만으로 구성될 수 있다. 바람직하게는 에스테르는 분자량 200 이상을 갖거나 10개 이상의 탄소원자를 갖거나 둘 모두이다.

<48> 사용될 수 있는 에스테르의 예는 상기 예시된 포화 또는 불포화된 모노카복실산의 메틸 에스테르와 같은 저급 알킬 에스테르이다. 상기 에스테르는 식물성 또는 동물성 원료의 천연 지방 및 오일의 비누화 및 에스테르화에 의해 또는 저급 지방족 알콜과의 에스테르교환화에 의해 수득될 수 있다.

<49> 사용될 수 있는 다가 알콜의 에스테르의 예는 모든 하이드록시기가 에스테르화된 에스테르, 하이드록시기 전부가 에스테르화되지는 않은 에스테르 및 그의 혼합물이다. 구체적인 예는 3가 알콜과 하나 이상의 상기 언급된 포화 또는 불포화 카복실산에서 제조된 에스테르, 예를 들어 글리세롤 모노에스테르 및 글리세롤 디에스테르(예를 들어, 글리세롤 모노올리에이트, 글리세롤 디올리에이트 및 글리세롤 모노스테아리에이트)이다. 상기 다가 에스테르는 당 분야에 개시된 에스테르화에 의해 제조될 수 있고/있거나 상업적으로 이용될 수 있다.

<50> 에스테르는 하나 이상의 유리 하이드록시기를 가질 수 있다.

<51> 예는 제 WO-PCT/EP 94/00148 호에 개시되어 있다.

<52> (c) 세탄 개선제의 예는 30개 이하의 탄소원자, 바람직하게는 12개이하의 탄소원자를 갖는 지방족 또는 지환족기, 바람직하게는 포화된 기를 함유하는 니트레이트 에스테르와 같은 유기 니트레이트이다. 상기 니트레이트의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소-옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 알릴, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실, 사이클로데실, 2-에톡시에틸 및 2-(2-에톡시에톡시)에틸 니트레이트이다. 다른 예는 연료 가용성 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드 및 퍼옥시 에스테르이다.

<53> (d) 소포제의 예는 실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체, 예를 들면, 일반식 $R_2SiO_{0.5(4-b)}$(여기서, R은 할로겐 원자 또는 선택적으로 할로겐화된 탄화수소기를 나타내고 b는 1 내지 3이다)의 둘 이상의 실록산기를 함유하는 하나 이상의 실록산 블록 및 둘 이상의 옥시알킬렌기를 함유하는 하나 이상의 폴리옥실알킬렌 블록을 포함하는, 본원에 참고로 인용되어 있는 미합중국 특허 제 3 233 986 호에 개시되어 있는 공중합체이다. 일반적으로 알킬렌기는 2 또는 3개의 탄소원자를 갖고 일반적으로 에틸렌옥시 및 프로필렌옥시기가 둘다 존재한다. 유리하게는, 상기 공중합체는 폴리메틸실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체이고 바람직하게는 하기 일반식을 갖는다.

<54> $(CH_3)_3SiO[CH_3(A)SiO]_m[(CH_3)_2SiO]_n Si(CH_3)_3$

<55> 상기 식에서,

<56> A는 $-(CH_2)_pO(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_yZ$를 나타내고, 이때, Z는 하이드로카빌, OC(하이드로카빌) 또는, 바람직하게는 수소를 나타내고, m 및 n의 절대값, 그들의 비, p, x 및 y의 값 및 그들의 비는 다양하게 변할 수 있지만 총값은 바람직하게는 600 내지 25000의 범위의 중량 평균 분자량을 제공한다. m:n의 비는 바람직하게는 10:1 내지 1:20 이거나, n의 값은 0일 수 있고 x:y의 비는 유리하게는 1:100 내지 100:1이고, 바람직하게는 20:80 내지 100:1이거나 x 또는 y의 둘 모두가 아닌 하나는 0일 수 있다. 바람직한 소포제는 티에이치 골드슈미츠 애이지(Th. Goldschmidt AG)의 TEGOPREN이란 상표명로 시판된다.
유리하게는, 소포제는 연료에 0.0001 내지 0.2중량%, 바람직하게는 0.005 내지 0.02중량%의 범위내의 비로 존재한다. 다른 소포제는 제 WO 94/06894 호에 개시된 바와같은 아실화 폴리아민에 의해 제조되는 것 등을 함유하는 비-실리콘일 수 있다.

<57> 성분(B)

<58> 에틸렌/불포화된 에스테르 공중합체 유동 개선제와 같은 에틸렌 공중합체 유동 개선제들은 옥시 탄화수소 측쇄에 의해 분할되는 폴리메틸렌 주쇄를 갖는다.

<59> 보다 구체적으로는, 상기 공중합체는 에틸렌에서 유도된 단위에 추가되어 하기 일반식의 단위를 갖는 에틸렌 공중합체를 포함할 수 있다:

<60> $-CR^5R^6-CHR^7-$

<61> 상기 식에서,

<62> R^6은 수소 또는 메틸기를 나타내고;

<63> R^5는 $-OOCR^8$ 또는 $-COOR^8$기(여기서, R^8은 수소 또는 C_1 내지 C_{28}, 바람직하게는 C_1 내지 C_9의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고 단, R^5가 $-COOR^8$이면 R^8은 수소가 아니다)를 나타내고;

<64> R^7은 수소 또는 $-COOR^8$이다.

<65> 이들은 에틸렌계 불포화된 에스테르 또는 그의 유도체와 에틸렌과의 공중합체를 포함할 수 있다. 한 예는 불포화된 카복실산의 에스테르와 에틸렌과의 공중합체이지만, 에스테르는 바람직하게는 포화된 카복실산을 갖는 불포화된 알콜중의 하나이다. 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체가 바람직하다; 에틸렌-비닐 아세테이트, 에틸렌 비닐 프로피오네이트, 에틸렌-비닐 헥사노에이트 또는 에틸렌-비닐 옥타노에이트 공중합체가 바람직하다. 바람직하게는, 공중합체는 1 내지 25, 예컨대 1 내지 20몰%의 비닐 에스테르, 보다 바람직하게는 3 내지 17몰%의 비닐 에스테르를 함유한다. 이들은 또한 미합중국 특허 제 3,961,916호에 개시된 것과 같은 두가지 공중합체의 혼합물의 형태일 수도 있다. 바람직하게는 중기상 삼투압계에 의해 측정된 중합체의 수 평균 분자량은 1,000 내지 10,000, 보다 바람직하게는 1,000 내지 5,000이다. 경우에 따라, 공중합체는 추가의 공단량체에서 유래될 수 있다. 예를 들어, 추가의 공단량제가 이소부틸렌 또는 디이소부틸렌인 경우, 삼원공중합체 또는 사원공중합체 또는 고급 중합체일 수 있다.

<66> 상기 공중합체는 공단량체의 직접적인 공중합화 반응에 의해 제조될 수 있다. 상기 공중합체는 또한 상이한 에틸렌 불포화 에스테르 공중합체를 수득하는 에틸렌 불포화된 에스테르 공중합체의 에스테르교환 반응 또는 가수분해 및 재에스테르화에 의해 제조될 수 있다. 예를들면, 에틸렌 비닐 헥사노에이트 및 에틸렌 비닐 옥타노에이트 공중합체는 상기 방법, 예를 들면 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체로부터 제조될 수 있다.

<67> 성분 (B)는 하나 이상의 하기 성분과 같은 보조-성분과 함께 사용될 수 있다:

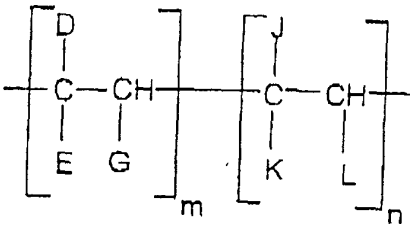
<68> 빗형(Comb) 중합체

<69> 빗형 중합체는 문헌["Comb-Likc Polymers. Strurture and Properties", N. A. Plate 및 V. P. Shibaev, J. Poly. Scl. Macromolecular Revs., 8, p 117 내지 253(1974)]에 개시되어 있다.

<70> 일반적으로, 빗형 중합체는 10 내지 30개의 탄소원자를 갖고 중합체 주쇄로부터 매달리고 상기 분지 또는 분지들이 주쇄에 직접 또는 간접적으로 결합된 하이드로카빌 분지, 옥시하이드로카빌 분지등과 같은 하나 이상의 장쇄 분지를 갖는다. 간접 결합의 예는 삽입된 원자 또는 기에 의한 결합을 포함하고 상기 결합은 공유 및/또는 염에서와 같은 전자결합을 포함할 수 있다.

<71> 유리하게는, 빗형 중합체는 탄소, 질소 및 산소로부터 선택되는, 6개 이상, 바람직하게는 10개 이상의 원자를 함유한 측쇄를 직쇄에 갖는 단위 25몰% 이상, 바람직하게는 40몰% 이상, 더욱 바람직하게는 50몰% 이상을 갖는 단독 중합체 또는 공중합체이다.

<72> 바람직한 빗형 중합체의 예로는 하기 일반식의 단위를 함유한 것들을 포함할 수 있다:



<74> 상기 식에서,

<75> D 는 R^{11}, $COOR^{11}$, $OCOR^{11}$, $R^{12}COOR^{11}$ 또는 OR^{11} 이고,

<76> E 는 H, CH_3, D 또는 R^{12}이고,

<77> G 는 H 또는 D이고,

<78> J 는 H, R^{12}, $R^{12}COOR^{11}$ 또는 아릴 또는 헤테로사이클릭이고,

<79> K 는 H, $COOR^{12}$, $OCOR^{12}$, OR^{12} 또는 COOH이고,

<80> L 는 H, R^{12}, $COOR^{12}$, $OCOR^{12}$ 또는 아릴이고,

<81> R^{11} 은 C_{10} 이상의 하이드로카빌이고,

<82> R^{12} 은 C_1 이상의 하이드로카빌이고,

<83> m 및 n은 몰비를 나타내고 그들의 합은 1이고 m은 유한하고 1 이하이며, n은 0 내지 1 미만이고, 바람직하게는 m은 1.0 내지 0.4의 범위내에 있고, n은 0 내지 0.6의 범위에 있다. R^{11}은 바람직하게는 10 내지 30개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고 R^{12}는 유리하게는 1 내지 30개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타낸다.

<84> 빗형 중합체는 원하거나 필요하다면 다른 단량체에서 유래된 단위들을 함유할 수 있다. 둘 이상의 상이한 빗형 공중합체를 포함하는 것은 본 발명의 범위내이다.

<85> 이들 빗형 중합체들은 말레산 무수물 또는 푸마르산 및 다른 에틸렌계 불포화된 단량체,즉 α-올레핀 또는 비닐 아세테이트와 같은 불포화된 에스테르와의 공중합체일 수 있다. 2 대 1 및 1 대 2의 범위에서의 몰비가 적절하지만, 공단량체의 등가몰량을 사용하는 것이 필수적이지는 않지만 바람직하다. 말레산 무수물 등과 공중합될 수 있는 올레핀의 예는 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센을 포함한다.

<86> 공중합체는 임의의 적합한 방법에 의해 에스테르화 될 수 있고 말레산 무수물 또는 푸마르산이 50% 이상 에스테르화되는 것은 필수적이지는 않지만 바람직하다. 사용될 수 있는 알콜의 예는 n-데칸-1-올, n-도데칸-1-올, n-테트라데칸-1-올, n-헥사데칸-1-올 및 n-옥타데칸-1-올을 포함한다. 알콜은 또한 1-메틸펜타데칸-1-올, 2-메틸트리데칸-1-올과 같이 쇄당 하나 이하의 메틸 분지를 포함할 수 있다. 알콜은 보통 알콜 및 단일 메틸 분지 알콜의 혼합물일 수 있다. 상업적으로 시판되는 알콜 혼합물보다 순수한 알콜을 사용하는 것이 바람직하지만, 혼합물을 사용한다면 R^{12}는 알킬기내의 탄소원자의 평균수를 의미한다; 1 또는 2 위치에서 분지를 함유하는 알콜을 사용한다면 R^{12}는 알콜의 직쇄의 주쇄 부분을 의미한다.

<87> 이 빗형 중합체들은 구체적으로는 유럽특허원 제 153 176 호, 제 153 177 호 및 제 225 688 호, 및 제 WO 91/16407 호에 개시된 공중합체들과 같은 푸마레이트 또는 이타코네이트 중합체 및 공중합체일 수 있다.

<88> 특히 바람직한 푸마르산 빗형 중합체들은 알킬 푸마레이트 및 비닐 아세테이트와의 공중합체이고, 이 때 알킬기는 12 내지 20개의 탄소원자를 가지며, 더욱 구체적으로는 14개의 탄소원자를 갖는 알킬기이며, 이때 알길기는 C_{14}/C_{16} 알킬기의 혼합물이며, 상기 공중합체는 등가몰량의 푸마르산 및 비닐 아세테이트의 혼합물을 용액 공중합화하고, 생성된 공중합체를 바람직하게는 직쇄 알콜인 알콜 또는 알콜의 혼합물과 반응시켜 제조된다. 혼합물이 사용될 때에는 보통의 C_{14} 및 C_{16} 알콜의 중량비로 1:1의 혼합물이 유리하다. 또한, C_{14} 에스테르와 혼합된 C_{14}/C_{16} 에스테르와의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 혼합물에서 C_{14} 대 C_{14}/C_{16} 의 비는 중량으로 유리하게는 1:1 내지 4:1, 바람직하게는 2:1 내지 7:2 및 가장 바람직하게는 약 3:1이다 특히 바람직한 푸마레이트 빗형 중합체는 증기상 삼투압제(VPO)에 의해 측정되는 경우, 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 1,000 내지 30,000 범위의 수 평균 분자량을 가질 수 있다.

<89> 다른 적합한 빗형 중합체는 중합체, α-올레핀과의 공중합체, 스티렌과 말레산 무수물의 에스테르화된 공중합체 및 스티렌과 푸마르산의 에스테르화된 공중합체이다; 본 발명에 따르면, 상기 명시된 바와같이, 둘 이상의 빗형 중합체의 혼합물을 사용할 수 있고, 이러한 사용이 유리할 수 있다.

<90> 빗형 중합체의 다른 예는 에틸렌과 하나 이상의 α-올레핀, 바람직하게는 20개 이하의 탄소원자를 갖는 n-데센-1 및 n-도데센-1인하나 이상의 α-올레핀의 공중합체와 같은 탄화수소 중합체이다. 바람직하게는 상기 공중합체의 수 평균 분자량은 30,000이상이다. 탄화수 소공중합체는 당 분야에 공지된 방법, 예를 들면 지글러(Ziegler)형의 촉매를 사용하여 제조될 수 있다.

<91> 선형기 화합물

<92> 상기 화합물은 10 내지 30의 탄소원자를 갖는 하나 이상의 실질적으로 선형인 알킬기가 비-중합성 유기 잔기에 연결되어 상기 알킬기의 탄소원자 및 하나 이상의 비-말단 산소원자를 포함하는 원자의 하나 이상의 선형쇄를 제공하는 화합물을 포함한다.

<93> "실질적으로 선형"은 바람직하게는 직쇄인 알킬기를 의미하지만 본질적으로는 단일한 메틸기의 형태로서 사용될 수 있는 분지도가 낮은 직쇄 알릴기를 의미한다.

<94> 바람직하게는, 화합물은 선형쇄가 하나 이상의 상기 알킬기의 탄소원자를 포함할 수 있는 경우, 둘 이상의 상기 알킬기를 갖는다. 화합물이 세 개 이상의 상기 알킬기를 가지면 겹칠수 있는 하나 이상의 상기 선형쇄가 있을 수 있다. 선형쇄 또는 쇄들은 화합물내의 임의의 2 개의 상기 알킬기 사이에서 연결기의 일부를 제공할 수 있다.

<95> 산소원자 또는 원자들은 바람직하게는 쇄의 탄소원자 사이에 직접적으로 삽입되고, 모노 또는 폴리-옥시알킬렌기의 형태로 제공될 수 있고, 상기 옥시 알킬렌기는 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소원자를 가지며 그예는 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌이다.

<96> 명시된 바와 같이 쇄 또는 쇄들은 탄소 및 산소원자를 포함한다. 이들은 또한 질소원자와 같은 다른 헤테로-원자를 포함한다.

<97> 화합물은 알킬기가 화합물의 나머지에 -O-CO n 알킬 또는 CO-O n 알킬기로 연결된 에스테르일 수 있고, 이 때 -O-CO n 알킬에서 알킬기는 산에서 유도되고 화합물의 나머지는 다가 알콜에서 유도되며, -CO-O n 알킬에서 알킬기는 알콜에서 유도되고 화합물의 나머지는 폴리카복실산에서 유도된다. 또한, 화합물은 알킬기가 화합물에 -O-n-알킬기로 연결된 에스테르일 수 있다. 화합물은 둘다 에스테르 및 에테르일 수 있거나 또는 상이한 에스테르기를 함유할 수 있다.

<98> 예는 폴리옥시알킬렌 에스테르, 에테르, 에스테르/에테르들 및 그의 혼합물을 포함하고, 특히 제 EP-A-61 895호 및 미합중국 특허 제 4,491,455 호에 개시된 바와 같이 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상의 C_{10} 내지 C_{30}의 선형 알킬기 및 5,000 이하의 분자량, 바람직하게는 200 내지 5,000의 분자량의 폴리옥시알킬렌 글리콜기를 포함하고, 상기 폴리옥시알킬렌 글리콜의 알킬렌기는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유한다.

<99> 사용될 수 있는 바람직한 에스테르, 에테르 또는 에스테르/에테르는 구조적으로 하기 일반식으로 나타낸다:

<100> $R^{23}OBOR^{24}$

<101> 상기 식에서,

<102> R^{22} 및 R^{24}는 동일하거나 상이하고

<103> (a) n-알킬-

<104> (b) n-알킬-CO-

<105> (c) n-알킬-OCO-(CH_2)n-

<106> (d) n-알킬-OCO-(CH_2)nCO-일 수 있고,

<107> n은 1 내지 34이고 알킬기는 선형이고 10 내지 30개의 탄소원자를 함유하고,

<108> B는 글리콜의 폴리알킬렌 부분을 나타내고(이때, 알킬렌기는 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는다), 예를 들면 실질적으로 선형인 폴리옥시메틸렌, 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시트리메틸렌 잔기이고; 저급 알킬 측쇄(폴리옥시프로필렌 글리콜과 같은)의 약간의 분지도는 용인될 수 있으나 글리콜이 실질적으로 선형인 것이 바람직하다. B는 또한 질소를 함유할 수 있다.

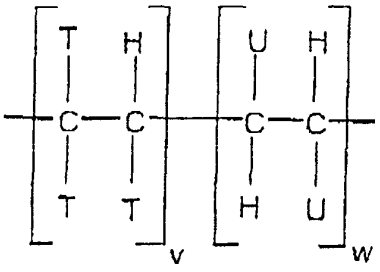
<109> 적합한 글리콜은 일반적으로 약 100 내지 5,000, 바람직하게는 약 200 내지 2,000의 분자량을 갖는 실질적으로 선형인 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 및 폴리프로필렌 글리콜(PPG)이다. 에스테르가 바람직하고 10 내지 30개의 탄소원자를 함유한 지방산이 글리콜과 반응하여 에스테르 첨가제를 형성시키는 데 유용하고, 바람직하게는 C_{18} 내지 C_{24}의 지방산, 특히 베헤닉산을 사용하는 것이 바람직하다. 에스테르는 또한 폴리에톡실화된 지방산 또는 폴리에톡실화된 알콜을 에스테르화시켜 제조될 수 있다.

<110> 폴리옥시 알킬렌 디에스테르, 디에테르, 에테르/에스테르 및 그의 혼합물은 첨가제로 적합하고, 석유-기재의 성분이 협의의 비등 증류물인 경우, 소량의 모노에테르 및 모노에스테르(제조 공정에서 종종 형성된다)도 또한 존재하는 경우, 디에스테르가 바람직하다. 다량의 디알킬 화합물이 존재하는 것은 활성 성능에 중요하다. 특히, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리에틸렌/폴리프로필렌 글리콜 혼합물의 스테아릭 또는 베헤닉 디에스테르가 바람직하다.

<111> 상기 일반적인 범주의 다른 화합물의 예는 일본 특허 공개 제 2-51477 호 및 제 3-34790 호 및 제 EP-A-117,108 호 및 제 EP-A-326,356 호에 개시되어 있는 화합물 및 제 EP-A-356,256 호에 개시된 바와 같은 환상 에스테르화된 에톡실레이트이다.

<112> 탄화수소 중합체

<113> 예는 하기 일반식으로 표현된다.



<115> 상기 식에서,

<116> T는 H 또는 R^1이고,

<117> U는 H, T 또는 아릴이고,

<118> R^1은 C_{1-30} 하이드로카빌이고,

<119> v 및 w는 몰비를 나타내고,

<120> v는 1.0 내지 0.0의 범위이고,

<121> w는 0.0 내지 1.0의 범위이다.

<122> 이들 중합체는 에틸렌계 불포화된 단량체에서 직접적으로 또는 이소프렌 및 부타디엔과 같은 단량체에서 제조된 중합체를 수소화시켜 간접적으로 제조될 수 있다.

<123> 바람직한 탄화수소 중합체는 에틸렌과 30,000 이상의 수평균분자량을 갖는 하나 이상의 α-올레핀의 공중합체이다. 바람직하게는 α-올레핀은 20개 이하의 탄소원자를 갖는다. 상기 올레핀의 예는 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, n-옥텐-1, 이소옥텐-1, n-데센-1 및 n-도데센-1이다. 공중합체는 또한 소량의 예를 들면, 10중량% 이하의 다른 공중합화가능한 단량체, 예를 들면 α-올레핀외의 올레핀 및 비공액 디엔을 포함할 수 있다. 바람직한 공중합체는 에틸렌-프로필렌 공중합체이다. 이러한 유형의 둘 이상의 상이한 에틸렌-α-올레핀 공중합체를 포함하는 것은 본 발명의 범위이내이다.

<124> 에틸렌-α-올레핀 공중합체의 수 평균 분자량은 상기 명시된 바와 같이, 폴리스티렌 표준물에 대해 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 바에 의하면 30,000 이상, 유리하게는 60,000 이상이고 바람직하게는 80,000 이상이다. 기능적으로는 상한은 없지만 약 150,000 보다 큰 분자량에서는 점도의 증가로 인해 혼합이 어려워지고 바람직한 분자량은 약 60,000 및 80,000 내지 120,000 사이의 범위이다.

<125> 유리하게는, 공중합체는 50 및 85% 사이의 몰 에틸렌 함량을 갖는다. 보다 유리하게는, 에틸렌 함량은 57 내지 80%사이이고, 바람직하게는 58 내지 73%이고, 더욱 바람직하게는 62 내지 71%이고, 가장 바람직하게는 65 내지 70%이다.

<126> 바람직한 에틸렌-α-올레핀 공중합체는 62 내지 71%의 몰 에틸렌 함량을 갖고 60,000 내지 120,000사이의 범위의 수평균 분자량을 갖는 에틸렌-프로필렌 공중합체이고, 특히 바람직한 공중합체는 에틸렌 함량이 62 내지 71%이고 분자량이 80,000 내지 100,000인 에틸렌-프로필렌공중합체이다.

<127> 공중합체는 당해 분야에 공지된 임의의 방법으로, 예를 들면 지글러 형의 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 유리하게는, 매우 결정성인 중합체는 저온에서 연료유에서는 상대적으로 불용성이므로 중합체는 실질적으로 무정형이다.

<128> 첨가제 조성물은 또한 증기상 삼투압제에 의해 측정되는 경우 7500 이하, 유리하게는 1,000 내지 6,000, 바람직하게는 2,000 내지 5,000의 수 평균 분자량을 갖는 에틸렌-α-올레핀 공중합체를 추가로 포함한다. 상기의 적절한 α-올레핀 또는 스틸렌은 프로필렌과 함께 바람직하다. 비록, 에틸렌 중량의 에틸렌-프로필렌 공중합체의 86몰%가 유리하게 사용될 수 있지만, 유리하게는 에틸렌 함량은 약 60 내지 77몰%이다.

<129> 탄화수소 중합재의 예는 제 WO-A-9 111 488 호에 개시되어 있다.

<130> 극성 화합물

<131> 상기 화합물은 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상의 일반식 NR^1의 치환기를 갖는 유용성 극성 질소 화합물을 포함하고, 이 때 R^1은 8 내지 40개의 원자를 함유한 하이드로카빌기를 나타내고, 치환기 또는 치환기들의 하나 이상은 그로부터 유래된 양이온의 형태로 존재할 수 있다. 유용성 극성 질소 화합물은 이온성 또는 비-이온성이고 연료에서의 왁스 결정 성장 저해제로서 작용할 수 있다. 이는 하기와 같은 화합물 (i) 내지 (iii)의 하나 이상을 포함한다:

<132> (i) 하이드로카빌 치환된 아민 1 몰 이상을 1 내지 4개의 카복실산기 또는 그의 무수물을 갖는 하이드로카빌산 1몰과 반응시킴으로써 형성된 아민 염 및/또는 아미드(일반식 $=NR^1$ 의 치환기는 R^1 이 상기에서 정의한 바와 같고 R^2가 수소 또는 R^1이고, 단 R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있는 일반식 $-NR^1R^2$ 이고,이 치환기는 화합물의 아민 염 및/또는 아미드기의 일부를 구성한다).

<133> 총 30 내지 300, 바람직하게는 50 내지 150개의 탄소원자를 함유하는 에스테르/아미드를 사용할 수 있다. 이들 질소 화합물은 미합중국 특허 제 4 211 534호에 기술되어 있다. 적당한 아민은 일반적으로 장쇄 C_{12}-C_{40} 1 차, 2 차, 3 차 또는 4 차 아민 또는 이들의 혼합물이지만, 생성된 질소 화합물이 유용성이고 보통 총 약 30 내지 300 개의 탄소원자를 함유한다면 단쇄 아민도 사용될 수 있다. 질소화합물은 하나 이상의 직쇄 C_8 내지 C_{40}, 바람직하게는 C_{14} 내지 C_{24} 알킬 단편을 함유한다.

<134> 적당한 아민은 1차, 2차, 3차 또는 4차 아민이며 2차 아민이 바람직하다. 3 차 및 4 차 아민은 아민 염만을 형성할 수 있다. 아민의 예로는 테트라데실 아민, 코코아민 및 수소화된 탈로우아민을 포함한다. 2차 아민의 예로는 디옥타틀실 아민 및 메틸-베헤닐 아민 등을 들 수 있다. 또한 아민 혼합물은 천연 물질로부터 유도된 화합물 등이 적합하다. 바람직한 아민은 일반식 HNR^1R^2 의 2 차 수소화된 탈로우 아민(R^1 및 R^2 는 약 4% C_{14}, 31% C_{16}, 59% C_{18}로 구성되는 수소화된 탈로우 지방으로부터 유도된 알킬기이다)이다.

<135> 질소 화합물을 제조하기에 적합한 카복실산 및 이들의 무수물의 예로는 사이클로헥산 1,2-디카복실산, 사이클로헥센 1,2-디카복실산, 사이클로펜탄 1,2-디카복실산 및 나프탈렌 디카복실산, 및 디알킬 스피로비스락톤을 비롯한 1,4-디카복실산 등이다. 일반적으로 이들 산은 사이클릭 잔기에 약 5 내지 13개의 탄소원자를 갖는다. 본 발명에 바람직한 산은 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산과 같은 벤젠 디카

복실산이다. 프탈산 또는 그의 무수물이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 화합물은 프탈산 무수물 1 몰을 이수소화된 탈로우 아민 2 몰과 반응시킴으로써 형성된 아미드-아민이다. 다른 바람직한 화합물은 이러한 아미드-아민 염을 탈수시킴으로써 형성된 디아미드이다.

<136> 다른 예는 치환된 숙신산의 모노아미드의 아민 염과 같은 장쇄 알킬 또는 알킬렌 치환된 디카복실산 유도체이며, 이들의 예는 당해 분야에 공지되고 제 US-A-4 147 520 호에 기술되어 있다. 적당한 아민은 상기한 화합물일 수 있다.

<137> 다른 예는 제 EP-A-327,423 호에 기술된 바와 같은 축합물이다.

<138> (ii)사이클릭 고리 시스템을 포함하는, 고리 시스템상에서 하기 일반식 (Ⅰ)의 둘 이상의 치환기를 갖는 화학적 화합물:

<139> $-A-NR^1R^2$ (Ⅰ)

<140> 상기 식에서,

<141> A 는 하나 이상의 헤테로 원자에 의해 임의적으로 차단된 직쇄 또는 분지쇄 지방족 하이드로카빌기이고, R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 하나 이상의 헤테로 원자에 의해 임의적으로 차단된 9 내지 40개의 탄소원자를 포함하는 하이드로카빌기이고, 치환기는 동일하거나 상이하고 화합물은 임의적으로 그의 염 형태일 수 있다.

<142> A 는 바람직하게는 1 내지 20개의 탄소원자를 갖고, 바람직하게는 메틸렌 또는 폴리메틸렌기이다.

<143> 명세서에서 사용되는 바와 같은 "하이드로카빌"이라는 용어는 탄화수소 또는 주로 탄화수소 특성을 갖는, 분자의 나머지 부분에 직접 결합된 탄소원자를 갖는 기를 의미한다. 그 예는 지방족(예컨대 알킬 또는 알케닐), 지환족(예컨대 사이클로알킬 또는 사이클로알케닐), 방향족 및 지환족-치환된 방향족 등을 비롯한 탄화수소기, 및 방향족 치환된 지방족 및 지환족기이다. 지방족기는 포화되는 것이 바람직하다. 이들 기는 비-탄화수소 치환기를 포함할 수 있으나 단 이들의 존재는 주로 기의 탄화수소 특성을 변화시키지 않는다. 그 예는 케토, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, 알콕시 및 아실이다. 하이드로카빌기가 치환될 경우 단일(모노) 치환기가 바람직하다.

<144> 치환된 하이드로카빌기의 예는 2-하이드록시에틸, 3-하이드록시프로필, 4-하이드록시부틸, 2-케토프로필, 에톡시에틸 및 프로폭시프로필이다. 또한 이들 기는 탄소원자로 구성된 쇄 또는 고리에서 탄소 이외의 다른 원자를 선택적으로 포함할 수 있다. 적당한 헤테로 원자는 예컨대 질소, 황 및 바람직하게는 산소이다.

<145> 사이클릭 고리 시스템은 호모사이클릭, 헤테로사이클릭 또는 융합된 폴리사이클릭 결합체(assembly) 또는 이와 같은 둘 이상의 사이클릭 결합체가 서로 결합된 시스템이며 사이클릭 결합체는 동일하거나 상이할 수 있다. 이와 같은 사이클릭 결합체가 둘 이상 존재할 경우, 일반식 (Ⅰ) 의 치환체는 동일하거나 상이한 결합체상에 존재할 수 있고, 바람직하게는 같은 결합체상에 존재할 수 있다. 바람직하게는 각각의 사이클릭 결합체는 방향족이거나 더욱 바람직하게는 벤젠 고리이다. 가장 바람직하게는 사이클릭 고리 시스템은 치환기가 오르토 또는 메타 위치에 있는 것이 바람직할 경우 단일 벤젠 고리이며, 벤젠 고리는 다시 임의적으로 치환될 수 있다.

<146> 사이클릭 결합체 또는 결합체들에서 고리 원자는 탄소원자가 바람직하지만 예컨대 하나 이상의 N, S 또는 O 원자를 포함할 수 있고, 이 경우에 있어 화합물은 헤테로사이클릭 화합물이다.

<147> 이와 같은 폴리사이클릭 결합체의 예는 하기의 (a) 내지 (f)와 같다:

<148> (a) 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 및 피렌과 같은 축합된 벤젠 구조물;

<149> (b) 고리의 전부 또는 일부가 아줄렌, 인덴, 하이드로인덴, 플루오렌 및 디페닐렌 옥사이드와 같은 벤젠이 아닌 축합된 고리 구조물;

<150> (c) 디페닐과 같은 "엔드-온(end-on)" 결합된 고리;

<151> (d) 퀴놀린, 인돌, 2,3-디하이드로인돌, 벤조푸란, 쿠마린, 이소쿠마린, 벤조티오펜, 카바졸 및 티오디페닐아민과 같은 헤테로사이클릭 화합물;

<152> (c) 데칼린(즉, 데카하이드로나프탈렌), α-피넨, 카디넨 및 보닐렌과 같은 비-방향족 또는 부분적 포화 고리 시스템; 및

<153> (f) 노르보넨, 비사이클로헵탄(즉, 노르보난), 비사이클로옥탄 및 비사이클로옥텐과 같은 3 차원 구조물.

<154> 본 발명에서 R^1 및 R^2를 구성하는 각 하이드로카빌기(일반식 Ⅰ)는 예컨대 알킬 또는 알킬렌기 또는 모노- 또는 폴리-알콕시알킬기일 수 있다. 바람직하게는 각 하이드로카빌기는 직쇄 알킬기이다. 각 하이드로카빌기에서 탄소원자의 수는 16 내지 40, 바람직하게는 16 내지 24이다.

<155> 또한 사이클릭 시스템은 일반식 (Ⅰ)의 단지 2개의 치환기로 치환되고 A 는 메틸렌기가 바람직하다.

<156> 화학적 화합물의 염의 예고는 아세테이트 및 염화수소이다.

<157> 화합물은 2 차 아민을 적당한 산 클로라이드와 반응시켜 제조할 수 있는 대아미드를 환원시킴으로써 용이하게 제조될 수 있다.

<158> (iii) 장쇄 1 차 또는 2 차 아민과 카복실산-함유 중합체의 축합물.

<159> 특정 예는 제 GB-A-2,121,807 호, 제 FR-A-2,592,387 호 및 제 DE-A-3,941,561 호에 기술되어 있는 중합체이고, 또한 제 US-A-4,639,256 호에 기술된 바와 같은 알칸올아민 및 텔레머산의 에스테르; 및 제 US-A-4,631,071 호에 기술된 바와 같은 분지 카복실산 에스테르를 함유하는 아민, 에피소드 및 모노카복실산 폴리에스테르의 반응 생성물 등이다.

<160> 황 카복시 화합물

<161> 실시예는 제 EP-A-0,261,957 호에 기술되어 있다.

<162> 연료유

<163> 연료유는 중간 증류 연료유가 적합하다. 이와 같은 증류 연료유는 일반적으로 약 110 내지 약 500℃, 바람직하게는 150 내지 약 400℃ 의 범위에서 끓는다. 연료유는 대기 증류물 또는 진공 증류물, 또는 직접 러닝된 일부의 열분해 가스 오일 또는 블렌드, 및 열 및/또는 화학적 열분해된 증류물을 포함할 수 있다. 가장 흔한 석유 증류를 연료는 케로센, 제트 연료, 디젤 연료, 난방 오일 및 중 중유이다. 난방 오일은 직접 대기 증류물일 수 있거나 또는 소량, 예컨대 35중량% 이하의 진공 가스 오일 또는 열분해된 가스 오일 또는 이들 둘다를 함유할 수 있다.

<164> 연료유는 동물성 오일, 식물성 오일 또는 광유일 수 있으며 또한 합성 오일일 수 있다. 또한 상기한 것이외의 다른 첨가물을 함유할 수 있다.

<165> 오일중의 첨가제 결합물의 농도는 예컨대 연료 중량당 첨가제 중량 (활성 성분) 1 내지 5,000 ppm, 예컨대 10 내지 2000 ppm(활성 성분), 바람직하게는 25 내지 500 ppm, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 ppm 이다.

<166> 첨가제는 주변 온도에서 오일 1000 ppm 중량 이상의 범위에서 오일에 용해되어야 한다. 그러나 최소한 첨가제 일부는 형성되는 왁스 결정을 변화시키기 위하여 오일의 흐림점 온도 근방에서 용액으로부터 석출시킬 수 있다.

<167> 농축물은 예컨대 증류물 연료와 같은 벌크 오일에 첨가제를 혼입하는 수단으로서 용이하고, 혼입은 당 분야의 공지 방법으로 이루어질 수 있다. 또한 농축물은 필요한 경우 다른 첨가제를 함유할 수 있으며 바람직하게는 오일중 용액에 첨가제 2 내지 75중량%, 바람직하게는 3 내지 60중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 50중량% 를 함유할 수 있다. 담체 유체의 예로는 예컨대 나프타, 케로센 및 난방 오일과 같은 석유 정제물 등의 탄화수소 용매; 방향족 정제물(예컨대 Solvesso(상표명))을 함유하는 방향족 탄화수소; 및 헥산, 펜탄 및 이소파라핀과 같은 파라핀계 탄화수소를 포함하는 유기 용매이며, 상기 용매의 혼합물도 포함한다. 담체 유체는 물론 연료 및 첨가제와 혼화성을 가지는 것을 선택하여야 한다.

<168> 본 발명의 첨가제는 당 분야에 공지된 다른 방법으로 벌크 오일에 혼입될 수 있다. 다른 첨가제가 필요할 경우 본 발명의 첨가제와 동시에 또는 다른 시간에 벌크 오일에 혼입될 수 있다. 다른 첨가제의 예로는 산화 방지제, 마모 억제제, 흐림 방지제, 금속 불활성화제, 공용매, 포장 혼화제, 재방향제, 대전방지 첨가제(전도성 개선제), 살생물제, 염료, 연기 감소제, 촉매 수명 연장제, 전력 보조제, 연료 경제성을 위한 첨가제, 해유화제 및 분사 조절제 등이다.

<169> 실시예

<170> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 예시한다.

<171> 첨가제

<172> 기존의 참고 기호로서 표시된 하기 첨가제를 사용하였다:

<173> B1: 약 36중량%의 비닐 아세테이트를 함유하고 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하여 3,300의 수 평균 분자량을 갖는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체

<174> B2: 약 13.5중량%의 비닐 아세테이트를 함유하고 GPC로 측정하여 5,000의 수 평균 분자량을 갖는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체

<175> B3: 3:1의 중량:중량비(B1:B2)의 첨가제 B1과 B2의 혼합물

<176> A1: 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물-폴리아민 생성물을 생성하기 위하여 폴리이소부틸렌(분자량 950) 치환된 숙신산 무수물로 아실화된 테트라에틸렌 펜타아민 및 펜타 에틸렌 헥사아민 $[NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2]$을 포함하는 폴리에틸렌 아민의 시판중인 혼합물.

<177> A2: 제 EP-A-525,052 호에 기술된 바와 같은, 폴리이소부틸렌(분자량 950) 치환된 숙신산 무수물을 일반식 $NH_2(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$의 폴리아민과 반응시켜 아실화된 폴리아민을 형성한 다음 고리화된 마크로사이클릭 생성물.

<178> A3: 제 US-A-4,319,987 호에 기술된 바와 같은 일반식 $R-O(CH_2)_3NH_2$(R 은 1 이상의 이소 C_{10} 알킬기이다)와 에테르 아민.

<179> A4: 시판중인 당 분야의 공지된 옥틸 니트레이트 세탄 개선제.

<180> A5: 제 US-A-3,287,273호에 기술된 바와 같은, 에틸렌 글리콜과 디리놀레산(C_{36} 이량체 산)을 반응시키고 산 기를 메탄올로 중화시켜 수득된 에스테르.

<181> A6: 에톡실화 코코아민(상표명 ARMAK 1282로 시판중).

<182> A7: 제 WO 94/06894 호에 기술된 바와 같은, $NH_2(C_2H_4)$ $NH(C_2H_4)OH$ 1 몰을 12 내지 14개의 탄소

원자를 갖는 2개의 선형 알카노산의 혼합물 2 몰 약간 초과량과 반응시켜 형성된 생성물.

<183> C: 1 몰의 프탈산 무수물을 2 몰의 디수소화된 탈로우 아민과 반응시켜 반 아미드/반 아민 염을 형성하는 반응 생성물인 2-N^1,N^1-디알킬-아미도 벤조에이트의 N,N-디알킬암모늄 염.

<184> 연료

<185> 하기와 같은 특징을 가지는 연료를 사용하였다:

	I	II
IBP	207	174
10%	236	220
20%	248	232
50%	281	276
70%	305	307
90%	343	346
FBP	374	369
CP	2	-3
CFPP	-4	-4
SFPP	0	-3

<187> 비고

<188> · 모든 수지는 ℃이다.

<189> · 증류 특정을 ASTM D-86에 따라 측정하였다(IBP 및 FBP 는 각각 초기 및 말기 비등점이다).

<190> · CP 는 IP 219/82 에 따라 측정된 흐림점이다.

<191> · CFPP 는 냉각 필터 막힘점(Cold Filter Plugging Point)이고, SFPP는 모의 필터 막힘점(Simulated Filler Plugging Point)이다(상세한 것은 하기 "시험" 참조).

<192> 시험

<193> 첨가제를 연료에 용해하고 첨가제로 처리된 연료상에서 하기 시험을 실시하여 증류 연료에서 여과성 개선제로서 시험된 첨가제의 효과를 평가하였다.

<194> 모의 필터 막힘점(SFPP)

<195> 이 시험은 제 EP-A-0,403,097 호에 기술된 바와 실질적으로 동일한 공정으로 실시하였으며 CFPP의 변형된 시험이다.

<196> 냉각 필터 막힘점(또는 CFPP 시험)

<197> 이 시험은 문헌[Journal of the Institute of Petrcleum. Vol. 52, No. 510, 1966년 6월, pp. 173-285]에 상세히 기술된 공정에 따라 실시하였으며 자동차 디젤에서 중간 증류물의 냉각 유동과 관련되도록 설계하였다.

<198> 간단히, 시험될 오일의 시료(40 ㎖)를 욕에서 냉각시키고 약 -34℃에서 유지하여 약 1 ℃/min로 비선형 냉각시켰다. 주기적으로(흐림점 위에서 출발하여 매 1 ℃ 마다) 시험될 냉각 오일을 시험 장치(이 장치는 하부 말단이 역전된 깔때기에 연결된 피펫으로, 시험되어질 오일의 표면아래에 위치한다)를 이용하여 규정 시간내에 미세 스크린을 통과하는 능력에 대하여 시험하였다. 깔때기 입구를 가로질러 직경 12 밀리미터로 한정되는 면적을 갖는 350 메쉬 스크린이 있다. 주기적인 시험은 피펫의 상단에 진공을 적용

함으로써 각각 개시되며, 이로 인해 오일은 스크린을 통하여 피펫으로 20 ㎖ 오일 눈금까지 상승한다. 개개의 성공적인 통과후, 오일은 바로 CFPP 튜브로 환송된다. 오일이 60 초 이내에 피펫을 충진시키지 못할 때까지 온도를 매 1 ℃ 하강시키면서 시험을 반복한다. 충전 실패가 일어나는 온도를 CFPP 온도로 기록한다.

<199> 결과

<200> 비고

<201> · △SFPP 및 △CFPP는 기본 연료와 처리된 연료의 SFPP(또는 CFPP)의 차이를 나타낸다.

<202> · 성분 코드 아래의 수치는 연료의 중량당 ppm 단위로 표시한 활성 성분의 처리 속도이다.

<203> · * 는 본 발명의 첨가제 혼합에 대한 결과이다.

<204> · - 는 수치를 측정할 수 없음을 나타낸다.

<205> 연료 I

(i)

B1	A1	A2	A6	A7	△CFPP	△SFPP
60					-3	1
100					-2	-1
	100				-0.5	0
60	40				1	1*
		100			0.5	1
60		40			13	10*
			100		-2	-
60			40		3	-*
				100	-3.5	-2
60				40	3	5*

(ii)

B2	A1	A2	A5	△CFPP	△SFPP
60				3	0
100				1.5	0
	100			-0.5	0
60	40			12	9*
		100		0.5	1
60		40		12	4*
			100	3.5	0
60			40	7	3*

(iii)

B3	A1	A2	△CFPP	△SFPP
60			7	6
100			9	6
	100		-0.5	0
60	40		12	10*
		100	0.5	1
60		40	12	10*

<209> 연료 II

(i) B1	A3	A4	△SFPP
180			3
300			9
	300		-1
180	120		8*
		300	-1
180		120	7*

<211> 이들 결과는 'B' 성분의 일부를 'A' 성분으로 치환하면 연료의 여과성을 개선시키거나 또는 나쁜 영향을 미치지 않음을 나타낸다. 또한 이들 결과는 여과성 목표치가 'B' 성분을 보다 적게 사용하는 본 발명의 혼합물에 의해 충족될 수 있음을 나타내며 이는 'A' 성분 자체가 바람직한 성질을 제공함을 의미한다.

<212> 본 발명의 첨가제 혼합물은 또한 연료중의 왁스가 침전되는 경향을 감소시키는 데에 효과적이며 (즉, 첨가제 혼합물은 왁스 침전 방지 첨가제일 수 있다) 당 분야에 공지된 시험(예컨대 the Extended Programmed Cooling Test(XPCT))과 같은 저속 냉각 시험에서 활성을 나타낼 수 있다.

<213> 추가의 실시예

<214> 각각 하기 배합을 가지는 성분 BX 및 BY를 사용하였다:

<215> BX: B2 (56 ppm)

<216> B1 (169 ppm)

<217> 7 (75 PPm)

<218> C (75 ppm)

<219> BY: B2 (50 ppm)

<220> 3 (100 ppm)

<221> 6 (100 ppm)

<222> C (100 ppm)

<223> 5 (200 ppm)

<224> 하기 시험에서 연료중의 성분 BX 및 BY 구성분의 농도는 연료의 중량%로서 괄호안에 주어져 있다. 상기 참고 숫자 3 및 5 내지 7로 표시된 구성분은 다음과 같다:

<225> 3: 비닐 아세테이트 36중량%를 함유하고 GPC로 측정하여 3,300의 수 평균 분자량을 갖는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체.

<226> 5; 18개의 탄소원자를 갖는 선형 알킬기를 함유하는 단량체를 유리 라디칼 촉매를 이용하는 사이클로헥산 용매중에서 중합함으로써 제조되는, GPC로 측정하여 약 4,000의 수 평균 분자량을 갖는 이타코네이트중합체.

<227> 6: 스티렌 대 에스테르화된 푸마르산의 비가 1:1(몰:몰)의 비율이고 GPC 로 측정하여 15000의 수 평균 분자량을 갖는, 스티렌과 에스테르화된 푸마르산의 공중합체(알킬기는 14개의 탄소원자를 갖는다).

<228> 7: GPC로 측정하여 약 20,000의 수 평균 분자량을 갖고 푸마레이트 에스테르가 12 내지 14개의 탄소원자를 갖는 선형 알킬기를 함유하는 푸마레이트 에스테르 비닐 아세테이트 공중합체.

<229> 또한, 하기 조성을 갖는 성분 AY를 사용하였다:

<230> · 폴리아민화된 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물 청정제(200 ppm)

<231> · 옥틸 니트레이트 세탄 개선제(240 ppm)

<232> · 에톡실화된 노닐 페놀 방청제(20 ppm)

<233> · 실리콘-함유 소포제(12.5 ppm)

<234> · 재방향제 (80 ppm)

<235> · 이소데칸올(47.5 ppm)

<236> · "Solvesso" 150(385 ppm)-방향족 희석제

<237> · 제 1 해유화제(5 ppm)

<238> · 제 2 해유화제(10 ppm)

<239> 하기 시험에서 연료중의 성분 AY의 구성분의 농도는 연료의 중량당 중량으로 괄호안에 표시되어

있다.

<240> 연료

<241> 하기 연료를 사용하였다:

D86	IBP	165.3	155.9
증류(℃)	5%	192.2	185.2
	10%	196.7	189.2
	20%	207.8	200.1
	30%	218.6	210.1
	40%	231.1	222.2
	50%	246.2	236.5
	60%	263.3	253.1
	70%	283.1	273.7
	80%	306.5	301.2
	90%	333.1	334.0
	95%	349.8	354.6
	FBP	364.8	377.0

<244> 비고

<245> ASTD D-86

<246> FBP 및 IBP는 최종 비등점 및 초기 비등점이다.

<247> IP 219/82 로서 측정한 CP

<248> 결과

<249> SFPP 시험의 결과는 하기 표에 도시한 바와 같다:

연료	첨가제	SFPP(℃)	SFPP(℃) 차이
1	(BX)	-13	
	(BX)+(AY)	-17	4
1	(BY)	-10	
	(BY)+(AY)	-15	5
2	(BX)	-14	
	(BX)+(AY)	-15	1
2	(BY)	-13	
	(BY)+(AY)	-21	8

<251> SFPP 차이는 성분 BX(또는 BY) 만을 단독으로 사용할 경우 얻어진 SFPP와 성분 BX(또는 BY)와 성분 AY를 함께 사용할 경우 얻어진 SFPP 사이의 차이이다. 이 결과는 성분 AY가 4 가지 경우중 3 가지 경우에서 SFPP를 증가시킴을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

2 내지 50개의 탄소원자를 갖는 모노카복실산과 하나 이상의 탄소원자를 갖는 알콜의 에스테르를 포함하는 유용성 윤활 첨가제를 포함하는 성분 (A); 및

공중합리성 에틸렌 유동 개선제를 포함한 저온 유동성 개선 첨가제를 포함하는 성분 (B)를 포함하는

농축 첨가제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

성분 (B)가 에틸렌/불포화 에스테르 공중합체를 포함하는 첨가제.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

불포화 에스테르가 불포화 알콜과 포화 카복실산의 에스테르인

첨가제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

일반식 $-NR^{1}-$의 치환기를 하나 이상 포함하는(여기서, R^{1}은 8 내지 40개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고, 하나 이상의 상기 치환기는 그로부터 유도된 양이온 형태이거나 아니다) 유용성 극성 질소 화합물을 보조첨가제로서 추가로 포함하는

첨가제.

청구항 5

(ⅰ) 제 1 항에 정의된 성분 (B)를 연료유에 주입하는 단계;

(ⅱ) 제 1 항에 정의된 성분 (A)를 연료유에 주입하는 단계;

(ⅲ) (ⅰ) 및 (ⅱ)의 주입 단계 후에 연료유의 저온 유동성을 측정하는 단계; 및

(ⅳ) 단계 (ⅲ)의 결과를 고려하여, 성분 (B) 및 (A)의 상대적인 주입 속도를 조절하여 이들의 상대적인 비율을 조절하므로써 연료유에 바람직한 저온 유동성을 제공하는 단계를 포함하는, 연료유에 첨가제를 블렌딩하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

연료유가 유동하는 연료유 스트림을 포함하고, 제 1 장소에서 단계 (ⅰ)을 수행하고, 제 2 장소에서 단계 (ⅱ)를 수행하는 방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

감지기를 사용하여 단계 (ⅲ)을 수행하고, 성분 (B) 및 (A)중의 하나 또는 둘다의 주입속도를 조절하기 위해 정보를 제어기에 공급하는

방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

윤활 첨가제가 폴리하이드록시 알콜의 에스테르를 포함하는

첨가제.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

윤활 첨가제가 모노하이드록시 알콜의 에스테르를 포함하는

첨가제.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

운활 첨가제가 하기 일반식의 모노카복실산의 에스테르를 포함하는

첨가제:

R'(COOH)

상기 식에서,

R'는 10 내지 30개의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 알케닐기이다.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

알케닐기가 1, 2 또는 3개의 이중 결합을 갖는

첨가제.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

산이 올레산, 엘라이드산, 팔미톨레산, 페트로셀산, 리시놀레산, 엘레오스테아르산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코사노산, 가돌레산, 에루크산 또는 하이포가에산인

첨가제.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

윤활 첨가제가 글리세롤 모노에스테르를 포함하는

첨가제.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

글리세롤 모노에스테르가 글리세롤 모노-올리에이트인

첨가제.

청구항 15

2 내지 50개의 탄소원자를 갖는 모노카복실산과 하나 이상의 탄소원자를 갖는 알콜의 에스테르를 포함하는 유용성 윤활 첨가제를 포함하는 성분 (A), 공중합체성 에틸렌 유동 개선제를 포함한 저온 유동성 개선 첨가제를 포함하는 성분 (B) 및 임의의 기타 첨가제의 혼합물; 및

다량의 연료유를 포함하는

연료유 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

윤활 첨가제가 폴리하이드록시 알콜의 에스테르를 포함하는

조성물.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

윤활 첨가제가 모노하이드록시 알콜의 에스테르를 포함하는

조성물.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

윤활 첨가제가 하기 일반식의 모노카복실산의 에스테르를 포함하는

조성물:

R'(COOH)

상기 식에서,

R'는 10 내지 30개의 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 알케닐기이다.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

알케닐기가 1, 2 또는 3개의 이중 결합을 갖는

조성물.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서,

산이 올레산, 엘라이드산, 팔미톨레산, 페트로셀산, 리시놀레산, 엘레오스테아르산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코사노산, 가돌레산, 에루크산 또는 하이포가에산인

조성물.

청구항 21

제 15 항에 있어서,

윤활 첨가제가 글리세롤 모노에스테르를 포함하는

조성물.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

글리세롤 모노에스테르가 글리세롤 모노-올리에이트인

조성물.

청구항 23

제 15 항에 있어서,

성분 (B)가 에틸렌/불포화 에스테르 공중합체를 포함하는

조성물.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

불포화 에스테르가 불포화 알콜과 포화 카복실산의 에스테르인

조성물.

청구항 25

제 15 항에 있어서,

일반식 $-NR^{1}-$의 치환기를 하나 이상 포함하는(여기서, R^{1}은 8 내지 40개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고, 하나 이상의 상기 치환기는 그로부터 유도된 양이온 형태이거나 아니다) 유용성 극성 질소 화합물을 보조첨가제로서 추가로 포함하는

조성물.

청구항 26

제 15 항에 있어서,

연료유가 중간 증류 연료유인

조성물.

청구항 27

제 15 항에 있어서,

연료유중의 성분 (A) 및 (B)의 총 농도가 연료유의 중량당 활성 성분 25 내지 500 중량ppm인

조성물.

요약

본 발명은 연료유의 저온 유동성을 증가시키기 위해 중합체성 에틸렌 유동 개선제 첨가제와 혼합하여 사용되는 분산성, 윤활성, 세탄개선제 및/또는 소포제 첨가제에 관한 것이다.