



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년08월07일  
 (11) 등록번호 10-1886465  
 (24) 등록일자 2018년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C10G 73/04 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)  
 C10G 73/06 (2006.01) C10G 73/22 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7020952  
 (22) 출원일자(국제) 2013년02월06일  
 심사청구일자 2016년11월29일  
 (85) 번역문제출일자 2013년08월08일  
 (65) 공개번호 10-2014-0045315  
 (43) 공개일자 2014년04월16일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/051911  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/107372  
 국제공개일자 2012년08월16일  
 (30) 우선권주장  
 10 2011 003 855.8 2011년02월09일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020080112422 A\*  
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
 에보닉 오일 아디티페스 게엠베하  
 독일 데-64293 다름슈타트 키르헨알레  
 (72) 발명자  
 코샤백, 렌  
 독일 69469 바인하임 헤벨스트라제 6  
 스토르, 토르스텐  
 독일 60389 프랑크푸르트 발렌틴-셴게르-스트라제  
 29  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **광유 조성물의 탈랍 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 광유 조성물에서 파라핀 함량을 감소시키는 방법에 사용되는 율활제에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 광유 조성물에 탈랍 보조제를 제공하고, 냉각시켜 파라핀 침전물을 형성하고, 수득한 파라핀 침전물을 적어도 부분적으로 제거한다. 반복 단위의 조성이 상이한 3종 이상의 공중합체를 포함하는 공중합체 혼합물이 탈랍 보조제로서 사용된다.

(72) 발명자

**베베르, 마르쿠스**

독일 64395 브렌스바하 퀴켄베크 13

**운글레르트, 안드레**

독일 60486 프랑크푸르트 멜리-비제-스트라쎄 14

**체파트, 볼프강**

독일 64291 다름스탯트 아우프 데어 하르트 65

(56) 선행기술조사문헌

US20050054775 A1

JP2010532807 A

US4728414 A

GB1145427 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

광유 조성물에 탈랍 보조제를 제공하고, 냉각시켜 파라핀 침전물을 형성하고, 형성된 파라핀 침전물을 적어도 부분적으로 제거함으로써, 광유 조성물의 파라핀 함량을 감소시키는 방법이며,

사용된 탈랍 보조제가 반복 단위의 조성이 상이한 4종 이상의 공중합체를 포함하는 공중합체 혼합물이고,

공중합체가 16 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위, 및 19 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 함유하며,

공중합체 혼합물은 1종 이상의 아크릴레이트 및 1종 이상의 메타크릴레이트로 이루어진 단량체 혼합물의 공중합에 의해 하나의 중합 단계로 제조되는 것을 특징으로 하는, 파라핀 함량을 감소시키는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 공중합체 혼합물의 공중합체가 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 40개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 70 중량% 이상 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 공중합체 혼합물이 반복 단위의 조성이 상이한 5종 이상의 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 공중합체 중 3종 이상이 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 40개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 2종 이상의 상이한 반복 단위를 포함하며, 1종 이상의 제1 공중합체가 2종 이상의 다른 공중합체에 비해 알킬 라디칼의 탄소 원자가 19 내지 22개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 더 높은 비율로 갖고; 1종 이상의 제2 공중합체가 2종 이상의 다른 공중합체에 비해 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 18개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 더 높은 비율로 갖고; 1종 이상의 제3 공중합체가 알킬 라디칼의 탄소 원자가 19 내지 22개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위 및 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 18개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 가지며, 제3 공중합체 중에서 알킬 라디칼의 탄소 원자가 19 내지 22개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위의 비율이 제1 공중합체 중에서 이들 반복 단위의 비율보다 낮고, 제3 공중합체 중에서 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 18개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위의 비율이 제2 공중합체 중에서 이들 반복 단위의 비율보다 낮은 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 공중합체 혼합물 중에서 단일 공중합체의 비율이 50 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 16 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위 및 19 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 갖는 공중합체가 19 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 30 중량% 이상 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 공중합체 혼합물이 16 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위 및 19 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 함유하는 4종 이상의 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 공중합체 혼합물이 200,000 내지 500,000 g/mol의 범위의 중량-평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 용매의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 갖는 공중합체를 포함하는, 광유 조성물의 파라핀 함량을 감소시키기 위한 탈랍 보조제이며,

탈랍 보조제가 반복 단위의 조성이 상이한 4종 이상의 공중합체를 포함하는 공중합체 혼합물이고,

공중합체가 16 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위, 및 19 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 함유하며,

공중합체 혼합물은 1종 이상의 아크릴레이트 및 1종 이상의 메타크릴레이트로 이루어진 단량체 혼합물의 공중합에 의해 하나의 중합 단계로 제조되는 것을 특징으로 하는, 탈랍 보조제.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 광유 조성물의 탈랍 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 윤활제 오일의 제조를 위해, 통상적으로 사용되는 원유는 상이한 원유 품질을 사용자의 요구에 맞추기 위해 복잡한 업그레이드 작업에 적용된다. 여러 경우에, 원유의 진공 증류로부터의 세척 증류물에서 먼저 용매 추출에 의해 방향족류 및 헤테로사이클류를 제거한다.

[0003] 그러나, 라피네이트는 통상적으로 다량의 파라핀 왁스를 함유하며, 따라서 오일의 유동점이 상당히 높다. 따라서, 파라핀의 비율을 용매 탈랍에 의해 저하시킨다.

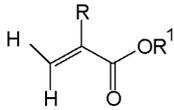
- [0004] 탈랍 방법의 일반적인 기재는 문헌 [Sequeira, A. Jr., Lubricant Base Oil and Wax Processing, 1994]에서 확인할 수 있다.
- [0005] 탈랍 작업의 최적화는 중합체성 탈랍 보조제 (DWA)의 사용에 의해 달성될 수 있다. 이러한 DWA는 파라핀 결정의 크기 및 형태에 영향을 주어, 용매/오일 혼합물에 투과성인 다공성 여과 케이크를 형성하는 소형 구조체를 생성하게 한다. 따라서, 여과 속도 및 오일 수율이 상당히 증가될 수 있다.
- [0006] US-P 4,451,353 특허는 탈랍 보조제로서 폴리-C10-C28-알킬아크릴레이트 및 폴리-n-알킬메타크릴레이트 (C10-C20)의 혼합물을 기재한다. 그러나, 오직 선형 폴리알킬메타크릴레이트만이 혼합물 성분으로 사용된다는 점이 지적된다.
- [0007] DE-A-3933376에서는, 높은 가교도의 알킬 라디칼을 갖는 폴리알킬메타크릴레이트 혼합물 성분을 사용하는 경우에, 선형 시스템에 비해 보다 양호한 효율 및 더욱 현저한 상승 효과가 달성된다는 것을 보여주었다.
- [0008] 문헌 [Tanasescu et al., Rev. Chim. (Bucharest) 1998,49 (9), 593-597]에서는 메틸 에틸 케톤/톨루엔 혼합물 중에서 탈랍 보조제로서 C10-18 메타크릴레이트 및 스티렌의 공중합체를 평가하는 것을 언급하고 있다.
- [0009] 또한, WO 03/074578은 탈랍 첨가제로서 C<sub>12</sub>-C<sub>40</sub>-알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 공중합체를 기재한다. 또한, 공중합체는 통상적으로 높은 비율의 단쇄 알킬 (메트)아크릴레이트 및/또는 스티렌을 갖는다. 3종 이상의 공중합체를 포함하는 구체적인 혼합물은 WO 03/074578에 기재되어 있지 않다.
- [0010] 공지된 윤활제 조성물은 유용한 특성 프로파일을 갖는다. 그러나, 개선된 특성 프로파일을 갖는 광유 조성물의 파라핀 함량의 감소 방법을 제공하는 것은 여전히 과제이다.

**발명의 내용**

- [0011] 따라서, 선행 기술에 비추어 볼 때, 본 발명의 목적은 개선된 특성 프로파일을 갖는 광유 조성물의 파라핀 함량의 감소 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 따라서, 더욱 특별하게는, 본 발명의 목적은 공지된 설비를 이용하여 매우 저렴하게 수행될 수 있는 광유 조성물의 탈랍 방법을 제공하는 것이다. 더욱이, 상기 방법은 파라핀의 제거와 관련하여 높은 성능을 가져야 한다. 더욱 특별하게는, 제거 장치, 예를 들어 여과기는 중단없이 장기간에 걸쳐 작동가능하여야 한다. 또한, 제거 장치, 예를 들어 여과기의 관리 복잡성이 가능한 한 낮아야 한다.
- [0013] 더욱이, 상기 방법은 복잡한 방식으로 다양한 공정 변수를 조정할 필요없이 여러 상이한 광유 조성물의 업그레이드에 유용해야 한다. 또한, 업그레이드된 광유의 수율이 최대이어야 한다.
- [0014] 또한, 공정, 특히 제거될 파라핀의 결정화의 수행이 비교적 높은 속도로 이루어 져야 한다.
- [0015] 이들 목적, 및 구체적으로 명시되진 않았지만 도입에 의해 본원에서 논의되는 문맥으로부터 즉시 유도가능하거나 알 수 있는 다른 목적은, 특허청구범위 제1항의 모든 특징을 갖는, 광유 조성물의 파라핀 함량을 감소시키는 방법에 의해 달성된다. 본 발명의 연료 조성물에 대한 적절한 변형은 특허청구범위 제1항을 인용하는 종속항들에 의해 보호된다.
- [0016] 따라서, 본 발명은 광유 조성물에 탈랍 보조제를 제공하고, 냉각시켜 파라핀 침전물을 형성하고, 형성된 파라핀 침전물을 적어도 부분적으로 제거함으로써, 광유 조성물의 파라핀 함량을 감소시키는 방법이며, 사용된 탈랍 보조제가 반복 단위의 조성이 상이한 4종 이상의 공중합체를 포함하는 공중합체 혼합물인 것을 특징으로 하는 것인 방법을 제공한다.
- [0017] 따라서, 예측 불가능하게도, 개선된 특성 프로파일을 갖는 광유 조성물의 파라핀 함량의 감소 방법을 제공하는 것이 가능하다.
- [0018] 더욱 구체적으로, 상기 방법은 파라핀의 제거와 관련하여 높은 성능을 갖는다. 따라서, 비교적 큰 부피의 처리된 광유 조성물은 파라핀-함유 침전물을 갖지 않을 수 있다. 또한, 제거 장치는 중단없이 장기간 동안 작동할 수 있다. 또한, 제거 장치의 관리 복잡성이 매우 낮다.
- [0019] 더욱이, 상기 방법은 복잡한 방식으로 다양한 공정 변수를 조정할 필요없이 여러 상이한 광유 조성물을 업그레이드하는데 이용될 수 있다. 또한, 업그레이드된 광유의 수율은 매우 높으며, 이러한 개선은 다수의 상이한 출발 물질에 대해 달성된다.

- [0020] 또한, 공정, 특히 제거될 파라핀의 결정화의 수행이 비교적 높은 속도로 이루어질 수 있다.
- [0021] 놀랍게도, 상기 기재된 본 발명의 방법의 특성의 달성에 특히 바람직한 폴리알킬(메트)아크릴레이트를 기재로 하는 공중합체 혼합물은 매우 저렴하게 생성될 수 있다.
- [0022] 본 발명은 광유 조성물의 파라핀 함량을 감소시키는 방법을 제공한다. 본 발명의 문맥상 업그레이드될 수 있는 광유 조성물에는 어떠한 특정한 제한이 없다. 일반적으로, 이들 탄화수소 조성물은 증류 및/또는 정유 및 임의로 추가의 세정 및 업그레이드 공정에 의해 정제될 수 있는 원유를 기재로 하며, 용어 "광유"는 특히 원유의 고비점 성분을 의미하는 것으로 이해한다. 일반적으로, 광유의 비점은 5000 Pa에서 200°C 초과, 바람직하게는 300°C 초과 (1.01325 bar에서 300°C 내지 600°C)이다. 혈암유의 저온 탄화, 무연탄의 코크스화, 공기 배제에 의한 갈탄의 증류, 및 무연탄 또는 갈탄의 수소화에 의한 제조도 마찬가지로 가능하다. 따라서, 광유 조성물은 기원에 따라 방향족, 시클릭, 분지형 및 선형 탄화수소를 상이한 비율로 갖는다.
- [0023] 본 발명의 방법은 사용된 광유 조성물의 파라핀 함량을 감소시킬 수 있다. 본 발명의 관점에서 파라핀은 특히 실험식  $C_nH_{2n+2}$ 를 갖고 많은 개수의 탄소 원자를 갖는 알칸이다. 숫자 n은 바람직하게는 16 이상, 더욱 바람직하게는 25 이상일 수 있다. 제거하고자 하는 알칸은 통상적으로 바람직하지 않은 저온 유동성을 초래하여, 광유가 비교적 높은 온도에서 고화된다. 탄화수소의 융점은 알칸의 분지화도에 따라 좌우되므로, 많은 개수의 탄소 원자를 갖는 선형 알칸은 분지형에 비해 불량한 저온 특성을 초래한다. 따라서, 제거하고자 하는 파라핀은 바람직하게는 25°C 이상, 더욱 바람직하게는 10°C 이상의 융점을 갖는다.
- [0024] 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위해, 탈랍 보조제가 사용된다. 본 발명의 문맥에서, 이 보조제는 반복 단위의 조성이 상이한 4종 이상의 공중합체를 갖는 공중합체 혼합물이다. 사용되는 탈랍 보조제는 바람직하게는 폴리알킬(메트)아크릴레이트이다.
- [0025] 폴리알킬(메트)아크릴레이트는 알킬(메트)아크릴레이트의 중합에 의해 수득될 수 있는 중합체이다. 표현 "(메트)아크릴레이트"는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트, 및 이들 둘의 혼합물을 포함한다. 이들 단량체는 널리 공지되어 있다.
- [0026] 폴리알킬(메트)아크릴레이트는 알킬(메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 바람직하게는 40 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 중량% 이상, 특히 바람직하게는 80 중량% 이상 및 매우 특히 90 중량% 이상 포함한다.
- [0027] 특히 관심이 되는 물질에는 바람직하게는 5,000 내지 5,000,000 g/mol, 바람직하게는 10,000 내지 2,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 50,000 내지 1,000,000 g/mol 및 가장 바람직하게는 200,000 내지 500,000 g/mol의 범위의 중량-평균 분자량  $M_w$ 를 갖는 공중합체, 특히 폴리알킬(메트)아크릴레이트가 포함된다.
- [0028] 수-평균 분자량  $M_n$ 은 바람직하게는 3,000 내지 5,000,000 g/mol, 바람직하게는 5,000 내지 2,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 1,000,000 g/mol 및 가장 바람직하게는 30,000 내지 500,000 g/mol의 범위일 수 있다.
- [0029] 추가로, 다분산 지수  $M_w/M_n$ 이 바람직하게는 1.0 내지 25.0의 범위, 특히 1.2 내지 20.0의 범위, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 17.0의 범위 및 가장 바람직하게는 1.5 내지 15.0의 범위인 공중합체, 특히 폴리알킬(메트)아크릴레이트가 적합하다. 특정 실시양태에서, 다분산 지수  $M_w/M_n$ 은 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 5 이상일 수 있다. 수-평균 및 중량-평균 분자량은 공지된 방법에 의해, 예를 들어 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해, 바람직하게는 PMMA 표준을 이용하여 측정될 수 있다.
- [0030] 공중합체 혼합물의 다양한 공중합체는 바람직하게는 이들 값을 따르며, 따라서 공중합체 혼합물은 바람직하게는 공중합체에 대해 상세히 기재된 분자량 및 다분산 지수 값을 갖는다.
- [0031] 바람직한 공중합체 혼합물은 4종 이상의, 더욱 바람직하게는 5종 이상의 공중합체를 포함하며, 이들 각각의 공중합체는
- [0032] a) 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 내지 25 중량%의, 하기 화학식 I의 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위,

[0033] <화학식 I>

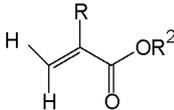


[0034]

[0035] (상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, R<sup>1</sup>은 1 내지 11개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼임)

[0036] b) 0 내지 100 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 90 중량%의, 하기 화학식 II의 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위, 및

[0037] <화학식 II>

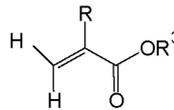


[0038]

[0039] (상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, R<sup>2</sup>은 12 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼임)

[0040] c) 0 내지 100 중량%, 바람직하게는 40 내지 100 중량% 및 더욱 바람직하게는 60 내지 99 중량%의, 하기 화학식 III의 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 포함한다.

[0041] <화학식 III>



[0042]

[0043] (상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, R<sup>3</sup>은 16 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼임)

[0044] 공중합체, 바람직하게는 폴리알킬(메트)아크릴레이트는 바람직하게는 자유-라디칼 중합에 의해 수득될 수 있다. 따라서, 이들 중합체가 갖는 각각의 반복 단위의 중량 비율은 중합체를 제조하는데 사용된 상응하는 단량체의 중량 비율로부터 생성된다.

[0045] 4종 이상, 더욱 바람직하게는 5종 이상의 공중합체를 포함하는 본 발명의 공중합체 혼합물은 바람직하게는 1종 이상의 아크릴레이트 및 1종 이상의 메타크릴레이트로 이루어진 단량체 혼합물의 공중합에 의해 하나의 중합 단계로 제조된다.

[0046] 화학식 I의 (메트)아크릴레이트의 예에는 포화 알코올로부터 유래되는 선형 및 분지형 (메트)아크릴레이트, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 2-tert-부틸헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 3-이소프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 노닐 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트 및 운데실 (메트)아크릴레이트; 및 시클로알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 시클로헵틸 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 3-비닐시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 보르닐 (메트)아크릴레이트가 포함된다.

[0047] 화학식 II의 (메트)아크릴레이트에는 특히 포화 알코올로부터 유래된 선형 및 분지형 (메트)아크릴레이트, 예컨대 5-메틸운데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 2-메틸도데실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 5-메틸트리데실 (메트)아크릴레이트, 테트라데실 (메트)아크릴레이트, 펜타데실 (메트)아크릴레이트; 불포화 알코올로부터 유래된 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 올레일 (메트)아크릴레이트; 시클로알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 2,4-디-t-부틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트가 포함된다.

[0048] 화학식 III의 단량체의 예에는 포화 알코올로부터 유래된 선형 및 분지형 (메트)아크릴레이트, 예컨대 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 2-메틸헥사데실 (메트)아크릴레이트, 2-메틸펜타데실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸테트라데실 (메트)아크릴레이트, 2-프로필트리데실 (메트)아크릴레이트, 2-부틸도데실 (메트)아크릴레이트, 2-메틸헥사

데실 (메트)아크릴레이트, 2-헥실도데실 (메트)아크릴레이트, 2-헥실데실 (메트)아크릴레이트, 2-헥실운데실 (메트)아크릴레이트, n-헵타데실 (메트)아크릴레이트, 5-이소프로필헵타데실 (메트)아크릴레이트, 4-tert-부틸 옥타데실 (메트)아크릴레이트, 5-에틸옥타데실 (메트)아크릴레이트, 3-이소프로필옥타데실 (메트)아크릴레이트, 옥타데실 (메트)아크릴레이트, 노나데실 (메트)아크릴레이트, 에이코실 (메트)아크릴레이트, 세틸에이코실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴에이코실 (메트)아크릴레이트, 도코실 (메트)아크릴레이트 및/또는 에이코실테트라리아콘틸 (메트)아크릴레이트; 시클로알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 2,4,5-트리-t-부틸-3-비닐시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 2,3,4,5-테트라-t-부틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트가 포함된다.

[0049] 장쇄 알코올 라디칼을 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 성분 II 및 III은 예를 들어 (메트)아크릴레이트 및/또는 상응하는 산과 장쇄 지방 알코올 (일반적으로 에스테르의 혼합물을 형성함), 예를 들어 (메트)아크릴레이트와 다양한 장쇄 알코올 라디칼을 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 이들 지방 알코올에는 옥소 알코올(Oxo Alcohol®) 7911, 옥소 알코올® 7900, 옥소 알코올® 1100; 알폴(Alfol®) 610, 알폴® 810, 리알(Lial®) 125 및 나폴(Nafol®) 제품 (사솔(Sasol)); 알파놀(Alphanol®) 79 (ICI); 에팔(Epal®) 610 및 에팔® 810 (아프톤(Afton)); 리네볼(Linevol®) 79, 리네볼® 911 및 네오돌(Neodol®) 25E (셸(Shell)); 데히다드(Dehydard®), 히드레놀(Hydrenol®) 및 로롤(Lorol®) 제품 (코그니스(Cognis)); 아크로폴(Acropol®) 35 및 엑살(Exxal®) 10 (엑손 케미컬즈(Exxon Chemicals)); 칼콜(Kalcol®) 2465 (카오 케미컬즈(Kao Chemicals))가 포함된다.

[0050] 화학식 II 및 화학식 III의 알킬 (메트)아크릴레이트를 사용하는 경우, 이들 단량체의 중량비는 넓은 범위 내에 있을 수 있다. 알코올 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 15개인 화학식 II의 단량체 대 알코올 라디칼의 탄소 원자가 16 내지 40개인 화학식 III의 단량체의 비는 바람직하게는 5:1 내지 1:100의 범위, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:50의 범위, 특히 바람직하게는 1:2 내지 1:10의 범위이다.

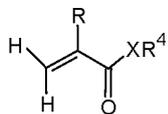
[0051] 특별한 구성에서, 공중합체 혼합물은 16 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 단량체 및 19 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 단량체로부터 유래된 공중합체를 포함할 수 있다. 알코올 라디칼의 탄소 원자가 16 내지 18개인 단량체 대 알코올 라디칼의 탄소 원자가 19 내지 40개인 단량체의 알킬 (메트)아크릴레이트의 중량비는 바람직하게는 100:1 내지 1:100의 범위, 더욱 바람직하게는 50:1 내지 1:50의 범위, 특히 바람직하게는 10:1 내지 1:10의 범위 내일 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명에 따라 사용하기 위한 공중합체, 특히 폴리알킬(메트)아크릴레이트의 제조를 위한 단량체 혼합물은 화학식 I, II 및/또는 III의 (메트)아크릴레이트와 공중합가능한 단량체를 포함할 수 있다. 이들에는 아릴 (메트)아크릴레이트, 예컨대 벤질 메타크릴레이트 또는 페닐 메타크릴레이트 (여기서, 아릴 라디칼은 각각의 경우에 비치환될 수 있거나 또는 4회 이하로 치환될 수 있음); 스티렌 단량체, 예를 들어 스티렌, 측쇄에 알킬 치환기를 갖는 치환된 스티렌, 예를 들어 α-메틸스티렌 및 α-에틸스티렌, 고리 상에 알킬 치환기를 갖는 치환된 스티렌, 예컨대 비닐톨루엔 및 p-메틸스티렌, 할로겐화 스티렌, 예를 들어 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리브로모스티렌 및 테트라브로모스티렌; 말레산 및 말레산 유도체, 예를 들어 말레산 모노에스테르, 말레산 디에스테르, 말레산 무수물, 메틸말레산 무수물, 말레이미드, 메틸말레이미드; 이타콘산 및 이타콘산 유도체, 예를 들어 이타콘산 모노에스테르, 이타콘산 디에스테르 및 이타콘산 무수물; 푸마르산 및 푸마르산 유도체, 예를 들어 푸마르산 모노에스테르, 푸마르산 디에스테르 및 푸마르산 무수물이 포함된다.

[0053] 특정 실시양태에서, 특히 분산 단량체를 사용하는 것이 가능하다.

[0054] 분산 단량체는 윤활제 오일에서 중합체성 첨가제의 관능화를 위해 오랫동안 사용되어 왔으며, 따라서 당업자에게 공지되어 있다 (문헌 [R.M. Mortier, S.T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, London, 2<sup>nd</sup> ed. 1997] 참조). 적절하게는, 분산 단량체로서 특히 헤테로시클릭 비닐 화합물 및/또는 하기 화학식 IV의 에틸렌성 불포화 극성 에스테르 또는 아마이드 화합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0055] <화학식 IV>



[0056] (상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, X는 산소, 황, 또는 화학식 -NH- 또는 -NR<sup>a</sup>-의 아미노 기이고, 여기서

$R^a$ 는 1 내지 10개 및 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이고,  $R^4$ 는 2 내지 50개, 특히 2 내지 30개 및 바람직하게는 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함하며 1종 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 2종 이상의 헤테로원자를 갖는 라디칼임)

- [0058] 화학식 IV의 분산 단량체의 예에는 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 아미노알킬 (메트)아크릴아미드, 히드록실 알킬 (메트)아크릴레이트, 헤테로시클릭 (메트)아크릴레이트 및/또는 카르보닐-함유 (메트)아크릴레이트가 포함된다.
- [0059] 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트에는
- [0060] 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트,
- [0061] 3,4-디히드록시부틸 (메트)아크릴레이트,
- [0062] 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트,
- [0063] 3-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트,
- [0064] 2,5-디메틸-1,6-헥산디올 (메트)아크릴레이트 및
- [0065] 1,10-데칸디올 (메트)아크릴레이트가 포함된다.
- [0066] 카르보닐-함유 (메트)아크릴레이트에는 예를 들어
- [0067] 2-카르복시에틸 (메트)아크릴레이트,
- [0068] 카르복시메틸 (메트)아크릴레이트,
- [0069] N-(메타크릴로일옥시)포름아미드,
- [0070] 아세트닐 (메트)아크릴레이트,
- [0071] 모노-2-(메트)아크릴로일옥시에틸 숙시네이트,
- [0072] N-(메트)아크릴로일모르폴린,
- [0073] N-(메트)아크릴로일-2-피롤리디논,
- [0074] N-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-2-피롤리디논,
- [0075] N-(3-(메트)아크릴로일옥시프로필)-2-피롤리디논,
- [0076] N-(2-(메트)아크릴로일옥시헵타데실)-2-피롤리디논,
- [0077] N-(3-(메트)아크릴로일옥시헵타데실)-2-피롤리디논 및
- [0078] N-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)에틸렌우레아,
- [0079] 2-아세트아세톡시에틸 (메트)아크릴레이트가 포함된다.
- [0080] 헤테로시클릭 (메트)아크릴레이트에는
- [0081] 2-(1-이미다졸릴)에틸 (메트)아크릴레이트,
- [0082] 옥사졸리디닐에틸 (메트)아크릴레이트,
- [0083] 2-(4-모르폴리닐)에틸 (메트)아크릴레이트,
- [0084] 1-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-피롤리돈,
- [0085] N-메타크릴로일모르폴린,
- [0086] N-메타크릴로일-2-피롤리디논,
- [0087] N-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-피롤리디논,
- [0088] N-(3-메타크릴로일옥시프로필)-2-피롤리디논이 포함된다.
- [0089] 아미노알킬 (메트)아크릴레이트에는 특히

- [0090] N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트,
- [0091] N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트,
- [0092] N,N-디에틸아미노펜틸 (메트)아크릴레이트,
- [0093] N,N-디부틸아미노헥사데실 (메트)아크릴레이트가 포함된다.
- [0094] 또한, 분산 단량체로서 아미노알킬 (메트)아크릴아미드, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드를 사용하는 것이 가능하다.
- [0095] 또한, 분산 단량체로서 인-, 붕소- 및/또는 규소-함유 (메트)아크릴레이트, 예컨대
- [0096] 2-(디메틸포스페이토)프로필 (메트)아크릴레이트,
- [0097] 2-(에틸렌포스파이토)프로필 (메트)아크릴레이트,
- [0098] 디메틸포스포노메틸 (메트)아크릴레이트,
- [0099] 디메틸포스포노에틸 (메트)아크릴레이트,
- [0100] 디에틸 (메트)아크릴로일포스포네이트,
- [0101] 디프로필 (메트)아크릴로일포스페이트,
- [0102] 2-(디부틸포스포노)에틸 (메트)아크릴레이트,
- [0103] 2,3-부틸렌(메트)아크릴로일에틸보레이트,
- [0104] 메틸디에톡시(메트)아크릴로일에톡시실란,
- [0105] 디에틸포스페이토에틸 (메트)아크릴레이트를 사용하는 것이 가능하다.
- [0106] 바람직한 헤테로시클릭 비닐 화합물에는 2-비닐피리딘, 3-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 2-메틸-5-비닐피리딘, 3-에틸-4-비닐피리딘, 2,3-디메틸-5-비닐피리딘, 비닐피리미딘, 비닐피페리딘, 9-비닐카르바졸, 3-비닐카르바졸, 4-비닐카르바졸, 1-비닐이미다졸, N-비닐이미다졸, 2-메틸-1-비닐이미다졸, N-비닐피롤리돈, 2-비닐피롤리돈, N-비닐피롤리딘, 3-비닐피롤리딘, N-비닐카프로락탐, N-비닐부티로락탐, 비닐옥솔란, 비닐푸란, 비닐티오옌, 비닐티올란, 비닐티아졸 및 수소화 비닐티아졸, 비닐옥사졸 및 수소화 비닐옥사졸이 포함된다.
- [0107] 특히 바람직한 분산 단량체에는 특히 1개 이상의 질소 원자를 포함하는 에틸렌성 불포화 화합물이 포함되며, 이는 상기 설명된 헤테로시클릭 비닐 화합물 및/또는 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 아미노알킬(메트)아크릴아미드 및/또는 헤테로시클릭 (메트)아크릴레이트로부터 특히 바람직하게 선택된다.
- [0108] 공단량체의 비율은 중합체의 최종 용도 및 특성 프로파일에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로, 이 비율은 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 20 중량% 및 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%의 범위일 수 있다.
- [0109] 사용된 탈랍 보조제 공중합체 혼합물은 더욱 바람직하게는 반복 단위의 조성이 상이한 4종 이상의, 바람직하게는 5종 이상의 및 특히 6종 이상의 공중합체를 포함하는 것일 수 있다. 공중합체가 반복 단위의 조성이 계속해서 달라지는 것을 특징으로 하는 것인 공중합체 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0110] 배치 공정으로 공중합체를 제조하는 경우에도, 개별 공중합체의 조성은 중합 공정의 기간에 걸쳐 매우 약간 달라질 수 있다. 그러나, 공중합체 조성이 반복 단위와 관련하여 일정하게 유지되고, 다양한 공중합체가 일반적으로 보통 약간만 변하기 때문에, 통상적인 공정의 경우에는, 이들 공중합체가 단일 공중합체로서 정의될 것이다. 명확하게 하기 위해, 본 발명의 문맥에서, "단일 공중합체"는, 최대로 상이한 반복 단위가 1종 이상의 공중합체에서 2 중량% 이상의 중량 비율을 갖는다는 것에 기초하여, 반복 단위와 관련하여 조성이 최대 2 중량%, 바람직하게는 최대 1 중량%만큼 상이한 중합체성 화합물을 의미하는 것으로 해석된다. 상기 설명된 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위에서, 분지는 고려되지 않으며, 따라서 동일한 개수의 탄소 원자를 가지며 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위는 동일한 것으로 고려된다. 알코올 또는 에스테르, 예컨대 말레산 유도체로부터 유래된 다른 단량체에도 동일하게 적용된다.
- [0111] 공중합체 혼합물 중에서 바람직하게는 4종 이상의, 더욱 바람직하게는 5종 이상의 공중합체는 각각, 해당 반복 단위를 높은 비율로 갖는 공중합체 중에서 각각의 반복 단위의 중량 비율을 기준으로, 반복 단위의 조성이 3 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 이상 및 더욱 바람직하게는 10 중량% 이상 상이하다. 두 공중합체간의 차

이는, 공중합체의 총 중량에 기초하여, 최대 차이로부터 1종 이상의 공중합체를 2 중량% 이상, 바람직하게는 4 중량% 이상의 중량 비율로 갖는 반복 단위의 비율에서의 차이로 주어진다. 이 정의는 4종 이상의, 바람직하게는 5종 이상의 상이한 공중합체의 임의의 조합물에 적용되며, 상기 차이를 측정하기 위해 사용된 반복 단위는 각각의 경우에 달라질 수 있다.

- [0112] 공중합체 혼합물 중에서 임의의 단일 공중합체의 비율은 바람직하게는 최대 70 중량%, 더욱 바람직하게는 최대 50 중량% 및 특히 바람직하게는 최대 30 중량%이다.
- [0113] 놀라운 이점은 특히 넓은 결정화 전이를 갖는 공중합체 혼합물에 의해 달성될 수 있다. 본 발명의 특정 측면에서, 바람직한 공중합체 혼합물은 반치폭이 5°C 이상, 바람직하게는 8°C 이상 및 가장 바람직하게는 10°C 이상인 결정화 전이를 갖는다. 반치폭은 최대 열유량 온도와 결정화의 시작시의 온도 (개시 온도) 사이의 차이를 기준으로 한다. 공중합체 혼합물은 바람직하게는 20 내지 55°C의 범위, 더욱 바람직하게는 30 내지 50°C의 범위의 결정화 전이를 갖는다. 결정화 전이는 동적 시차 열량계법 (DSC)에 의해 분당 2°C의 냉각 속도로 이차 냉각 곡선을 사용하여 측정될 수 있다.
- [0114] 더욱 바람직하게는, 공중합체 혼합물 중에서 공중합체는 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 40개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 바람직하게는 50 중량% 이상, 특히 70 중량% 이상 및 가장 바람직하게는 90 중량% 이상 가질 수 있다. 공중합체 혼합물 중에서 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 40개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 갖는 공중합체의 비율은 바람직하게는 30 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 중량% 이상 및 가장 바람직하게는 90 중량% 이상일 수 있다. 따라서, 특히 바람직한 공중합체 혼합물은 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 40개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 70 중량% 이상 및 가장 바람직하게는 90 중량% 이상 갖는 공중합체를 60 중량% 이상 갖는다.
- [0115] 특히, 2종 이상의, 바람직하게는 3종 이상, 특히 4종 이상의 및 더욱 바람직하게는 5종 이상의 공중합체가 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 40개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 2종 이상의 상이한 반복 단위를 포함하고, 상기 공중합체는 알킬 (메트)아크릴레이트 중 알킬 라디칼의 탄소 원자의 수-평균 개수가 상이하고, 수-평균에서의 차이가 2개 이상 및 바람직하게는 3개 이상의 탄소 원자인 것인 탈랍 보조제가 특히 관심의 대상이지만, 여기에는 제한하려는 어떠한 의도도 없다.
- [0116] 또한, 적어도 4종 및 바람직하게는 5종의 개별 공중합체를 가지며, 각각의 공중합체가 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위 및 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 갖는 공중합체 혼합물이 바람직하다. 바람직한 반복 단위는 특히 16 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트로부터 유래된 단위 및 19 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 단위이다. 놀라운 이점은 특히 1종 이상의 단일 공중합체가 19 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 바람직하게는 20 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이상 및 더욱 바람직하게는 40 중량% 이상 갖는 것인 공중합체 혼합물에 의해 달성될 수 있다. 바람직하게는, 혼합물 중에서 단일 공중합체는 16 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 40 중량% 이상 및 더욱 바람직하게는 60 중량% 이상 갖는다.
- [0117] 추가의 실시양태에서, 공중합체 혼합물은 16 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위, 및 19 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 갖는 공중합체를 가질 수 있다. 바람직하게는 1종 이상의 단일 공중합체가 19 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 알킬 메타크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 20 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이상 및 더욱 바람직하게는 40 중량% 이상 갖는 것인 공중합체 혼합물이 바람직하다. 바람직하게는, 혼합물 중에서 단일 공중합체는 16 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 40 중량% 이상 및 더욱 바람직하게는 60 중량% 이상 갖는다.
- [0118] 본 발명의 특정 측면에서, 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 40개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 2종 이상의 상이한 반복 단위를 갖는 3종 이상 공중합체를 포함하며, 1종 이상의 제1 공중합체가 2종 이상의 다른 공중합체에 비해 알킬 라디칼의 탄소 원자가 19 내지 22개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 더 높은 비율로 갖고; 1종 이상의 제2 공중합체가 2종 이상의 다른 공중합체에 비해 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 18개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 더 높은 비율로 갖고; 1종 이상의 제3 공중합체가 알킬 라디칼의 탄소 원자가 19 내지 22개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위 및 알킬 라디칼의 탄소 원자가 12 내지 18개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위를 갖고, 제3 공중합체 중에서 알킬 라디칼의 탄소 원자가 19 내지 22개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위의 비율이 제1 공중합체 중에서 이들 반복 단위의 비율보다 낮고, 제3 공중합체 중에서 알킬 라디칼의 탄소 원

자가 12 내지 18개인 알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유래된 반복 단위의 비율이 제2 공중합체 중에서 이들 반복 단위의 비율보다 낮은 것인 공중합체 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

- [0119] 상기 설명된 공중합체 혼합물은 신규하며, 마찬가지로 본 발명의 대상의 일부분을 형성한다.
- [0120] 본 발명에 따라 탈랍 보조제로서 사용된 공중합체 혼합물은 4종 이상 및 바람직하게는 5종 이상의 상이한 공중합체의 별도 중합에 의해 획득될 수 있다.
- [0121] 예를 들어, 이들 중합체는 특히 자유-라디칼 중합, 및 또한 관련된 공정, 예를 들어 ATRP (= 원자 전달 라디칼 중합) 또는 RAFT (= 가역적 부가 단편화 연쇄 전달)에 의해 제조될 수 있다.
- [0122] 그 중에서 통상적인 자유-라디칼 중합이 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition]에 설명되어 있다. 일반적으로, 중합 개시제 및 쇠 전달제가 이를 위해 사용된다. 유용한 개시제에는 본 기술 분야에서 널리 공지된 아조 개시제, 예컨대 AIBN 및 1,1-아조비스시클로헥산카르보니트릴, 및 또한 퍼옥시 화합물, 예컨대 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 아세틸아세톤 퍼옥시드, 디라우틸 퍼옥시드, tert-부틸 퍼-2-에틸헥사노에이트, 케톤 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 이소부틸 케톤 퍼옥시드, 시클로헥산 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시이소프로필카르보네이트, 2,5-비스(2-에틸헥사노일퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, 디쿠밀 퍼옥시드, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 쿠밀 히드로퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 비스(4-tert-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트, 상기 언급한 화합물 중 2종 이상과 또다른 것의 혼합물, 및 또한 상기 언급한 화합물과 언급된 적이 없으나 마찬가지로 자유 라디칼을 형성할 수 있는 화합물의 혼합물이 포함된다. 적합한 쇠 전달제는 특히 지용성 머캡탄, 예를 들어 n-도데실 머캡탄 또는 2-머캡토에탄올, 또는 테르펜 계열의 쇠 전달제, 예를 들어 테르피놀렌이다.
- [0123] ATRP 공정은 공지되어 있다. "리빙" 자유-라디칼 중합인 것으로 추정되지만, 메카니즘의 기재를 제한하려는 어떠한 의도도 없다. 이들 공정에서, 전이 금속 화합물을 전달가능한 원자 기를 갖는 화합물과 반응시킨다. 이는 전달가능한 원자 기를 전이 금속 화합물에 전달시키며, 이는 금속을 산화시킨다. 이 반응에 의해 에틸렌성기 상에 부가된 라디칼이 형성된다. 그러나, 원자 기의 전이 금속 화합물로의 전달은 가역적이어서, 원자 기는 성장중인 중합체 쇠로 다시 전달되며, 이는 제어된 중합 시스템을 형성한다. 중합체의 구조, 분자량 및 분자량 분포는 상응하게 제어될 수 있다. 이 반응은 예를 들어 문헌 [J-S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 5614-5615 (1995)], [Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, p. 7901-7910 (1995)]에 기재되어 있다. 또한, 특허 출원 WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 및 WO 99/10387은 상기 설명된 다양한 ATRP의 변형법을 개시한다.
- [0124] 또한, 본 발명의 중합체는 예를 들어 RAFT 방법으로도 획득될 수 있다. 이 공정은 예를 들어 WO 98/01478 및 WO 2004/083169에 상세하게 제시되어 있으며, 이들 문헌은 개시의 목적으로 본원에서 인용된다. 또한, 본 발명의 중합체는 NMP (니트록시드-매개 중합) 공정에 의해 획득가능하며, 이는 US 4581429에 기재되어 있다. 더욱 특히, 이들 방법에 대해 추가의 참고로 포괄적인 기재가 문헌 [K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002]에 기재되어 있으며, 이 문헌은 개시의 목적으로 본원에서 인용된다.
- [0125] 더욱 바람직하게는, 중합체는 단량체 조성물을 중합 과정에서 단계적으로 또는 연속적으로 변경시키는 공정에 의해 제조된다. 따라서, 탈랍 보조제로서 사용될 수 있는 공중합체 혼합물을 직접적으로 획득하는 것이 가능하다. 이러한 공정은 공보 WO 2009/007155 (유럽 특허청에 05.09.2008 출원, 출원 번호 PCT/EP2008/055727), 및 US 6,140,431 (미국 특허청 (USPTO)에 02.12.1998 출원, 출원 번호 09/023,149)에 상세하게 기재되어 있으며, 이들 공보에 기재된 공정 및 설명된 공중합체 등은 개시의 목적으로 본원에 포함된다.
- [0126] 또한, 상이한 공중합 변수가 공중합체 조성물에서 연속적인 변화를 일으키기 때문에, 기재된 공중합체 혼합물은 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 공중합을 통해 획득될 수 있다.
- [0127] 중합은 용매의 존재 하에서 또는 부재 하에서 수행될 수 있다. 용어 "용매"는 본원에서 넓은 의미로 이해되어야 한다. 사용되는 용매에는 탄화수소 용매, 예를 들어 방향족 용매, 예컨대 톨루엔, 벤젠 및 크실렌, 포화 탄화수소, 예를 들어 시클로헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 도데칸 (분지형 형태일 수도 있음)이 포함된다. 이들 용매는 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 특히 바람직한 용매는 광유, 천연유 및 합성유, 및 이들의 혼합물이다.

- [0128] 중합은 표준 압력, 감압 또는 승압 하에서 수행될 수 있다. 중합 온도 또한 결정적이지 않다. 그러나, 일반적으로 -20℃ 내지 200℃, 바람직하게는 0℃ 내지 130℃ 및 더욱 바람직하게는 60℃ 내지 120℃의 범위이다.
- [0129] 광유 조성물의 파라핀 함량을 감소시키는 바람직한 방법은 용매의 존재 하에서의 그의 성능을 특징으로 한다. 탈랍과 관련하여 바람직하게 사용되는 용매에는 바람직하게는 표준 압력에서 150℃ 이하인 낮은 비점을 갖는 지방족 탄화수소, 예컨대 자체-냉각 기체, 예컨대 프로판, 프로필렌, 부탄, 펜탄, 및 또한 이소옥탄이 포함된다. 파라핀 함량을 감소시키기 위해 바람직하게 사용되는 용매의 추가의 군은 방향족 탄화수소의 군, 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 카르보닐 화합물, 특히 케톤, 예를 들어 아세톤, 디메틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 및 할로겐화 탄화수소, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 디클로로에탄, 또는 N-알킬피롤리돈, 예컨대 N-메틸-피롤리돈, N-에틸피롤리돈이다.
- [0130] 특별한 이점은, 특히 카르보닐 화합물 및/또는 방향족 탄화수소를 사용함으로써 달성될 수 있다.
- [0131] 또한, 용매들의 혼합물, 예를 들어 케톤 및 방향족 탄화수소의 혼합물, 예컨대 메틸 에틸 케톤/톨루엔 또는 메틸 이소부틸 케톤/톨루엔이 유리하다.
- [0132] 용매는 유리하게는 냉각시키고자 하는 용매-혼합된 광유 조성물을 기준으로 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 20 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 85 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0133] 광유 조성물의 파라핀 함량을 감소시키는 방법은 추가로 선행 기술에 공지된 단계를 포함한다. 예를 들어, 업그레이드시키고자 하는 광유 조성물에 먼저 탈랍 보조제를 제공하고, 냉각시켜 파라핀 침전물을 형성하고, 형성된 파라핀 침전물을 적어도 부분적으로 제거한다.
- [0134] 업그레이드시키고자 하는 광유 조성물과 탈랍 보조제의 혼합은 임의의 전형적인 온도에서 수행될 수 있으며, 이들 온도는 바람직하게는 -100 내지 150℃의 범위, 특히 -50 내지 90℃의 범위 및 더욱 바람직하게는 -40 내지 80℃의 범위이다. 여기서 이용되는 온도는 용매의 성질에 따라 좌우되며, 특히 용매로서 프로판, 프로펜, 부탄, 부텐, 또는 낮은 비점을 갖는 다른 화합물을 이용하는 탈랍에는 낮은 온도가 적용된다. 이들 저비점 용매는 여러 경우에 압력에 의해 액체 형태로 유지된다. 놀라운 이점은 탈랍 보조제가 첨가된 광유 조성물을 EN 23015에 대한 온도보다 높은 온도로 가열함으로써 달성될 수 있다.
- [0135] 탈랍 보조제를 광유 조성물과 혼합한 후, 수득한 혼합물을 냉각시켜, 파라핀 침전물을 형성한다. 냉각 속도 및 최종 온도에는 임의의 특별한 조건이 가해지지 않으며, 신속 냉각 및 높은 최종 온도는 경제적인 이유로 권장될 수 있지만, 수득한 파라핀 침전물의 제거 및 업그레이드된 광유의 품질에 불리한 영향을 미칠 수 있다. 반면에, 느린 냉각 및 낮은 최종 온도는 수득된 파라핀 침전물의 양호한 제거 특성을 유도한다.
- [0136] 놀라운 이점은 특히 분당 0.1 내지 100℃의 범위, 더욱 바람직하게는 2 내지 40℃의 범위의 냉각 속도에 의해 달성될 수 있다. 최종 온도는 바람직하게는 -60 내지 10℃의 범위, 더욱 바람직하게는 -40 내지 -10℃의 범위이다.
- [0137] 파라핀 침전물은 고체/액체 혼합물의 분리를 위해 공지된 임의의 제거 방법, 예를 들어 침강, 경사분리, 원심분리 및 여과에 의해 조성물로부터 제거될 수 있다.
- [0138] 놀라운 이점은 특히 여과에 의해 달성될 수 있으며, 드럼 여과기를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0139] 본 발명에 따른 방법은 특히 효과적이며, 업그레이드된 광유의 수율이 우수하다. 더욱이, 매우 높은 여과 부피가 단시간 내에 달성되고, 여과 케이크가 여과기로부터 자동으로 제거되는 경우에는 여과기가 장기간 동안 연속적으로 작동가능하다.
- [0140] 본 발명은 실시예 및 비교예를 참고하여 설명되며, 여기에 제한을 부가하려는 어떠한 의도도 없다.
- [0141] <실시예 및 비교예>
- [0142] 중합체에 대한 일반적인 제조 방법
- [0143] 사브르 교반기, 응축기, PT100을 갖는 온도 조절기, 시린지 펌프 및 N<sub>2</sub> 공급 라인을 구비한 장치의 2 L의 반응 플라스크에서 850.0 g의 단량체, 143.6 g의 100N 오일 및 1.0 g의 도데실 머캅탄을 계량 첨가하였다. 장치를 불활성화하고, 110℃로 가열하였다. 추가 6.4 g의 100N 오일을 2.1 g의 tert-부틸 퍼-2-에틸헥사노에이트와 혼합하였다. 반응 플라스크에서 혼합물이 110℃의 온도에 도달한 후, 오일/개시제 혼합물의 공급을 펌프에 의해 개시하였다.

[0144] 상기 첨가는 110℃에서 3 시간에 걸쳐 수행하였다. 용액의 5%를 처음 1 시간 내에 계량 첨가하고, 25%를 두 번째 1 시간 내에, 그리고 혼합물의 70%를 마지막 1 시간에 계량 첨가하였다. 최종 공급 2 시간 후, 또 다른 1.7 g의 tert-부틸 퍼-2-에틸헥사노에이트를 첨가하고, 혼합물을 110℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 이로써, 85.0%의 투명한 용액 또는 무색 왁스성 고체 (실시에 1 및 2 및 비교예 1 및 2)가 수득되었다.

[0145] 상기 기재된 공정을 이용하여, 표 1에 기재된 단량체 혼합물을 중합시켰다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 사용하는 경우에는, 개별 공중합체가 반복 단위와 관련하여 조성이 연속적으로 변하는 것을 특징으로 하는 공중합체 혼합물이 수득되었다.

[0146] <표 1>

	BehA [중량%]	SMA [중량%]	DPMA [중량%]	스티렌 [중량%]
실시에 1	68.0	32.0	-	-
실시에 2	60.0	40.0	-	-
비교예 1	90.0	-	-	10.0
비교예 2	100.0	-	-	-
비교예 3	-	30.0	70.0	-
비교예 4	-	90.0	-	10.0
비교예 5	-	100.0	-	-

[0147]

[0148] BehA: 베헤닐 아크릴레이트 (알킬 라디칼의 탄소 원자가 18 내지 22개인 아크릴레이트, 평균 20개의 탄소 원자)

[0149] SMA: 스테아릴 메타크릴레이트 (알킬 라디칼의 탄소 원자가 16 내지 18개인 메타크릴레이트, 평균 17.3개의 탄소 원자)

[0150] DPMA: 도데실-펜타데실 메타크릴레이트 (알코올: 네오돌 25)

[0151] 수득한 중합체를 추가로 사용하여 표 2에 기재된 혼합물을 제조하였다. 백분율은 함유하는 중합체를 기준으로 하였다.

[0152] <표 2>

	혼합물의 제조에 사용된 중합체		
비교예 6	55 중량%의 비교예 2	45 중량%의 비교예 3	
비교예 7	60 중량%의 비교예 3	20 중량%의 비교예 1	20 중량%의 비교예 4
비교예 8	60 중량%의 비교예 2	40 중량%의 비교예 5	

[0153]

[0154] 생성된 탈랍 보조제의 성능을 구별하기 위해, 오일 수율 및 여과 속도의 측정을 가능하게 하는 실험실 여과 시험을 이용하였다. 특히, 후자의 경우에는, 실시예들간의 큰 차이를 설명할 수 있다.

[0155] 여과 시험의 수행

[0156] 여과 장치는 뚜껑이 있는 강철 여과기 및 냉각 자켓으로 구성되었고, 저온 유지 장치의 도움으로 순환 냉각시켰다. 탈랍 설비로부터의 전형적인 여과천을 사용하였다. 여과기 부피는 100 ml이었다. 여과기를 2-방향 탭을 갖는 유리 부착을 통해 측정 실린더에 연결하였다. 회전-날개 오일 펌프, 감압 밸브 및 압력계를 사용하여, 규정된 진공을 여과 장치에 인가할 수 있었다. 탈랍하고자 하는 광유 증류물을 고온 조건 하에서, 통상적으로 70℃에서 (그러나 각각의 경우에 운점보다 높음) 탈랍 용매 및 탈랍 보조제와 혼합하고, 투명한 용액이 생성될 때까지 교반하였다. 이어서, 혼합물을 온도 제어 하에서 규정된 속도로 목적하는 여과 온도로 냉각시켰다. 여과기를 이 온도로 사전 냉각시켰다. 모든 여과 조건, 예컨대 용매, 공급원료 비율, 용매 혼합물을 사용한 경우에는 용매의 비율, 냉각 속도 및 여과 온도는 각각의 정유에 이용된 조건에 상응하였다.

[0157] 여과 온도가 달성된 후, 혼합물을 사전 냉각된 여과기로 옮기고, 진공을 인가하였다. 통상적으로, 300 내지 700 mbar의 감압을 이용하였다. 이어서, 여과 부피를 시간의 함수로서 측정하였다. 액체가 여과천을 더 이상 통과하지 않을 때, 여과를 종료하였다.

[0158] 모든 여과 시험에서, 중합체를 기준으로 350 ppm의 첨가 속도를 이용하였다.

[0159] 사용 실시예 1

[0160] 개별 탈랍 보조제의 성능을 측정하기 위해, 동유럽 정유 공장으로부터의 650N 공급원료를 사용하였고, 표 3에 도시된 시간 이후 여과 부피 (ml)를 측정하였다.

[0161] 용매계: 45% 메틸 에틸 케톤/55% 톨루엔

[0162] 공급원료: 용매 비율 = 1:4.65

[0163] 절차: 1) 70°C에서 혼합, 2) 25°C의 조에서 30 분, 3) -25°C의 조에서 60 분, 여과 온도: -25°C

[0164] <표 3>

여과 시간 [s]	여과 부피 [ml]			
	첨가제 없음	실시예 1	비교예 1	비교예 2
5	4	13	5	4
10	7	19	8	8
15	9	24	10	10
20	11	28	12	11
25	12	32	13	13
30	13	35	15	15
35	15	38	16	16
40	16	41	17	17
45	17	44	18	18
50	18	47	19	19
55	19	50	20	20
60	20	52	21	21
65	21	54	22	22
70	22	57	23	23
75	22.5	59	24	23.5
80	23	61	25	24
85	24	63	26	25
90	24.5	65	27	26
100	25.5	69	28	27
110	27	71	30	29
120	28	72	31	30
130	29.5	73	33	32
140	31	73	34	33
150	32		35	34
160	33		37	35
170	34		38	37
180	35		39	38
190	36		40	39
200	37.5		42	40

[0165]

여과 시간 [s]	여과 부피 [ml]			
	첨가제 없음	실시예 1	비교예 1	비교예 2
240	42		46	44
270	44		49	47
300	47		52	50
360	52		57	55
420	57		62	59
480	61		66	63
540	65		70	67
600	68			70
660	70			72
720	71			

[0166]

여과 시간 [s]	여과 부피 [ml]		
	비교예 6	비교예 7	비교예 8
5	3	5	5
10	8	9	9
15	12	12	13
20	14	14	16
25	17	16	18
30	19	18	20
35	21	20	22
40	23	21	24
45	25	23	26
50	26.5	24	27
55	28	25	29
60	29.5	27	30
65	31	28	32

[0167]

여과 시간 [s]	여과 부피 [ml]		
	비교예 6	비교예 7	비교예 8
70	32.5	30	33
75	34	31	34
80	35	32	36
85	36.5	34	37
90	38	35	38
100	40.5	37	40
110	43	39	43
120	45	41	45
130	48	43	47
140	50	45	50
150	52	47	52
160	54	48	54
170	56	50	56
180	57	52	58
190	59	54	60
200	61	55	62
240	67	61	69
270	72	65	73
300	74	67	73
360	76		
420			

[0168]

[0169]

사용 실시예 2

[0170]

개별 탈랍 보조제의 성능을 측정하기 위해, 남서유럽 정유 공장에서부터의 500SN 공급원료를 사용하였고, 표 4에 도시된 시간 이후 여과 부피 (ml)를 측정하였다.

[0171]

용매계: 50% 메틸 에틸 케톤/50% 톨루엔

[0172]

공급원료:용매 비율 = 1:2.91

[0173]

절차: 1) 60℃에서 혼합, 2) 20℃의 조에서 15 분, 3) -22℃의 조에서 60 분, 여과 온도: -22℃

[0174] <표 4>

여과 시간 [s]	여과 부피 [ml]				
	첨가제 없음	실시예 1	비교예 1	비교예 3	비교예 4
5	4	13	13	6	5
10	8	23	21	11	8
15	11	28	28	15	12
20	13	34	35	18	14
25	15	39	39	20	15
30	17	43	43	23	17
35	19	47	47	25	18
40	20	51	50	27	21
45	22	54	53	29	22
50	23	58	57	31	23
55	25	61	60	33	25
60	26.5	64	63	34	26
65	28	67	66	36	27
70	29	71	68	37	28
75	31	72	70	38	30
80	32	72	71	40	31
85	33	73	72	42	32
90	34	73	73	43	33
100	36	74	74	45	35
110	39	74		48	37
120	41			50	39

[0175]

여과 시간 [s]	여과 부피 [ml]				
	첨가제 없음	실시예 1	비교예 1	비교예 3	비교예 4
130	42.5			53	41
140	45			55	42
150	47			58	44
160	49			60	46
170	51			62	47
180	52			64	49
190	54			66	51
200	56			68	52
240	62			74	58
270	65			75	62
300	67				66
360					71

[0176]

[0177] 사용 실시예 3

[0178] 개별 탈랍 보조제의 성능을 측정하기 위해, 남유럽 정유 공장으로부터의 브라이트스톡을 사용하였고, 표 5에 도시된 시간 이후 여과 부피 (ml)를 측정하였다.

[0179] 용매계: 50% 메틸 에틸 케톤/50% 톨루엔

[0180] 공급원료: 용매 비율 = 1:3.80

[0181] 절차: 1) 52℃에서 혼합, 2) 5℃의 조에서 30 분, 3) -18℃의 조에서 60 분, 여과 온도: -18℃

[0182] <표 5>

여과 부피 [ml]						
여과 시간 [s]	첨가제 없음	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 3	비교예 4
5	6	11	14	8	9	5
10	9	24	26	14	14	8
15	12	35	36	18	19	11
20	15	43	44	24	23	13
25	17	51	52	26	26	15
30	19	59	58	29	30	17
35	21	65	65	31	33	19
40	22	71	72	33	36	20
45	24	76	77	35	39	21.5
50	26	79	80	37	41	23
55	27	80	81	39	43	24.5
60	28	80	81	41	45	26
65	30			42	48	27
70	31			44	50	28
75	32			45	52	29
80	34			47	54	30
85	36			49	56	31
90	37			51	58	32
100	39			53	61	34
110	41			56	64	36
120	43			59	67	38
130	46			61	71	40
140	48			63	74	42
150	50			66	76	43
160	52			68	79	45
170	54			71	80	47
180	56			72	81	49

[0183]

여과 부피 [ml]						
여과 시간 [s]	첨가제 없음	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 3	비교예 4
190	57			74	81	50
200	59			79	82	52
240	66			80		57
270	70					61
300	72					65
360	75					70
420	76					71

[0184]

[0185] 사용 실시예 4

[0186] 개별 탈랍 보조제의 성능을 측정하기 위해, 남유럽 정유 공장으로부터의 500SN 라피네이트를 사용하였고, 표 5에 도시된 시간 이후 여과 부피 (ml)를 측정하였다.

[0187] 용매계: 45% 메틸 에틸 케톤/55% 톨루엔

[0188] 공급원료: 용매 비율 = 1:2:3

[0189] 절차: 1) 25℃에서 혼합, 2) 5℃의 조에서 30 분, 3) -19℃의 조에서 60 분, 여과 온도: -18℃

[0190] <표 5>

여과 부피 [ml]				
여과 시간 [s]	첨가제 없음	실시예 1	비교예 1	비교예 5
5	1	4	1	2
10	5	8	3	4
15	6	11	5	7
20	6.5	13	7	8

[0191]

여과 부피 [ml]				
여과 시간 [s]	첨가제 없음	실시예 1	비교예 1	비교예 5
25	7	15	9	10
30	9	17	11	11
35	10	18	12	12
40	11	19	13	12.5
45	12	21	13.5	14
50	13	22	14	14.5
55	13.5	23	15	15.5
60	14	25	15.5	16.5
65	15	26	16	17
70	15.5	27	17	18
75	16	28	18	19
80	17	30	19	19.5
85	17.5	31	19.5	20
90	18	32	20	20.5
100	19	33	21	22
110	20	35	22	23
120	22	37	23	24
130	23	39	24	25.5
140	24	41	25	26.5
150	24.5	42	26	27.5
160	25	44	27	29
170	26	45	28	30
180	27	47	29	31
190	28	48	30	31.5
200	28.5	50	31	33
240	31	55	34	36
270	32.5	59	37	39
300	35	61	39.5	41

[0192]

	여과 부피 [ml]			
여과 시간 [s]	첨가제 없음	실시예 1	비교예 1	비교예 5
360	38	62	44	46
420	42		48	50
480	45		52	54
540	48		56	57
600	51		57	59
900	58		59	

[0193]

	여과 부피 [ml]		
여과 시간 [s]	비교예 6	비교예 7	비교예 8
5	3	2	1
10	6	5	6
15	9	9	8
20	11	12	10
25	13	13	11.5
30	14	14	13
35	17	16	14.5
40	18	17	15.5
45	19	18	17
50	20	19.5	18
55	21	21	19
60	22	22	21
65	23	23	22
70	24	24	22.5
75	25	25	23
80	26	26	25
85	27	27	25.5

[0194]

	여과 부피 [ml]		
여과 시간 [s]	비교예 6	비교예 7	비교예 8
90	28	28	26
100	30.5	29	28
110	32	30	29
120	33	31	30.5
130	35	32.5	32
140	36.5	34	33
150	38	35	34
160	39	36	35.5
170	41	38	37
180	42	39	38
190	43	40	39
200	44	42	40
240	49	45	44.5
270	53	48	47
300	56	53	50
360	58	57	55
420	61	60	59
480		62	60

[0195]

[0196]

여과 시험에서, 본 발명의 실시예 1 및 2를 사용한 여과는 비교예를 사용한 경우에 비해 상당히 더 신속하게 종료되었음이 명백하다. 놀랍게도, 여과된 오일의 부피를 증가시키는 것 또한 가능하였다. 또한, 사용 실시예는, 본 발명의 탈랍 보조제가 여과 시간 및 수득된 업그레이드된 광유의 수율과 관련하여 다수의 상이한 출발 조성물에서 매우 성공적으로 이용될 수 있음을 보여준다.