



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월27일
(11) 등록번호 10-1067252
(24) 등록일자 2011년09월19일

(51) Int. Cl.
C10L 1/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-0094677
(22) 출원일자 2003년12월22일
심사청구일자 2008년09월22일
(65) 공개번호 10-2004-0057957
(43) 공개일자 2004년07월02일
(30) 우선권주장
10260714.1 2002년12월23일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
EP1116780 A
EP0892012 A

(73) 특허권자
클라리안트 프로두크테 (도이칠란트) 게엠베하
독일 디-65929 프랑크푸르트 암 마인 브뤼닝스트
라쎄 50
(72) 발명자
크롤매티아스
독일55296하루스하임암라인헤켄브릭크27
쿠피츠마르쿠스
독일46539딘스라켄슈테르크라더슈트라쎄169
빌트팡라이문트
독일46147오베르하우젠한스-작스-슈트라쎄24
(74) 대리인
이병호, 장훈

전체 청구항 수 : 총 19 항

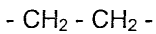
심사관 : 강상윤

(54) 저온 유동 특성이 향상된 연료유

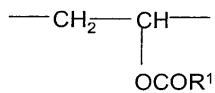
(57) 요약

본 발명은 황 함량이 350ppm 이하이고 방향족 물질 함량이 22중량% 이하인 중간 증류물 다량과 에틸렌과 비닐 에스테르와의 하나 이상의 공중합체 소량을 포함하는 연료유로서, 상기 공중합체가 (a) 화학식 1의 에틸렌으로부터 유도된 2가 구조 단위, (b) 화학식 2의 2가 구조 단위 5 내지 12몰% 및 (c) 화학식 3의 2가 구조 단위 4 내지 13몰%를 함유하고, 화학식 2의 구조 단위와 화학식 3의 구조 단위를 합한 몰량이 12 내지 16몰%인 연료유, 상응하는 공중합체, 및 황 함량이 350ppm 이하이고 방향족 물질 함량이 22중량% 이하인 중간 증류물의 저온 유동 거동을 향상시키기 위한 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 1



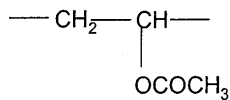
화학식 2



위의 화학식 2에서,

R¹은 포화된 분지쇄 C₅-C₁₈ 알킬이다.

화학식 3

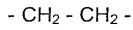


특허청구의 범위

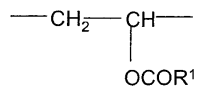
청구항 1

황 함량이 350ppm 이하이고 방향족 물질 함량이 22중량% 이하인 중간 증류물과 에틸렌과 비닐 에스테르와의 하나 이상의 공중합체를 포함하는 연료유로서, 상기 공중합체가 (a) 화학식 1의 에틸렌으로부터 유도된 2가 구조 단위, (b) 화학식 2의 2가 구조 단위 5 내지 12몰%, 및 (c) 화학식 3의 2가 구조 단위 4 내지 13몰%를 함유하고, 화학식 2의 구조 단위와 화학식 3의 구조 단위를 합한 몰량이 12 내지 16몰%(상기 몰%는 모두 공중합체를 기준으로 한다)인, 연료유.

화학식 1



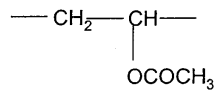
화학식 2



위의 화학식 2에서,

R¹은 포화된 분지쇄형 C₅-C₁₈ 알킬이다.

화학식 3



청구항 2

제1항에 있어서, 분지쇄형 비닐 에스테르인 구조 단위(b)의 몰량이 5 내지 11몰%인 연료유.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 비닐 아세테이트인 구조 단위(c)의 몰량이 4.6 내지 9몰%인 연료유.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 공단량체인 구조 단위(b)가 탄소수 5 내지 15의 분지쇄형 카복실산의 비닐 에스테르인 연료유.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 공중합체가, 구조 단위(a), 구조 단위(b) 및 구조 단위(c) 이외에, 탄소수 3 내지 18의 올레핀, 아크릴산 또는 메타크릴산과 C₁-C₁₈ 알콜과의 에스테르, 및 C₁-C₁₈ 알킬 비닐 에테르로부터 선택된 추가의 공단량체를 5몰% 이하 함유하는 연료유.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리스티렌을 기준으로 하여 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC)로 측정된 공중합체의 분자량이 3000 내지 15000g/mol인 연료유.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, NMR로 측정된 공중합체 주쇄의 분지도가, CH₂ 그룹 100개당 CH₃ 2 내지 9개인 연료유.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 공중합체의 140℃에서의 용융 점도가 20 내지 10000mPas인 연료유.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물 중의 방향족 물질의 총 함량이 18중량% 미만인 연료유.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물의 90-20% 비점 범위가 110℃ 미만인 연료유.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물의 DSC에 의한 파라핀 함량이, 운점보다 10℃ 낮은 온도에서 침전된 파라핀 3중량% 이상인, 연료유.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물의 밀도가 0.840g/cm³ 미만인 연료유.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물이 하나 이상의 추가의 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체를 추가로 포함하는 연료유.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물이 하나 이상의 극성 질소 화합물을 추가로 포함하는 연료유.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물이 하나 이상의 알킬페놀-알데히드 수지를 추가로 포함하는 연료유.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물이 하나 이상의 벌집형 중합체를 추가로 포함하는 연료유.

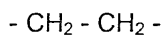
청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 증류물이 하나 이상의 폴리옥시알킬렌 유도체를 추가로 포함하는 연료유.

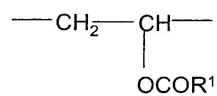
청구항 18

(a) 화학식 1의 에틸렌으로부터 유도된 2가 구조 단위, (b) 화학식 2의 2가 구조 단위 5 내지 12몰%, 및 (c) 화학식 3의 2가 구조 단위 4 내지 13몰%를 포함하고, 화학식 2의 구조 단위와 화학식 3의 구조 단위를 합한 몰량이 12 내지 16몰%(상기 몰%는 모두 공중합체를 기준으로 한다)인, 에틸렌과 비닐 에스테르와의 공중합체.

화학식 1



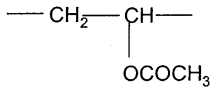
화학식 2



위의 화학식 2에서,

R¹은 포화된 분지쇄형 C₅-C₁₈ 알킬이다.

화학식 3



청구항 19

제18항에 있어서, 황 함량이 350ppm 이하이고 방향족 물질 함량이 22중량% 이하인 중간 증류물의 저온 유동 거동을 향상시키기 위해 사용되는, 공중합체.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 저온 유동 특성이 향상된 광유 및 광유 증류물과 저온 유동 특성을 개선시키기 위한 중합체에 관한 것이다.
- [0002] 원유 및 원유의 증류에 의해 수득되는 중간 증류물, 예를 들면, 가스유, 디젤유 또는 가열유는, 원유의 원천에 따라 상이한 양의 n-파라핀을 함유하는데, 이러한 n-파라핀은 온도가 낮아지면 작은 판형 결정으로서 석출되며 종종 오일의 함유물과 응집된다. 이로 인해 오일 또는 증류물의 유동 특성이 열화되어, 예를 들면, 광유 및 광유 증류물의 회수, 수송, 저장 및/또는 사용 과정에서 문제를 일으킬 수 있다. 광유의 경우, 이러한 결정화 현상이 특히 겨울에 송유관을 통한 수송 과정에서 송유관 벽에 침착을 야기할 수 있으며, 각각의 경우에, 예를 들면, 송유관의 일시폐쇄 뿐만 아니라 경우에 심지어 송유관이 완전히 막힐 수도 있다. 파라핀의 침전은 또한 광유의 저장 및 추가의 가공 과정에도 곤란을 야기할 수 있다. 예를 들면, 겨울에, 몇몇 환경하에서는 광유를 가열 탱크에 저장하는 것이 필요할 수 있다. 광유 증류물의 경우, 결정화의 결과로서 디젤 엔진 및 노에서 필터 막힘이 나타날 수 있으며, 이는 신뢰성있는 연료 계량을 방해하며, 몇몇 경우에는 연료 또는 가열 매체 공급이 완전 차단된다.
- [0003] 단순히 이미 형성된 침전물을 제거하는 것을 포함하는, 결정화된 파라핀을 제거하는 고전적인 방법(열, 기계 또는 용매를 사용한 방법) 이외에, 화학적 첨가제(유동 증진제 또는 파라핀 억제제로서 공지되어 있음)가 최근 개발되었으며, 이들은 침전 파라핀 결정과 물리적으로 상호작용함으로써 파라핀 결정의 형태, 크기 및 접착성을 개선시킨다. 첨가제는 추가의 결정 종자로서 작용하며, 이중 일부는 파라핀과 함께 석출되어 개선된 결정 형태를 갖는 다량의 보다 작은 파라핀 결정을 생성시킨다. 첨가제의 작용 중의 일부는 또한 파라핀 결정의 분산에 의해 설명된다. 개선된 파라핀 결정은 응집성향이 낮아, 이러한 첨가제와 혼합된 오일은, 첨가제를 포함하지 않는 오일의 경우에 비해, 종종 20℃ 이상 낮은 온도에서도 펌핑 및 가공이 가능하다.
- [0004] 광유 및 광유 증류물의 유동성 및 저온 거동은 운점(cloud point)(ISO 3015에 따라 측정함), 유동점(pour point)(ISO 3016에 따라 측정함) 및 저온 필터 막힘점(cold filter plugging point; CFPP)(EN 116에 따라 측정함)을 명시하여 설명한다. 이러한 파라미터는 ℃로 측정한다.
- [0005] 원유 및 중간 증류물용의 전형적인 유동 증진제는 에틸렌과 비닐 알콜의 하나 이상의 카복실산 에스테르와의 공중합체이다. 특히, 임계 블렌딩 조건의 경우에는, 에틸렌 이외에 단쇄 및 장쇄의 분지쇄 비닐 에스테르를 함유하는 삼원공중합체가 유용한 것으로 판명되었다. 이들은 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체에 비해 중간 증류물에서 향상된 용해성을 특징으로 한다.
- [0006] 유럽 공개특허공보 제0 493 769호에는 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 비닐 네오노나노에이트 또는 비닐 네오데카노에이트로부터 제조된 삼원공중합체 및 광유 증류물용 첨가제로서의 이의 용도가 기재되어 있다.
- [0007] 유럽 공개특허공보 제0 778 875호에는 광유 디젤 및 바이오디젤용 유동 증진제로서, 단쇄 비닐 에스테르, 및 탄소수 7 이하의 분지쇄 알킬 비닐 에스테르 또는 3급이 아닌 C₈-C₁₅-알킬 비닐 에스테르와의 에틸렌 공중합체로서, 분지도가 CH₂ 그룹 100개당 CH₃ 6개 이하인, 에틸렌 삼원공중합체가 기재되어 있다. 실시예에는 비닐 아세테이트 1.2 내지 7.73몰%와 비닐 2-에틸헥사노에이트 7.4 내지 12.8몰%를 갖는 에틸렌 삼원공중합체가

기재되어 있다.

- [0008] 유럽 공개특허공보 제0 890 589호에는 중간 증류물, 특히 황 함량, 운점 및 극한 비점이 낮은 중간 증류물용 유동 증진제로서의, 에틸렌과 탄소수 6 내지 16의 네오카복실산의 비닐 에스테르 3몰% 이상(바람직하게는 15몰% 이하)으로 이루어진 공중합체가 기재되어 있다. 이들 공중합체는 비닐 아세테이트 4중량%(3.6몰%) 이하 또는 기타 단량체 5몰% 이하를 임의로 함유할 수 있다. 실시예에는 비닐 네오데카노에이트 4.8 내지 13.8몰%를 갖는 공중합체가 기재되어 있다.
- [0009] 유럽 공개특허공보 제1 007 605호에는 에틸렌, 비닐 아세테이트 2.5 내지 4.5몰% 및 탄소수 15 이하의 분지쇄 비닐 에스테르 9.5 내지 14몰%로 이루어진, 평균 분자량이 3500 내지 6000g/mol이고 분지도가 CH₃ 그룹 100개당 CH₂ 2.2 내지 3.6개인 삼원공중합체가 기재되어 있다. 3급이 아닌 분지쇄 지방산의 비닐 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0010] 유럽 공개특허공보 제0 931 824호에는 황 함량이 낮고 쇠길이가 C₁₈ 이상인 n-파라핀 함량이 8중량% 이상인 연료 유용 첨가제 혼합물이 기재되어 있으며, 이들 혼합물은 에틸렌, 1 내지 10몰%의 비닐 네오카복실레이트 및 10몰% 이하의 비닐 아세테이트로 이루어진 삼원공중합체를 포함하는 핵형성 성분을 포함할 수 있다.
- [0011] 유럽 공개특허공보 제0 796 306호에는 중간 증류물에서 CFPP를 안정화시키기 위한 첨가제가 기재되어 있다. 이들 첨가제는, 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 비닐 네오카복실레이트로 이루어진 삼원공중합체 이외에, 비닐 아세테이트 함량이 낮은 공중합체를 기본으로 하는 핵형성제를 포함한다. 상기 특허에 제안된 혼합물의 단점은 첨가 과정에서 낮은 오일 및/또는 첨가제 온도에서 첨가된 오일의 여과능을 운점 이상으로 손상시키는 고결정성 공중합체 분획의 비율에 있다.
- [0012] 원유 저장고의 감소와 함께 서서히 증가되고 있는 에너지 수요의 측면에서, 원유의 추출 및 가공이 끊임없이 문제가 되고 있다. 또한, 이로부터 생성되는 연료유, 예를 들면, 디젤유 및 가열유에 대한 요구가, 적잖이 법률상 필요요건의 결과로서, 점점 더 엄격해지고 있다. 이의 예는 황 함량의 감소, 극한 비점 및 중간 증류물의 방향족 물질 함량의 제한을 들 수 있으며, 이로 인해 정유소에서는 일정한 가공 기술을 채택하게 된다. 중간 증류물의 향상은 다수의 경우에 파라핀, 특히 쇠 길이가 C₁₈-C₂₄인 파라핀의 비율을 증가시키는데, 이는 연료유의 저온 유동 특성에 부정적인 영향을 미친다. 따라서, 선행 기술에 비해 효능이 향상되고 이러한 오일에서 폭넓은 효능이 있는 저온 유동 증진제를 갖는 것이 바람직하다.
- [0013] 또한, 방향족 물질의 총 함량은 통상의 오일에서는 25 내지 35중량%이지만 수소화 및/또는 탈황수소화에 의해 22중량% 미만으로 감소되며, 때때로 18중량% 미만으로 감소되고, 특정 경우에는 15중량% 미만으로 감소된다. 이는 전형적으로 비닐 에스테르 10 내지 15몰%를 함유하는 에틸렌 공중합체 및 삼원공중합체를 기본으로 하는 현존 저온 유동 증진제의 용해도에 불리한 영향을 미친다. 용해도 불량으로 인해, 첫째 첨가제의 효능이 손상되고, 둘째 불완전 용해된 증합체 분획의 결과로서 운점 이상에서 첨가된 연료유의 여과 문제가 야기될 수 있다. 따라서, 방향족 물질 함량이 낮은 탈황 중간 증류물에서, 선행 기술의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 및 에틸렌과 분지쇄 C₄-C₂₀ 지방 알콜 또는 산의 불포화 에스테르와의 공중합체 및 에틸렌과 미량의 추가의 단량체와의 삼원공중합체는 용해도 및 효능과 관련하여 만족스럽지 못한 것으로 판명되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0014] 따라서, 낮은 블렌딩 온도에서도 황 및 방향족 물질 함량이 낮은 중간 증류물에서 우수한 용해도를 나타내는 동시에 우수한 성능을 나타내는 첨가제가 모색되고 있다.
- [0015] 놀랍게도, 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 분지쇄 비닐 에스테르로 이루어진 특정 공중합체가 이러한 과제에 대한 해결책을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

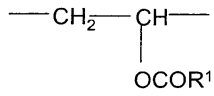
발명의 구성 및 작용

- [0016] 따라서, 본 발명은 황 함량이 350ppm 이하이고 방향족 물질 함량이 22중량% 이하인 중간 증류물 다량과 에틸렌과 비닐 에스테르와의 하나 이상의 공중합체 소량을 포함하는 연료유로서, 상기 공중합체가 (a) 화학식 1의 에틸렌으로부터 유도된 2가 구조 단위, (b) 화학식 2의 2가 구조 단위 5 내지 12몰% 및 (c) 화학식 3의 2가 구조 단위 4 내지 13몰%를 함유하고, 화학식 2의 구조 단위와 화학식 3의 구조 단위를 합한 몰량이 12 내지 16몰%인 연료유를 제공한다.

화학식 1

[0017] - CH₂ - CH₂ -

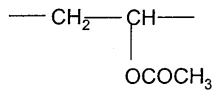
화학식 2



[0018]
[0019] 위의 화학식 2에서,

[0020] R¹은 포화된 분지쇄 C₅-C₁₈ 알킬이다.

화학식 3



[0021]
[0022] 또한, 본 발명은 앞서 정의한 바와 같은 공중합체를 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 황 함량이 350ppm 이하이고 방향족 물질 함량이 22중량% 이하인 중간 증류물의 저온 유동 거동을 향상시키기 위한, 앞서 정의한 바와 같은 공중합체의 용도를 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 앞서 정의한 바와 같은 공중합체를 첨가하여, 황 함량이 350ppm 이하이고 방향족 물질 함량이 22중량% 이하인 중간 증류물의 저온 유동 거동을 향상시키는 방법을 제공한다.

[0025] 특히 바람직한 공단량체(b)는 탄소수 5 내지 15, 바람직하게는 7 내지 15, 특히 9 내지 12의 분지쇄 카복실산의 비닐 에스테르이다. 분지쇄는 알킬 라디칼의 임의의 지점, 바람직하게는 2- 또는 3-위치 또는 산 라디칼의 쇠 말단에 위치할 수 있다. 특히 분지쇄는 3급 탄소원자이다. 적합한 공단량체는, 예를 들면, 비닐 피발레이트, 비닐 이소펜타노에이트, 비닐 이소헥사노에이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 이소노나노에이트, 비닐 이소데카노에이트 및 비닐 이소트리데카노에이트이고, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트 및/또는 비닐 네오운데카노에이트가 특히 바람직하다. 분지쇄 비닐 에스테르(b)의 몰량은 바람직하게는 5 내지 11몰%, 특히 6.5 내지 9.4몰%이다. 비닐 아세테이트(c)의 몰량은 바람직하게는 4.6 내지 9몰%이다.

[0026] 에틸렌(a)의 몰량은 바람직하게는 79 내지 88몰%, 특히 81 내지 88몰%, 예를 들면, 83 내지 88몰%이고, 특히 84 내지 88몰%이다.

[0027] 본 발명에 따르는 삼원공중합체는 추가의 공단량체를 미량, 예를 들면, 5몰% 이하, 바람직하게는 3몰% 이하로 추가로 함유할 수 있다. 적합한 추가의 공단량체는 특히 탄소수 3 내지 18의 올레핀(예: 프로펜, n-부텐, 이소부텐, 펜텐, 헥센, 이소헥센, 옥텐, 디이소부틸렌, 데센, 노보넨), 아크릴산 또는 메타크릴산과 C₁-C₁₈ 알콜과의 에스테르, 및 C₁-C₁₈ 알킬 비닐 에테르이다.

[0028] 본 발명에 따르는 삼원공중합체는 [폴리(스티렌)을 기준으로 한 GPC에 의한] 분자량이 바람직하게는 3000 내지 15000g/mol, 특히 4000 내지 12000g/mol이다. NMR에 의해 측정된 중합체 주쇄의 분지도는 바람직하게는 CH₂ 그룹 100개당 CH₃ 2 내지 9개, 특히 CH₂ 100개당 CH₃ 2.5 내지 5개이다. 이는 공단량체의 메틸 그룹을 고려하지 않은 것이다.

[0029] 공중합체는 140°C에서의 용융 점도가 바람직하게는 20 내지 10000mPas, 특히 30 내지 5000mPas, 특별히 50 내지 2000mPas이다.

[0030] 공중합체는 통상의 공중합 공정, 예를 들면, 현탁중합, 용액중합, 기상중합 또는 고압 피상중합으로 제조할 수 있다. 바람직하게는 50 내지 400MPa, 특히 100 내지 300MPa의 압력과 바람직하게는 50 내지 350°C, 특히 100 내지 250°C의 온도에서의 고압 피상중합이 바람직하다. 단량체의 반응은 라디칼 형성 개시제(라디칼 쇠스타터)에 의해 개시된다. 이러한 물질 부류에는, 예를 들면, 산소, 하이드로퍼옥사이드, 퍼옥사이드 및 아조 화합물, 예를 들면, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 디벤조일

퍼옥사이드, 비스(2-에틸헥실) 퍼옥사이드 카보네이트, t-부틸 퍼피발레이트, t-부틸 퍼말레에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, 디쿠밀 퍼옥사이드, t-부틸 쿠밀 퍼옥사이드, 디-(t-부틸) 퍼옥사이드, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)이 포함된다. 개시제는, 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10중량%의 양으로 단독으로 사용되거나 두 가지 이상의 물질의 혼합물로서 사용된다.

[0031] 목적하는 분자량을 성취하기 위해, 경우에 따라, 중합 조절제를 단량체에 가한다. 조절제의 유형 및 목적하는 분자량에 따라, 농도는, 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.05 내지 20중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%이다. 적합한 조절제는, 예를 들면, 수소, 포화 또는 불포화 탄화수소(예를 들면, 프로판 또는 프로펜), 알데히드(예를 들면, 프로피온알데히드, n-부티르알데히드 또는 이소부티르알데히드), 케톤(예를 들면, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 사이클로헥산) 또는 알콜(예를 들면, 부탄올)이다.

[0032] 고압 피상중합은 공지된 고압 반응기, 예를 들면, 오토클레이브 또는 관형 반응기에서 배치식으로 또는 연속식으로 수행하며, 관형 반응기가 특히 유용한 것으로 판명되었다. 지방족 및/또는 방향족 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물, 벤젠 또는 톨루엔과 같은 용매가 반응 혼합물에 존재할 수 있다. 용매의 부재하에서 작업하는 것이 바람직하다. 중합의 바람직한 상태에서, 단량체 혼합물, 개시제 및, 조절제가 사용되는 경우, 반응기 유입구 및 하나 이상의 측면 가치를 통해 관형 반응기에 공급한다. 단량체 스트림은 조성이 상이할 수 있다(유럽 공개특허공보 제0 271 738호 및 제0 922 716호 참조).

[0033] 본 발명에 따르는 첨가제를 용액 또는 분산액의 형태로 광유 또는 광유 증류물에 가한다. 이들 용액 또는 분산액은 공중합체를 바람직하게는 1 내지 90중량%, 특히 5 내지 80중량% 함유한다. 적합한 용매 또는 분산제는 지방족 및/또는 방향족 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물, 예를 들면, 벤진 분획, 등유, 데칸, 펜타데칸, 톨루엔, 크실렌, 에틸 벤젠 또는 시판 용매 혼합물, 예를 들면, 솔벤트 나프타(Solvent Naphtha), 셸솔(®Shellsol) AB, 솔베소(®Solvesso)150, 솔베소 200, 엑솔(®Exxsol), 이소파(®ISOPAR) 및 셸솔 D 타입이다. 명시한 용매 혼합물은 상이한 양의 지방족 및/또는 방향족 탄화수소를 함유한다. 지방족 탄화수소는 직쇄형 (n-파라핀) 또는 분지쇄형 (이소-파라핀)일 수 있다. 방향족 탄화수소는 모노-, 디- 또는 폴리사이클릭일 수 있으며, 임의로 하나 이상의 치환체를 가질 수 있다. 임의로, 극성 가용화제, 예를 들면, 부탄올, 2-에틸헥산올, 데칸올, 이소데칸올 또는 이소트리데칸올, 벤조산 또는 고급 지방족 및 방향족 에테르 및/또는 에스테르를 또한 첨가할 수 있다. 공중합체에 의해 레올로지 특성이 개선된 광유 및 광유 증류물은, 증류물을 기준으로 하여, 0.001 내지 2중량%, 바람직하게는 0.005 내지 0.5중량%의 공중합체를 함유한다.

[0034] 중간 증류물은 특히, 원유를 증류시켜 수득할 수 있고 120 내지 400℃에서 비등하는 광유, 예를 들면, 등유, 제트 연료, 디젤 및 가열유를 포함한다. 본 발명에 따르는 연료유는 황을 350ppm 미만, 바람직하게는 200ppm 미만, 특히 50ppm 미만, 특히 10ppm 미만으로 함유한다.

[0035] 중간 증류물 중의 방향족의 총 함량은 수소화 및/또는 탈황수소화에 의해 22중량% 미만, 바람직하게는 18중량% 미만, 특히 15중량% 미만으로 감소되어 왔다. 본 발명에 따른 첨가제는, 90-20% 비점 범위가 110℃ 미만, 특히 100℃ 미만인 좁은 중간 증류물에서 특히 유리한 결과가 나타난다. 또한, 이들을 DSC로 측정하였을 때 운점보다 10℃ 낮은 온도에서 침전된 파라핀의 양이 3중량% 이상인, 파라핀이 풍부한 중간 증류물에 사용하는 것이 바람직하다. 이들을 0.840g/cm³ 미만, 특히 0.835g/cm³ 미만의 낮은 밀도를 갖는 중간 증류물에 사용하는 것도 바람직하다.

[0036] 이러한 중간 증류물에서, 본 발명에 따르는 첨가제는 에틸렌과 비교적 장쇄의 분지쇄 비닐 에스테르와의 기존 공중합체보다도 우수한 CFPP값 감소와 함께 개선된 용해도를 나타낸다. 따라서, 이들을 비교적 저온에서도 아무런 문제없이 첨가하고자 하는 오일에 가할 수 있다. 이들은 비닐 아세테이트 함량이 높은 동시에 비교적 장쇄의 비닐 에스테르의 함량이 낮은 삼원공중합체(유럽 공개특허공보 제0493769호, 유럽 공개특허공보 제1007605호) 및 비교적 장쇄의 분지쇄 비닐 에스테르를 높은 비율로 포함하는 삼원공중합체(유럽 공개특허공보 제0890589호) 둘 다에 비해 우수하다. 또한, 이들의 용해도가 우수하기 때문에, 운점 이상에서도 첨가된 오일의 여과능을 손상시키지 않으면서 500ppm 이상, 특히 1000ppm 이상, 예를 들면, 1500 내지 5000ppm의 높은 용량으로 고도의 파라핀계 오일에 첨가할 수 있다.

[0037] 본 발명에 따르는 첨가제 혼합물은 바이오디젤의 저온 유동 특성을 향상시키는 데에도 똑같이 적합하다. 바이오디젤은 탄소수 14 내지 24의 지방산과 탄소수 1 내지 4의 알콜과의 지방산 알킬 에스테르를 포함한다. 전형적으로, 지방산의 비교적 많은 부분이 이중결합을 1개, 2개 또는 3개 함유한다. 지방산 알킬 에스테르는, 예를

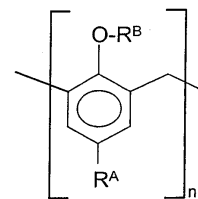
들면, 평지씨유 메틸 에스테르 및 이의 추가의 식물유 에스테르와의 혼합물인 것이 보다 바람직하다. 본 발명에 따르는 첨가제는 지방산 메틸 에스테르와 광유 디젤과의 혼합물에도 똑같이 성공적으로 사용될 수 있다. 이러한 혼합물은 동물 또는 식물 기원의 연료유를 바람직하게는 25중량% 이하, 특히 10중량% 이하, 특별히 5중량% 이하로 함유한다.

[0038] 문제의 구체적인 해결을 위한 첨가제 패키지를 제조하기 위해, 공중합체를 자체로 원유, 윤활유 또는 연료유의 저온 유동 특성을 향상시키는 하나 이상의 지용성 동시-첨가제와 함께 사용할 수도 있다. 이러한 동시-첨가제의 예는 에틸렌과 올레핀계 불포화 화합물과의 공중합체, 극성 질소 화합물, 알킬페놀-알데히드 수지, 벌집형 중합체, 올레핀 공중합체 및 폴리옥시알킬렌 유도체이다.

[0039] 예를 들면, 에틸렌 60 내지 90중량%와 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트 10 내지 40중량%를 함유하는 공중합체와 본 발명에 따르는 첨가제와의 혼합물이 탁월하게 유용한 것으로 판명되었다. 본 발명의 추가의 양태에서, 본 발명에 따르는 첨가제는 둘 이상의 비닐, 아크릴산 및/또는 메타크릴산 에스테르를 함유하는 에틸렌 삼원공중합체와의 혼합물에 사용된다. 특히 유용한 삼원공중합체는 에틸렌 이외에 비닐 아세테이트 10 내지 35 중량% 및 특정 장쇄 비닐 에스테르 1 내지 25중량%를 함유하는, 에틸렌/비닐 아세테이트/비닐 2-에틸헥사노에이트 삼원공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트/비닐 네오노네이트 삼원공중합체 및/또는 에틸렌/비닐 아세테이트/비닐 네오데카노에이트 삼원공중합체인 것으로 판명되었다. 추가의 바람직한 공중합체는 에틸렌 및 10 내지 35 중량%의 비닐 에스테르 이외에, 탄소수 3 내지 10의 올레핀, 예를 들면, 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 디이소부틸렌, 4-메틸펜텐 또는 노보넨을 0.5 내지 20중량% 함유한다.

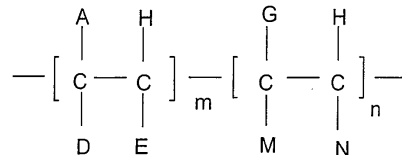
[0040] 본 발명에 따르는 중합체는 침전 파라핀 결정의 크기를 더욱 감소시키고 파라핀 입자를 침강시키지 않으며 오히려 침강 성향이 확연히 감소된 콜로이드상으로 만드는 극성 질소 화합물과 함께 사용될 수 있다. 유용한 파라핀 분산제는 이온성 또는 극성 그룹을 갖는 지용성 극성 화합물, 예를 들면, 지방족 또는 방향족 아민, 바람직하게는 장쇄 지방족 아민과 지방족 또는 방향족 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라카복실산 또는 이들의 무수물과의 반응에 의해 수득되는 아민 염 및/또는 아미드인 것으로 판명되었다(미국 특허 제4 211 534호 참조). 아미노알킬렌 폴리카복실산, 예를 들면, 니트릴로트리아세트산 또는 에틸렌디아민테트라아세트산과 2급 아민과의 아미드 및 암모늄염도 파라핀 분산제로서 동일하게 적합하다. 기타의 파라핀 분산제는 1급 모노알킬아민 및/또는 지방족 알콜과 임의로 반응할 수 있는 α, β -불포화 화합물과 말레산 무수물과의 공중합체(유럽 공개특허공보 제0 154 177호), 알케닐-스피로-비스락톤과 아민과의 반응 생성물(유럽 공개특허공보 제0 413 279 B1호) 및 유럽 공개특허공보 제0 606 055 A2호에 따르는 α, β -불포화 디카복실산 무수물, α, β -불포화 화합물, 저급 불포화 알콜의 폴리옥시알킬렌 에테르를 기본으로 하는 삼원공중합체의 반응 생성물이다. 특히 바람직한 파라핀 분산제는 탄소수 8 내지 36의 2급 지방 아민, 특히 디코코넛 지방 아민, 디탈로우 지방 아민 및 디스테아릴아민과 카복실산 또는 이의 무수물과의 반응 생성물을 함유한다.

[0041] 예를 들면, 본 발명에 따르는 첨가제는 알킬페놀-알데히드 수지의 혼합물에 사용될 수 있다. 알킬페놀-알데히드 수지는, 예를 들면, 문헌(참조; Rompp Chemie Lexikon, 9th edition, Thieme Verlag 1988-92, volume 4, p. 3351 ff)에 기재되어 있다. 본 발명에 따르는 방법에 사용될 수 있는 알킬페놀-알데히드 수지 중의 *o*- 또는 *p*-알킬페놀의 알킬 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있으며, 탄소수가 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 특히 4 내지 12이고; 이들은 바람직하게는 *n*-, 이소- 및 3급 부틸, *n*- 및 이소펜틸, *n*- 및 이소헥실, *n*- 및 이소옥틸, *n*- 및 이소노닐, *n*- 및 이소스테실, *n*- 및 이소도데실 및 옥타데실이다. 알킬페놀-알데히드 수지 중의 지방족 알데히드의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 4이다. 특히 바람직한 알데히드는 포름알데히드, 아세트알데히드 및 부티르알데히드, 특히 포름알데히드이다. 알킬페놀-알데히드 수지의 분자량은 400 내지 10000g/mol, 바람직하게는 400 내지 5000g/mol이다. 수지가 지용성인 것이 필수적이다.



[0042] 본 발명의 바람직한 양태에서, 이들 알킬페놀-포름알데히드 수지는 화학식 $\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{O-R}^{\text{B}})(\text{R}^{\text{A}}) \right]_n$ 의 반복 단위[여기서, R^{A} 는 $\text{C}_4\text{-C}_{50}$ 알킬 또는 $\text{C}_4\text{-C}_{50}$ 알케닐이고, R^{B} 는 수소 또는 화학식 $(\text{A-O})_p\text{-H}$ 의 폴리옥시알킬렌 단위(여기서, A는 $\text{C}_2\text{-}$ 내지 $\text{C}_4\text{-}$ 알킬렌 그룹이고, p는 0 내지 50이다)이며, n은 3 내지 100, 바람직하게는 4 내지 20이다]를 갖는 올리고머 또는 중합체이다.

[0043] 최종적으로, 본 발명의 추가의 양태에서, 본 발명에 따르는 공중합체는 벌집형 중합체와 함께 사용된다. 이들은 탄소수가 8 이상, 특히 10 이상인 탄화수소 라디칼이 중합체 주쇄에 결합되어 있는 중합체이다. 이들은 알킬 측쇄의 탄소수가 8 이상, 특히 10 이상인 단독중합체인 것이 바람직하다. 공중합체에서, 단량체의 20% 이상, 바람직하게는 30% 이상이 측쇄를 갖는다(문헌 참조; Comb-like Polymers-Structure and Properties; N.A. Plate and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). 적합한 벌집형 중합체의 예는, 예를 들면, 푸마레이트/비닐 아세테이트 공중합체(유럽 공개특허공보 제0 153 176 A1호), C₆-C₂₄- α -올레핀과 N-C₆-C₂₂ 알킬말레이미드와의 공중합체(유럽 공개특허공보 제0 320 766호) 및 에스테르화된 올레핀/말레산 무수물 공중합체, α -올레핀의 중합체 및 α -올레핀의 공중합체, 및 스티렌과 말레산 무수물과의 에스테르화된 공중합체이다.



[0044] 벌집형 중합체는, 예를 들면, 화학식 로 나타내어질 수 있다. 상기 화학식에서, A는 R', COOR', OCOR', R''-COOR' 또는 OR'이고, D는 H, CH₃, A 또는 R이며, E는 H 또는 A이고, G는 H, R'', R''-COOR', 아릴 라디칼 또는 헤테로사이클릭 라디칼이며, M은 H, COOR'', OCOR'', OR'' 또는 COOH이고, N은 H, R'', COOR'', OCOR'', COOH 또는 아릴 라디칼이며, R'는 탄소수 8 내지 150의 탄화수소 쇄이고, R''는 탄소수 1 내지 24의 탄화수소 쇄이며, m은 0.4 내지 1.0이고, n은 0 내지 0.6이다.

[0045] 추가의 저온 유동 증진제로서 적합한 올레핀 공중합체는 모노에틸렌성 불포화 단량체로부터 직접 유도되거나 이소프렌 또는 부타디엔과 같은 다중불포화된 단량체로부터 유도된 중합체를 수소화시켜 간접적으로 제조할 수 있다. 바람직한 공중합체는, 에틸렌 이외에, 탄소수가 3 내지 24이고 분자량이 120,000 이하인 α -올레핀으로부터 유도된 구조 단위를 함유한다. 바람직한 α -올레핀은 프로필렌, 부텐, 이소부텐, n-헥센, 이소헥센, n-옥텐, 이소옥텐, n-데센, 이소데센이다. 올레핀의 공단량체 함량은 바람직하게는 15 내지 50몰%, 보다 바람직하게는 20 내지 45몰%, 특히 30 내지 35몰%이다. 이러한 공중합체는 추가의 공단량체, 예를 들면, 비말단 올레핀 또는 비공액 올레핀을 소량, 예를 들면, 10몰% 이하로 함유할 수도 있다. 에틸렌-프로필렌 공중합체가 바람직하다.

[0046] 올레핀 공중합체는 공지된 방법, 예를 들면, 지글러 또는 메탈로센 촉매를 사용하여 제조할 수 있다.

[0047] 추가의 적합한 유동 증진제는 폴리옥시알킬렌 화합물, 예를 들면, 탄소수가 12 내지 30인 하나 이상의 알킬 라디칼을 갖는 에스테르, 에테르 및 에테르/에스테르이다. 알킬 그룹이 산으로부터 유래된 경우, 나머지는 다가 알콜(폴리올)로부터 유래되고; 알킬 라디칼이 지방 알콜로부터 유래된 경우, 화합물의 나머지는 폴리산으로부터 유래된다.

[0048] 적합한 폴리올은 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 및 분자량이 약 100 내지 약 5000, 바람직하게는 200 내지 2000인 이의 공중합체이다. 폴리올의 알콕실레이트, 예를 들면, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 글리콜, 및 2 내지 10개의 단량체 단위를 가지며 이들로부터 축합에 의해 수득될 수 있는 올리고머, 예를 들면, 폴리글리세롤도 적합하다. 바람직한 알콕실레이트는 폴리올 1몰당 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드를 1 내지 100몰, 특히 5 내지 50몰 갖는 것이다. 에스테르가 특히 바람직하다.

[0049] 폴리올과 반응시켜 에스테르 첨가제를 형성하기 위해서는 탄소수 12 내지 26의 지방산, 바람직하게는 C₁₈-C₂₄ 지방산, 특히 스테아르산 및 베헨산을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 에스테르는 폴리옥시알킬화 알콜의 에스테르화에 의해 제조할 수도 있다. 분자량이 150 내지 2000, 바람직하게는 200 내지 600인 완전 에스테르화된 폴리옥시알킬화 폴리올이 바람직하다. PEG-600 디베헤네이트 및 글리세롤-20-에틸렌 글리콜 트리베헤네이트가 특히 적합하다.

[0050] 본 발명에 따르는 첨가제와 에틸렌 공중합체, 극성 질소 화합물, 탈유화제, 소포제, 알킬페놀-알데히드 수지, 벌집형 중합체, 올레핀 공중합체 및/또는 폴리옥시알킬렌 화합물의 혼합비(단위; 중량부)는, 각각의 경우, 1:10 내지 20:1, 바람직하게는 1:1 내지 10:1이다.

[0051] 첨가제 혼합물은 단독으로 사용하거나 기타의 첨가제, 예를 들면, 탈납(脫蠟) 조제, 부식 억제제, 산화방지제,

윤활성 첨가제, 탈헤이즈제, 전도성 개선제, 세탄가(cetane number) 개선제 또는 슬러지 억제제와 함께 사용할 수 있다.

[0052] 실시예

[0053] 다음의 첨가제를 제조한다:

[0054] 중합체를 다음과 같이 제조한다: 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 비닐 네오데카노에이트(VeoVa) 또는 비닐 2-에틸헥사노에이트(EHV)를 분자량 조절제(조정제)로서 프로피온알데히드를 첨가하면서 고압 오토클레이브에서 중합시킨다. 이를 위해, 화이트 스피릿에 용해된 비스(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트(15중량% 용액)가 첨가되어 있는 단량체 혼합물을 150MPa의 반응 압력하에 표 1a에 명시된 온도에서 반응기에 공급한다. 오토클레이브에서의 반응물의 체류 시간은 약 90초이다. 표 1 a는 중합 조건을 나타내고, 표 1b는 생성된 삼원공중합체의 특성을 나타낸다.

[0055] 비닐 아세테이트 함량은 중합체의 열분해에 의해 측정한다. 이를 위해, 중합체 100mg과 순수한 폴리에틸렌 200mg을 밀폐된 시스템 내에서 감압하에 450℃에서 5분 동안 열분해 플라스크에서 열에 의해 해중합시키고, 해중합 가스를 250ml 환저 플라스크에 수집한다. 해중합 산물인 아세트산을 NaI/KIO₃ 용액과 반응시키고, 방출된 요오드를 Na₂S₂O₃ 용액으로 적정한다.

[0056] 중합체의 분지도는 ¹H NMR 분광분석법으로 측정한다[333K에서 C₂D₂Cl₄ 속에서 측정; 브루커 AM 360 분광광도계]. 여기서, 분지도는 비닐 에스테르의 산 라디칼로부터 유래된 메틸 그룹을 제외하고서, 폴리(에틸렌)의 CH₂ 그룹 100개당 CH₃ 그룹의 수이다.

[0057] 점도는 플레이트-앤드-콘(plate-and-cone) 측정 시스템을 갖춘 회전식 점도계(Haake RV 20)를 사용하여 140℃에서 ISO 3219(B)에 따라 측정한다.

표 1a

[0058] 삼원공중합체의 제조

실시예 번호	사용량(중량%)			온도 (°C)	압력 (MPa)
	에틸렌	비닐 아세테이트	분지쇄 단량체		
P1	50.5	12.0	37.5VeoVa	190	1600
P2	51.3	11.1	37.6VeoVa	190	1750
P3	50.5	12.2	37.3(VeoVa)	190	1600
P4	51.2	11.2	37.6(VeoVa)	160	1750
P5	48.1	14.5	37.4(VeoVa)	190	1600
P6	46.1	10.6	43.3(VeoVa)	220	1550
P7	45.1	17.4	37.5(VeoVa)	190	1600
P8	42.5	20.2	37.3(VeoVa)	190	1600
P9	49.6	29.4	21.0(VeoVa)	160	1750
P10	47.2	30.9	21.9(VeoVa)	220	1525
P11	48.0	18.4	33.6(EHV)	190	1550

표 1b

[0059] 삼원공중합체의 특성

실시예 번호	비닐 아세테이트	분지쇄 단량체	∑공단량체		V ₁₄₀
	[몰%]	[몰%]	[몰%]	[중량%]	[mPas]
P1	4.8	7.6(VeoVa 10)	12.4	44.0	147
P2	4.6	8.0(VeoVa 10)	12.6	44.8	194
P3	4.7	7.7(VeoVa 10)	12.5	43.9	63
P4	4.7	8.3(VeoVa 10)	13.0	45.7	171

P5	5.7	7.8(VeoVa 10)	13.5	45.7	166
P6	4.5	9.3(VeoVa 10)	13.9	48.1	167
P7	7.0	7.9(VeoVa 10)	15.0	47.7	167
P8	7.4	7.8(VeoVa 10)	15.2	47.8	186
P9	10.8	5.1(VeoVa 10)	15.9	46.2	128
P10	11.2	4.6(VeoVa 10)	15.8	44.2	142
P11	7.2	7.3(EHV)	14.5	43.8	132
P12(비교)	8.7	1.6(EHV)	10.3	28.8	168
P13(비교)	2.9	7.0(EHV)	9.9	30.0	218
P14(비교)	13.7	1.4(VeoVa 10)	15.1	37.8	97
P15(비교)	13.3	-	13.3	32.0	140
P16(비교)	-	7.5(VeoVa 10)	7.5	36.4	176

[0060] 비교용으로, 각종 시판 에틸렌-비닐 아세테이트 및 에틸렌-VeoVa 공중합체의 효능 및 상이한 에틸렌-비닐 아세테이트-VeoVa 및 에틸렌-비닐 아세테이트-비닐 2-에틸헥사노에이트 삼원공중합체(EHV)의 효능이 보고되어 있다.

[0061] 시험 오일의 특성:

[0062] 비점 파라미터는 ASTM D-86에 따라 측정하고, CFPP값은 EN 116에 따라 측정하며, 운점은 ISO 3015에 따라 측정한다. 비점 분석은 ASTM D 86에 따른 것이다.

표 2

[0063] 시험 오일의 파라미터

	시험 오일 1	시험 오일 2	시험 오일 3	시험 오일 4 (비교)
증류				
IBP[℃]	202	170	191	169
20%[℃]	257	190	223	219
90%[℃]	346	297	319	339
FBP[℃]	376	328	339	369
운점[℃]	-9.8	-22.2	-10.0	-9.3
CFPP[℃]	-14	-27	-11	-14
CP보다 10℃ 낮은 온도에서의 파라핀 (DSC)	4.2%	3.6%	4.5%	2.7%
15℃에서의 밀도[g/cm ³]	0.828	0.831	0.828	0.842
황 함량[ppm]	8	26	9	420
방향족 물질 함량[중량%]	14.3	18.3	16.7	24.6
모노[중량%]	12.6	15.7	15.1	20.6
디 [중량%]	1.5	2.2	1.2	3.4
폴리[중량%]	0.2	0.3	0.4	0.6

[0064] 첨가제의 용해도

[0065] 중간 증류물에서의 첨가제의 용해도를 시험하기 위해, 오일 500ml를 25℃에서 시험하고자 하는 첨가제의 65% 현탁액(25℃) 500ppm과 혼합한다. 혼합물을 30초 동안 격렬하게 교반한 다음 800mbar의 감압하에서 막 필터(셀룰로즈 니트레이트, 기공 크기 0.8μm, Φ=47mm)를 통해 여과한다. 여과 시간이 120초를 초과하면 여과 가능하지 않은 것으로 간주하며, 이 경우, 이때 수득되는 여액 용적이 첨가제의 용해도의 부가적인 척도를 제공한다.

표 3a

[0066] 방향족 물질이 적게 첨가된 중간 증류물의 여과능

실시예	첨가제	시험 오일	오일 온도	시간[초]	용적[ml]
1	P1	1	25℃	65	500
2	P2	1	25℃	71	500
3	P3	1	25℃	69	500
4	P4	1	25℃	64	500
5	P5	1	25℃	67	500
6	P6	1	25℃	64	500
7	P7	1	25℃	63	500
8	P8	1	25℃	66	500
9	P9	1	25℃	78	500
10	P10	1	25℃	68	500
11	P11	1	25℃	82	500
12(비교)	P12	1	25℃	>120	약 400
13(비교)	P13	1	25℃	>120	약 400
14(비교)	P14	1	25℃	115	500
15(비교)	P15	1	25℃	>120	약 180
16(비교)	P16	1	25℃	불용성	
17(비교)	-	1	25℃	60	500ml

표 3b

[0067] 방향족 물질이 많이 첨가된 중간 증류물의 여과능(비교 실험)

실시예	첨가제	시험 오일	오일 온도	시간[초]	용적[ml]
18(비교)	P1	4	25℃	56	500ml
19(비교)	P3	4	25℃	59	500ml
20(비교)	P8	4	25℃	51	500ml
21(비교)	P12	4	25℃	115	500ml
22(비교)	P14	4	25℃	56	500ml
23(비교)	P15	4	25℃	110	500ml
24(비교)	-	4	25℃	47	500ml

[0068] 시험 오일 1에 대한 표 3의 결과와 시험 오일 4에 대한 결과를 비교한 결과, 본 발명에 따르는 공중합체는 본 발명에 따라 정의된 연료유에서 정확히 특정한 효능을 나타낸 반면, 과제에 따라 해결하고자 하는 여과 문제는 연료유에서 발생하지 않는 것이 명백해졌다.

[0069] 저온 유동 증진제로서의 삼원공중합체의 효능

[0070] 표 4 내지 표 6에는 CFPP 시험(EN 116에 따른 냉각 필터 막힘 시험)의 도움으로 광유 및 광유 증류물에 대한 첨가제로서 제조 실시예에 의해 수득된 에틸렌-비닐 아세테이트-VeoVa 및 에틸렌-비닐 아세테이트-비닐 2-에틸헥사노에이트 삼원공중합체의 효능이 기재되어 있다. 첨가제는 등유 중의 65% 현탁액으로서 사용한다.

표 4

[0071] 시험 오일 1에서의 CFPP 효능

실시예 번호	삼원공중합체	400ppm	800ppm	1200ppm
25	P1	-23	-25	-28
26	P2	-22	-27	-29
27	P4	-23	-24	-27
28	P6	-22	-26	-28
29	P7	-22	-25	-27

30	P9	-22	-26	-27
31	P10	-21	-25	-28
32	P11	-20	-26	-28
33(비교)	P12	-20	-23	-25
34(비교)	P13	-21	-23	-25
35(비교)	P14	-22	-26	-26
36(비교)	P15	-24	-25	-26

표 5

[0072] 시험 오일 2에서의 CFPP 효능

실시예 번호	삼원공중합체	350ppm	700ppm	1000ppm
37	P1	-30	-32	-38
38	P2	-29	-32	-37
39	P3	-29	-34	-35
40	P4	-30	-32	-37
41	P5	-28	-37	-40
42	P6	-30	-34	-39
43	P7	-31	-38	-38
44	P8	-29	-40	-42
45	P9	-30	-35	-38
46	P10	-30	-34	-36
47	P11	-28	-31	-32
48(비교)	P13	-23	-26	-28
49(비교)	P14	-22	-23	-22
50(비교)	P15	-22	-23	-26
51(비교)	P16	-22	-22	-23

표 6

[0073] 시험 오일 3에서의 CFPP 효능

실시예 번호	삼원공중합체	800ppm	1200ppm
52	P2	-24	-26
53	P3	-25	-27
54	P5	-23	-25
55	P8	-24	-26
56	P9	-22	-23
57	P10	-23	-24
58(비교)	P11	-18	-21
59(비교)	P12	-21	-21
60(비교)	P13	-21	-22
61(비교)	P14	-20	-21

[0074] 사용되는 상품명 리스트

[0075] 솔벤트 나프타 비점이 180 내지 210℃인 방향족 용매 혼합물

[0076] 셀솔 AB

[0077] 솔베쏘 150

- [0078] 솔베쏘 200 비점이 230 내지 287℃인 방향족 용매 혼합물
- [0079] 엑솔 비점이 다양한 탈방향족 용매, 예를 들면,
- [0080] 엑솔 D60; 187 내지 215℃
- [0081] 이소파르(엑손) 비점이 다양한 이소파라핀성 용매 혼합물, 예를 들면,
- [0082] 이소파르 L; 190 내지 210℃
- [0083] 셀솔 D 비점이 다양한 주로 방향족인 용매 혼합물

발명의 효과

- [0084] 본 발명에 따르면 낮은 블렌딩 온도에서도 황 및 방향족 물질 함량이 낮은 중간 증류물에서 우수한 용해도를 나타내는 동시에 우수한 성능을 나타내는 첨가제가 제공된다.