



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월20일
(11) 등록번호 10-1298048
(24) 등록일자 2013년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10L 10/14 (2006.01) C10L 1/19 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0047276
(22) 출원일자 2007년05월15일
심사청구일자 2012년05월14일
(65) 공개번호 10-2007-0111366
(43) 공개일자 2007년11월21일
(30) 우선권주장
10 2006 022 719.0 2006년05월16일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050058225 A
KR1020050039658 A
US6384170 B1
KR100249989 B1

(73) 특허권자
클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드
브리티시 버진 아일랜즈 토르톨라 로드 타운 피오
박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩
(72) 발명자
지겔코브 벤티나
독일 60327 프랑크푸르트 암 마인 슈파이허슈트라
췌 7
노이하우스 울리케
독일 46147 오베르하우젠 페르디난트슈트라췌 81
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 오정아

(54) 발명의 명칭 식물성 또는 동물성 연료 오일용 저온 유동성 향상제

(57) 요약

본 발명은

C₁₋₁₈알킬 라디칼을 갖고 용융 점도(V₁₄₀)가 80mPas 이하인 하나 이상의 아크릴산 에스테르 또는 비닐 에스테르 13 내지 17몰%와 에틸렌과의 공중합체(A) 및

단량체 1로서, 올레핀 이중 결합에 하나 이상의 C₈₋₁₈알킬 라디칼을 갖는 하나 이상의 올레핀(B1)과 단량체 2로서, 아마이드 및/또는 이미드 그룹을 통해 결합된 C₈₋₁₆알킬 라디칼 하나 이상을 갖는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 디카복실산(B2)으로부터 형성된 구조 단위를 포함하고 수학적 1의 파라미터 Q가 23 내지 27인 빗 형태의 중합체(B)를 포함하는, 연료 오일 첨가제에 관한 것이다.

수학적 1

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

위의 수학적 1에서,

w₁은 단량체 1의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이(n₁)의 몰 비율이고,

w₂는 단량체 2의 아마이드 및/또는 이미드 그룹들의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이(n₂)의 몰 비율이고,

n₁은 단량체 1의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이이고,

n₂는 단량체 2의 아마이드 및/또는 이미드 그룹들의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이이고,

i는 단량체 1의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이에 대한 시리얼 변수이고,

j는 단량체 2의 아마이드 및/또는 이미드 그룹들의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이에 대한 시리얼 변수이다.

(72) 발명자

쿠피츠 마르쿠스

독일 46539 딘스라켄 홀츠벡 40

나겔 발트라우트

독일 46147 오버하우젠 드라고너 슈트라쎄 29

특허청구의 범위

청구항 1

C₁₋₁₈알킬 라디칼을 갖고 용융 점도(V₁₄₀)가 80mPas 이하인 하나 이상의 아크릴산 에스테르 또는 비닐 에스테르 13 내지 17몰%와 에틸렌과의 공중합체(A) 및

단량체 1로서, 올레핀 이중 결합에 하나 이상의 C₈₋₁₈알킬 라디칼을 갖는 하나 이상의 올레핀(B1)과 단량체 2로서, 아미드 및/또는 이미드 그룹을 통해 결합된 C₈₋₁₆알킬 라디칼 하나 이상을 갖는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 디카복실산(B2)으로부터 형성된 구조 단위를 포함하고 수학적 1의 파라미터 Q가 23 내지 27인 빗(comb) 형태의 중합체(B)를 포함하는, 연료 오일 첨가제.

수학적 1

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

위의 수학적 1에서,

w₁은 단량체 1의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이(n₁)의 몰 비율이고,

w₂는 단량체 2의 아미드 및/또는 이미드 그룹들의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이(n₂)의 몰 비율이고,

n₁은 단량체 1의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이이고,

n₂는 단량체 2의 아미드 및/또는 이미드 그룹들의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이이고,

i는 단량체 1의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이에 대한 시리얼 변수(serial variable)이고,

j는 단량체 2의 아미드 및/또는 이미드 그룹들의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이에 대한 시리얼 변수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, Q 값이 24 내지 26인, 연료 오일 첨가제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)가 하나 이상의 비닐 에스테르 15 내지 17몰%를 포함하는, 연료 오일 첨가제.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)가 탄소수 3 내지 10의 올레핀 0.5 내지 10몰%를 포함하는, 연료 오일 첨가제.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, ¹H NMR 분광계로 측정된 성분(A)의 분지도가 6 CH₃/100 CH₂ 그룹 미만인, 연료 오일 첨가제.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B1)을 형성하는 올레핀이 α-올레핀인, 연료 오일 첨가제.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 공중합체(B)에서 공단량체(B1) 대 공단량체(B2)의 몰 비가 1.5:1 내지 1:1.5인, 연료 오일 첨가제.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 공중합체(B), 및 공단량체(B1) 및 공단량체(B2)가 또한, 탄소수 2 내지 50의 올레핀, 알릴 폴리글리콜 에테르, C_{1-30} 알킬 (메트)아크릴레이트, 비닐방향족 또는 C_{1-20} 알킬 비닐 에테르, 및 분자량 5,000g/mol 이하의 폴리이소부텐으로부터 선택된, 공단량체(B1) 및 공단량체(B2)와 상이한 추가의 공단량체를 20몰% 이하로 포함하는, 연료 오일 첨가제.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)의 용융 점도(V_{140})가 5 내지 80mPas인, 연료 오일 첨가제.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)의 분자량이 1,000 내지 10,000g/mol인, 연료 오일 첨가제.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(B)의 분자량이 1,200 내지 200,000g/mol인, 연료 오일 첨가제.

청구항 12

식물성 또는 동물성 연료 오일과 제1항 또는 제2항에 따르는 연료 오일 첨가제를 포함하는, 연료 오일 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, C_{1-4} 알코올들의 지방산 에스테르들의 혼합물을 포함하는, 연료 오일 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 지방산 에스테르가 스테아르산 메틸 에스테르 및 팔미트산 메틸 에스테르를 7중량% 이상의 비율로 포함하는, 연료 오일 조성물.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 식물성 또는 동물성 연료 오일의 저온 거동을 향상시키는데 사용되는, 연료 오일 첨가제.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

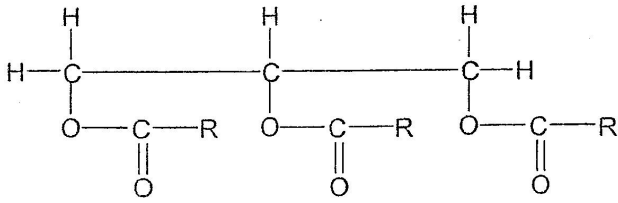
[0001] 본 발명은 첨가제, 당해 첨가제의 식물성 또는 동물성 연료 오일용 저온 유동성 향상제로서의 용도 및 당해 첨가제가 첨가된 연료 오일에 관한 것이다.

[0002] 세계적인 원유 보유량 감소 및 화석 및 광물 연료 사용에 따른 환경 파괴에 관한 논의의 관점에서, 재생 가능한 원료를 기본으로 하는 대체 에너지 공급원에 대한 관심이 증대되고 있다. 이들은 특히 천연 오일 및 식물성 또는 동물성 지방을 포함한다. 이들은 일반적으로 칼로리 수치가 종래의 연료에 필적하지만, 이와 동시에 환경에는 덜 유해한 것으로 간주되는 탄소수 10 내지 24의 지방산의 트리글리세라이드이다. 바이오연료, 즉 동물성 또는 식물성 물질로부터 유도된 연료는 재생 가능한 공급원으로부터 취득되므로, 이들이 연소되는 경우, 사전에 바이오매스(biomass)로 전환되었던 만큼만 CO_2 를 생성시킨다. 동량의 원유 증류유 연료, 예를 들면, 디젤 연료에 비해 연소 도중 보다 소량의 이산화탄소가 생성되고, 극소량의 이산화황이 형성된다는 보고가 있다. 또한, 이들은 생분해 가능하다.

[0003] 동물성 또는 식물성 물질로부터 취득된 오일은 주로 일반적으로 화학식 1의 모노카복실산의 트리글리세라이드를

포함하는 대사 산물이다.

화학식 1



- [0004]
- [0005] 위의 화학식 1에서,
- [0006] R은 탄소수 10 내지 25의 포화 또는 불포화 지방족 라디칼이다.
- [0007] 일반적으로, 이러한 오일은 산가와 산의 형태가 오일 공급원에 따라 상이한 일련의 산으로부터의 글리세라이드를 포함하고, 이들은 포스포글리세라이드를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 오일은 선행 기술로부터 공지된 공정에 의해 수득할 수 있다.
- [0008] 종종 불만족스러운 트리글리세라이드의 물성으로 인해, 당해 산업 분야에서 천연 트리글리세라이드를 메탄올 또는 에탄올과 같은 저급 알코올의 지방산 에스테르로 전환시키곤 해왔다.
- [0009] 트리글리세라이드 및 저급 1가 알코올의 지방산 에스테르를 단독으로 또는 디젤 연료와의 혼합물로서 디젤 연료에 대한 대체물로서 사용하는 데 장애가 되는 것은 저온에서의 유동 거동인 것으로 밝혀졌다. 이에 대한 이유는, 이들 오일이 광유 중간 유분(middle distillate)에 비해 균질도가 높기 때문이다. 예를 들면, 평지씨유 메틸 에스테르(RME)의 저온 필터 폐색점(Cold Filter Plugging Point; CFPP)은 -14°C 이다. 지금까지 선행 기술의 첨가제를 사용해서는 중앙 유럽의 동절기 디젤로서 사용하는 데 요구되는 -20°C 의 CFPP 값과, 특수 용도의 경우, -22°C 이하의 CFPP 값을 신뢰성 있게 수득할 수 없었다. 이러한 문제점은, 예를 들면, 해바라기유 메틸 에스테르, 폐유 메틸 에스테르 또는 대두유 메틸 에스테르 속에 존재하는 비교적 대량의 포화 지방산 에스테르를 포함하는 오일을 사용할 때 악화된다.
- [0010] 유럽 공개특허공보 제0 665 873호에는, 바이오연료; 원유를 기본으로 하는 연료 오일; 및 오일 가용성 에틸렌 공중합체(a) 또는 빗(comb) 형태의 중합체(b) 또는 극성 질소 화합물(c) 또는 탄소수 10 내지 30의 하나 이상의 사실상 직쇄 알킬 그룹이 비중합체성 유기 라디칼에 결합되어, 알킬 그룹의 탄소 원자와 하나 이상의 비말단 산소 원자를 포함하는 하나 이상의 원자들의 직쇄를 제공하는 화합물(d), 또는 이들 성분(a), 성분(b), 성분(c)와 성분(d) 중의 하나 이상(e)을 포함하는 첨가제를 함유하는 연료 오일 조성물이 기재되어 있다.
- [0011] 유럽 공개특허공보 제0 629 231호에는, 실질적으로 식물성 오일, 동물성 오일 또는 둘 다로부터 유도된 지방산의 알킬 에스테르로 이루어진 비교적 다량의 오일과, 이러한 오일과 혼합된, 다음 성분(I) 내지(VII) 중의 하나 이상을 포함하는 소량의 광유 저온 유동성 향상제를 포함하는 조성물이 기재되어 있으나, 단, 당해 조성물은 중합체성 에스테르들의 모든 혼합물 또는 탄소수 1 내지 22의 알코올로부터 유도된 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 에스테르들의 공중합체를 포함하지 않는다.
- [0012] (I) 빗 형태의 중합체, 말레산 무수물 또는 푸마르산과 또 다른 에틸렌계 불포화 단량체의 (에스테르화될 수 있는) 공중합체, 또는 α -올레핀의 중합체 또는 공중합체, 또는 푸마레이트 또는 이타코네이트 중합체 또는 공중합체,
- [0013] (II) 폴리옥시알킬렌 에스테르, 에스테르/에테르 또는 이들의 혼합물,
- [0014] (III) 에틸렌/불포화 에스테르 공중합체,
- [0015] (IV) 극성 유기 질소 함유 파라핀 결정 성장 억제제,
- [0016] (V) 탄화수소 중합체,
- [0017] (VI) 황-카복실 화합물 및
- [0018] (VII) 탄화수소 라디칼로 개질된 방향족 유동점 저하제.
- [0019] 유럽 공개특허공보 제0 543 356호에는,

- [0020] 자체 공지되어 있고 광유의 저온 성능을 개선시키는 데 사용되는 PPD 첨가제(유동점 저하제)를, 장쇄 지방산 에스테르 FAE를 기준으로 하여, 0.0001 내지 10중량%로 첨가하는 단계(a) 및
- [0021] 첨가되지 않은 장쇄 지방산 에스테르 FAE를 저온 필터 폐색점 미만의 온도로 냉각시키는 단계(b) 및
- [0022] 생성된 침전물(FAN)을 제거하는 단계(c)를 포함하는, 천연 장쇄 지방산과 1가 C_{1-6} 알코올과의 에스테르(FAE)로부터 출발하여 연료 또는 윤활제로서 사용하기 위한 향상된 저온 성능을 갖는 조성물의 제조방법이 기재되어 있다.
- [0023] 독일 공개특허공보 제40 40 317호에는,
- [0024] 요오드가 50 내지 150이고 탄소수 12 내지 22의 지방산과 탄소수 1 내지 4의 저급 지방족 알코올로부터 유도된 하나 이상의 에스테르(a) 58 내지 95중량%,
- [0025] 탄소수 6 내지 14의 지방산과 탄소수 1 내지 4의 저급 지방족 알코올과의 하나 이상의 에스테르(b) 4 내지 40 중량% 및
- [0026] 하나 이상의 중합체성 에스테르(c) 0.1 내지 2중량%를 포함하는, 저온 안정성이 향상된 지방산 저급 알킬 에스테르들의 혼합물이 기재되어 있다.
- [0027] 유럽 공개특허공보 제0 153 176호에는 몇몇 원유 증류유 연료 오일에 대한 저온 유동성 향상제로서 평균 알킬쇄 길이가 12 내지 14인 불포화 디알킬 C_{4-8} 디카복실레이트를 기본으로 하는 중합체의 용도가 기재되어 있다. 적합한 공단량체로서 불포화 에스테르, 특히 비닐 아세테이트, 또한 α -올레핀이 언급되어 있다.
- [0028] 유럽 공개특허공보 제0 153 177호에는, 모노에틸렌성 불포화 C_{4-8} 모노카복실산 또는 모노에틸렌성 불포화 C_{4-8} 디카복실산의 n-알킬 에스테르(당해 n-알킬 에스테르의 평균 탄소수는 12 내지 14이다) 25중량% 이상과 또 다른 불포화 에스테르 또는 올레핀을 갖는 공중합체(I)와 증류유 연료 오일용의 또 다른 저온 유동성 향상제(II)와의 배합물을 포함하는 첨가제 농축물이 기재되어 있다.
- [0029] 유럽 공개특허공보 제1 491 614호에는, 식물성 또는 동물성 오일 및 이들 오일과 원유 증류유 연료 오일과의 블렌드가 기재되어 있고, 원유 증류유 연료 오일은 비닐 에스테르 17몰% 이상을 포함하고 100개의 메틸렌 그룹당 5개 이상의 알킬 분지의 분지도를 갖는 에틸렌-비닐 에스테르 공중합체를 포함하여 이의 저온 특성을 개선시킨다.
- [0030] 공지된 첨가제로, 지방산 에스테르, 특히 총 7중량% 이상의 팔미트산 메틸 에스테르 및 스테아르산 메틸 에스테르를 포함하는 지방산 에스테르가, 남부 중앙 유럽에서 동절기 디젤로서 사용하는 데 필요한 -10°C 의 CFPP 및 북부 중앙 유럽에서의 -20°C 의 CFPP, 특수 용도의 경우, -22°C 이하의 CFPP를 갖도록 신뢰성 있게 조절할 수 없는 경우가 종종 있었다. 기존의 첨가제에서의 추가의 문제점은 첨가된 오일의 저온 전이 안정성이 결여된다는 점이다. 즉, 오일이 운점 이하의 범위에서 온도가 변화하는 장기간 동안 저장되는 경우 오일의 설정된 CFPP 값이 점차 상승한다. 또한, 특히 팔미트산 메틸 에스테르 및 스테아르산 메틸 에스테르 함량이 높은 오일은 저온에서의 저장 동안 침강하는 경향이 강하다. 저온 조건하에 실험실 실험에서 발생하는 첨가된 지방산 에스테르의 침강이, CFPP가 성취됨에도 불구하고, 엔진에서 필터 폐색을 유발하여 연료가 운송에 사용하기에 부적합하다는 것이 실제 경험으로부터 공지되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0031] 따라서, 본 발명의 목적은, 예를 들면, 평지씨유, 폐유, 해바라기유 및/또는 대두유로부터 유도되고 팔미트산 메틸 에스테르 및 스테아르산 메틸 에스테르 7중량% 이상을 포함하는 지방산 에스테르의 저온 유동성 거동율, CFPP 값을 -10°C 또는 -20°C 이하로 설정하고 당해 CFPP 값이 운점 이하의 범위에서의 오일의 장기 저장 기간 동안에도 일정하게 유지되도록, 개선시키기 위한 첨가제를 제공하는 것이다. 더욱이, 이러한 첨가제는 수일 동안의 지방산 에스테르들의 저장 후에도, 당해 지방산 에스테르들이 균질하게 유지되고 자유 유동하고 이들의 CFPP가 변화되지 않도록 이들 오일의 침강 경향을 막는 데 공헌해야 한다.
- [0032] 본 발명에 이르러, 놀랍게도, 에틸렌 공중합체 및 빗 형태의 중합체를 포함하는 첨가제가 상기한 지방산 에스테르를 위한 현저한 유동 향상제인 것으로 밝혀졌다.

발명의 구성 및 작용

- [0033] 본 발명은
- [0034] C₁₋₁₈알킬 라디칼을 갖고 용융 점도(V₁₄₀)가 80mPas 이하인 하나 이상의 아크릴산 에스테르 또는 비닐 에스테르 13 내지 17몰%와 에틸렌과의 공중합체(A) 및
- [0035] 단량체 1로서, 올레핀 이중 결합에 하나 이상의 C₈₋₁₈알킬 라디칼을 갖는 하나 이상의 올레핀(B1)과 단량체 2로서, 아미드 및/또는 이미드 그룹을 통해 결합된 C₈₋₁₆알킬 라디칼 하나 이상을 갖는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 디카복실산(B2)으로부터 형성된 구조 단위를 포함하고 수학적 1의 파라미터 Q가 23 내지 27인 빗 형태의 중합체(B)를 포함하는 첨가제를 제공한다.

수학적 1

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

- [0036]
- [0037] 위의 수학적 1에서,
- [0038] w₁은 단량체 1의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이(n₁)의 몰 비율이고,
- [0039] w₂는 단량체 2의 아미드 및/또는 이미드 그룹들의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이(n₂)의 몰 비율이고,
- [0040] n₁은 단량체 1의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이이고,
- [0041] n₂는 단량체 2의 아미드 및/또는 이미드 그룹들의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이이고,
- [0042] i는 단량체 1의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이에 대한 시리얼 변수(serial variable)이고,
- [0043] j는 단량체 2의 아미드 및/또는 이미드 그룹들의 알킬 라디칼들에서의 각각의 쇠 길이에 대한 시리얼 변수이다.
- [0044] 본 발명은 추가로 동물성 또는 식물성 연료 오일 및 상기 정의된 첨가제를 포함하는 연료 오일 조성물을 제공한다.
- [0045] 본 발명은 추가로 동물성 또는 식물성 연료 오일의 저온 유동성 특성을 개선시키기 위한 상기 정의된 첨가제의 용도를 제공한다.
- [0046] 본 발명은 추가로 상기 정의된 첨가제를 동물성 또는 식물성 연료 오일에 첨가함으로써, 동물 또는 식물 기원의 연료 오일의 저온 유동성 특성을 개선시키기 위한 방법을 제공한다.
- [0047] 본 발명의 바람직한 양태에서, Q의 값은 24 내지 26이다.
- [0048] 본원에서, 올레핀의 쇠 길이는 단량체성 올레핀의 쇠 길이에서 2개의 올레핀 결합된 탄소수를 뺀 길이를 의미한다. 비말단 이중 결합을 갖는 올레핀의 경우, 예를 들면, 비닐리덴 잔기를 갖는 올레핀의 경우, 쇠 길이는 2개의 올레핀 결합된 탄소수를 뺀 올레핀의 총 쇠 길이에 상응한다.
- [0049] 단량체성 올레핀 이외에 올레핀(B1) 및 디카복시아미드/이미드(B2)로부터 형성된 중합체를 고려할 때, 쇠 길이는 - 중합체 주쇄를 제외하고 - 올레핀에 의해 중합체로 도입된 알킬 라디칼의 길이이다.
- [0050] 적합한 에틸렌 공중합체(A)는 바람직하게는 하나 이상의 비닐 에스테르 및/또는 (메트)아크릴산 에스테르 13 내지 17몰% 및 에틸렌 83 내지 87중량%를 포함하는 공중합체이다. 에틸렌 공중합체가 하나 이상의 비닐 에스테르를 15 내지 17몰% 갖는 것이 특히 바람직하다. 적합한 비닐 에스테르는 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹을 갖는 지방산으로부터 유도된다. 바람직한 에틸렌 공중합체의 용융 점도(V₁₄₀)는 5mPas 이상, 바람직하게는 10 내지 80mPas, 특히 20 내지 60mPas이다.
- [0051] 적합한 비닐 에스테르의 예로는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 헥사노에이트, 비닐 헵타노에이트, 비닐 옥타노에이트, 비닐 라우레이트 및 비닐 스테아레이트, 및 분지된 지방산을 기본으로

하는 비닐 알코올의 에스테르, 예를 들면, 비닐 이소부티레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 이소노나노에이트, 비닐 네오노나노에이트, 비닐 네오데카노에이트 및 비닐 네오운데카노에이트가 있다. 공단량체로서 알킬 라디칼에서 탄소수 1 내지 20의 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 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)아크릴레이트가 유사하게 적합하다. 상기 공단량체들의 2개, 3개, 4개 이상의 혼합물이 또한 적합하다.

[0052] 추가로 바람직한 공중합체는, 에틸렌 이외에, 비닐 에스테르 13 내지 17몰%, 또한 탄소수 3 내지 10의 올레핀, 예를 들면, 프로펜, 부텐, 이소부틸렌, 헥센, 4-메틸펜텐, 옥텐, 디이소부틸렌 및/또는 노르보르넨 0.5 내지 10 몰%를 포함한다.

[0053] 공중합체(A)의 중량-평균 분자량(Mw)은, THF 속의 폴리스티렌 표준에 대한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정 한 바에 따르면, 바람직하게는 1,000 내지 10,000g/mol, 특히 1,500 내지 5,000g/mol이다. ¹H NMR 분광계(용매로서 CDCl₃, 400MHz)로 측정된 이의 분지도는 바람직하게는 6 미만, 특히 5 CH₃/100 CH₂ 그룹 미만이다. 메틸 그룹은 단쇄 및 장쇄 분지로부터 유도되고, 공중합된 공단량체로부터 유도되지 않는다.

[0054] 공중합체(A)는 통상적인 공중합방법, 예를 들면, 현탁 중합, 용액 중합, 기상 중합 또는 고압 벌크 중합에 의해 제조할 수 있다. 50 내지 400MPa, 바람직하게는 100 내지 300MPa의 압력과 100 내지 300℃, 바람직하게는 150 내지 250℃의 온도에서 고압 벌크 중합을 수행하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 제조 변형태에서, 중합반응은 관상 반응기를 따라 과산화물 공급물 사이의 온도 차이가 최소, 즉 50℃ 미만, 바람직하게는 30℃ 미만, 특히 15℃ 미만으로 유지되는 다영역 반응기에서 수행한다. 각각의 반응 영역의 최대 온도는 바람직하게는 30℃ 미만, 보다 바람직하게는 20℃ 미만, 특히 10℃ 미만이 상이하다.

[0055] 단량체의 반응은 라디칼 형성 개시제(자유 라디칼 쇠 개시제)에 의해 개시된다. 이러한 물질 부류는, 예를 들면, 산소, 수산화과산화물, 과산화물 및 아조 화합물(예: 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 비스(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트, 3급-부틸 퍼피발레이트, 3급-부틸 퍼말레이트, 3급-부틸 퍼벤조에이트, 디큐밀 퍼옥사이드, 3급-부틸 큐밀 퍼옥사이드, 디(3급-부틸)퍼옥사이드, 2,2'-아조비스(2-메틸프로판니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)을 포함한다. 당해 개시제는 단독으로 또는 2개 이상의 물질들의 혼합물로서, 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10중량%로 사용한다.

[0056] 고압 벌크 중합은 공지된 고압 반응기, 예를 들면, 뱃치식 또는 연속식으로 오토클레이브 또는 관상 반응기에서 수행하고, 관상 반응기가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 지방족 및/또는 방향족 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물, 벤젠 또는 톨루엔과 같은 용매가 반응 혼합물 속에 존재할 수 있다. 실질적으로 무용매 절차로 수행되는 것이 바람직하다. 중합반응의 바람직한 양태에 있어서, 단량체, 개시제와 조절제(사용되는 경우)와의 혼합물을 반응기 도입부 및 또한 하나 이상의 측면 분지를 통해 관상 반응기로 공급한다. 바람직한 조절제는, 예를 들면, 수소, 포화 및 불포화 탄화수소(예: 프로판), 알데하이드(예: 프로피온알데하이드, n-부티르알데하이드 또는 이소부티르알데하이드), 케톤(예: 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸케톤, 사이클로헥사논) 및 알코올(예: 부탄올)이다. 공단량체 및 또한 조절제는 에틸렌과 함께 반응기로 계량 공급하거나 측류(sidestream)로서 별도로 계량 공급할 수 있다. 단량체 스트림은 상이한 조성을 가질 수 있다(유럽 공개특허공보 제0 271 738 호 및 유럽 공개특허공보 제0 922 716호).

[0057] 적합한 공중합체 또는 삼원공중합체의 예로는 다음을 포함한다.

[0058] 비닐 아세테이트 10 내지 40중량% 및 에틸렌 60 내지 90중량%를 갖는 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체;

[0059] 독일 공개특허공보 제34 43 475호로부터 공지된, 에틸렌-비닐 아세테이트-헥센 삼원공중합체;

[0060] 유럽 공개특허공보 제0 203 554호에 기술된, 에틸렌-비닐 아세테이트-디이소부틸렌 삼원공중합체;

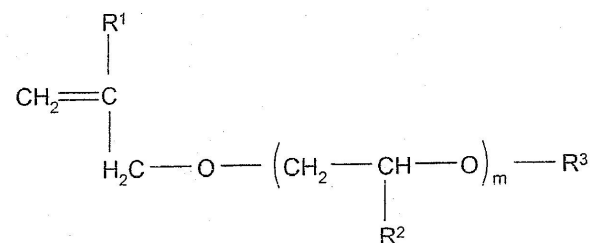
[0061] 유럽 공개특허공보 제0 254 284호로부터 공지된, 에틸렌-비닐 아세테이트-디이소부틸렌 삼원공중합체와 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체와의 혼합물;

[0062] 유럽 공개특허공보 제0 405 270호에 기재된, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체와 에틸렌-비닐 아세테이트-N-비

닐피롤리돈 삼원공중합체와의 혼합물;

- [0063] 유럽 공개특허공보 제0 463 518호에 기재된, 에틸렌/비닐 아세테이트/이소부틸 비닐 에테르 삼원공중합체;
- [0064] 유럽 공개특허공보 제0 493 769호로부터 공지된, 에틸렌 이외에, 비닐 아세테이트 10 내지 35중량% 및 특정한 네오 화합물 1 내지 25중량%를 함유하는 에틸렌/비닐 아세테이트/네오노나노에이트 또는 비닐 네오데카노에이트 삼원공중합체;
- [0065] 유럽 공개특허공보 제0 778 875호에 기재된, 에틸렌, 탄소수 4 이하의 제1 비닐 에스테르, 및 탄소수 7 이하의 분지된 카복실산 또는 분지되었지만 3급은 아닌 탄소수 8 내지 15의 카복실산으로부터 유도된 제2 비닐 에스테르의 삼원공중합체;
- [0066] 독일 공개특허공보 제196 20 118호에 기재된, 에틸렌, 하나 이상의 지방족 C_{2-20} 모노카복실산의 비닐 에스테르 및 4-메틸펜텐-1의 삼원공중합체;
- [0067] 독일 공개특허공보 제196 20 119호에 기재된, 에틸렌, 하나 이상의 지방족 C_{2-20} 모노카복실산 및 비사이클로 [2.2.1]헵트-2-엔의 삼원공중합체; 및
- [0068] 유럽 공개특허공보 제0 926 168호에 기재된, 에틸렌 및 하나 이상의 하이드록실 그룹을 포함하는 하나 이상의 올레핀계 불포화 공단량체의 삼원공중합체.
- [0069] 동일하거나 상이한 에틸렌 공중합체들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 당해 혼합물을 기본으로 하는 중합체는 하나 이상의 특성 면에서 상이한 것이 보다 바람직하다. 예를 들면, 이들은 상이한 공단량체, 상이한 공단량체 함량, 분자량 및/또는 분지도를 포함할 수 있다. 상이한 에틸렌 공중합체의 혼합비는 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 특히 5:1 내지 1:5의 범위가 바람직하다.
- [0070] 공중합체(B)는 바람직하게는 에틸렌성 불포화 디카복실산의 아미드 및 이미드로부터 유도된다. 바람직한 디카복실산은 말레산, 푸마르산 및 이타콘산이다. 특히 적합한 공단량체는 탄소수 10 내지 20, 특히 12 내지 18의 모노올레핀(B1)이다. 이들은 바람직하게는 직쇄이고, 이중 결합이, 예를 들면, 도데센, 트리데센, 테트라데센, 펜타데센, 헥사데센, 헵타데센 및 옥타데센에서와 같이 말단에 있는 것이 바람직하다. 중합체에서 디카복스아미드/이미드 대 올레핀(들)의 비는 바람직하게는 1:1.5 내지 1.5:1의 범위이며, 특히 등몰량이 바람직하다.
- [0071] 또한, 공중합체(B)는 상기한 에틸렌계 불포화 디카복스아미드/이미드 및 올레핀, 예를 들면, 탄소수 2 내지 50의 올레핀, 알릴 폴리글리콜 에테르, C_{1-30} 알킬(메트)아크릴레이트, 비닐방향족 또는 C_{1-20} 알킬 비닐 에테르와 공중합 가능한 추가의 공단량체가 20몰% 이하, 바람직하게는 10몰% 미만, 특히 5몰% 미만으로 소량 존재한다. 분자량이 5,000g/몰 이하인 폴리(이소부틸렌)도 역시 소량 사용되고, 말단 비닐리덴 그룹을 높은 비율로 갖는 고반응성 변형체가 바람직하다. 이들 추가의 공단량체는 효율에 중요한 인자 파라미터 Q의 계산시 고려되지 않는다.
- [0072] 알킬 폴리글리콜 에테르는 다음 화학식 2에 상응한다.

화학식 2



- [0073]
- [0074] 위의 화학식 2에서,
- [0075] R^1 은 수소 또는 메틸이고,
- [0076] R^2 는 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고,

- [0077] m은 1 내지 100의 수이고,
- [0078] R^3 은 C_{1-24} 알킬, C_{5-20} 사이클로알킬, C_{6-18} 아릴 또는 $-C(O)-R^4$ 이고,
- [0079] R^4 는 C_{1-40} 알킬, C_{5-10} 사이클로알킬 또는 C_{6-18} 아릴이다.
- [0080] 본 발명에 따르는 공중합체(B)는 바람직하게는 50 내지 220℃, 특히 100 내지 190℃에서 제조한다. 바람직한 제조방법은 무용매 벌크 중합반응이지만, 비양성자성 용매(예: 벤젠, 톨루엔, 크실렌) 또는 비교적 고비점 방향족, 지방족 또는 이소지방족 용매 또는 용매 혼합물[예: 등유 또는 솔벤트 나프타(Solvent Naphtha)]의 존재하에 중합반응을 수행할 수도 있다. 거의 아무런 영향도 미치지 않는 소량의 지방족 또는 이소지방족 용매 속에서 중합시키는 것이 특히 바람직하다. 중합 혼합물 속의 용매의 비율은 일반적으로 10 내지 90중량%, 바람직하게는 35 내지 60중량%이다. 용매 중합반응의 경우, 반응 온도는 용매의 비점을 통해 또는 감압 또는 승압하에서 작동시킴으로써 특히 간단하게 조정할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 공중합체(B)의 평균 분자량(Mw)은, THF 속의 폴리스티렌 표준에 대한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 바에 따르면, 일반적으로 1,200 내지 200,000g/몰, 특히 2,000 내지 100,000g/몰이다. 본 발명의 공중합체(B)는 실시되는 관련 용량에서 오일 가용성이어야 한다. 즉, 첨가제가 첨가될 오일 속에서 50℃에서 잔사없이 용해되어야 한다.
- [0082] 단량체의 반응은 라디칼 형성 개시제(자유 라디칼 쇄 개시제)에 의해 개시된다. 이러한 물질 부류는, 예를 들면, 산소, 수산화과산화물, 과산화물[예: 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 비스(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트, 3급-부틸 퍼피발레이트, 3급-부틸 퍼말레에이트, 3급-부틸 퍼벤조에이트, 디큐밀 퍼옥사이드, 3급-부틸 큐밀 퍼옥사이드, 디(3급-부틸)퍼옥사이드], 및 또한 아조 화합물[예: 2,2'-아조비스(2-메틸프로파노니트릴) 또는 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)]을 포함한다. 당해 개시제는 단독으로 또는 2개 이상의 물질들의 혼합물로서, 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10중량%로 사용한다.
- [0083] 당해 공중합체는 말레산, 푸마르산 및/또는 이타콘산 또는 이의 무수물을 상응하는 아민과 반응시키고 후속적으로 공중합시키거나 올레핀(들)을 하나 이상의 불포화 디카복실산 또는 이들의 유도체, 예를 들면, 이타콘산 무수물 및/또는 말레산 무수물과 공중합하고 후속적으로 아민과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 무수물과 공중합을 수행하고 수득된 공중합체를 제조 후 아마이드 및/또는 이미드로 전환시키는 것이 바람직하다.
- [0084] 양쪽 경우 모두에서, 아민과의 반응은, 예를 들면, 무수물 1몰당 아민 0.8 내지 2.5몰, 바람직하게는 1.0 내지 2.0몰과 50 내지 300℃에서 반응시킴으로써 수행한다. 무수물 1몰당 아민 대략 1몰을 사용하는 경우, 아마이드 그룹당 하나의 카복실 그룹을 추가로 함유하는 모노아민이 약 50 내지 100℃의 반응 온도에서 우선적으로 형성된다. 약 100 내지 250℃의 보다 높은 반응 온도에서, 아마이드는 바람직하게는 물을 제거하면서 1급 아민으로부터 형성된다. 다량의 아민을 사용하는 경우, 바람직하게는 무수물 1몰당 아민 2몰을 사용하는 경우, 아마이드-암모늄염이 대략 50 내지 200℃에서 형성되고, 디아민은 보다 높은 온도, 예를 들면, 100 내지 300℃, 바람직하게는 120 내지 250℃에서 형성된다. 반응수는 불활성 가스 스트림에 의해 증류 제거하거나 유기 용매의 존재하에 공비 증류에 의해 제거할 수 있다. 이러한 목적을 위해, 하나 이상의 유기 용매 20 내지 80중량%, 특히 30 내지 70중량%, 특히 35 내지 55중량%를 바람직하게 사용한다. 본원에서, 산가가 30 내지 70mg KOH/g, 바람직하게는 40 내지 60mg KOH/g인 공중합체(용매 속에서 50%로 희석)는 모노아미드로 간주된다. 산가가 40mg KOH/g 미만, 특히 30mg KOH/g 미만인 상응하는 공중합체는 디아미드 또는 이미드로서 간주된다. 모노아미드 및 디아미드가 특히 바람직하다.
- [0085] 적합한 아민은 C_{8-16} 알킬 라디칼을 1개 또는 2개 갖는 1급 및 2급 아민이다. 이들은 탄소수 2 또는 3의 알킬렌 라디칼을 통해 결합된 1개, 2개 또는 3개의 아미노 그룹을 포함할 수 있다. 모노아민이 바람직하다. 특히, 이들은 직쇄 알킬 라디칼을 갖지만, 이들은 또한 (1위치 또는 2위치) 분지된 아민을 소량, 예를 들면, 30중량% 이하, 바람직하게는 20중량% 이하, 특히 10중량% 이하 포함할 수 있다. 단쇄 또는 장쇄 아민을 사용할 수 있지만, 이의 비율은, 사용되는 아민의 총량을 기준으로 하여, 바람직하게는 20몰% 미만, 특히 10몰% 미만, 예를 들면, 1 내지 5몰%이다.
- [0086] 특히 바람직한 1급 아민은 옥틸아민, 2-에틸헥실아민, 데실아민, 운데실아민, 도데실아민, n-트리데실아민, 이소트리데실아민, 테트라데실아민, 펜타데실아민, 헥사데실아민 및 이들의 혼합물이다.

- [0087] 바람직한 2급 아민은 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디도데실아민, 디테트라데실아민, 디헥사데실아민, 또한 상이한 알킬 쇠 길이를 갖는 아민[예: N-옥틸-N-데실아민, N-데실-N-도데실아민, N-데실-N-테트라데실아민, N-데실-N-헥사데실아민, N-도데실-N-테트라데실아민, N-도데실-N-헥사데실아민, N-테트라데실-N-헥사데실아민]이다. 본 발명에 따라, C₈₋₁₆ 알킬 라디칼 이외에, 탄소수 1 내지 5의 보다 짧은 측쇄(예: 메틸 또는 에틸 그룹)를 갖는 2급 아민이 또한 적합하다. 2급 아민의 경우, 파라미터 Q의 계산시 알킬 쇠 길이(n)로서 고려되는 것은 C₈₋₁₆의 평균 알킬 쇠 길이이다. 존재하는 경우, 단쇄 또는 장쇄 알킬 라디칼 중의 어느 것도 파라미터 Q의 계산시 고려되지 않는 데, 그 이유는 이들이 첨가제의 효율에 기여하지 않기 때문이다.
- [0088] 특히 바람직한 공중합체(B)는 단량체 2로서 1급 모노아민의 모노아미드 및 디아미드이다.
- [0089] 중합시 상이한 올레핀들의 혼합물 및 상이한 아민들의 혼합물을 아미드화 또는 이미드화에서 사용하면, 특정한 지방산 에스테르 조성물에 맞추어 효율을 추가로 조정할 수 있다.
- [0090] 바람직한 양태에서, 첨가제는, 성분(A) 및 성분(B) 이외에, 또한 C₁₀₋₂₄ 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트(성분 C)를 기본으로 하는 중합체 및 공중합체를 포함할 수 있다. 이들 폴리(알킬 아크릴레이트) 및 메타크릴레이트는 분자량(Mw)이 800 내지 1,000,000g/몰이고, 바람직하게는 카프릴산 알코올, 카프로산 알코올, 운데실 알코올, 라우릴 알코올, 미리스틸 알코올, 세틸 알코올, 팔미톨레일 알코올, 스테아릴 알코올 또는 이들의 혼합물, 예를 들면, 코코넛 알코올, 야자나무 알코올, 텔로우 지방 알코올 또는 베헤닐 알코올로부터 유도된다.
- [0091] 바람직한 양태에서, 상기한 공중합체(B)들의 혼합물이 사용되나, 혼합물 성분의 파라미터 Q의 평균(중량 평균)이 23 내지 27, 바람직하게는 24 내지 26의 값으로 추정된다.
- [0092] 본 발명의 첨가제 성분(A) 및 성분(B)의 혼합비(중량부)는 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 특히 5:1 내지 1:5이다. 성분(A), 성분(B)와 성분(C)로 이루어진 제제에서 성분(C)의 비율은, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 총 중량을 기준으로 하여, 40중량% 이하, 바람직하게는 20중량% 미만, 특히 1 내지 10중량%일 수 있다.
- [0093] 본 발명의 첨가제는 오일에 0.001 내지 5중량%, 바람직하게는 0.005 내지 1중량%, 특히 0.01 내지 0.6중량%로 첨가한다. 이들은 그대로 사용되거나, 용매, 예를 들면, 지방족 및/또는 방향족 탄화수소 또는 탄화수소 혼합물, 예를 들면, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 데칸, 펜타데칸, 석유 분별물, 등유, 나프타, 디젤, 난방유, 이소파라핀 또는 시판 용매 혼합물[예: 솔벤트 나프타, 하이드로졸[®](Hydrosol) A 200 N, 셸솔[®](Shellsol) 150 ND, 카로막스[®](Caromax) 20 LN, 셸솔[®] AB, 솔베소[®](Solvesso) 150, 솔베소[®] 150 ND, 솔베소[®] 200, 엑솔[®](Exxsol), 이소파르[®](Isopar) 및 셸솔[®] D 타입]에 용해하거나 분산시켜 사용할 수 있다. 이들은 바람직하게는 지방산 알킬 에스테르를 기본으로 하는 동물성 또는 식물성 연료 오일 속에 용해시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 첨가제는 바람직하게는 용매 1 내지 80%, 특히 10 내지 70%, 특히 25 내지 60%를 포함한다.
- [0094] 바람직한 양태에서, 종종 바이오디젤 또는 바이오연료로도 호칭되는 연료 오일은 탄소수 12 내지 24의 지방산과 탄소수 1 내지 4의 알코올로 이루어진 지방산 알킬 에스테르를 포함한다. 통상적으로, 비교적 높은 비율의 지방산은 이중 결합을 1개, 2개 또는 3개 함유한다.
- [0095] 동물성 또는 식물성 물질로부터 유도되고 본 발명의 첨가제를 사용할 수 있는 오일의 예로는 평지씨유, 코리엔더 오일, 대두유, 면실유, 해바라기유, 피마자유, 올리브유, 땅콩유, 옥수수유, 아몬드유, 팜핵유, 코코넛유, 겨자씨유, 우지, 골유, 어유 및 폐식용유가 있다. 추가의 예로는 밀, 황마, 참깨, 버터나무 열매, 낙화생유 및 아마인유로부터 유도되는 오일을 포함한다. 바이오디젤로도 호칭되는 지방산 알킬 에스테르는 선행 기술에 공지된 공정으로 상기한 오일로부터 유도할 수 있다. 글리세롤로 부분적으로 에스테르화된 지방산의 혼합물인 평지씨유는 대량으로 평지의 과압착에 의한 간단한 방식으로 수득할 수 있으므로 바람직하다. 또한, 유사하게 널리 이용 가능한 폐유, 팜유, 해바라기유 및 대두유, 또한 이들과 평지씨유와의 혼합물이 바람직하다.
- [0096] 지방산의 저급 알킬 에스테르가 바이오연료로서 특히 적합하다. 이들은, 예를 들면, 탄소수 14 내지 22의 지방산, 예를 들면, 바람직하게는 각각의 요오드가 50 내지 150, 특히 90 내지 125인 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 올레인산, 엘라이드산, 페트로셀린산, 리시놀산, 엘리오스테아르산, 리놀산, 리롤렌산, 에이코산산, 가돌레산, 도코사노산 또는 에루스산의 에틸, 프로필, 부틸, 특히 메틸 에스테르의 상업적으로 이용 가능한 혼합물이다. 특히 유리한 특성을 갖는 혼합물은 탄소수가 16 내지 22이고 이중결합을 1개, 2개 또는 3개 갖는 지방산의 메틸 에스테르를 주로, 즉 50중량% 이상 포함하는 혼합물이다. 지방산의 바람직한

저급 알킬 에스테르는 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 에루산의 메틸 에스테르이다.

- [0097] 이러한 언급된 형태의 상업용 혼합물은, 예를 들면, 동물성 및 식물성 지방 및 오일을 저급 지방족 알코올과 가수분해하고 에스테르화시킴으로써 또는 에스테르교환반응시킴으로써 수득한다. 마찬가지로, 폐식용유가 출발 재료로서 적합하다. 지방산의 저급 알킬 에스테르를 제조하기 위해, 요오드가 높은 지방 및 오일, 예를 들면, 해바라기유, 평지씨유, 코리엔더 오일, 피마자유, 대두유, 면실유, 땅콩유 또는 우지로부터 출발하는 것이 유리하다. 신규한 형태의 평지씨유를 기본으로 하는 지방산의 저급 알킬 에스테르가 바람직하고, 당해 지방산 성분의 80% 이상이 탄소수 18의 불포화 지방산으로부터 유도된다.
- [0098] 따라서, 바이오연료는, 연료로서 및 특히 디젤 또는 난방유로서 유용할 수 있는 식물성 또는 동물성 물질 또는 이들 둘 다 또는 이들의 유도체로부터 수득된 오일이다. 이들 오일 중의 다수가 바이오연료로서 사용될 수 있음에도 불구하고, 식물성 오일 유도체가 우선 바람직하고, 특히 바람직한 바이오연료는 평지씨유, 면실유, 대두유, 해바라기유, 올리브유 또는 팜유의 알킬 에스테르 유도체이고, 평지씨 오일 메틸 에스테르, 해바라기유 메틸 에스테르, 팜유 메틸 에스테르 및 대두유 메틸 에스테르가 특히 매우 바람직하다. 바이오연료에 대한 높은 요구로 인해, 보다 많은 제조자가 지방산 메틸 에스테르로부터 이용 가능성이 높은 다른 원료 공급원으로 이동하고 있다. 바이오디젤 단독 또는 다른 지방산 메틸 에스테르, 예를 들면, 평지씨유 메틸 에스테르, 해바라기유 메틸 에스테르, 팜유 메틸 에스테르 및 대두유 메틸 에스테르와의 블렌드로서 폐유 메틸 에스테르 형태로 사용되는 폐유를 특히 언급할 수 있다. 평지씨유 메틸 에스테르와 대두유 메틸 에스테르 또는 평지씨유 메틸 에스테르와의 혼합물 또는 대두유 메틸 에스테르와 팜유 메틸 에스테르와의 혼합물을 언급할 수도 있다.
- [0099] 당해 첨가제는 선행 기술에 공지된 공정에 따라 오일에 도입하여 첨가한다. 하나 이상의 첨가제 성분 또는 공첨가제 성분을 사용하는 경우, 당해 성분은 별도로 또는 오일과의 모든 배합물로 함께 도입할 수 있다.
- [0100] 본 발명의 첨가제는 바이오디젤의 CFPP 값을 특히 동절기에 사용하기 위한 시장의 요건에서 요구되는 바와 같이 -10°C 및 -20°C 이하, 몇몇 경우에, -25°C 이하의 CFPP 값으로 조정한다. 마찬가지로, 바이오디젤의 유동점은 본 발명의 첨가제의 첨가에 의해 낮아진다. 본 발명의 첨가제는 포화 지방산 팔미트산 및 스테아르산의 에스테르를, 예를 들면, 폐유, 해바라기유 및 대두유로부터 수득한 지방산 메틸 에스테르에 존재하는 바와 같이, 7중량% 이상의 높은 비율로 함유하는 문제의 오일에서 특히 유리하다. 따라서, 본 발명의 첨가제를 사용하여, 평지씨유 메틸 에스테르 및/또는 폐유 메틸 에스테르 및/또는 해바라기유 메틸 에스테르 및/또는 대두유 메틸 에스테르의 혼합물의 CFPP 값을 -10°C , 또는 -20°C 로 조정할 수도 있다. 따라서, 본 발명의 첨가제를 사용하여, 폐유 메틸 에스테르 또는 해바라기유 메틸 에스테르 또는 대두유 메틸 에스테르의 CFPP 값을 -10°C 또는 -20°C 이하로 조정할 수도 있다. 또한, 이러한 방식으로 첨가제가 첨가된 오일은 저온 변화 안정성이 우수하다. 즉, CFPP 값이 동절기 조건하에 저장되는 경우에도 일정하게 유지되고, 일정한 저온(예: -10°C 또는 -22°C)에서 침전되는 경향이 없다.
- [0101] 문제가 되는 특정한 용액을 위한 첨가제 패키지를 제조하기 위해, 본 발명의 첨가제는 단지 원유, 윤활제 오일 또는 연료 오일의 저온 유동성 특성을 개선시키기 위해 하나 이상의 오일 가용성 공첨가제와 함께 사용할 수도 있다. 이러한 공첨가제의 예로는 파라핀을 분산시키는 극성 화합물(파라핀 분산제) 및 오일 가용성 양쪽성 물질이 있다.
- [0102] 본 발명의 첨가제는 파라핀 분산제와의 혼합물로 사용할 수 있다. 파라핀 분산제는 파라핀 결정의 크기를 감소시키고, 파라핀 입자를 침강시키는 것이 아니라 당해 입자의 침전 경향을 명백하게 감소시키면서 콜로이드 형태로 분산되게 하는 효과를 갖는다. 유용한 파라핀 분산제는 이온성 또는 극성 그룹을 갖는 저분자량 및 중합체 성 오일 가용성 화합물 둘 다, 예를 들면, 아민염 및/또는 아미드로서 밝혀졌다. 특히 바람직한 파라핀 분산제는 탄소수 20 내지 44의 2급 지방 아민, 특히 디코코아민, 디우지 지방 아민, 디스테아릴아민 및 디베헤닐아민과 카복실산 및 이들의 유도체와의 반응산물을 포함한다. 특히 유용한 파라핀 분산제는 지방족 또는 방향족 아민, 바람직하게는 장쇄 지방족 아민을 지방족 또는 방향족 모노카복실산, 디카복실산, 트리카복실산 또는 테트라카복실산 또는 이들의 무수물과 반응시켜 수득한 파라핀 분산제[참조: 미국 특허공보 제4,211,534호]인 것으로 밝혀졌다. 파라핀 분산제로서, 니트릴로트리아세트산 또는 에틸렌디아민테트라아세트산과 같은 아미노알킬렌 폴리카복실산과 2급 아민과의 아미드염 및 암모늄염이 마찬가지로 적합하다[참조: 유럽 공개특허공보 제0 398 101호]. 다른 파라핀 분산제는 1급 모노알킬아민 및/또는 지방족 알코올과 임의로 반응할 수 있는 α, β -불포화 화합물과 말레산 무수물과의 공중합체[참조: 유럽 공개특허공보 제0 154 177호] 및 알케닐-스피로-비스락톤과 아민과의 반응산물[참조: 유럽 특허공보 제0 413 279 B1호]과, 유럽 공개특허공보 제0 606 055 A2호에 따르는, α, β -불포화 디카복실산 무수물, α, β -불포화 화합물 및 저급 불포화 알코올의 폴리옥시알킬렌 에테

를 기본으로 하는 삼원공중합체의 반응산물이다.

- [0103] 본 발명의 첨가제와 파라핀 분산제의 혼합 비(중량부 기준)는 1:10 내지 20:1, 바람직하게는 1:1 내지 10:1이다.
- [0104] 본 발명의 첨가제로 처리한 오일은 원유로부터 수득한 중질유에 첨가할 수 있다. 이렇게 수득한 중질유와 바이오연료와의 혼합물을 저온 첨가제, 예를 들면, 흐름 향상제 또는 왁스 분산제, 또한 성능 패키지와 교대로 혼합할 수 있다.
- [0105] 바이오연료와 중질유 사이의 혼합비는 1:99 내지 99:1일 수 있다. 바이오연료:중질유의 혼합비가 3:97 내지 30:70인 것이 특히 바람직하다.
- [0106] 중질유는 특히 원유를 증류시키고 120 내지 450℃에서 가열함으로써 수득한 광유, 예를 들면, 등유, 제트 연료, 디젤 및 난방유를 의미한다. 황을 0.05중량% 이하, 보다 바람직하게는 350ppm 미만, 특히 200ppm 미만, 특별한 경우에, 50ppm 미만 함유하는 이러한 중질유를 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 일반적으로 수소화 조건하에 정제되어지므로, 오직 소량의 폴리방향족 및 극성 화합물을 함유하는 중질유이다. 이들은 바람직하게는 370℃ 미만, 특히 350℃, 특별한 경우에 330℃ 미만에서 95% 증류점을 갖는 중질유이다. 적합한 중질유는 또한 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 공정에 의해 이용 가능하도록 제조된 합성 연료이다.
- [0107] 당해 첨가제는 단독으로 사용하거나 다른 첨가제, 예를 들면, 다른 유동점 저하제 또는 탈왁스 조제, 황산화제, 세탄가 향상제, 헤이즈제거제, 탈유화제, 세제, 분산제, 소포제, 염료, 부식 억제제, 전도성 향상제, 슬러지 억제제, 탈취제 및/또는 윤점 저하용 첨가제와 함께 사용할 수 있다.

[0108] 실시예

표 1

[0109] 사용된 에틸렌 공중합체의 특성

실시예	공단량체(들)	V ₁₄₀	CH ₃ /100 CH ₂	비닐 에스테르 함량
A1(C)	에틸렌/VAC/ 비닐 네오데카노에이트	110mPas	4.2	13.3mol%
A2	에틸렌/VAC	35mPas	3.9	16.6mol%
A3(C)	에틸렌/VAC	154mPas	3.0	16.7mol%
A4(C)	에틸렌/VAC	125mPas	3.0	13.8mol%

[0110] VAC = 비닐 아세테이트

[0111] 비닐 에스테르 함량은 열분해 및 후속적인 적정에 의해 결정한다.

[0112] 점도(V₁₄₀)는 하아케 레오스트레스(Haake Reostress) 600 점도계로 측정한다. 분지도(CH₃/100 CH₂)는 CDCI₃ 속에서 400MHz에서 ¹H NMR 유닛에서 측정하고, 각각의 시그널을 통합하여 계산한다.

표 2

[0113] 사용된 빗 형태의 중합체의 특성

실시예	공단량체	아민	Q	산가[mg KOH/g]
B1	MSA-코-C ₁₄ /16-α-올레핀(1:0.5:0.5)	C ₁₂ 아민	25	2
B2	MSA-코-C ₁₄ /16-α-올레핀(1:0.5:0.5)	C ₁₄ 아민	25.0	57

표 3

[0114] 아크릴레이트

C1	폴리(옥타데실 아크릴레이트), K값 32
C2	폴리(베헤닐 아크릴레이트), K값 18

표 4

[0115] 시험 오일의 특성

오일 번호	CFPP[°C]	조성
E1	-8	SoyaME / RME 30:70
E2	-7	RME / PME 85:15
E3	-11	RME / AME 60:40
E4	-10	RME / AME 50:50
E5	-8	RME / AME 40:60
E6	-8	RME / AME 45:55

[0116] SoyaME = 대두 메틸 에스테르

[0117] RME = 평지씨유 메틸 에스테르

[0118] PME = 팜유 메틸 에스테르

[0119] AME = 폐유 메틸 에스테르

표 5

[0120] 시험 오일의 메틸 에스테르 분포

	E1	E2	E3	E4	E5	E6
C16:0	6.53	6.21	6.74	7.33	8.13	7.76
C18:0	1.19	2.36	2.71	2.97	3.32	3.16
C18:1	45.19	48.73	52.56	50.84	45.36	46.77
C18:2	36.33	28.77	26.45	28.17	32.27	31.00
C18:3	8.37	9.18	6.36	5.49	5.45	5.89
C20:1/2/3	0.79	1.25	1.14	1.04	0.97	1.03
C20:0	0.39	0.57	0.58	0.56	0.53	0.57
C22:0	0.15	0.39	0.48	0.51	0.50	0.49

[0121] 하기의 표에서, 첨가제 A, 첨가제 B 및 첨가제 C의 중량에 따르는 혼합비는 A:B = 4:1이거나, 혼합물 속에 C가 존재하는 경우, A:B:C = 4:1:0.2이다. 첨가제의 총 양은 표의 첫째 줄에 기재되어 있다.

표 6

[0122] 시험 오일 E1에서 CFPP 시험

실시예	빛 형태의 중합체	에틸렌 공중합체	폴리아크릴레이트	2,000ppm	3,000ppm	4,000ppm
1	B1	A2	-	-18	-22	-20
2(C)	B1	A1	-	-12	-16	-10

3	B1	A2	C3	-18	-21	-21
---	----	----	----	-----	-----	-----

표 7

[0123] 시험 오일 E2에서 CFPP 시험

실시예	빗 형태의 중 합체	에틸렌 공중합체	폴리아크릴레이트	2,000ppm	3,000ppm	4,000ppm
4(C)	B1	A4	-	-6	-10	-10
5	B1	A2	C1	-8	-10	-11

표 8

[0124] 시험 오일 E3에서 CFPP 시험

실시예	빗 형태의 중 합체	에틸렌 공중합체	폴리아크릴레이트	2,000ppm	3,000ppm
6	B1	A2	-	-20	-23
7(C)	B1	A4	-	-17	-19

표 9

[0125] 시험 오일 E4에서 CFPP 시험

실시예	빗 형태의 중 합체	에틸렌 공중합체	폴리아크릴레이트	2,000ppm	3,000ppm
8	B1	A2	-	-17	-22
9(C)	B2	A3	-	-14	-17

표 10

[0126] 시험 오일 E5에서 CFPP 시험

실시예	빗 형태의 중 합체	에틸렌 공중합체	폴리아크릴레이트	2,000ppm	3,000ppm
10	B1	A2	-	-13	-18
11	B1	A2	C2	-13	-18
12(C)	B2	A3	-	-11	-13

표 11

[0127] 시험 오일 E6에서 CFPP 시험

실시예	빗 형태의 중합체	에틸렌 공중합체	폴리아크릴레이트	4,000ppm
13	B1	A2	-	-19
14	B1	A2	C2	-19
15(C)	B1	A3	-	-16

발명의 효과

- [0128] 본 발명은 평지씨유, 폐유, 해바라기유 및/또는 대두유로부터 유도되고 팔미트산 메틸 에스테르 및 스테아르산 메틸 에스테르 7중량% 이상을 포함하는 지방산 에스테르의 저온 유동성 거동을, CFPP 값을 -10°C 또는 -20°C 이하로 설정하고 당해 CFPP 값이 운점 이하의 범위에서의 오일의 장기 저장 기간 동안에도 일정하게 유지되도록, 개선시키기 위한 첨가제를 제공한다. 더욱이, 이러한 첨가제는 수일 동안의 지방산 에스테르들의 저장 후에도, 당해 지방산 에스테르들이 자유 유동하고 이들 지방산 에스테르들의 CFPP가 변화되지 않도록 이들 오일의 침강 경향을 막는 데 공헌한다.