



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0007285  
(43) 공개일자 2014년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10L 1/192 (2006.01) C10M 107/12 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0079466  
(22) 출원일자 2013년07월08일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
12175622.5 2012년07월09일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
인피눔 인터내셔널 리미티드  
영국 오엑스 13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 밀톤 힐  
피오 박스 1  
(72) 발명자  
워터슨 칼  
영국 엘엘12 0티와이 클루이드 렉스햄 레이 버치  
코트 14  
루타스 케니스  
영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 밀톤 힐  
피오 박스 1 인피눔 유케이 리미티드  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
제일특허법인

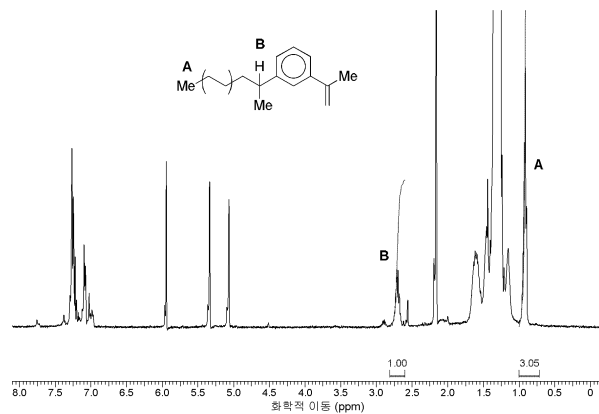
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 연료 및 오일용 첨가제

**(57) 요약**

본 발명은 연료 및 오일의 저온 흐름 양상을 개선시키기에 유효한 첨가제로서 작용하고, 상기 공중합체가 수소를 수반하는 메탈로센 공정을 통해 수득된 말단-불포화된 중간체 중합체로부터 유도된 특정한 작용화된 이중블록 공중합체를 함유하는 농축물에 관한 것이다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**디애커 자일스**

영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 밀톤 힐  
피오 박스 1 인피늄 유케이 리미티드

**라이트 피터**

영국 오엑스13 6비비 옥스포드셔 아빙돈 밀톤 힐  
피오 박스 1 인피늄 유케이 리미티드

**스콧 피터**

영국 씨브이4 7에이엘 워릭셔 코벤트리 유니버시티  
오브 워릭 디파트먼트 오브 케미스트리

**케이 크리스토퍼**

영국 씨브이4 7에이엘 워릭셔 코벤트리 유니버시티  
오브 워릭 디파트먼트 오브 케미스트리

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

연료 또는 오일과 혼화성인 유기 액체와 혼합된 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 첨가제 농축물로서, 상기 공중합체가 2 개의 중합체성 블록을 포함하고, 이때

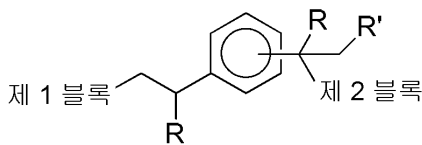
(i) 제 1 블록이 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위에 의해 선택적으로 중단된 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고,

(ii) 제 2 블록이 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하되,

상기 공중합체의 상기 제 1 및 제 2 블록이 하기 화학식 A의 연결기에 의해 말단 결합되는

첨가제 농축물:

화학식 A



상기 식에서,

각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

R'는 수소 또는 알킬 기를 나타내고;

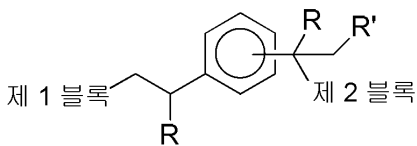
제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

공중합체의 제 1 및 제 2 블록이 하기 화학식 A의 연결기에 의해 말단 결합되는 첨가제 농축물:

화학식 A



상기 식에서,

각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고;

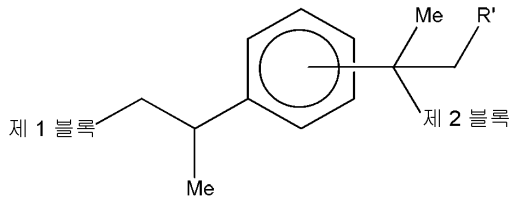
R'는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

공중합체의 제 1 및 제 2 블록이 하기 화학식 B의 연결기에 의해 말단 결합되는 첨가제 농축물:

화학식 B



상기 식에서,

R'는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

공중합체에서, R'가 n-부틸을 나타내는 첨가제 농축물.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

공중합체에서, 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체가 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 위치로 위치하는 첨가제 농축물.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

공중합체에서, 제 1 블록이 폴리에틸렌 쇠로 이루어지는 첨가제 농축물.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

공중합체에서, 제 2 블록이 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트 화합물로부터 선택된 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠로 이루어지는 첨가제 농축물.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

공중합체의 제 2 블록이 하나 이상의 아크릴레이트 또는 메트아크릴레이트 단량체로부터 유도되는 단독- 또는 공중합체성 쇠로 이루어지는 첨가제 농축물.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서,

공중합체에서, 제 2 블록이 이소프렌 또는 부타다이엔 또는 이 둘 모두로부터 유도되는 단독- 또는 공중합체성 쇠로 이루어지는 첨가제 농축물.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

공중합체의 제 1 블록이, 폴리스타이렌 표준에 대해 GPC에 의해 측정 시, 500 내지 20,000  $g \cdot mol^{-1}$ 의 범위 및 바람직하게는 500 내지 10,000  $g \cdot mol^{-1}$ 의 범위의 수 평균 분자량( $M_n$ )을 갖는 첨가제 농축물.

**청구항 11**

(i) 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도되고, 저온 보관 또는 사용 시 기계 연료

또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어, 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물을 함유하는 기재 연료 또는 오일; 및

(ii) 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 첨가제 농축물

을 포함하고, 상기 첨가제가 저온 보관 또는 사용 시 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상을 개선시키기에 충분한 양으로 조성물 중에 존재하는

연료 또는 오일 조성물.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

기재 연료가 디젤 연료 또는 난방유, 또는 윤활유인 조성물.

**청구항 13**

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

기재 연료 또는 오일 (i)이 20 개 이상, 바람직하게는 24 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 n-알칸을 함유하는 기재 연료 또는 오일인 조성물.

**청구항 14**

하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도되고, 저온 보관 또는 사용 시 기재 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물을 함유하는 연료 또는 오일 조성물의 저온 흐름 양상을 개선시키는 방법으로서,

(i) 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상 및 필요한 개선을 결정하는 단계;

(ii) 저온 흐름 양상에 있어서 목적하는 개선을 수행하기 위해 필요한 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 첨가제 농축물의 양을 결정하는 단계; 및

(iii) 상기 기재 연료 또는 오일을 상기 첨가제 농축물의 상기 양으로 처리하는 단계

를 포함하는 방법.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에서 정의된 작용화된 이중블록 공중합체.

**청구항 16**

(a) 에틸렌, 및 선택적으로 에틸렌보다 고급의 하나 이상의 1-알켄 공단량체를 메탈로센 촉매 시스템의 존재 하에 중합시켜, 1-알켄 공단량체로부터 유도된 펜던트 알킬 기를 선택적으로 갖는 에틸렌계 구조 단위로 이루어지는 쇠인 제 1 중합체 블록을 제조하는 제 1 단계로서, 상기 반응을 수소 기체로 가압된 반응 용기 중에서 하기 화학식 I의 화합물의 존재 하에 50 °C 이상의 온도에서 용액 중에서 수행하고, 상기 반응의 과정 중에, 화학식 I의 화합물이 상기 제 1 중합체 블록 상에 말단 결합되어 하기 화학식 II의 말단 불포화된 중간체를 제조하는 단계;

(b) 화학식 II의 중간체를 제 1 단계의 반응 혼합물로부터 회수하는 제 2 단계; 및

(c) 화학식 II의 중간체를 후속의 중합 반응에서 그의 말단 이중 결합에서 반응시켜 제 2 중합체 블록을 제조하여 하기 화학식 A의 이중블록 공중합체를 제조하는 제 3 단계

를 포함하는, 2 개의 중합체성 블록을 포함하는 작용화된 이중블록 공중합체의 제조 방법으로서,

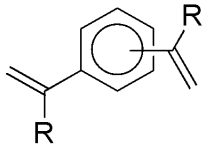
(i) 제 1 블록이 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위에 의해 선택적으로 중단된 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고,

(ii) 제 2 블록이 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된

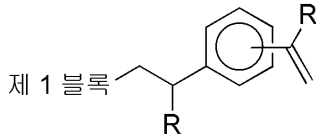
하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하되,

상기 공중합체의 상기 제 1 및 제 2 블록이 하기 화학식 A의 연결기에 의해 말단 결합되는 제조 방법:

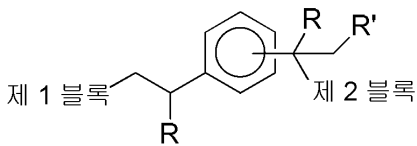
화학식 I



화학식 II



화학식 A



상기 식에서,

각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

R'는 수소 또는 알킬 기를 나타내고;

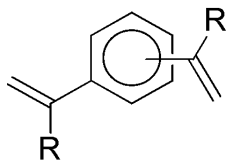
제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서,

화학식 I의 화합물이 하기 화학식 Ia의 구조를 갖는 제조 방법:

화학식 Ia



상기 식에서,

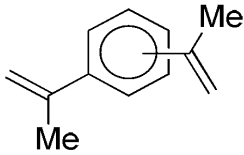
각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서,

화학식 I의 화합물이 하기 화학식 Ib의 구조를 갖는 제조 방법:

화학식 Ib



청구항 19

제 16 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,  
R'가 n-부틸을 나타내는 제조 방법.

청구항 20

제 16 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 I의 화합물에서, 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체가 제 1 블록에 결합되는 치환체에 대해 메타 위치로 위치하는 제조 방법.

청구항 21

제 16 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

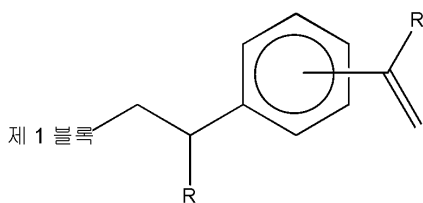
제 3 단계 (c)가 음이온 중합 반응이고, 화학식 II의 중간체의 말단 이중 결합을 금속화제와 반응시켜, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체의 첨가 시 중합을 개시하는 음이온을 형성시키는 제조 방법.

청구항 22

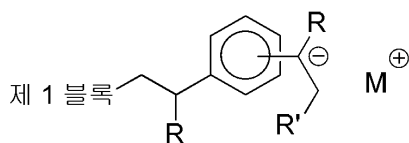
제 21 항에 있어서,

금속화제가 알킬 금속 화합물 R'M이고, 화학식 II의 중간체가 하기 화학식 IIa의 구조를 갖고, 제 3 단계 (c)의 과정에서, 알킬 금속 화합물의 알킬 기 R'가 이중 결합의 덜 치환된 탄소 상에 삽입되어 하기 화학식 III의 반응성 음이온성 중간체를 형성시키는 제조 방법:

화학식 IIa



화학식 III



상기 식에서,

각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고;

알킬은 알킬 금속 화합물로부터 유도된 삽입된 알킬 기를 나타내고;

(-)는 제 3 단계의 음이온 중합이 진행되는 금속화된 탄소 음이온 부위를 나타내고;

$M^{(+)}$ 는 알킬 금속 화합물의 금속 M으로부터 유도된 금속 양이온을 나타낸다.

**청구항 23**

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서,

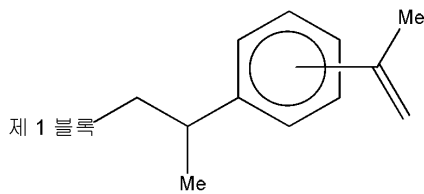
금속화제가 n-부틸 리튬 또는 2급-부틸 리튬을 포함하는 제조 방법.

**청구항 24**

제 21 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 II의 중간체가 하기 화학식 IIb의 구조를 갖고, 금속화제가 n-부틸 리튬을 포함하는 제조 방법:

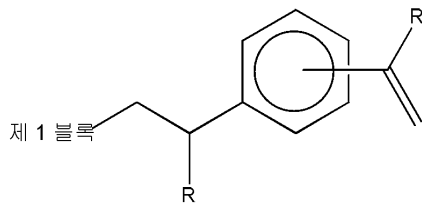
화학식 IIb



**청구항 25**

하기 화학식 II의 단리된 중간체 화합물:

화학식 II



상기 식에서,

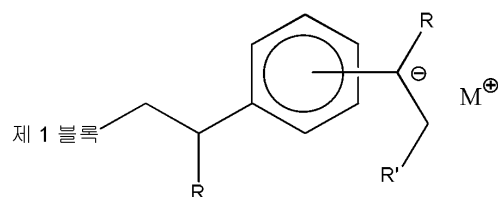
각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

방향족 고리 치환체  $-C(R)=CH_2$ 는 제 1 블록에 결합되는 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.

**청구항 26**

하기 화학식 III의 음이온성 중간체:

화학식 III



상기 식에서,

각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

방향족 고리 치환체  $-C^{(-)}(R)-CH_2(R')$ 는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치하고;



R'는 알킬 기를 나타내고;

M<sup>+</sup>는 금속 양이온을 나타내고;

C<sup>(-)</sup>는 금속화된 탄소 음이온 부위를 나타낸다.

**청구항 27**

제 25 항 또는 제 26 항에 있어서,

각각의 R 기가 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내는 음이온성 중간체.

**청구항 28**

제 27 항에 있어서,

각각의 R 기가 독립적으로 메틸 기를 나타내는 음이온성 중간체.

**청구항 29**

제 28 항에 있어서,

R'가 n-부틸을 나타내는 음이온성 중간체.

**청구항 30**

제 29 항에 있어서,

다른 방향족 고리 치환체가 제 1 블록에 결합되는 치환체에 대해 메타 위치로 위치하는 음이온성 중간체.

**청구항 31**

제 30 항에 있어서,

제 1 블록이 폴리에틸렌 쇠로 이루어지는 음이온성 중간체.

**청구항 32**

제 31 항에 있어서,

제 1 블록이, 폴리스타이렌 표준에 대해 GPC에 의해 측정 시, 500 내지 20,000 g·몰<sup>-1</sup>의 범위, 바람직하게는 500 내지 5,000 g·몰<sup>-1</sup>의 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 음이온성 중간체.

**청구항 33**

제 26 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 26 항에서 정의된 M<sup>+</sup>가 리튬 양이온을 나타내는 화학식 III의 음이온성 중간체.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 특정한 구조를 갖는 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 연료 및 오일용 성능-향상 첨가제, 상기 와 같은 공중합체의 제조 방법, 및 이후 본 발명에서 개시하는 바와 같은 본 발명의 다른 태양들에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 기체 연료 및 오일, 즉 원유 또는 다른 액체 또는 기체 석유 공급원료의 가공에 의해서, 또는 생물학적으로 유도된 물질, 예를 들어 식물성 또는 동물성 오일 및 지방의 가공에 의해서, 또는 합성 수단에 의해서 생산되는

상기 연료 및 오일은 현대식의 완성된 상업적인 연료 및 오일에 대한 토대이나, 단독으로는 전형적으로 현대의 기준, 입법 및/또는 소비자 필요에 의해 요구되는 특정 용도에 대한 특정한 성질들의 조합이 부족하다. 문제의 상기 용도에 대한 모든 필요성을 충족하도록, 관련 성질들을 증대시키는 첨가제에 의한 처리에 의해 상기 기재 연료 및 오일의 성질들을 향상시키는 것이 산업상 통상적이 되고 있다.

[0003] 특히, 다수의 기재 연료 및 오일은 이들의 복잡한 혼합된 조성물의 요소들로서, 저온 보관 또는 사용 시 상기 기재 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내고 이에 의해 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물, 특히 하나 이상의 n-알칸을 천연으로 함유한다. 그 결과, 종종 상기와 같은 연료 또는 오일에 대한 복잡한 배급 및 차량 시스템을 통한 상기 제품의 운송이 문제가 된다. 상기와 같은 문제는 감소된 흐름 및 필터의 봉쇄, 또는 심지어 파이프의 봉쇄를 포함하며, 상기 파이프에서는 상기 결정화가 너무 광범위하여 상기 연료 또는 오일의 젤화가 발생한다. 오일의 경우, 상기 젤은 필터 봉쇄뿐만 아니라, 초기에는 오일을 빼낼 수 있지만 항복 응력이 기름통 중에 상기 오일의 대부분을 남기기에 충분히 높아 공기가 채널을 통해 흐르게 하고 차량이 펌프의 "에어 바인딩(air binding)"에 의해 파손되게 하는 상기 오일의 "채널화"를 또한 생성시킬 수 있다. 상기 문제에 대한 해법의 필요성이 계속되고 있으며, 첨가제는, 특히 추운 주변 온도에서의 보관 또는 사용이 상당한 기간 동안 요구될 수도 있는 세계의 한랭한 지역들에서, 상기와 같은 유체의 저온 흐름 성질을 개선시킴에 있어서 중요한 역할을 한다.

[0004] 연료 및 오일의 저온 흐름 성질을 개선시키기 위해 수년에 걸쳐 다수의 해법들이 제안되어 왔으며, 현재 사용되는 상업적인 첨가제는 전형적으로 다양한 저 분자량 에틸렌-비닐 에스터 공중합체를 포함한다. 상기와 같은 공중합체는 랜덤한 공중합체성 구조를 갖는 경향이 있으며 특정한 표적 성능 필요성을 충족시키기 위해 배합된 혼합물에 종종 사용된다. 때때로, 블록 공중합체들이 요구되었으며, 이때 상기 블록들은 별도로 중합되었고 이어서 헤테로원자 작용기들 간의 커플링 반응에 의해 결합되었다. 그러나 상기와 같은 헤테로원자 커플링은 가수분해 또는 다른 반응들에 의한 절단에 열렸으며, 이는 상기 공중합체의 분해 및 작용 상실에 이르게 한다.

[0005] 시간이 지남에 따라 다양한 다른 첨가제 해법들이 상기 연료 및 오일의 저온 흐름 성질을 개선시키기 위해 제안되었으며, 이들 해법은 전형적으로 상기 연료 중에 결정화된 물질의 보다 양호한 분산을 유지시키는 작용을 하는 단량체성(중합체성이라기보다는) 화합물을 포함하는 왁스 침전 방지 첨가제를 포함한다. 다양한 다른 단량체성 또는 중합체성 해법들이 또한 제안되었다.

[0006] 역사적으로는, 상기 기재 연료 또는 오일의 배합물 레시피를 상기 문제가 되는 화합물을 희석하기 위해서 보다 저급의 연료 또는 오일 분획을 더 많이 포함하고 저온 흐름 문제에 대한 경향이 더 낮은 보다 가벼운 기재 물질을 제공하도록 변경시켰다. 그러나, 상기와 같은 접근법은 흔히 정제 공정의 관점에서 불리한 제조 경제학의 문제가 있다.

[0007] 당해 분야에서 연료 및 오일의 저온 흐름 성질을 유효하게 개선시킬 수 있는 첨가제에 대한 필요성이 여전히 남아있으며, 본 발명은 특히 상기 목적을 위한 첨가제로서 이점을 갖는 신규의 공중합체성 물질을 제공하는 것에 관한 것이다.

[0008] 중합체 기술은 다양한 유형의 공중합체를 제공한다. 예를 들어, 선행의 연구는 조건에 따라, 에틸렌을 스타이렌 및 p-메틸스타이렌과 공중합시켜 단량체가, 성장하는 단량체 쇠 중에 산재하는 공중합체, 또는 단일 스타이렌 또는 p-메틸스타이렌 단위로 종결된 폴리에틸렌 쇠를 갖는 물질을 형성할 수 있음을 입증하였다(상기 물질의 형성에 대해서, 문헌[J.Y. Dong and T.C. Chung, "Synthesis of Polyethylene Containing a Terminal p-Methylstyrene Group: Metallocene-Mediated Ethylene Polymerisation with a Consecutive Chain Transfer Reaction to p-Methylstyrene and a Hydrogen", *Macromolecules* 2002, 35, 1622-1631]을 참조하시오). 특히, 상기 참고문헌에서 청(Chung) 등은 수소의 존재 하에 몇몇 메탈로센 촉매에 의해 수행된, 제안된 쇠-이동 반응을 통해 단일 단위의 스타이렌 또는 p-메틸스타이렌의 첨가에 의해 실질적으로 말단 작용화된 폴리에틸렌의 제법을 제시한다. 그 후에 상기 생성되는 물질은, 예를 들어 p-메틸스타이렌의 메틸 기의 금속화에 의해 이중 블록 공중합체를 제조하는 후속 반응에 적합한 것으로 간주된다. 상기와 같은 물질에 대한 산업적인 용도는 제시되지 않고 있다. 더욱 또한, 상기 청 등에 의해 생성된 작용화된 폴리에틸렌에 대해 보고된 분자량은, 산업적인 용도에 전형적으로 사용되는 중합체, 예를 들어 다수 오일의 저온 흐름 성질을 개선시키기 위한 첨가제의 경우보다 더 크고, 연료, 특히 디젤 연료와 같은 중질유와 같은 연료의 저온 흐름 성질을 개선시키기 위해 사용된 중합체의 경우보다 훨씬 더 크다.

[0009] 청 등은 또한 스타이렌 또는 p-메틸스타이렌 이외의 공단량체와의 폴리에틸렌의 말단 쇠-이동 반응을 개시하지

않는다. 더욱 또한, 상기 저자들은 산업적으로 유용한 화학물질로 보다 용이하게 가공되는 보다 반응성인 말단기를 갖는 폴리에틸렌 쇠의 제조를 전체로 하지 않으며, 상기 목표를 어떻게 성취할 수 있는지를 다루지 않는다.

[0010] EP-A-0 522 729는 가교결합제로서 유기 퍼옥사이드 및 가교결합 보조 화합물로서 제 2 화합물을 사용하는 에틸렌 중합체 가교결합 조성물에 관한 것이다. 상기 방법은 반드시 라디칼 기전을 통해 진행하며 상기 퍼옥사이드에 의존한다. 상기 생성되는 생성물은 광범위하게 가교결합되며, 상기 방법이 진행함에 따라 반응성 중간체를 단리할 수 없다.

[0011] 본 발명은 본 발명에서 이후에 정의하는 구조를 갖는 신규의 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 첨가제에 관한 것이다. 상기 첨가제는 연료 및 오일의, 특히 하나 이상의 석유, 생물학적 또는 합성 공급원으로부터 유도되고 저온 보관 또는 사용 시 기재 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내며 이에 의해 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬 또는 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물, 특히 하나 이상의 n-알칸을 함유하는 상기 연료 또는 오일 조성물의 저온 흐름 양상을 개선시키는 데 유용하다.

[0012] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물"이란 용어는 집합적으로, 저온에서 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내는 n-알칸인 화합물들, 이소-알칸인 화합물들, n-알켄인 화합물들, 및 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 기를 함유하는 화합물들을 포함한다. 한편으로 n-알칸 및 이소-알칸 및 n-알켄, 및 다른 한편으로 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환체를 갖는 다른 화합물들은 전형적으로 기재 연료 및 오일 내에 존재하지만, 개별적인 화합물들의 상대적인 비율 및 분포는 공급원마다 상이하다. 그러나, 본 출원에 개시된 발명은 저온에서 연료 또는 오일로부터 결정화하는 특정한 경향을 나타내는 하나 이상의 n-알칸, 특히 하나 이상의 장쇄 n-알칸, 예를 들어 20 개 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 24 개 이상의 탄소 원자를 갖는 것들을 함유하는 상기 연료 및 오일과 관련하여 특히 유효하다. 이들 연료 또는 오일의 대부분은 전형적으로 10 내지 30 개의 탄소 원자를 함유하는 일련의 상기와 같은 분자를 함유할 것이지만, 보다 넓은 범위 및 보다 좁은 범위가 통상적으로 발견된다.

[0013] 본 발명은 또한 본 발명의 첨가제를 포함하는 연료 및 오일 조성물, 및 연료 또는 오일 조성물의 저온 흐름 양상을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명에서 이후에 정의되는 구조를 갖는 신규의 작용화된 이중블록 공중합체, 및 연료 또는 오일 조성물의 저온 흐름 양상을 개선시키기 위한 상기 공중합체의 용도, 상기 공중합체의 제조 방법 및 관련된 신규의 화학 중간체에 관한 것이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0014] 당해 분야에서 연료 및 오일의 저온 흐름 성질을 유효하게 개선시킬 수 있는 첨가제에 대한 필요성이 여전히 남아있으며, 본 발명은 특히 상기 목적을 위한 첨가제로서 이점을 갖는 신규의 공중합체성 물질을 제공하는 것에 관한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 본 발명은 본 발명의 첨가제를 포함하는 연료 및 오일 조성물, 및 연료 또는 오일 조성물의 저온 흐름 양상을 개선시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명에서 이후에 정의되는 구조를 갖는 신규의 작용화된 이중블록 공중합체, 및 연료 또는 오일 조성물의 저온 흐름 양상을 개선시키기 위한 상기 공중합체의 용도, 상기 공중합체의 제조 방법 및 관련된 신규의 화학 중간체에 관한 것이다.

**발명의 효과**

[0016] 본 발명은 본 발명에서 이후에 정의하는 구조를 갖는 신규의 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 첨가제에 관한 것이다. 상기 첨가제는 연료 및 오일의, 특히 하나 이상의 석유, 생물학적 또는 합성 공급원으로부터 유

도되고 저온 보관 또는 사용 시 기재 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내며 이에 의해 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬 또는 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물, 특히 하나 이상의 n-알칸을 함유하는 상기 연료 또는 오일 조성물의 저온 흐름 양상을 개선시키기에 유용하다.

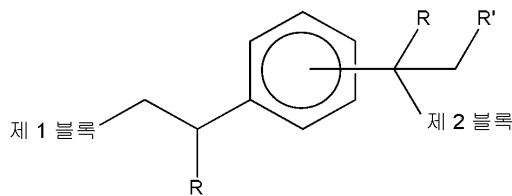
**도면의 간단한 설명**

[0017] 도 1은 본 발명에서 이후에 상세히 나타내는 바와 같은, 본 발명의 방법에 의해 생성된 바와 같은 중간체 화합물 II의 전형적인 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 따라서 첫 번째 태양에서, 본 발명은 연료 또는 오일과 혼화성인 유기 액체와 혼합된 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 첨가제 농축물을 제공하며, 상기 공중합체는 2 개의 중합체성 블록을 포함하고, 이때 (i) 제 1 블록은 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위에 의해 선택적으로 중단된 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고, (ii) 제 2 블록은 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된 하나 이상의 α, β-불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하며, 상기 공중합체의 상기 제 1 및 제 2 블록은 하기 구조의 연결기에 의해 말단 결합된다:

[0019] [화학식 A]



- [0020]
- [0021] 상기 식에서,
- [0022] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;
- [0023] R'는 수소 또는 알킬 기를 나타내고;
- [0024] 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.
- [0025] 본 명세서에서, "말단"이라는 단어는 중합체 쇠(또는 블록)와 관련하여 사용될 때 단순히 상기 중합체 쇠(또는 블록)의 단부를 지칭하며, 문제의 쇠(또는 블록) 단부가 중합 반응이 종결되는 단부라는 임의의 추가적인 기계론적인 요건을 전달하지 않는다. "말단에"에 대한 언급은 유사하게 해석될 것이다.
- [0026] 본 명세서에 인용된 화학식들에서, 임의의 키랄 중심이 특정한 거울상이성체의 선택적인 형성 또는 사용을 의미하고자 하는 것이 아님은 또한 물론이고; 따라서 본 발명의 물질들을 라세미 혼합물인 것으로 간주해야 한다.
- [0027] 두 번째 태양에서, 본 발명은 (i) 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도되고, 저온 보관 또는 사용 시 기재 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어, 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물을 함유하는 상기 기재 연료 또는 오일, 및 (ii) 본 발명의 첫 번째 태양의 첨가제 농축물을 포함하고, 상기 첨가제가 저온 보관 또는 사용 시 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상을 개선시키기에 충분한 양으로 조성물 중에 존재하는, 상기 연료 또는 오일 조성물을 제공한다.
- [0028] 세 번째 태양에서, 본 발명은 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도되고 저온 보관 또는 사용 시 기재 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어, 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물을 함유하는 상기 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상을 개선시키는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 (i) 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상 및 필요한 개선을 결정하는 단계; (ii) 저온 흐름 양상에 있어서 상기 목적하는 개선을 수행

하기 위해 필요한 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물의 양을 결정하는 단계; (iii) 상기 기재 연료 또는 오일을 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물의 상기 양으로 처리하는 단계를 포함한다.

[0029] 본 명세서에서, 연료 또는 오일의 "저온 보관 또는 사용"이라는 용어는 상기 연료 또는 오일의 구름점(Cloud Point) 이하, 즉 본 발명의 첨가제로 처리하기 전에, 상기 연료 또는 오일 중에 존재하는 상기 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물이 가시적으로 상기 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내기 시작하는 온도 이하의 온도에서의 보관 또는 사용을 지칭한다. 상기 구름점은 널리 공지된 공업 시험이며, 본래는 등명한 연료가 벌크 매질로부터 미세한 결정이 가시적으로 형성되기 시작함에 따라 "구름같이" 되는 점이 관찰되기 때문에 그렇게 이름이 붙여졌다.

[0030] 상기 첨가제 농축물의 유리한 성질은 상기 농축물 중에 한정된 이중블록 공중합체의 성질에 기인한다. 특히, 임의의 특정한 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 저온 보관 또는 사용 조건 하에서 상기 연료 또는 오일 중에 존재할 때 공중합체 분자의 제 1 블록의 폴리에틸렌계 쇠는 상기 저온 연료 또는 오일로부터 결정화함에 따라 성장하는 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물(및 특히 n-알칸 화합물)의 결정과 상호작용하고, 그 후에 추가적인 결정 성장을 억제하는 것으로 여겨진다. 이러한 상호작용은 상기 결정화하는 화합물의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 기의 구획들과 정렬하는 상기 제 1 블록의 폴리에틸렌계 서열의 기하학에 의해 가능하다. 상기 중합체의 제 2 블록은 상기 연료 내에 정확한 분산성을 제공하며, 결정 성장 부위에서 추가적인 결정화의 차단을 지원하는 입체 장애를 제공한다.

[0031] 네 번째 태양에서, 본 발명은 본 발명의 다른 태양들 중 임의의 태양 하에서 정의되는 작용화된 이중블록 공중합체이다.

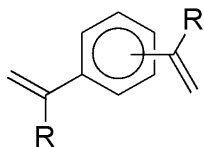
[0032] 상기 공중합체의 제 1 블록이 폴리에틸렌계 구조 단위의 주쇄를 갖는 것은 상기 첨가제의 효능에 필수적이다. 상기 제 1 중합체 블록의 상기 쇠를, 폴리에틸렌계 구조 단위에 대해 기하학상 가깝지 않은 주쇄 구획을 도입시키는 다른 구조 단위, 예를 들어 방향족 고리로 차단하는 것은 본 출원의 성능에 유리하지 않으며 본 발명의 일부가 아니다. 그러나, 상기 제 1 블록의 주쇄에 에틸렌보다 고급의 1-알켄으로부터 유도되는 공단량체 단위를 일정 비율로 결합시키는 것은 허용되며, 따라서 생성되는 중합체 쇠는 포화된 지방족 탄소 원자의 중단되지 않은 서열인 채로 있고, 상기 1-알켄 잔기의 잔류 알킬 기는 상기 중합체 쇠로부터 매달린 포화된 알킬 치환체로서 포함된다.

[0033] 마찬가지로, 상기 공중합체의 제 1 블록은 상기 2 블록에 말단 결합되며, 따라서 상기 제 1 블록이 상기 연료 또는 오일 중의 성장하는 결정과의 상호작용에 노출된 채로 남아있게 되는 것은 중요하다. 그 자체로서, 상기 제 1 및 제 2 블록간의 결합이 상기 제 1 블록의 중합체성 쇠의 단부에 위치하는 것은 중요하다.

[0034] 상기 제 1 및 제 2 블록 간의 결합의 이러한 말단 배치를 성취하기 위해서, 상기 공중합체를 제조하는 방법이 상기 제 1 블록의 말단 작용화에 특이적인 것은 필수적이다. 동등하게, 상기 제 1 블록 상에 형성된 말단 작용화가, 불필요한 부반응들을 현저한 정도로 발생시킬 정도로 고도로 반응성이지 않으면서 동시에, 산업적으로 실용적인 공정 조건 하에 상기 제 2 블록의 후속적인 형성을 가능하게 할 만큼 충분히 반응성인 것이 중요하다.

[0035] 본 출원인들은 본 발명에 이르러, 수소의 존재 하에, 에틸렌(및 선택적으로 보다 고급의 1-알켄)과 하기 화학식 I의 화합물 간의 메탈로센-촉매화된 중합 반응이 하기 화학식 II의 말단 불포화된 중간체 화합물인 고도로 특이적인 반응 산물을 생성시킴을 발견하였다:

[0036] [화학식 I]



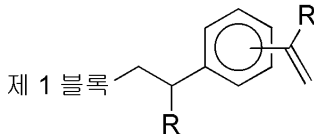
[0037]

[0038] 상기 식에서,

[0039] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

[0040] 2 개의 방향족 고리 치환체는 서로에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다

[0041] [화학식 II]



[0042]

[0043]

상기 식에서,

[0044]

R은 화합물 I과 관련하여 상기 정의한 바와 같다.

[0045]

본 출원인들은 화합물 II가, 그의 말단 불포화 덕분에, 후속의 반응 단계들, 특히 제 2 블록의 중합에 대해 반응성이고, 따라서 추가적인 반응에 대해 산업상 유용한 출발점을 제공함을 발견하였다. 특히, 상기 화합물은 금속화 및 후속의 음이온 중합에 대해 펜던트 알킬 기보다 더 유용하게 반응성이다. 그러나, 놀랍게도, 본 출원인들은 상기 말단 불포화에도 불구하고, 상기 화합물 II가 안정하며 단리될 수 있고; 또한 그의 형성 중 현저한 자발적인 부반응들의 경향이 없음을 또한 발견하였다.

[0046]

특히, 본 출원인들은 화합물 I이 이중-불포화에도 불구하고, 상기 성장하는 폴리에틸렌 쇠와 다중 반응의 경향이 없으며 인지할 정도의 가교결합을 생성시키지 않아, 높은 비율의 목적하는 화합물 II를 형성시킴을 발견하였다. 본 출원인들은 또한 화합물 I이 상기 제 1 블록과의 말단 결합에 특이적이고, 상기 성장하는 폴리에틸렌 쇠의 바디 내에 인지할 정도로 결합하지 않음을 발견하였다. 이러한 "쇄-간"(말단과 상반되게) 결합의 결여는, 문헌[Macromol. Rapid Commun. 2005, 26, 1936-1941]에 보고된 바와 같이, 프로필렌과 유사한 반응 조건 하에 달리 유사한 물질인 다이-비닐 벤젠이 인지할 수 있는 정도로 또한 쇠-간 결합하는 보고된 경향과 대조적이다.

[0047]

본 발명의 상기 태양에 대한 지식의 이점과 함께, 본 출원인들은 이러한 말단 반응에 대한 특이성의 차이를 화합물 I의 비닐 기 상의 R 치환체의 존재(이는 상기 조건 하에서 다이-비닐벤젠으로부터의 그의 반응성과 구별되는 것으로 보인다)에 기인하는 것으로 생각한다. 그 결과, 상기 화합물 I은 중간체 II 및 후속 공중합체의 제조를 가능하게 하는 유리한 반응성들의 균형을 제공한다.

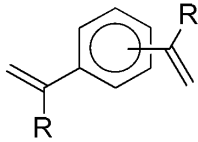
[0048]

화합물 I로부터 기원하는 R 치환체는 구조적 특징을 통해 중간체 II로 운반되며 그 후에 나중의 공정에서 추가적인 중간체들을 포함하여 최종 공중합체로 운반된다. 따라서, 화합물 I의 비닐 기 상의 R 치환체의 존재는 먼저 상기 폴리에틸렌계 쇠 내로의 단일의 말단 삽입을 명시하는 것으로 보이는 반면, 화합물 II 중의 나머지 비닐 기 상의 R 치환체의 존재는 또한 화합물 II의 반응성을 경감시키고, 특히 후속의 중합 반응이 음이온 중합을 통해 발생할 때(이때 상기 R 기는 금속화 단계 동안 안정한 3원 탄소 음이온 중심을 생성시키는 작용을 한다), 상기 후속 중합 반응을 유리하게 조정하는 작용을 한다. 상기 생성되는 블록 공중합체에서, 상기 제 1 및 제 2 블록이 결합되는 구조물은 사실상 오직 탄화수소이며, 따라서 상기 구조물은 가수분해, 또는 에스터 또는 아미드와 같은 헤테로원자 작용기를 포함하는 결합에 영향을 미칠 수도 있는 다른 절단 반응들에 민감하지 않다.

[0049]

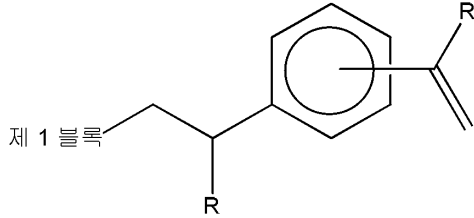
따라서 다섯 번째 태양에서, 본 발명은 (a) 에틸렌, 및 선택적으로 에틸렌보다 고급의 하나 이상의 1-알켄 공단량체를 메탈로센 촉매 시스템의 존재 하에 중합시켜, 1-알켄 공단량체로부터 유도된 펜던트 알킬 기를 선택적으로 갖는 에틸렌계 구조 단위로 이루어지는 쇠인 제 1 중합체 블록을 제조하는 제 1 단계로서, 상기 반응을 수소 기체로 가압된 반응 용기 중에서 하기 화학식 I의 화합물의 존재 하에 50 °C 이상의 온도에서 용액 중에서 수행하고, 상기 반응의 과정 중에, 화학식 I의 화합물이 상기 제 1 중합체 블록 상에 말단 결합되어 하기 화학식 II의 말단 불포화된 중간체를 제조하는 단계; (b) 화학식 II의 중간체를 제 1 단계의 반응 혼합물로부터 회수하는 제 2 단계; 및 (c) 화학식 II의 중간체를 후속의 중합 반응에서 그의 말단 이중 결합에서 반응시켜 제 2 중합체 블록을 제조하여 하기 화학식 A의 이중블록 중합체를 제조하는 제 3 단계를 포함하는, 2 개의 중합체성 블록을 포함하는 작용화된 이중블록 공중합체의 제조 방법으로서, (i) 제 1 블록이 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위에 의해 선택적으로 중단된 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고, (ii) 제 2 블록이 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된 하나 이상의 α, β-불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하되, 상기 공중합체의 상기 제 1 및 제 2 블록이 하기 화학식 A의 연결기에 의해 말단 결합되는 제조 방법이다:

[0050] 화학식 I



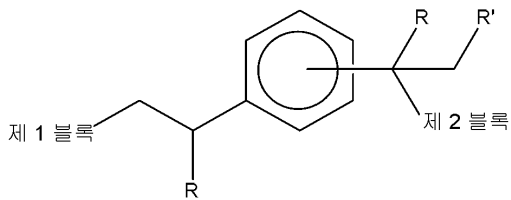
[0051]

[0052] 화학식 II



[0053]

[0054] 화학식 A



[0055]

[0056] 상기 식에서,

[0057] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

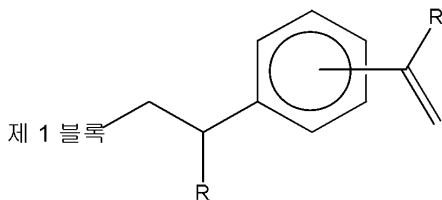
[0058] R'는 수소 또는 알킬 기를 나타내고;

[0059] 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.

[0060] 본 발명의 방법 태양에서, 단계 (c)는 바람직하게는 음이온 중합 반응이며, 이때 상기 화학식 II의 중간체의 말단 이중 결합은 금속화제와 반응하여, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체의 첨가 시 중합을 개시하는 음이온을 형성시킨다.

[0061] 여섯 번째 태양에서, 본 발명은 하기 화학식 II의 단리된 중간체 화합물이다:

[0062] 화학식 II



[0063]

[0064] 상기 식에서,

[0065] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

[0066] R'는 수소 또는 알킬 기를 나타내고;

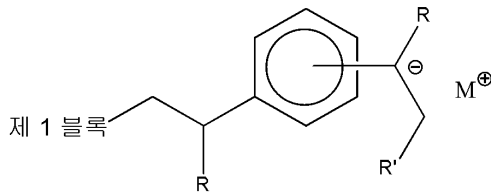
[0067] 방향족 고리 치환체  $-C(R)=CH_2$ 는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.

[0068] 상기 다섯 번째 태양의 방법의 제 3 단계 (c)는 바람직하게는 음이온성 중합 반응이며, 이때 상기 화학식 II의

중간체의 말단 이중 결합은 금속화제와 반응하여, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체의 첨가 시 중합을 개시하는 음이온을 형성시킨다.

[0069] 상기 방법의 바람직한 태양은 상기 화합물 II의 중간체의 음이온 중간체로의 전환을 통해 진행된다. 따라서, 일곱 번째 태양에서, 본 발명은 하기 화학식 III의 음이온성 중간체이다:

[0070] [화학식 III]



[0071]

[0072] 상기 식에서,

[0073] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

[0074] 방향족 고리 치환체  $-C^{(-)}(R)-CH_2(R')$ 는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치하고;

[0075] R'는 알킬 기를 나타내고;

[0076]  $M^{\oplus}$ 는 금속 양이온을 나타내고;

[0077]  $C^{(-)}$ 는 금속화된 탄소 음이온 부위를 나타낸다.

[0078] 상기 다섯 번째 태양에서, 상기 금속화제는 바람직하게는 알킬 리튬, 보다 바람직하게는 n-부틸 리튬이고, 일곱 번째 태양에서,  $M^{\oplus}$ 는 바람직하게는 리튬 양이온을 나타낸다.

[0079] 최종 태양에서, 본 발명은 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도되고 저온 보관 또는 사용 시 기재 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미치는, 이후에 개시되는 바와 같은 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물, 및 특히 하나 이상의 n-알칸을 함유하는 상기 기재 연료 또는 오일을 포함하는 연료 또는 오일 조성물의 저온 흐름 양상을 개선시키기 위한 첨가제 농축물의 용도 및 본 발명에서 정의된 작용화된 이중블록 공중합체의 용도에 관한 것이다.

[0080] 이제 본 발명을 하기와 같이 보다 상세히 개시할 것이다.

[0081] 첫 번째 태양의 첨가제 농축물

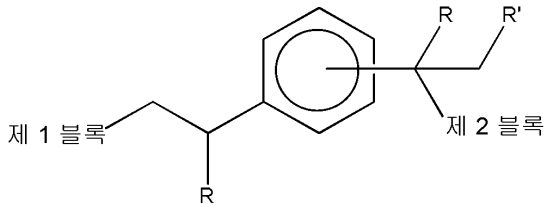
[0082] 상기 첫 번째 태양에 따라, 본 발명은 연료 또는 오일 중에 혼화성인 유기 액체와 혼합된 본 발명에 정의된 작용화된 이중블록 공중합체를 포함하는 첨가제 농축물을 제공한다. 본 발명에 사용된 바와 같은 "와 혼합된"이란 용어는 상기 공중합체 및 유기 액체가 함께 물리적으로 혼합되어 상기 유기 액체 중의 상기 중합체의 용액 또는 분산액을 제공함을 의미하며, 상기 유기 액체는 상기 공중합체에 대한 용매 또는 분산 매질로서 작용한다. 상기와 같은 액체를 때때로 집합적으로 당해 분야에서 "담체 유체"라 칭하며, 상기 액체는 상기 액체가 함유하는 첨가제, 또는 상기 첨가제 농축물이 상기 기재 연료 또는 오일 내로 배합되는 경우, 오일의 분산 또는 용해를 지원한다. 적합한 액체의 예는 탄화수소 용매, 예를 들어 나프타, 케로센, 디젤 및 난방유, 방향족 탄화수소, 예를 들어 "솔베소(SOLVESSO)"라는 상표명으로 판매되는 것들, 알콜, 에테르 및 다른 산화물 및 파라핀계 탄화수소, 예를 들어 헥산, 펜탄 및 이소파라핀을 포함한다. 마찬가지로, 본 발명에 사용된 바와 같은 "혼화성"이란 용어는 연료 또는 오일과 물리적으로 혼합되어 상기 연료 또는 오일 중의 용액 또는 분산액을 형성할 수 있음을 의미한다. 상기 액체는 문제의 중합체 및 연료 또는 오일 모두와의 상용성을 고려하여 선택되며, 이는 당해 분야의 숙련자들에게 통상적인 선택의 문제이다. 상기 첨가제 농축물은 적합하게는 1 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 예를 들어 25 내지 60 중량%의 유기 액체를 포함할 수 있으며, 나머지는 필수적인 공중합체 및 상기 연료 또는 오일 내에서 상이한 목적들을 충족시키기 위해 요구되는 임의의 추가



적인 첨가제이다.

[0083] 본 발명의 첫 번째 태양의 필수적인 작용화된 이중블록 공중합체는 2 개의 중합체성 블록을 포함하며, 이때 (i) 제 1 블록은 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위에 의해 선택적으로 중단된 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고, (ii) 제 2 블록은 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트 아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하며, 상기 공중합체의 상기 제 1 및 제 2 블록은 하기 구조의 연결기에 의해 말단 결합된다:

[0084] 화학식 A



[0085]

[0086] 상기 식에서,

[0087] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

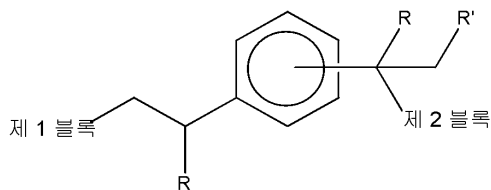
[0088] R' 기는 수소 또는 알킬 기를 나타내고;

[0089] 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.

[0090] R' 는 알킬 기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0091] 바람직하게는, 상기 첨가제 농축물에서, 상기 공중합체의 제 1 및 제 2 블록은 하기 구조의 연결기에 의해 말단 결합된다:

[0092] 화학식 A



[0093]

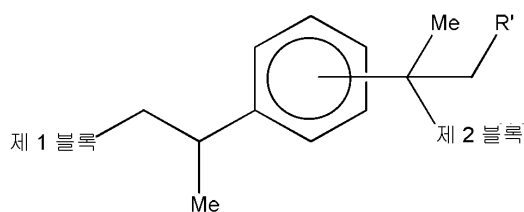
[0094] 상기 식에서,

[0095] 각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고;

[0096] R' 는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다.

[0097] 보다 바람직하게는, 상기 첨가제 농축물에서, 상기 공중합체의 제 1 및 제 2 블록은 하기 구조의 연결기에 의해 말단 결합된다:

[0098] [화학식 B]



[0099]

[0100] 상기 식에서,

[0101] R' 는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다.

- [0102] 보다 바람직하게는, 상기 첨가제 농축물에서, R'는 부틸 기를 나타내고, 가장 바람직하게는 n-부틸 기를 나타낸다.
- [0103] 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물에서, 상기 공중합체 중의 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 위치로 위치하는 것이 특히 바람직하다.
- [0104] 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물에서, 연료 또는 오일에서 가장 유효하게 작용하기 위해 상기 공중합체의 제 1 블록은 폴리에틸렌 쇠로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.
- [0105] 하나의 바람직한 실시태양에서, 상기 공중합체의 제 2 블록은 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 및 메트아크릴레이트 화합물로부터 선택된 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체로부터 유도되는 구조 단위의 쇠로 이루어진다.
- [0106] 보다 바람직하게는, 상기 공중합체의 제 2 블록은 하나 이상의 아크릴레이트 또는 메트아크릴레이트 단량체로부터 유도된 단독- 또는 공중합체성 쇠로 이루어진다. 특히, 상기 제 2 블록에 대해 선택된 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 단량체들은 유용하게는 C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub> 알킬 치환체를 갖는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하며, 상기 치환체는 분지되거나 직쇄인 알킬일 수 있다. 바람직하게는 상기 제 2 블록은 하나 이상의 상기과 같은 단량체로부터 유도된 단독- 또는 중합체성 쇠로 이루어진다. 상기과 같은 단량체의 예는 2-에틸 헥실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 및 셸(Shell)로부터의 네오돌(Neodol) 25를 기본으로 하는 C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> 쇠 길이를 갖는 것들이다.
- [0107] 상기 제 2 블록은 부분적으로 상기 공중합체에 대해 용해 및/또는 분산 기로서 작용한다.
- [0108] 또 다른 바람직한 실시태양에서, 상기 공중합체의 제 2 블록은 하나 이상의 다이엔 화합물로부터 유도된 구조 단위의 쇠로 이루어진다. 상기 다이엔은 수소화되지 않거나, 수소화되거나, 부분적으로 수소화된 다이엔일 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 공중합체의 제 2 블록은 이소프렌 또는 부타다이엔으로부터 유도된 단독- 또는 공중합체성 쇠, 또는 이들의 혼합물로 이루어진다.
- [0109] 본 발명의 첫 번째 태양의 첨가제 농축물에서, 상기 공중합체의 제 1 블록은 바람직하게는, 폴리스타이렌 표준에 대해 GPC에 의해 측정 시, 500 내지 20,000 g·몰<sup>-1</sup> 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는다. 연료에서의 최적 성능을 위해서, 상기 공중합체의 제 1 블록의 Mn은 500 내지 10,000 g·몰<sup>-1</sup>, 보다 바람직하게는 500 내지 5,000 g·몰<sup>-1</sup>의 범위인 것이 바람직하다.
- [0110] 두 번째 태양의 연료 오일 조성물
- [0111] 본 발명의 두 번째 태양은 (i) 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도되고, 저온 보관 또는 사용 시 기재 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어, 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물을 함유하는 상기 기재 연료 또는 오일, 및 (ii) 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물을 포함하고, 상기 첨가제가 저온 보관 또는 사용 시 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상을 개선시키기에 충분한 양으로 조성물 중에 존재하는, 상기 기재 연료 또는 오일 조성물이다.
- [0112] 상기 기재 연료는 석유 기재 연료 오일, 특히 증질유 연료 오일일 수 있다. 상기과 같은 증류물 연료 오일은 일반적으로 110 °C 내지 500 °C, 예를 들어 150 °C 내지 400 °C의 범위 내에서 비등한다. 본 발명을 모든 유형의 증질유 연료 오일, 예를 들어 ASTM D-86에 따라 측정 시 50 °C 이상의 90% 내지 20% 비등 온도 차이를 갖는 증류물에 적용할 수 있다.
- [0113] 상기 기재 연료는 상압 증류물 또는 진공 증류물, 분해 가스 오일, 또는 임의의 비율의 직류 및 열 및/또는 촉매 분해 증류물의 배합물을 포함할 수 있다. 가장 통상적인 석유 증류물 연료는 케로센, 제트 연료, 디젤 연료, 난방유 및 중유이다. 상기 난방유는 직류 상압 증류물이거나, 진공 가스 오일 또는 분해 가스 오일 또는 이 둘 모두를 또한 함유할 수 있다. 상기 연료는 또한 다량 또는 소량의 피셔-트로프슈 공정으로부터 유도된 성분들을 함유할 수도 있다. FT 연료로서 또한 공지된 피셔-트로프슈 연료는 액화된 가스(gas-to-liquid) 연료, 석탄 및/또는 바이오매스 전환 연료로서 개시된 것들을 포함한다. 상기과 같은 연료들을 제조하기 위해서, 합성가스(CO + H<sub>2</sub>)를 먼저 발생시키고 이어서 피셔-트로프슈 공정에 의해 노말 파라핀 및 올레핀으로 전환

시킨다. 이어서 상기 노말 파라핀을 접촉 분해/개질 또는 이성화, 수소화 분해 및 수소 이성화와 같은 공정에 의해 개질시켜 다양한 탄화수소, 예를 들어 이소-파라핀, 사이클로-파라핀 및 방향족 화합물을 제공할 수도 있다. 상기 생성되는 FT 연료를 그 자체로서 또는 다른 연료 성분들 및 연료 유형, 예를 들어 본 명세서에서 언급한 것들과 함께 사용할 수 있다.

- [0114] 본 발명의 두 번째 태양을 또한 동물 또는 식물성 물질, 종종 바이오연료 또는 바이오디젤이라 칭하는 물질로부터 유도된 오일로부터 제조된 지방산 알킬 에스터를 함유하는 기재 연료에 적용할 수 있다. 바이오연료는 일부에 의해, 연소 시 환경을 덜 손상시키는 것으로 여겨지며 재생 가능한 공급원으로부터 취득된다. 다른 형태의 바이오연료, 예를 들어 수소화된 식물성 오일(HVO) 및 조류(algae)와 같은 대체 공급원으로부터 유도되는 오일이 또한 본 발명에 포함된다.
- [0115] 동물성 또는 식물성 물질로부터 유도되는 기재 연료의 예는 채종유, 카놀라유, 코리앤더유, 대두유, 면실유, 해바라기유, 피마자유, 올리브유, 땅콩유, 옥수수유, 아몬드유, 팜속유, 코코넛유, 겨자씨유, 자트로파유, 우지 및 어유이다. 추가의 예는 옥수수, 황마, 참깨, 시어너트, 땅콩 및 아마인유로부터 유도된 연료 오일을 포함하며 당해 분야에 공지된 방법에 의해 이들로부터 유도될 수도 있다.
- [0116] 글리세롤에 의해 부분적으로 에스터화된 지방산들의 혼합물인 채종유를 다량으로 입수할 수 있으며 평지씨로부터 압착에 의해 단순한 방식으로 취득할 수 있다. 재활용 오일, 예를 들어 사용된 주방 오일이 또한 적합할 수 있다.
- [0117] 지방산의 알킬 에스터로서, 예를 들어 상업적인 혼합물로서 하기의 것들, 즉 50 내지 150, 특히 90 내지 125의 요오드가를 갖는, 12 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 지방산, 예를 들어 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 팔미톨레산, 스테아르산, 올레산, 엘라이드산, 페트로셀산, 리놀레산, 엘라에오스테아르산, 리놀렌산, 에이코사노산, 가돌레산, 도코사노산 또는 에루크산의 에틸, 프로필, 부틸 및 특히 메틸 에스터를 고려할 수도 있다. 특히 유리한 성질들을 갖는 혼합물은 주로, 즉 50 중량% 이상으로, 16 내지 22 개의 탄소 원자 및 1, 2 또는 3 개의 이중 결합을 갖는 지방산의 메틸 에스터를 함유하는 것들이다. 지방산의 바람직한 알킬 에스터는 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 에루크산의 메틸 에스터이다.
- [0118] 상기 서술된 종류의 상업적인 화합물을 예를 들어 저급(약 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub>) 지방족 알콜에 의한 트랜스에스터화에 의한 동물성 및 식물성 지방 및 오일의 절단 및 에스터화에 의해 취득한다. 지방산의 알킬 에스터의 생성을 위해서, 20% 미만의 낮은 수준의 포화된 산을 함유하고 130 미만의 요오드가를 갖는 지방 및 오일로부터 출발하는 것이 유리하다. 하기의 에스터 또는 오일, 예를 들어 평지씨, 해바라기, 카놀라, 코리앤더, 피마자, 대두, 땅콩, 면실, 우지 등의 배합물이 적합하다. 18 개의 탄소 원자를 갖는 불포화된 지방산이 80 중량%를 초과하는 평지씨유의 몇몇 품종들을 기본으로 하는 지방산의 알킬 에스터가 특히 적합하다.
- [0119] 상기 바이오연료를 모두 기재 연료로서 사용할 수도 있지만, 식물성 오일 유도체가 바람직하며, 이 중에서 특히 바람직한 바이오연료는 평지씨유, 면실유, 대두유, 해바라기유, 올리브유, 또는 팜유의 알킬 에스터 유도체이며, 면실유 메틸 에스터가 특히 바람직하다. 상기와 같은 지방산 메틸 에스터를 종종 당해 분야에서는 폐임(FAME)이라 칭한다.
- [0120] 본 발명을 또한 순수한 바이오연료에 적용할 수 있다. 따라서 하나의 실시태양에서, 상기 기재 연료는 필수적으로는 100 중량%의 식물 또는 동물 공급원으로부터 유도된 연료, 바람직하게는 필수적으로 100 중량%의 지방산 알킬 에스터, 가장 바람직하게는 지방산 메틸 에스터를 포함한다.
- [0121] 바이오연료는 통상적으로 석유 유도된 기재 연료와 함께 사용된다. 본 발명을 또한 임의의 비의 바이오연료 및 석유-유도된 기재 오일의 혼합물에 적용할 수 있다. 상기와 같은 연료를 종종 "Bx" 연료라 칭하며, 이때 x는 상기 바이오연료-석유 배합물 중의 바이오연료의 중량 백분율을 나타낸다. 예로서, x가 2 이상, 바람직하게는 5 이상, 예를 들어 10, 25, 50 또는 95 이하인 연료들이 있다. 바람직하게는 상기와 같은 Bx 기재 연료 중 바이오연료 성분은 지방산 알킬 에스터, 가장 바람직하게는 지방산 메틸 에스터를 포함한다.
- [0122] 상기 기재 연료는, 석유 또는 식물성 또는 동물-유도되거나 합성이거나 간에, 바람직하게는 낮은 황 함량을 갖는다. 전형적으로, 상기 연료의 황 함량은 500 ppm(중량 기준 백분당 부) 미만일 것이다. 바람직하게는, 상기 연료의 황 함량은 100 ppm 미만, 예를 들어 50 ppm 미만일 것이다. 훨씬 더 낮은 황 함량, 예를 들어 20 ppm 미만 또는 10 ppm 미만의 황 함량을 갖는 연료가 또한 적합하다.
- [0123] 본 발명과 관련하여 유용한 기재 오일은 바람직하게는 천연 윤활유, 합성 윤활유 및 이들의 혼합물로부터 선택

된, 윤활 점도를 갖는 오일들을 포함한다. 상기 기재 오일은 점도가 경질 증류 광물성 오일에서부터 중질 윤활유, 예를 들어 가솔린 엔진 오일, 광물성 윤활유 및 대형(heavy duty) 디젤유, 및 선박용 윤활제에 이르는 범위일 수 있다. 일반적으로, 상기 기재 오일의 점도는 100 °C에서 측정 시, 약 2 센티스토크 내지 약 40 센티스토크, 특히 약 4 센티스토크 내지 약 20 센티스토크의 범위이다.

[0124] 천연 기재 오일은 동물성 오일 및 식물성 오일(예를 들어 피마자유, 라드유); 액체 석유 오일, 및 파라핀계, 나프텐계 및 혼합된 파라핀-나프텐계 유형의 수소화 정제되거나, 용매 처리되거나, 산 처리된 광물성 오일을 포함한다. 석탄 또는 셰일로부터 유도된 윤활 점도의 기재 오일이 또한 유용한 기재 오일로서 공급된다.

[0125] 합성 기재 윤활유는 탄화수소 오일 및 할로-치환된 탄화수소 오일, 예를 들어 중합된 및 공중합된 올레핀(예를 들어 폴리부틸렌, 폴리프로필렌, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체, 염화된 폴리부틸렌, 폴리(1-헥센), 폴리(1-옥텐), 폴리(1-데센)); 알킬벤젠(예를 들어 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 다이노닐벤젠, 다이(2-에틸헥실)벤젠); 폴리페닐(예를 들어 바이페닐, 터페닐, 알킬화된 폴리페놀); 및 알킬화된 다이페닐 에테르 및 알킬화된 다이페닐 설파이드 및 유도체, 그의 유사체 및 동족체를 포함한다. 또한 피셔-트로프슈 합성된 탄화수소로부터의 액화된 가스 공정으로부터 유도된 합성 오일(통상적으로 액화된 가스, 또는 "GTL" 기재 오일이라 칭한다)이 유용하다.

[0126] 말단 하이드록실기가 에스터화, 에테르화 등에 의해 개질된 알킬렌 옥사이드 중합체 및 공중합체 및 이들의 유도체는 공지된 합성 기재 오일의 또 다른 부류를 구성한다. 이들 부류는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 중합에 의해 제조된 폴리옥시알킬렌 중합체, 및 폴리옥시알킬렌 중합체의 알킬 및 아릴 에테르(예를 들어 1000의 분자량을 갖는 메틸-폴리이소-프로필렌 글리콜 에테르 또는 1000 내지 1500의 분자량을 갖는 폴리-에틸렌 글리콜의 다이페닐 에테르); 및 그의 모노- 및 폴리카복실산 에스터, 예를 들어 테트라에틸렌 글리콜의 아세트산 에스터, 혼합된 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 지방산 에스터 및 C<sub>13</sub> 옥소산 다이에스테르에 의해 예시된다.

[0127] 합성 기재 오일의 또 다른 적합한 부류는 다양한 알콜(예를 들어 부틸 알콜, 헥실 알콜, 도데실 알콜, 2-에틸헥실 알콜, 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜 모노에테르, 프로필렌 글리콜)을 갖는 다이카복실산(예를 들어 프탈산, 숙신산, 알킬 숙신산 및 알케닐 숙신산, 말레산, 아젤라산, 수베르산, 세바스산, 퓨마르산, 아디프산, 리놀레산 이량체, 말론산, 알킬말론산, 알케닐 말론산)의 에스터를 포함한다. 상기와 같은 에스터의 구체적인 예는 다이부틸 아디페이트, 다이(2-에틸헥실) 세바케이트, 다이-n-헥실 퓨마레이트, 다이옥틸 세바케이트, 다이이소옥틸 아젤레이트, 다이이소데실 아젤레이트, 다이옥틸 프탈레이트, 다이데실 프탈레이트, 다이에이코실 세바케이트, 리놀레산 이량체의 2-에틸헥실 다이에스테르, 및 1 몰의 세바크산을 2 몰의 테트라에틸렌 글리콜 및 2 몰의 2-에틸헥산산과 반응시켜 형성된 복합 에스터를 포함한다.

[0128] 합성 기재 오일로서 유용한 에스터는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub> 모노카복실산 및 폴리올 및 폴리올 에스터, 예를 들어 네오헨틸 글리콜, 트라이메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨 및 트라이펜타에리트리톨로부터 제조된 것들을 포함한다.

[0129] 규소-계 기재 오일, 예를 들어 폴리알킬-, 폴리아릴-, 폴리알콕시- 또는 폴리아릴옥시실리콘 오일 및 실리케이트 오일은 합성 윤활제의 또 다른 유용한 부류를 포함하고; 상기와 같은 오일은 테트라에틸 실리케이트, 테트라이소프로필 실리케이트, 테트라-(2-에틸헥실)실리케이트, 테트라-(4-메틸-2-에틸헥실)실리케이트, 테트라-(p-3급-부틸-페닐) 실리케이트, 헥사-(4-메틸-2-에틸헥실)다이실록산, 폴리(메틸)실록산 및 폴리(메틸페닐)실록산을 포함한다. 다른 합성 윤활유는 인-함유 산의 액체 에스터(예를 들어 트라이크레실 포스페이트, 트라이옥틸 포스페이트, 데실포스폰산의 다이에틸 에스터) 및 중합체성 테트라하이드로푸란을 포함한다.

[0130] 윤활 점도의 기재 오일은 군 I, 군 II 또는 군 III 기재 원료 또는 상기 언급한 기재 원료들의 기재 오일 배합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 오일은 윤활 점도를 가지며, 군 II 또는 군 III 기재 원료, 또는 이들의 혼합물, 또는 군 I 기재 원료와 하나 이상의 군 II 및 군 III의 혼합물이다. 바람직하게는 윤활 점도 오일의 대부분은 군 II, 군 III, 군 IV 또는 군 V 기재 원료, 또는 이들의 혼합물이다. 상기 기재 원료, 또는 기재 원료 배합물은 바람직하게는 65% 이상, 보다 바람직하게는 75% 이상, 예를 들어 85% 이상의 포화물 함량을 갖는다. 가장 바람직하게는, 상기 기재 원료, 또는 기재 원료 배합물은 90% 초과 포화물 함량을 갖는다. 바람직하게는, 상기 기재 오일 또는 오일 배합물은 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.6 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.4 중량% 미만의 황 함량을 가질 것이다. 동등하게, 상기 기재 오일 또는 기재 오일 배합물을 매우 낮은 수준, 전형적으로는 중량 기준으로 1500 ppm 이하, 바람직하게는 중량 기준으로 15 ppm 이하의 황 함량으로 수소 탈황화시킬 수도 있다.

- [0131] 바람직하게는 노액(Noack) 휘발성 시험(ASTM D5880)에 의해 측정 시, 상기 기재 오일 또는 오일 배합물의 휘발성은 30% 이하, 바람직하게는 25% 이하, 보다 바람직하게는 20% 이하, 가장 바람직하게는 16% 이하이다. 바람직하게는, 상기 오일 또는 오일 배합물의 점도 지수(VI)는 85 이상, 바람직하게는 100 이상, 가장 바람직하게는 약 105 내지 140이다.
- [0132] 본 발명에 사용하기에 적합한 기재 원료 및 기재 오일에 대한 정의는 미국 석유 협회(API) 공보 "엔진 오일 라이선싱 및 인증 시스템"(산업 서비스 부문, 제 14 판, 1996년 12월, 부록 1, 1998년 12월)에서 발견되는 것들과 동일하다. 상기 공보는 기재 원료를 하기와 같이 분류한다:
- [0133] (a) 군 I 기재 원료는 표 1에 명시된 시험 방법을 사용하여, 90 퍼센트 미만의 포화물 및/또는 0.03 퍼센트 초과 황을 함유하고 80 이상 120 미만의 점도 지수를 갖는다.
- [0134] (b) 군 II 기재 원료는 표 1에 명시된 시험 방법을 사용하여, 90 퍼센트 이상의 포화물 및 0.03 퍼센트 이하의 황을 함유하고 80 이상 120 미만의 점도 지수를 갖는다.
- [0135] (c) 군 III 기재 원료는 표 1에 명시된 시험 방법을 사용하여, 90 퍼센트 이상의 포화물 및 0.03 퍼센트 이하의 황을 함유하고 120 이상의 점도 지수를 갖는다.
- [0136] (d) 군 IV 기재 원료는 폴리알파올레핀(PAO)이다.
- [0137] (e) 군 V 기재 원료는 군 I, II, III 또는 IV에 포함되지 않는 다른 모든 기재 원료들을 포함한다.
- [0138] 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물을 상기 기재 연료 또는 오일에, 저온 보관 또는 사용 시 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상을 개선시키기에 충분한 양으로 가한다. 실제로, 문제의 기재 연료 또는 오일 중에 존재하는 상기 생성되는 필수 공중합체의 양은 상기 연료 또는 오일의 유형, 및 목적하는 저온 흐름 양상에 따라 변할 수 있으며, 상기 양은 개별적인 상황 및 필요에 의해 결정될 것이다.
- [0139] 그러나, 적합하게는, 상기 첨가제 농축물, 상기 농축물이 필수 공중합체를 연료의 중량을 기준으로 10 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 10 내지 1,000 ppm, 보다 바람직하게는 50 내지 500 ppm의 양으로 제공하도록 하는 양으로 기재 연료에 첨가할 것이다.
- [0140] 또한 적합하게는 상기 첨가제 농축물, 상기 농축물이 필수 공중합체를 오일의 중량을 기준으로 10 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 10 내지 1,000 ppm, 보다 바람직하게는 50 내지 500 ppm의 양으로 제공하도록 하는 양으로 기재 오일에 첨가할 것이다.
- [0141] 본 발명의 두 번째 태양에 관하여, 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상의 개선은, 추운 기후를 갖는 지역들에서 작동하는 차량이 경험할 수도 있는 바와 같은 낮은 주변 온도로 냉각될 때 상기 연료 또는 오일이 흐르거나, 펌핑되거나, 필터 매질을 통과하는 능력을 지칭하는 것으로 당해 분야의 숙련가들에 의해 이해될 것이다. 예를 들어, 저온 필터 막힘점 시험(CFPP) 및 유동점 시험(PP)과 같은 시험이 저온에서의 연료 및/또는 오일 작동성을 측정하기 위해 산업 상 광범위하게 사용된다. 이들 시험은 n-알킬, 이소알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물, 및 특히 n-알칸의 결정화를 향한 경향이 나타나는 온도에서 여과성 및/또는 유동성을 측정하도록 설계된다. 본 발명의 첨가제의 존재에 기인한 상기 저온 흐름 양상의 개선은 문제의 첨가제와 함께 또는 상기 첨가제 없이 상기 연료의 상대적인 시험에 의해 쉽게 측정될 수 있다.
- [0142] 그러나, 본 발명을 모든 그의 태양에서 하나 이상의 n-알칸 또는 n-알켄, 바람직하게는 하나 이상의 n-알칸, 특히 20 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 알칸, 보다 바람직하게는 24 개 이상의 탄소 원자, 예를 들어 26, 27, 28, 29 또는 30 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 알칸을 함유하는 기재 연료 또는 오일들에 특별히 적용할 수 있다. 상기와 같은 화합물은 저온 보관 또는 사용 시 상기 기재 연료 또는 오일로부터 결정화하는 잘 알려진 경향을 나타내어, 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미친다. 따라서 상기와 같은 화합물을 함유하는 기재 연료 및 오일은 본 발명에 의해 다루어지는 문제가 특별히 문제가 되며 본 발명에 개시된 첨가제로부터의 처리에 특별히 적합하고, 상기와 같은 기재 연료를 함유하는 조성물들이 본 발명의 두 번째 태양 하에 특히 바람직하다.
- [0143] 보다 바람직하게는, 상기 두 번째 태양의 상기 바람직한 조성물은, 석유-유도된 기재 연료, 또는 석유 유도된 기재 연료와 식물성 유도된 기재 연료의 혼합물, 또는 식물성 유도된 기재 연료인 디젤 연료 또는 난방유인 기재 연료를 포함한다. 가장 바람직하게는, 상기 두 번째 태양의 조성물은 20 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 n-알칸, 보다 바람직하게는 25 개 이상의 탄소 원자, 예를 들어 26, 27, 28, 29 또는 30 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 n-알칸을 함유하는, 석유-유도된 기재 연료, 또는 석유 유도된 기재 연료와

식물성 유도된 기재 연료의 혼합물인 디젤 연료인 기재 연료를 포함한다.

[0144] 세 번째 태양의 방법

[0145] 본 발명의 세 번째 태양은 하나 이상의 석유, 동물성, 식물성 또는 합성 공급원으로부터 유도되고 저온 보관 또는 사용 시 기재 연료 또는 오일로부터 결정화하는 경향을 나타내어, 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상에 불리한 영향을 미치는 하나 이상의 n-알킬, 이소-알킬 또는 n-알케닐 치환된 화합물을 함유하는 상기 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상을 개선시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은 (i) 상기 기재 연료 또는 오일의 저온 흐름 양상 및 필요한 개선을 결정하는 단계; (ii) 저온 흐름 양상에 있어서 상기 목적하는 개선을 수행하기 위해 필요한 상기 첫 번째 태양의 첨가제 농축물의 양을 측정하는 단계; 및 (iii) 상기 기재 연료 또는 오일을 상기 첨가제 농축물의 상기 양으로 처리하는 단계를 포함한다.

[0146] 본 발명의 방법 태양에서, 상기 기재 연료 및 오일, 및 상기 첨가제 농축물은 상기 첫 번째 및 두 번째 태양과 관련하여 정의한 것들이다.

[0147] 상기 방법은 주어진 상황에서 주어진 기재 연료 또는 오일에 대한 첨가제의 필요량을 측정함을 수반한다. 실제로, 연료 또는 오일의 목적하는 저온 흐름 성질은 대개, 상기 연료 또는 오일이 만날 것 같은 환경에 가장 적합한 것으로서 상기 연료 또는 오일 제작사에 의해 채택된 공업 시험에서 목적하는 성능과 관련하여 상기 제작사에 의해 명시된다. 이러한 성능 표적은 상기 기재 연료 단독의 성능과 비교 시, 상기 첨가제가 주어진 상황에서 성취해야 하는 필요한 개선에 대해 분명한 표적을 제공한다. 그 후에, 상기 제조사에 의해 명시된 시험에서 비교 실험을 통해 상기 목적하는 개선을 성취하기 위해 사용되어야 하는 첨가제의 양을 측정하는 것은 당해 분야의 통상적인 기술의 문제이다.

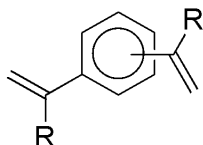
[0148] 네 번째 태양의 작용화된 이중블록 공중합체

[0149] 본 발명의 네 번째 태양의 공중합체의 바람직한 실시태양은 본 발명의 다른 태양들 중 임의의 태양과 관련하여 정의한 것들이다. 간결하게 하기 위해서, 상기 실시태양을 축약적으로 재현하지 않는다.

[0150] 다섯 번째 태양의 방법

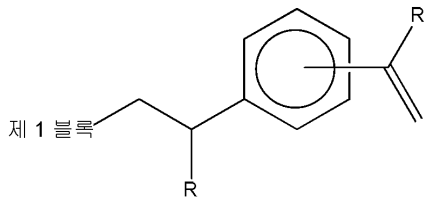
[0151] 본 발명의 다섯 번째 태양은 (a) 에틸렌, 및 선택적으로 에틸렌보다 고급의 하나 이상의 1-알켄 공단량체를 메탈로센 촉매 시스템의 존재 하에 중합시켜, 1-알켄 공단량체로부터 유도된 펜던트 알킬 기를 선택적으로 갖는 에틸렌계 구조 단위로 이루어지는 쇠인 제 1 중합체 블록을 제조하는 제 1 단계로서, 상기 반응을 수소 기체로 가압된 반응 용기 중에서 하기 화학식 I의 화합물의 존재 하에 50 °C 이상의 온도에서 용액 중에서 수행하고, 상기 반응의 과정 중에, 화학식 I의 화합물이 상기 제 1 중합체 블록 상에 말단 결합되어 하기 화학식 II의 말단 불포화된 중간체를 제조하는 단계; (b) 화학식 II의 중간체를 제 1 단계의 반응 혼합물로부터 회수하는 제 2 단계; 및 (c) 화학식 II의 중간체를 후속의 중합 반응에서 그의 말단 이중 결합에서 반응시켜 제 2 중합체 블록을 제조하여 하기 화학식 A의 이중블록 공중합체를 제조하는 제 3 단계를 포함하는, 2 개의 중합체성 블록을 포함하는 작용화된 이중블록 공중합체의 제조 방법으로서, (i) 제 1 블록이 에틸렌보다 고급의 1-알켄 공단량체로부터 유도된 하나 이상의 구조 단위에 의해 선택적으로 중단된 에틸렌계 구조 단위의 쇠로 이루어지고, (ii) 제 2 블록이 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체로부터 유도된 구조 단위의 쇠를 포함하되, 상기 공중합체의 상기 제 1 및 제 2 블록이 하기 화학식 A의 연결기에 의해 말단 결합되는 제조 방법이다:

[0152] 화학식 I



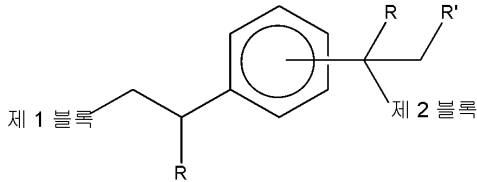
[0153]

[0154] 화학식 II



[0155]

[0156] 화학식 A



[0157]

[0158] 상기 식에서,

[0159] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

[0160] R'는 수소 또는 알킬 기를 나타내고;

[0161] 제 2 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다.

[0162] 본 발명의 방법 태양에서, 단계 (c)는 바람직하게는 음이온성 중합 반응이며, 이때 상기 화학식 II의 중간체의 말단 이중 결합은 금속화제와 반응하여, 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체의 첨가 시 중합을 개시하는 음이온을 형성시킨다.

[0163] 본 발명의 다섯 번째 태양의 방법의 바람직한 실시태양은 본 발명의 다른 태양들과 관련하여 정의된 작용화된 블록 공중합체의 바람직한 실시태양을 생성시키는 것들이다. 간결하게 하기 위해서, 상기 실시태양을 축약적으로 재현하지 않는다.

[0164] 상기 방법의 제 1 단계 (a)는 50 °C 이상, 바람직하게는 55 °C 이상, 보다 바람직하게는 58 °C 이상, 예를 들어 60 °C 이상의 반응 매질 온도에서 진행한다. 상기 최소 온도는 메탈로센 촉매의 존재 하에 화합물 I이 현저하게 단독중합하는 것을 피하며, 따라서 불필요한 경쟁 반응을 피한다. 바람직하게는, 상기 반응 온도를 55 °C 내지 90 °C의 범위, 보다 바람직하게는 58 °C 내지 80 °C의 범위 내에서 유지시킨다.

[0165] 상기 방법의 제 1 단계 (a)를 또한 필수적으로 수소 기체의 존재 하에 가압 하의 용기 중에서 수행한다. 성장하는 폴리에틸렌계 쇠, 메탈로센 촉매 및 화합물 I 간에 필요한 반응이 일어나, 상기 폴리에틸렌계 쇠 상에 상기 화합물 I의 말단 삽입이 일어날 수 있게 하기 위해서 수소가 필요하다. 이 단계 동안 상기 시스템의 압력을 유지시키는 것은 상기 반응에서의 양호한 생산성 및 상기 제 1 중합체 블록의 유효한 분자량 조절을 획득함에 있어서 또한 중요하다.

[0166] 바람직하게는, 상기 반응 용기 중 수소의 분압을 170 내지 280 kPa, 바람직하게는 185 내지 242 kPa로 설정한다. 또한 바람직하게는, 상기 반응 용기 중의 에틸렌의 분압을 바람직하게는 35 내지 440 kPa의 범위, 보다 바람직하게는 70 내지 415 kPa의 범위, 가장 바람직하게는 80 내지 285 kPa의 범위로 설정한다.

[0167] 보다 바람직하게는, 상기 반응 용기 중 수소 분압을 185 내지 242 kPa로 설정하고, 상기 에틸렌의 분압을 80 내지 285 kPa로 설정한다.

[0168] 적합한 메탈로센 촉매는 하나 이상의 리간드, 예를 들어 사이클로펜타다이에닐("Cp"), 치환된 사이클로펜타다이에닐(인데닐, 플루오레닐 및 이들의 유도체 포함), 및 상기 가교된 변체와 함께, 전이 금속, 특히 원소주기율표 IV 족의 금속, 예를 들어 Ti, Zr 또는 Hf를 포함한다. 추가적인 리간드를 헤테로원자, 예를 들어 N, O, S 또는 P에 의해 상기 금속에 배위결합하거나 결합시킬 수 있으며 상기 Cp-유형 리간드에 대한 가교를 포함할 수도 있다.

[0169] 상기와 같은 촉매는 통상적으로 합성되며 금속 다이클로라이드/다이알킬(예를 들어 다이벤질) 또는 모노-알킬-

모노-클로라이드 중("예비-촉매")으로서 보관된다. 이를 조-촉매, 일반적으로 메틸알루미늄옥산(MAO), 한편으로 붕소 함유 중, 예를 들어  $\text{Ph}_3\text{C} + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  및 트리아일킬알루미늄 중, 예를 들어  $i\text{-(C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 의 조합의 첨가에 의해 용액 중에서 활성화시킨다.

[0170] 실제로, 메탈로센 촉매의 선택은 통상적인 원리에 따라 숙련된 화학자에 의해 실행될 것이다. 관련된 원칙들 중에서, 상기 반응 중 수소의 필수적인 존재는 상기 선택된 촉매가 수소에 의해 손상되지 않는 작용을 갖는 것 이어야 함을 가리킨다.

[0171] 상기와 같은 촉매의 예는  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{Cp}^*\text{MCl}_2$ ,  $\text{EBIMCl}_2$ ,  $\text{Flu}(\text{Ph}_2\text{Me})\text{CpMCl}_2$  및  $\text{Cp}(\text{Me})_4(\text{Me}_2\text{Si})\text{NtBuMCl}_2$ 를 포함하며, 이때 M은 전이 금속을 나타낸다. 가장 바람직한 촉매는 M이 지르코늄을 나타내는 촉매이다. 가장 바람직한 촉매는  $\text{CpZrCl}_2$ 이고 가장 바람직한 조-촉매는 MAO이다.

[0172] 하기는 상기 방법의 제 1 단계의 실시예이다.

[0173] 실시예 1 - 상기 방법의 단계 (a) - 화합물 II의 제조

[0174] 내부 냉각 코일을 갖는 250 ml 스테인레스 강 파르 반응기를 진공 하에 100 °C에서 1 시간 동안 건조시킨 후에 톨루엔(50 ml), 1,3-다이이소프로페닐벤젠(30 ml, 0.175 몰 - 화합물 I) 및 MAO 용액(3 ml, 1800 당량)으로 이루어진 공단량체 용액을 캐놀라를 통해, 상기 반응기를 초기에 50 °C로 가열하면서 첨가하였다. 상기 반응기를 5 분간 수소(240 kPa)로 퍼징시킨 후에 에틸렌(85 kPa)을 가하였다. 일단 에틸렌 흡수가 안정화되었으면, 글러브박스에서 제조된 메탈로센 촉매  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2(2.5 \times 10^{-6}$  몰)의 톨루엔 용액을 과압의 아르곤을 사용하여 주입하였다. 촉매 첨가 후에, 온도 및 기체 흡수를 계속해서 모니터링하였다. 반응 온도를 60 °C에서 유지시켰다. 상기 반응을 메탄올(2 x 10 ml)의 조심스러운 첨가에 의해 15 분 후에 정지시켰다. 상기 중합체 생성물을 1 시간 동안 교반하면서 메탄올(600 ml) 중의 5% HCl 용액에 부음으로써 침전시켰다. 상기 생성물을 여과에 의해 회수하고 메탄올로 세척하고, 테트라하이드로퓨란(200 ml)으로 1 회 다시 건조 세척하였다. 상기 중합체 생성물, 1,3-다이이소프로페닐벤젠 종결된 폴리에틸렌(화합물 II, PE-t-DIB이다)을 진공 하에서 24 시간 동안 70 °C로 가열함으로써 건조시켜 2.655 g의 수율을 제공하였다.

[0175] 상기 반응의 생산성은 4235 kg(중합체)(몰[촉매]h)이었다. 상기 생성 중합체(화합물 II)의 1,3-DIB 함량은 2.54 몰%이었으며, 5 cm PLgel 가드 컬럼(5 μM) 및 2 개의 PLgel 30 cm 혼합된-D 컬럼(5 μM)이 장착된 폴리머 랩스(Polymer Labs) PL220 상에서 1 ml/분의 유속으로 160 °C에서 1,2,4-트라이클로로벤젠 중에서 수행된 고온 GPC에 의해 측정 시, 3269 g·몰<sup>-1</sup>의  $M_w$ , 1893 g·몰<sup>-1</sup>의  $M_n$ , 및 1.73의 분산도(PDI)를 가졌다. 폴리머 랩스 PS-M 이지바이알(Easivial) 폴리스타이렌 표준을 사용하여 교정을 성취하였다. 분자량을, 상기 중합체의 체류 시간을 상기 체류 시간에서 상기 교정 곡선의 체류 시간과 비교함으로써 측정하였다.

[0176] 목적하는 말단 작용화 구조를 확인하기 위해서 화합물 II의 특성화를 획득하고, 이를 핵자기 공명 분광학에 의해 수행할 수 있다.

[0177] 예를 들어, NMR 스펙트럼을 브루커 DPX400 및 DPX500 분광계 상에서 기록할 수 있으며, 이때 <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼을 테트라메틸실란에 대한 용매 공명을 사용하여 내부적으로 참조한다. 통상적인 NMR 지정(중합체 샘플 포함)을, 필요한 경우, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H(COSY), <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H(HMQC) 및 <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H(HMBC) 상관성 실험에 의해 확인할 수 있다.

[0178] 특히, 화합물 I의 말단 삽입을 확인하기 위해서, <sup>1</sup>H NMR 분광학을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 중합체 블록의 구성성분으로서 에틸렌, 및 화합물 I로서 1,3-다이이소프로페닐벤젠("1,3-DIB")을 사용하여, 상기 방법 단계 (a)에 의해 생성된 바와 같은 화합물 II에 대한 전형적인 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 첨부된 도 1에 도시한다. 말단 삽입량의 측정을 3 개의 양성자(도면에서 표지된 A)를 갖는 폴리에틸렌 쇠의 한쪽 단부에서 메틸 기와, 상기 반응의 단계 (a) 후에 남은 1,3-DIB 분자의 벤질 탄소 상의 단일 양성자(도면에서 표지된 B)에 대한 분광학적 피크의 비교에 의해 성취한다. 쇠-중 결합되는 임의의 1,3-DIB는 상기 탄소 상에 양성자를 갖지 않을 것이며, 따라서 상기 양성자 공명은 상기 1,3-DIB의 말단 삽입을 식별하는 작용을 한다.

[0179] 이들 양성자(A 및 B)와 관련된 <sup>1</sup>H NMR 피크는 각각 0.91 ppm 및 2.71 ppm의 화학적 이동을 갖는다(화학적 이동은 5.94 ppm에서 d<sub>2</sub>-TCE 중의 잔류 용매 신호에 대해 측정된다). 이들 2 개 피크의 적분을 비교하여 1,3-DIB에



의한 말단 삽입량을 제공한다. 예를 들어 도시된 스펙트럼에서 볼 수 있는 바와 같이, 3:1(A:B)의 각 피크의 적분 비는 필수적으로 각 폴리에틸렌 쇠가 상기 1,3-DIB로부터의 잔기에 의해 말단 작용화됨을 가리킨다.

[0180] 본 발명의 방법의 이점은 상기 분광학적 방법에 의해 측정된 바와 같이, 상기 제 1 블록의 고도의 말단 작용화를 확실하게 함에 있다. 따라서, 상기 방법의 단계 (a)의 추가적인 실시예 및 성취된 결과를 하기에 나타낸다:

[0181] 방법 단계 (a) 및 화합물 II의 추가적으로 실시예 2 내지 5

[0182] 상기 실시예에 따라, 그러나 하기 표에 나타난 바와 같이 조절된 단계 (a)의 공정 조건을 사용하여, 화합물 II의 추가적인 실시예를 하기와 같이 수행하였다:

실시예 번호	공단량체	단량체	수소압 (kPa)	에틸렌압 (kPa)	반응 온도 (°C)	생산성 (중합체 kg/물[Mlh])
2	1,3-DIB	에틸렌	240	285	62	13754
3	1,3-DIB	에틸렌	240	285	61	13758
4	1,3-DIB	에틸렌	240	285	63	13307

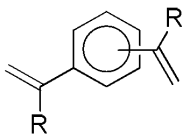
[0183] 각각의 경우에, 상기 반응은 공단량체 화합물 I에 의한 폴리에틸렌계 쇠의 필수적으로 완전한 말단 작용화를 생성시켰으며, 따라서 화합물 II를 매우 특별한 정도로 형성시켰다. 상기 반응에서 성취된 고 생산성을 또한 표에 나타낸다.

[0185] 상기 화합물 II를 상기 실시예 1에 나타난 바와 같이, 또는 중합체 화학에 공지된 다른 회수 수단에 의해 분리할 수 있다.

[0186] 상기 방법, 및 상기 생성 화합물 II의 바람직한 실시태양들은 상술한 화합물 I의 바람직한 형태, 및 특히 폴리에틸렌으로 이루어진 제 1 블록과 함께 상기 바람직한 화합물들로부터 생성되는 것들이다.

[0187] 따라서 본 발명의 방법 및 화합물 II 태양에서, 원래 화합물 I은 바람직하게는 하기의 구조를 갖는다:

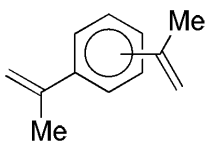
[0188] [화학식 Ia]



[0189] 상기 식에서,  
 [0190] 각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다.  
 [0191] 보다 바람직하게, 상기 원래 화합물 I은 하기의 구조를 갖는다:

[0192] 보다 바람직하게, 상기 원래 화합물 I은 하기의 구조를 갖는다:

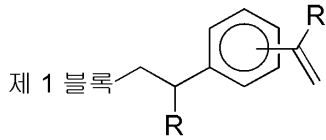
[0193] [화학식 Ib]



[0194] 가장 바람직하게, 상기 화합물 I의 바람직한 실시태양들에서, 방향족 고리 치환체는 서로에 대해 메타 위치로 위치한다.  
 [0195] 본 발명 방법의 제 3 단계 (c)는 제 2 블록의 형성을 수반한다. 바람직하게, 상기 제 3 단계 (c)는 음이온 중합 반응이며, 이때 상기 화학식 II의 화합물의 말단 이중 결합을 금속화제와 반응시켜 음이온을 형성시키며, 상기 음이온은 스타이렌, 치환된 스타이렌, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트 및 다이엔 화합물로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화된 단량체의 첨가 시 중합을 개시한다.

[0196] 바람직하게, 상기 음이온 중합에서, 상기 금속화제는 알킬 금속 화합물 R'M이고 상기 화합물 II는 하기의 구조를 가지며:

[0198] [화학식 IIa]



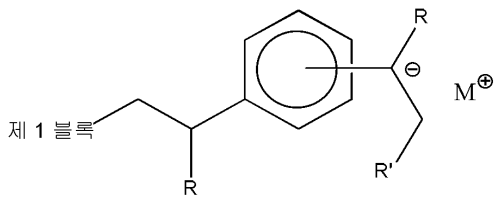
[0199]

[0200] [상기 식에서,

[0201] 각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다];

[0202] 제 3 반응 단계 (c)의 과정에서, 알킬 금속 화합물의 알킬 기 R'는 상기 이중 결합의 덜 치환된 탄소 상에 삽입되어 하기 화학식 III의 구조를 갖는 반응성 음이온성 중간체를 생성시킨다:

[0203] 화학식 III



[0204]

[0205] [상기 식에서,

[0206] R'는 알킬 금속 화합물로부터 기원하는 삽입된 알킬 기를 나타내고;

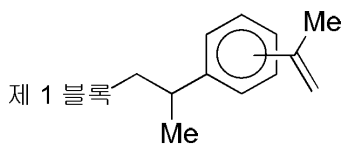
[0207] (-)는 제 3 반응 단계의 음이온 중합이 진행되는 금속화된 탄소 음이온 부위를 나타내고;

[0208] M<sup>(+)</sup>는 알킬 금속 화합물의 금속 M으로부터 유도된 금속 양이온을 나타낸다].

[0209] 상기 방법에서, 상기 금속화제는 바람직하게는 n-부틸 리튬 또는 2급-부틸 리튬을 포함하며, 따라서 상기 화학식에서 M<sup>(+)</sup>는 리튬 양이온을 나타내고, R'는 n-부틸 또는 2급-부틸을 나타낸다.

[0210] 상기 화합물 II가 하기의 구조를 갖고 상기 금속화제가 n-부틸 리튬을 포함하는 방법이 특히 바람직하다:

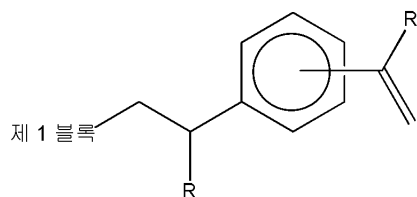
[0211] [화학식 IIb]



[0212]

[0213] 본 발명의 추가의 실시태양은 하기 화학식 II의 단리된 중간체 화합물:

[0214] 화학식 II



[0215]

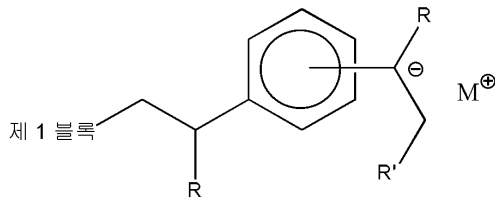
[0216] [상기 식에서,

[0217] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

[0218] 방향족 고리 치환체 -C(R)=CH<sub>2</sub>는 제 1 블록에 결합되는 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치한다]; 및

[0219] 하기 화학식 III의 음이온성 중간체를 포함한다:

[0220] 화학식 III



[0221]

[0222] [상기 식에서,

[0223] 각각의 R 기는 독립적으로 알킬 또는 아릴 기를 나타내고;

[0224] 방향족 고리 치환체  $-C^{(-)}(R)-CH_2(R')$ 는 제 1 블록에 결합되는 방향족 고리 치환체에 대해 메타 또는 파라 위치로 위치하고;

[0225] R'는 알킬 기를 나타내고;

[0226]  $M^{\dagger}$ 는 금속 양이온을 나타내고;

[0227]  $C^{(-)}$ 는 금속화된 탄소 음이온 부위를 나타낸다.

[0228] 바람직하게는, 상기 화합물 II 및 음이온성 중간체에서 각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다. 보다 바람직하게, 각각의 R 기는 독립적으로 메틸 기를 나타낸다. 또한 바람직하게, R'는 n-부틸을 나타낸다. 가장 바람직하게, 각각의 R 기는 독립적으로 메틸 기를 나타내고 R'는 n-부틸을 나타낸다.

[0229] 동등하게, 화합물 II 및 음이온성 중간체에서, 2 개의 방향족 고리 치환체들이 서로에 대해 메타 위치인 것이 바람직하다.

[0230] 바람직한 실시태양에서, 화합물 II 및 음이온성 중간체는 폴리스타이렌 표준에 대해 GPC에 의해 측정 시, 500 내지 20,000  $g \cdot mol^{-1}$ 의 범위 및 바람직하게는 500 내지 10,000  $g \cdot mol^{-1}$ 의 범위, 보다 바람직하게는 500 내지 5,000  $g \cdot mol^{-1}$ 의 수 평균 분자량( $M_n$ )을 갖는 제 1 블록을 갖는다. 보다 바람직하게, 상기 제 1 블록은 폴리에틸렌 쇠로 이루어진다.

[0231] 실시예 2 - 상기 방법의 단계 (c) - 음이온 중합

[0232] 전형적인 음이온 중합 실시예에서, 교반기 막대가 구비된 슈렌크(Schlenk) 용기를 1,3-다이이소프로페닐벤젠 중결된 폴리에틸렌(화합물 II, PE-t-DIB이다)(0.5 g,  $3.6 \times 10^{-4}$  몰)으로 충전한 후에 사이클로헥산(50 ml) 및 n-부틸리튬 용액(2 ml,  $5 \times 10^{-3}$  몰)을 캐놀러를 통해 가하였다. 상기 반응 혼합물을 교반하고 알루미늄 가열 블록을 사용하여 3 시간 동안 70 °C로 가열하였다. 상기 반응물을 냉각시키고 상기와 같이 리튬화된 중합체 중간체(적색)를 정지시킨 후에 필터 캐놀러를 사용하여 용매 및 과잉의 n-부틸리튬을 제거하였다.

[0233] 상기 중합체 중간체를 사이클로헥산(2 x 50 ml)으로 2 회 세척하고 사이클로헥산(50 ml) 및 스타이렌(2 ml,  $1.7 \times 10^{-2}$  몰)을 교반하면서 주변 온도에서 첨가하였다. 19 시간 후에 상기 반응을 메탄올(10 ml)의 첨가에 의해 종결시키고 침전된 다이블록 공중합체를 여과하고 진공 하에서 24 시간 동안 밤새 건조시켰다. 수율은 2.692 g 이었으며 최종 중합체는 상기 단계 (a)의 실시예와 관련하여 앞서 개시된 GPC 방법에 의해 측정된 바와 같은 81877  $g \cdot mol^{-1}$ 의  $M_w$ , 47440  $g \cdot mol^{-1}$ 의  $M_n$ , 및 1.73의 분산도로서 특성화되었다.

[0234] 연료 및 오일의 저온 흐름 양상을 개선시킴에 있어서 본 발명에 개시된 작용화된 이중블록 공중합체의 유효성을, 디젤 연료에 대한 저온 흐름 개선제로서 일련의 합성된 블록 공중합체의 성능을 참조하여 이후에 예시한다.

[0235] 실시예 3 - 이중블록 공중합체의 합성 및 연료 첨가제로서 성능

[0236] 상기 일반적인 실시예를 기본으로, 이중블록 공중합체의 실시예들을 하기 표에 나타낸 바와 같이 수행하였으며, 각각의 경우에 나타낸 바와 같이 단계 (a)에서 생성된 명시된 화합물 II로부터 출발하였다.

[0237] 각각의 경우에, 상기 생성된 이중블록 중합체를 이후에 -10 °C의 처리되지 않은 CFPP 온도를 갖는 기재 디젤 연료의 저온 필터 막힘점 온도("CFPP" 온도)를 개선시키는(즉 낮추는) 그의 능력에 대해 시험하였다. 각각의 경우에, 상기 중합체를, 실험용 회전 배합기를 사용하는 상기 중합체 및 유기 담체 액체(방향족 용매)의 물리적인 혼합을 수반하는 본 발명의 첨가제 농축물의 제조를 통해 상기 기재 연료에 첨가하였으며, 그 후에 다양한 양으로 상기 연료에 도핑시켜 각 경우의 상기 첨가제에 대한 상기 연료의 반응을 측정하였다.

[0238] 상기 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 중합체는 디젤 연료에 대한 첨가제로서 사용될 때, 나타낸 시험의 범위에서 상기 저온 필터 막힘점(CFPP) 온도의 강하에 의해 입증되는 바와 같이, 기재 연료에 대해 상기 저온 흐름 양상의 현저한 개선을 야기하였다. 그 결과, 상기 처리된 연료는 저온 보관의 기간 후에 또는 저온에서 사용 중에 필터 막힘의 문제를 덜 발생시키는 듯하다.

[0239] 결과(기재 연료 CFPP = -10 °C)

화합물 II	금속화제	음이온 중합용 단량체	형성된 생성물	디젤 연료중 생성물의 처리율(ppm, 중량/중량)	CFPP 온도 (°C)
PE-t-DIB*	n-BuLi	스타이렌	PE-DIB-PS	200	-13
				300	-17
				400	-16
PE-t-DIB*	n-BuLi	3급-부틸 스타이렌	PE-DIB-tBS	200	-17
				300	-20
				400	-14
PE-t-DIB*	n-BuLi	3급-부틸 메트 아크릴레이트	PE-DIB-tBMA	200	-17
				300	-16
				400	-14
PE-t-DIB*	n-BuLi	이소프렌	PE-DIB-PI	200	-17
				300	-18
				400	-20

\* 1,3-DIB(다이이소프로페닐벤젠)로 말단 작용화된 폴리에틸렌

[0240]

[0241] 상기 결과로부터, 상기 이중블록 공중합체는 당연히 저온 흐름 개선제로서 작용함이 자명하다.

[0242] 일련의 처리율에서 개선의 측정은 숙련가가 본 발명의 방법 및 용도를 사용하는 경우 최적(또는 다른 표적) 성능을 제공하기 위해 필요한 각각의 첨가제의 필요량에 대한 결론을 도출할 수 있게 한다.

도면

도면1

