

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C10L 1/18 C10L 1/14	(45) 공고일자 2003년02월 19일 (11) 등록번호 10-0364561 (24) 등록일자 2002년 11월 30일
(21) 출원번호 10-1997-0703772 (22) 출원일자 1997년06월05일 번역문제출일자 1997년06월05일 (86) 국제출원번호 PCT/EP1995/04805 (86) 국제출원일자 1995년 12월 05일 (81) 지정국 국내특허 : 아일랜드 캐나다 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴	(65) 공개번호 특 1998-0700399 (43) 공개일자 1998년03월30일 (87) 국제공개번호 WO 1996/17905 (87) 국제공개일자 1996년06월 13일
(30) 우선권주장 9424565.1 1994년 12월 06일 영국(GB)	
(73) 특허권자	엑손 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
(72) 발명자	미국 뉴저지주 07036 린덴 피오 박스 710 이스트 린덴 애비뉴 1900 브라운 제랄드 이반 영국 오엑스12 9티엘 옥스포드셔 완타지 웨스트 샬로우 오차드 가든스 3 고버단 다네시 고돈 영국 오엑스2 6디비 옥스포드 킹 스트리트 가이 코트22
(74) 대리인	김창세, 장성구

심사관 : 원용준

(54) 연료유조성물

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 오일 조성물, 주로 연료유 조성물, 보다 구체적으로는 저온에서 왁스를 형성할 수 있는 연료유 조성물 및 이런 연료유 조성물을 위한 첨가제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 석유 또는 식물원으로부터 유래된 연료유는, 저온에서 큰 결정 또는 구형의 왁스로서 침전되는 경향이 있는 성분을 함유하여, 연료의 유동능을 상실시키는 겔 구조를 형성한다. 연료가 여전히 유동하는 최저온은 유동점으로 알려져 있다.
- <3> 연료 온도가 떨어져 유동점에 도달하게 되면 라인 및 펌프를 통해 연료를 운반하는데 곤란한 점이 생긴다. 더욱이, 왁스 결정은 유동점 이상의 온도에서 연료 라인, 스크린 및 필터를 막는 경향이 있다. 이들 문제점은 당분야에서 상당히 인식되어 있고, 연료유의 유동점을 강화하기 위한 각종 첨가제가 제안되었으며, 이들중 다수가 상업용으로 사용되고 있다. 유사하게, 형성되는 왁스 결정의 크기 감소 및 형태 변화를 위한 기타 첨가제가 제안되었으며 상업용으로 사용되고 있다. 크기가 작은 결정은 필터를 막는 경향이 덜하므로 바람직하다. 주로 알칸 왁스인 디젤연료로부터 생성되는 왁스는 소판상으로서 결정화되는데, 이것을 저해하는 특정 첨가제를 사용하여 왁스가 침상이 되도록 하면, 생성되는 침상형은 소판형보다 필터를 통과하기가 더욱 쉬워진다. 또한, 첨가제는 형성된 결정을 연료중에 현탁액으로 유지시키는 효과를 가질 수 있어 결과적으로 침전물이 감소하여 폐색을 방지하는데 도움을 주기도 한다.
- <4> 연료중에서 왁스가 형성되기에 충분히 낮은 온도가 되면 발생하는 또다른 문제는 임의의 저장 용기의 하부에 왁스가 침강하는 것이다. 이는 2가지 효과를 갖는다. 먼저, 왁스의 침강 층이 하부 말단에서 출구를 막을수 있는 용기 자체의 측면, 및 둘째로 연료의 후속적인 사용 측면이다. 연료유의 왁스가 많은 분획의 조성물은 나머지와 상이하고 이들이 유래된 균질한 연료보다 더 열악한 저온 성질을 가질 것이다.
- <5> 왁스가 형성되는 성질을 변화시켜서 연료중에 현탁된 상태로 유지되고, 용기중에서 연료의 깊이를 따라 왁스성 물질이 분산되게하는 다양한 첨가제가 존재하고, 균질성의 더 크거나 더 적은 정도는 연료중의 첨가제의 효과에 의존한다.
- <6> 비록 저온 필터 막힘점(Cold Filter Plugging Point, CFPP) 저하제 및 왁스 침강 방지 첨가제의 작용이 완전히 이해되지는 않지만, 이들의 효과는 연료중의 알칸이 첨가제중의 알킬 또는 알킬렌 쇠와 일

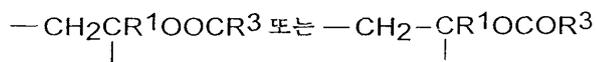
지하는가에 크게 영향을 받고, 알칸 왁스 결정의 성장은 예를 들면 첨가제와 유사한 길이의 알킬 쇠의 공동 결정화에 의해 영향을 받는다.

- <7> 유럽 특허원 제 493,769 호는 석유 증류물용 첨가제로서 특정한 삼원공중합체의 이용, 특히 CFPP 시험에 의해 측정되는 바와 같은 중간 증류물의 유동성을 개선시키기위한 용도를 개시한다. 삼원공중합체는 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 비닐 네오-노나노에이트 또는 데카노에이트의 중합에 의해 제조된다.
- <8> 상기 삼원공중합체를 사용하는데 있어서의 문제는, 비록 CFPP 성능이 증류유를 처리하기위해 사용된 직후에는 만족스럽지만, 이렇게 처리된 연료의 CFPP 성능이 시간이 흐름에 따라 나빠진다는 것이다. 시간이 흐름에 따른 이런 악화는 본원에서 'CFPP 퇴행'으로 언급된다.
- <9> 본 발명은 특정한 조첨가제를 사용함으로써 이런 삼원공중합체가 직면하는 CFPP 퇴행 문제를 해결하는 방법을 제공한다. 이런 조첨가제의 사용을 통해 우수한 CFPP 성능이 또한 획득된다.

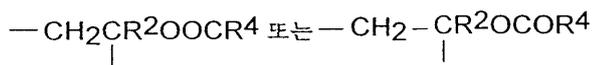
발명의 상세한 설명

- <10> 따라서, 본 발명의 제 1 양태는 하기 성분 A 및 성분 B를 포함하는 유용성 첨가제이다. 성분 A는 에틸렌으로부터 유래된 단위에 추가하여 하기 화학식 I의 단위 및 하기 화학식 II의 단위를 갖는 에틸렌 삼원공중합체이다:

화학식 I



화학식 II



- <13> 상기 식에서,
- <14> R¹ 및 R²는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 H 또는 메틸이고,
- <15> R³는 탄소수 4이하의 알킬 기이고,
- <16> R⁴는 탄소수 8이상의 3차 알킬 기이다.
- <17> 성분 B는 1,200 내지 20,000범위의 수평균 분자량을 갖고, 0.3 내지 17몰%의 에스테르 함량을 갖는, 성분 A와는 다른 에틸렌-불포화 에스테르 공중합체 또는 임의의 다른 핵형성 저온 유동 첨가제이고, 단 상기 에스테르 함량은 성분 A의 에스테르 함량보다 2몰%이상 낮아야한다.
- <18> 본 발명의 제 2 양태는 연료유 및 본 발명의 제 1 양태에서 정의된 바와 같은 첨가제를 포함하는 조성물이다.
- <19> 본 발명의 제 3 양태는 본 발명의 제 1 양태에서 정의된 바와 같은 첨가제 및 그와 혼합되는 액상 담체를 포함하는 첨가제 농축물 조성물이다.
- <20> 본 발명의 제 4 양태는 오일의 저온 성질을 개선시키기위한 본 발명의 제 1 양태의 첨가제 또는 본 발명의 제 3 양태의 농축물 조성물의 용도이다.
- <21> 본원의 실시예는 특정한 삼원공중합체의 이용에서 발생하는 CFPP 퇴행이란 상기 언급한 문제를 극복하거나 최소한 감소시키는 성분 B의 효과를 도시할 것이다.
- <22> 본 발명의 특징이 하기에 더욱 자세히 설명될 것이다.
- <23> **성분 A**
- <24> 본원에서 사용되는 용어 "삼원공중합체"는 3개 이상의 상이한 반복단위, 즉 3개 이상의 상이한 단량체로부터 유래가능한 단위를 갖는 중합체를 요구하며 4개 이상의 단량체로부터 유래된 중합체를 포함한다. 예를 들면, 중합체는 화학식 I 또는 II 의 2종 이상의 상이한 단위 및/또는 하기 화학식 III의 단위를 함유할 수 있다:

화학식 III



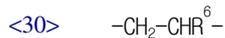
<26> 상기 식에서,

<27> R^5 는 R^4 에 의해 정의된 것 이외의 탄소수 5 이상의 하이드로카빌기를 나타낸다.

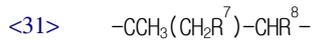
<28> 본 명세서에 사용된 용어 "하이드로카빌"은 탄소원자가 나머지 분자에 직접 결합되어 있고, 탄화수소 또는 주로 탄화수소 특성을 갖는 기를 말한다. 이들 중, 지방족(예를 들면, 알킬), 지환족(예를 들면, 사이클로알킬), 방향족, 지방족 및 지환족-치환된 방향족, 및 방향족-치환된 지방족 및 지환족기를 포함한 탄화수소기를 들 수 있다. 지방족 기는 포화된 것이 유리하다. 이들 기는 주로 탄화수소 특성을 변화시키지 않지만 하면 비-탄화수소 치환체를 함유할 수도 있다. 그 예로는 케토, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, 알콕시 및 아실이 포함된다. 하이드로카빌기가 치환되는 경우는 단일(모노)치환체가 바람직하다. 치환된 하이드로카빌기의 예는 2-하이드록시에틸, 3-하이드록시프로필, 4-하이드록시부틸, 2-케토프로필, 에톡시에틸 및 프로폭시프로필을 포함한다. 기는 탄소원자로 이루어진쇄 또는 고리의 탄소 이외의 원자를 추가로 또는 대신으로 함유할 수 있다. 적당한 헤테로 원자로는 예를 들면 질소, 황 및 바람직하게는 산소가 포함된다. 하이드로카빌기는 유리하게는 30개 이하, 바람직하게는 15개 이하, 보다 바람직하게는 10개 이하, 가장 바람직하게는 8개 이하의 탄소원자를 함유한다.

<29> 삼원공중합체는 또한 상기 언급한 단위 이외의 단위를 함유할 수 있고, 예를 들면 하기 화학식 IV 또는 화학식 V의 단위의 공중합체를 함유할 수 있다:

화학식 IV



화학식 V



<32> 상기 식에서,

<33> R^6 은 -OH를 나타내며;

<34> R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 4 이하의 알킬기를 나타내며;

<35> 단위 V는 이소부틸렌, 2-메틸부트-2-엔, 2-메틸펜트-2-엔 또는 디-이소부틸렌으로부터 유래되는 것이 유리하다.

<36> 바람직하게는 $-\text{CH}_2-\text{CR}^1-\text{OOCR}^3-$ 인 화학식 I의 단위에서, R^1 은 유리하게는 수소이고, R^3 는 유리하게는 에틸 또는 특히 메틸이다. 유리하게는 R^3 는 t-부틸이 아닌 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 바람직하게는 $-\text{CH}_2-\text{CR}^2-\text{OOCR}^4-$ 인 화학식 II의 단위에서, R^2 는 유리하게는 수소이다. R^4 는 탄소수 8 내지 15를 갖는 3차 알킬 기이고; 바람직하게는 OOCR^4 는 네오노나노에이트 또는 네오데카노에이트이다.

<37> 상기 개시된 바와 같이 상이한 종의 R^3 및/또는 R^4 의 혼합물을 함유하는 삼원공중합체는 본 발명의 범위내이다. 또한 본 발명의 제 1 양태에 따른 2종이상의 삼원공중합체의 혼합물을 포함하는 조성물을 제공하는 것은 본 발명의 범위내이다.

<38> 삼원공중합체의 에스테르-함유 단위, 보다 구체적으로는 화학식 I 및 II의 단위는 중합체의 2.3 내지 35 몰%를 나타내는 것이 유리하다. 삼원공중합체는 에스테르기가 유리하게는 7.5 내지 35 몰%, 바람직하게는 10 내지 25 몰%, 보다 바람직하게는 10 내지 20 몰%, 가장 바람직하게는 10 내지 17 몰%를 구성하는 미국 특허 제 3,961,916 호에 개시된 바와 같은 공지된 저지제이다. 바람직하게는 몰%는 15% 이상이다.

<39> 화학식 I의 단위의 몰비는 바람직하게는 1 내지 9 몰%범위이고, 삼원공중합체중의 화학식 II의 단위의 몰비는 유리하게는 4 내지 13 몰%범위이다.

<40> 삼원공중합체는 유리하게는 겔 투과 크로마토그래피로 측정시 20,000 이하의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는다. 그 분자량은 일반적으로 14,000 이하, 유리하게는 10,000 이하, 보다 유리하게는 1,400 내지 7,000, 바람직하게는 3,000 내지 6,000, 가장 바람직하게는 3,500 내지 5,500이다.

<41> 삼원공중합체의 분지도(또는 선형도)는 양성자 NMR 분광계에 의해 측정되며, 바람직하게는 100개의 CH_2 단위당 15개 미만, 보다 바람직하게는 10개 미만, 가장 바람직하게는 6개 미만의 CH_2 단위이다. 선형도는 수평균 분자량을 기준으로 말단 메틸 기의 수에 대해 보정(상대적으로 적은 보정)되고, 보다 중요하게는 카복실레이트 측쇄의 알킬 기중의 메틸 및 메틸렌 기의 수에 대해 보정된다.

<42> 성분 B

- <43> 이론에 제한받지않고, 출원인은 성분 B가 미국 특허 제 3,961,916 호에 개시된 바와 같은 핵형성제(또는 핵화제)로서 작용할 수 있다고 생각한다. 바람직하게는, 이는 에틸렌-불포화 에스테르 공중합체이고, 예를 들면 불포화 에스테르는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 n-부티레이트, 비닐 n-헥사노에이트, 비닐 n-옥타노에이트, 비닐 2-에틸 헥사노에이트, 비닐 C₉ 내지 C₁₀ 네오산 에스테르와 같은 C₂-C₁₀ 지방족 모노카복실산의 비닐 에스테르이다.
- <44> 바람직하게는 성분 B의 수평균 분자량은 15,000이하, 보다 바람직하게는 1,200 내지 10,000이고, 가장 바람직하게는 3,000 내지 10,000이다.
- <45> 성분 B의 에스테르 기는 유리하게는 10몰%미만, 보다 유리하게는 0.3 내지 7.5몰%, 및 바람직하게는 3.5 내지 7.0몰%이다.
- <46> 바람직하게는 성분 B의 에스테르 함량은 성분 A의 에스테르 함량보다 3몰%이상 낮다.
- <47> 성분 B는 다른 단량체 단위를 함유하여 삼원공중합체 또는 그이상의 공중합체가 될 수 있다. 이런 다른 단위의 예는 이소부틸렌 및 디-이소부틸렌을 포함한다.
- <48> 유리하게는, 성분 B의 중량비는 혼합된 성분 A 및 성분 B의 중량을 기준으로 10% 미만, 보다 바람직하게는 5% 내지 2%의 범위이다.
- <49> 다른 핵형성제의 예는 유럽 특허원 제 61,895 호, 일본 제 2-51477 호 및 제 3-34790 호; 유럽 특허원 제 117,108 호; 유럽 특허원 제 326,356 호; 및 유럽 특허원 제 356,256 호에 개시된 바와 같은 폴리옥시알킬렌 쇠와 같은 당분야에 공지된 것들이다.
- <50> 폴리옥시알킬렌 화합물의 예는 유럽 특허원 제 61 895 호 및 미국 특허원 제 4,491,455 호에 개시된 바와 같은 폴리옥시알킬렌 에스테르, 에테르, 에스테르/에테르 및 이들의 혼합물, 특히 분자량이 5,000 이하, 바람직하게는 200 내지 5,000 인 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 C₁₀ 내지 C₃₀ 선형 알킬기 및 폴리옥시알킬렌 글리콜기를 포함하며, 이때 폴리옥시알킬렌 글리콜중의 알킬렌 기는 탄소수 1 내지 4 이다.
- <51> 사용되는 바람직한 에스테르, 에테르 또는 에스테르/에테르는 화학식 -OR²⁵의 하나이상의 기(예를 들면 2, 3 또는 4개의 기)가 잔기 E에 결합한 화합물을 포함할 수 있고, 이때 E는 A(알킬렌)q로 표현되고, 이때, A는 C 또는 N 또는 없거나, q는 1 내지 4의 정수이고, 알킬렌 기는 탄소수 1 내지 4를 갖고, A(알킬렌)q는 예를 들면 N(CH₂CH₂)₃; C(CH₂)₄ 또는 (CH₂)₂이고, R²⁵는 독립적으로 (a) n-알킬-, (b) n-알킬-CO-, (c) n-알킬-OCO-(CH₂)_n- 또는 (d) n-알킬-OCO-(CH₂)_n-CO-를 나타내고, n은 예를 들면 1 내지 34 이고, 알킬기는 선형이고 탄소수 10 내지 30 이다. 예를 들면, 이들은 화학식 R²³OR²⁴로 나타낼 수 있고, 이때, R²³ 및 R²⁴는 각각 상기 R²⁵에 대해 정의된 바와 같고, 성분 B는 실질적으로 선형인 폴리옥시메틸렌, 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시트리메틸렌 잔기와 같은, 알킬렌 기가 탄소수 1 내지 4를 갖는 글리콜의 폴리알킬렌 분절을 나타내고; 저급 알킬 촉쇄(예를 들면, 폴리옥시프로필렌 글리콜)에 의한 분지도는 어느 정도 존재할 수 있으나 바람직한 것은 글리콜이 실질적으로 선형인 것이다.
- <52> 적당한 글리콜은 실질적으로 선형인 분자량 100 내지 5,000, 바람직하게는 200 내지 2,000 의 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 및 폴리프로필렌 글리콜(PPG)이다. 에스테르가 바람직하고, 탄소수 10 내지 30 의 지방산은 글리콜과 반응하여 에스테르 첨가제를 형성하는데 유용하고, C₁₈-C₂₄ 지방산, 특히 베헨산을 사용하는 것이 바람직하다. 에스테르는 또한 폴리에톡실화된 지방산 또는 폴리에톡실화된 알콜을 에스테르화함으로써 제조될 수도 있다.
- <53> 폴리옥시알킬렌 디에스테르, 디에테르, 에테르/에스테르 및 이들의 혼합물은 첨가제로서 적합하고, 디에스테르는 석유계 성분이 적은 비등 증류물인 경우 바람직하고, 소량의 모노에테르 및 모노에스테르(제조과정에서 형성되기도 함)도 또한 존재할 수 있다. 다량의 디알킬 화합물이 존재하는 것이 활성 성능에서는 중요하다. 특히, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리에틸렌/폴리프로필렌 글리콜 혼합물의 스테아르산 또는 베헨산 디에스테르가 바람직하다.
- <54> 연료유
- <55> 오일은 석유계 연료유와 같은 연료유, 적합하게는 중간 증류 연료유, 즉 더 가벼운 케로센 및 제트 연료 분획 및 더 무거운 연료유 분획사이의 분획으로서의 원유 정제에서 수득되는 연료유일 수 있다. 이런 증류 연료유는 일반적으로 약 100 내지 약 500°C 범위내의, 예를 들면 150 내지 약 400°C 범위 내에서 비등한다. 연료유는 대기 증류물 또는 진공 증류물, 크래킹된 가스 오일 또는 직류 공정 및 열적 및/또는 촉매적으로 크래킹된 (cracking)된 증류물의 임의의 비율의 블렌드를 포함할 수 있다. 가장 흔한 석유 증류유는 케로센, 제트 연료, 디젤 연료, 난방유 및 중연료유이다. 난방유는 직접 대기 증류물일 수 있거나, 또는 소량 예를 들면 35중량%이하의 진공 가스 오일 또는 크래킹된 가스 오일 또는 둘 모두를 함유할 수 있다.
- <56> 난방유는 가스 오일, 나프타 등과 같은 새 증류물과 촉매 사이클 속과 같은 크래킹된 증류물의 블렌드로 제조될 수 있다. 디젤 연료에 대한 대표적인 설명은 38°C의 최소 발화점 및 282 내지 380°C사이의 90% 증류점(ASTM 명명 D-396 및 D-975 참조)을 포함한다.
- <57> 연료유는 동물성, 식물성 또는 광물성 오일일 수 있다. 연료유는 또한 안정화제, 분산제, 산화방지제, 부식 억제제 및/또는 해유화제를 함유할 수 있다.
- <58> 오일중의 첨가제의 농도는 예를 들면 연료의 중량당 첨가제 1 내지 5,000중량ppm(활성 성분), 예를 들면 연료유 중량당 10 내지 5000ppm, 예를 들면, 10 내지 2000중량ppm(활성 성분), 바람직하게는 25

내지 500ppm, 보다 바람직하게는 100 내지 200ppm이다.

<59> 첨가제 또는 첨가제들은 주위 온도에서 오일 중량당 1000중량ppm 이상 오일에 용해되어야만 한다. 그러나, 일부 삼원공중합체는 형성된 왁스 결정을 개질하기위해 오일의 흐림점 부근에서 석출될 수 있다.

<60> **농축물**

<61> 본 발명의 농축물은 당분야에 공지된 방법에 의해 혼입되는, 증류 연료와 같은 벌크 오일로 첨가제에 혼입시키기위한 수단으로서 편리하다. 농축물은 또한 필요한 만큼의 다른 첨가제를 함유할 수 있고, 바람직하게는 오일중의 용액으로서 3 내지 75중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 60중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 50중량%의 첨가제를 함유할 수 있다. 담체 용액의 예는 나프타, 케로센, 디젤 및 난방유와 같은 석유계 분획; 상표명 'SOLVESSO'로 시판되는 방향족 분획과 같은 방향족 탄화수소; 헥산 및 펜탄과 같은 파라핀계 탄화수소 및 이소파라핀; 및 생체-유래된 담체 용액을 포함하는 유기 용매이다. 담체 용액은 물론 첨가제 및 연료와의 상용성을 고려하여 선택되어야만 한다.

<62> 본 발명의 첨가제는 당분야에 공지된 바와 같은 다른 방법에 의해 벌크 오일로 혼입될 수 있다. 조첨가제가 필요한 경우, 이들은 본 발명의 첨가제와 동시에 또는 다른 시간에 벌크 오일로 혼입될 수 있다.

<63> **조첨가제**

<64> 본 발명의 첨가제는 빗형 중합체, 극성 질소 화합물, 탄화수소 중합체 및 폴리옥시알킬렌 화합물을 포함하는 당분야에 공지된 바와 같은(예를 들면 제 W0 93/14178 호) 하나이상의 추가의 저온 유동 개선 첨가제와 혼합 사용될 수 있다.

<65> 본 발명의 첨가제는 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 이들은 또한 당분야에 공지된 바와 같은 하나이상의 조첨가제와 혼합되어 사용될 수 있고, 그의 예는 세제, 산화방지제, 부식 억제제, 흐림방지제, 해유화제, 금속 탈활성화제, 소포제, 세탄 개선제, 조용매, 포장 상용화제 및 정전방지제 첨가제이다.

실시예

<66> 하기 실시예에서, 수 평균 분자량(Mn)은 폴리스티렌을 표준으로 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되고, 실시예는 본 발명을 예시한다.

<67> **사용된 물질**

<68> **첨가제 성분**

<69> 성분 A: 50중량% 활성 성분의 농축물 형태인 "Dodiflow-v-4159"의 상표명으로 핵스트에서 시판하는 에틸렌-비닐 아세테이트-베르사틱 비닐 삼원공중합체. NMR에 의해 측정된 총 비닐 에스테르 함량은 37.9중량%이고; GPC에 의한 M_n 은 3,600이고; 100CH₂당 메틸기의 수는 4.2이다.

<70> "베르사틱"은 올레핀 정련시 산 촉매를 이용하여 일산화탄소와 물의 작용에 의해 제조된 9 내지 11의 C 원자를 함유하는 환상 및 (대부분) 3차 산의 혼합물에 대한 상표명이다.

<71> 성분 B: GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 측정시 5000의 수평균 분자량을 갖고 45중량% 활성 성분의 농축물 형태인 비닐 아세테이트 13.5중량%를 함유한 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체.

<72> **배합물**

<73> 성분 A 및 성분 B의 하기 배합물을 제조하였다

<74>

배합물	중량비	
	성분 A	성분 B
1	100	0
2	98	2
3	95	5
4	90	10

<75> **연료유**

<76> 중간 증류 석유계 연료유는 하기 특징을 갖는다:

<77> 밀도: 0.8812

<78> 흐림점: -5°C

<79> CFPP: -6℃.

<80>

증류 특징(D-80) (모두 ℃)	IBP	180
	10%	226
	20%	243
	50%	280
	90%	341
	FBP	372

IBP는 초기 비등점이고, FBP는 최종 비등점이다.

<81> 시험 방법(CFPP)

<82> 문헌["Journal of the Institute of Petroleum", Volume 52, Number 510, June 1966, pp. 173-285]에 상세히 개시된 방법으로 수행되는 CFPP 시험은 자동차 디젤에서의 중간 증류물의 저온 유동과 비례한다.

<83> 간략하게, 시험되는 오일의 시료(40ml)를 약 -34℃로 유지되는 욕에서 냉각시켜 약 1℃/분으로 비-선형 냉각시켰다. 주기적으로(상기 흐림점으로부터 출발하는 각 1℃에서), 냉각된 오일을 시험된 오일의 표면 하부에 위치되는 역상 뷰셀에 그의 하부 말단이 부착된 피펫인 시험 기구를 사용하여 미리결정된 시간동안 미세 스크린을 통해 유동되는 능력을 시험한다. 12mm 직경으로 한정되는 영역을 갖는 350 메쉬 스크린이 뷰셀의 입구를 가로질러 연신된다. 주기적 시험은 각각 피펫의 상부 말단에 진공을 걸어서 오일이 스크린을 통해 오일의 20ml로 표시되는 지점까지 피펫으로 밀려오게함으로써 개시된다. 각각의 연속적인 통과 후에, 오일은 곧 CFPP 튜브로 돌아간다. 시험은 오일이 피펫을 60초 이내에 충전시키는데 실패할 때까지 온도를 1℃씩 하강시키면서 반복되고, 실패한 온도를 CFPP 온도로서 기록한다.

<84> 시험 방법

<85> 상기 배합물(1 내지 4)을 연료유 중량당 첨가제의 총 농도가 200중량ppm이 되도록 연료유의 시료에 용해시켰다. 각각 처리된 연료유 시료의 CFPP는 처리한 직후에 측정후 초기 처리후 4주동안 1주마다 측정하였다.

<86> 결과

<87>

배합물	시간(주)				
	0	1	2	3	4
1	-18	-10	-12	-10	-13
2	-20	-18	-19	-18	-17
3	-21	-20	-19	-21	-19
4	-22	-20	-21	-20	-18

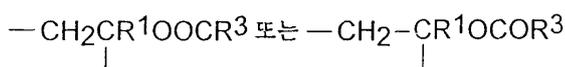
<88> 결과는 첨가제 A(배합물 1)를 단독으로 사용하는 경우 CFPP 성능은 시간이 경과함에 따라 악화(또는 퇴행)되지만, 첨가제 B를 포함하면(배합물 2 내지 4) 퇴행이 크게 감소됨을 나타낸다. 배합물 2 내지 4는 또한 시험 시간동안의 동일한 시점에서 배합물 1과 비교시 우수한 CFPP 성능을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

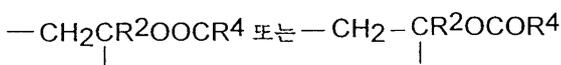
청구항 1

(A) 에틸렌으로부터 유래된 단위에 추가하여 하기 화학식 I의 단위 및 하기 화학식 II의 단위를 갖는 에틸렌 삼원공중합체, 및 (B) 1,200 내지 20,000범위의 수평균 분자량(Mn)을 갖고 0.3 내지 17몰%의 에스테르 함량을 가지며 상기 성분 A와는 다른 에틸렌-불포화 에스테르 공중합체(단 상기 에스테르 함량은 상기 성분 A의 에스테르 함량보다 2몰%이상 낮음) 또는 임의의 다른 핵형성 저온 유동 첨가제를 포함하는 유동성 첨가제:

화학식 I



화학식 II



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각은 H 또는 메틸이고,

R^3 는 탄소수 4이하의 알킬 기이고,

R^4 는 탄소수 8이상의 3차 알킬 기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

R^1 이 수소이고 R^3 가 메틸인 첨가제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,



화학식 II의 단위가 (이때, OOCR^4 는 네오나노에이트 또는 네오데카노에이트이다)인 첨가제.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

성분 A중의 화학식 I 및 II의 단위의 총 몰분율이 2.3 내지 35%인 첨가제.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

성분 A의 수평균 분자량(Mn)이 3,000 내지 6,000인 첨가제.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

에틸렌-불포화 에스테르 공중합체(B)를 형성하는 불포화 에스테르가 비닐 에스테르인 첨가제.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

혼합된 성분 A와 성분 B의 중량을 기준으로 성분 B의 중량분율이 10% 이하인 첨가제.

청구항 8

연료유 및 제 1 항 또는 제 2 항의 첨가제를 포함하는 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항의 첨가제 및 그와 혼합된 액상 담체를 포함하는 첨가제 농축 조성물.

요약

에틸렌/비닐 아세테이트 또는 프로피오네이트/비닐 분지된 카복실레이트 삼원공중합체 및 에틸렌-불포화 에스테르 공중합체를 포함한 첨가제 조성물은 연료유의 저온 성질을 개선시킨다.