

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-509084

(P2005-509084A)

(43) 公表日 平成17年4月7日(2005.4.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)	
C I O L 1/18	C I O L 1/18	Z	4 H O 1 3
C I O L 1/22	C I O L 1/18	A	
	C I O L 1/22	A	
	C I O L 1/22	B	
	C I O L 1/22	C	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)			

(21) 出願番号	特願2003-544156 (P2003-544156)	(71) 出願人	597109656
(86) (22) 出願日	平成14年11月2日 (2002.11.2)		クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月13日 (2004.5.13)		シユレンクテル・ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/012232		ドイツ連邦共和国、65929フランクフ
(87) 国際公開番号	W02003/042336		ルト・アム・マイン、ブリュニングスト
(87) 国際公開日	平成15年5月22日 (2003.5.22)		ラーセ、50
(31) 優先権主張番号	101 55 774.4	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成13年11月14日 (2001.11.14)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100092244
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), JP, KR, US		弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 アルコキシル化されたポリオールのエステル及び極性窒素含有パラフィン分散剤を含む低硫黄鉍油蒸留物用添加剤

(57) 【要約】

アルコキシル化されたポリオールのエステル及び極性窒素含有パラフィン分散剤を含む、低硫黄鉍油蒸留物用の添加剤。本発明の対象は、少なくとも3個のOH基を有するアルコキシル化されたポリオール of 脂肪酸エステル (A) の少なくとも一種及び極性窒素含有パラフィン分散剤 (D) の少なくとも一種を含む、硫黄含有率が最大で0.05重量%の中間留分用の添加剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 3 個の OH 基を有するアルコキシル化されたポリオール（A）を少なくとも一種及び極性窒素含有パラフィン分散剤（D）を少なくとも一種含む、硫黄含有率が最大で 0.05 重量% の中間留分用の添加剤。

【請求項 2】

アルコキシル化されたポリオール（A）が、アルキレンオキシド 1～100 モルと反応させた、3 個以上の OH 基を有するポリオールから誘導されたものである、請求項 1 の添加剤。

【請求項 3】

アルコキシル化されたポリオール（A）が、炭素原子数が 8～50 の脂肪酸によりエステル化されている、請求項 1 及び／または 2 の添加剤。

【請求項 4】

アルコキシル化されたポリオール（A）が、炭素原子数が 8～50 の脂肪酸の少なくとも一種及び脂溶性多価カルボン酸の少なくとも一種からなる混合物によりエステル化されている、請求項 1～3 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 5】

アルコキシル化されたポリオール（A）がグリセリンから誘導されたものである、請求項 1～4 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 6】

脂肪酸エステル（A）が、15 mg KOH/g 未満の OH 価を有する、請求項 1～5 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 7】

極性窒素含有パラフィン分散剤として、脂肪族もしくは芳香族アミンと、脂肪族もしくは芳香族モノー、ジー、トリーもしくはテトラカルボン酸またはその無水物とを反応させることによって得ることができる低分子量もしくはポリマー性油溶性窒素化合物を含む、請求項 1～6 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 8】

極性窒素含有パラフィン分散剤として、炭素原子数が 8～36 の第二脂肪アミンのアミン塩及び／またはアミドを含む、請求項 1～7 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 9】

追加的に、少なくとも一種のエチレンコポリマー（B）を含む、請求項 1～8 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 10】

エチレンコポリマー（B）が、炭素原子数が 2～15 の脂肪族カルボン酸の不飽和ビニルエステルの少なくとも一種を含む、請求項 9 の添加剤。

【請求項 11】

エチレンコポリマー（B）が、エチレンの他に、10～40 モル% の割合でモノマーを含む、請求項 9 及び／または 10 の添加剤。

【請求項 12】

追加的に、少なくとも一種のアルキルフェノールーアルデヒド樹脂（C）を含む、請求項 1～11 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 13】

アルキルフェノールーアルデヒド樹脂（C）のアルキル基が 1～50 個の炭素原子を有する、請求項 12 の添加剤。

【請求項 14】

アルキルフェノールーアルデヒド樹脂（C）が、炭素原子数 1～10 の少なくとも一種のアルデヒドから誘導されたものである、請求項 12 及び／または 13 の添加剤。

【請求項 15】

添加剤を 5～90 重量% の割合で含む、有機溶媒または有機分散媒体中の請求項 1～14

10

20

30

40

50

の一つまたはそれ以上の添加剤の分散液。

【請求項 16】

請求項 1～14 の一つまたはそれ以上の添加剤を含む、硫黄含有率が最大で 0.05 重量 % の中間留分。

【請求項 17】

硫黄含有率が最大で 0.05 重量 % の中間留分の低温流動性及びパラフィン分散性を向上させるために、請求項 1～14 の一つまたはそれ以上の添加剤を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコキシル化されたポリオールのエステル及び極性窒素含有パラフィン分散剤を含む、向上した低温流動性及びパラフィン分散性を有する低硫黄鉱油蒸留物用添加剤、添加剤配合燃料油及び上記添加剤の使用法に関する。

【背景技術】

【0002】

石油の埋蔵量が減少している一方で、エネルギーに対する需要は増大し続けているため、より問題が多い性質の原油が既に採取及び加工されている。その上、このような原油から製造されるディーゼル及び暖房用油などの燃料油に対する要求は、特に法制による規準によって一層厳しいものとなっている。これの例は、硫黄含有率の低減、最終沸点の制限並びに鉱油蒸留物の芳香族化合物含有率の制限等であり、それゆえ、精油業者は絶えず加工技術の改良を強いられている。またそのため、多くの場合において、パラフィン、特に鎖長範囲が $C_{18} \sim C_{24}$ のパラフィンが中間留分中により多く含まれる結果となり、このパラフィンは、他方では燃料油の低温流動性に悪影響を及ぼす。

【0003】

原油及び原油を蒸留して得られるガス油、ディーゼル油または暖房用油などの中間蒸留物は、原油の起源に依存して、様々な量で n -パラフィンを含み、これは、温度が下がると、小板状の結晶物として晶出し、そしてその一部は油を包み込んで集塊する。この結晶化及び集塊化によって、油または蒸留物の流動性が悪化し、それによって鉱油及び鉱油蒸留物を採取、輸送、貯蔵及び／または使用するにあたって弊害が生ずる恐れがある。パイプラインを通して鉱油を輸送するにあたっては、特に冬期に生ずる上記の結晶化現象によって、個々のケース、例えばパイプラインの休止の際にパイプの壁に堆積物が付着する恐れや、またはパイプラインが完全に閉塞してしまう場合さえもある。鉱油の貯蔵及び二次加工にあたっては、冬期には、更に、加熱したタンク中に鉱油を貯蔵しておくことが必要な場合がある。鉱油蒸留物の場合は、結晶化の結果、ディーゼルモーター及び炉の濾過器が閉塞する場合があります、これによって、燃料の安定した計量供給が妨げられ、場合によっては動力用燃料及び加熱用燃料の供給が完全に途切れてしまう。

【0004】

単に、既に生じた析出物を除去することによる、晶出パラフィンを除去するための古典的な方法（熱的、機械的もしくは溶剤を用いた方法）に加えて、近年、化学的な添加剤（所謂、流動性向上剤）が開発された。これらは、析出したパラフィン結晶との物理的な相互作用によって、その形、大きさ及び粘着特性を変化させる。この際、この添加剤は、追加的な結晶核として働き、そして一部はパラフィンと一緒に晶出する。それによって、より小さいパラフィン結晶がより多数、変化した結晶形をもって生ずる。この変化したパラフィン結晶は集塊し難く、それゆえ、このような添加剤が混合された油は、添加剤未配合の油よりもしばしば 20°C 以上低い温度でさえもなおポンプ移送または加工可能である。

【0005】

原油及び中間留分用の典型的な流動性向上剤は、エチレン及びビニルアルコールカルボン酸エステルを含むコポリマー及びターポリマーである。

【0006】

流動性向上添加剤の更に別の役割は、パラフィン結晶を分散させること、つまりパラフ

10

20

30

40

50

イン結晶の沈降、すなわち貯蔵容器の底にパラフィン富化層が生じるのを遅らせるかまたは防ぐことである。

【0007】

従来技術では、更に、中間留分に添加剤として加えられるある種のポリ（オキシアルキレン）化合物並びにアルキルフェノール樹脂が知られている。

【0008】

ヨーロッパ特許出願公開第0061895号は、エステル、エーテルまたはこれらの混合物を含む、鉱油蒸留物の低温流動性向上剤を開示している。このエステル／エーテルは、二つの線状飽和 $C_{10} \sim C_{30}$ アルキル基と、200～5000 g／モルのポリオキシアルキレン基とを含む。

10

【0009】

ヨーロッパ特許出願公開第0973848号及びヨーロッパ特許出願公開第0973850号は、炭素原子数が10を超えるアルコキシル化アルコールと炭素原子数が10～40の脂肪酸とのエステルを、エチレンコポリマーとの組み合わせで含む混合物を、流動性向上剤として開示している。

【0010】

ヨーロッパ特許出願公開第0935645号は、低硫黄中間留分中の潤滑向上性添加剤としてアルキルフェノールアルデヒド樹脂を開示している。

【0011】

ヨーロッパ特許出願公開第0857776号及びヨーロッパ特許出願公開第1088045号は、エチレンコポリマー及びアルキルフェノールアルデヒド樹脂並びに場合によっては更に別の窒素含有パラフィン分散剤を加えることによって、パラフィン含有鉱油及び鉱油蒸留物の流動性を向上させる方法を開示している。

20

【0012】

上に挙げた公知のパラフィン分散剤の流動性向上作用及び／またはパラフィン分散作用は必ずしも十分なものではなく、油が冷却された際には、一部は大きなパラフィン結晶を生成し、このような大きなパラフィン結晶は、濾過器の閉塞を招き、またそれらの大きい密度の故に経時的に沈降して、貯蔵容器の底にパラフィン富化層の形成を招く。特に、20～90体積％が120℃未満、特に100℃未満の沸騰範囲を有する、パラフィンを豊富に含むナローカット留分の添加剤配合の際に問題が生ずる。－5℃未満の曇り点を有する低硫黄冬期品質での状況が特に問題が大きく、この場合、公知の添加剤を加えても、十分なパラフィンの分散を達成できないことが多々ある。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

それゆえ、適切な添加剤を加えることによって鉱油または鉱油蒸留物においてその流動性、特にパラフィン分散性を向上させるという課題がある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

驚くべきことに、極性窒素含有パラフィン分散剤の他に、ある種のアルコキシル化されたポリオールのエステルを含む添加剤が、低硫黄燃料油用の特に良好な低温流動性向上剤であることがここに見出された。

40

【0015】

それゆえ、本発明の対象は、少なくとも三つのOH基を有するアルコキシル化されたポリオールの脂肪酸エステル（A）の少なくとも一種、及び極性窒素含有パラフィン分散剤（D）の少なくとも一種を含む、硫黄含有率が最大で0.05重量％の中間留分用の添加剤である。

【0016】

本発明の更に別の対象は、少なくとも三つのOH基を有するアルコキシル化されたポリオールの脂肪酸エステル（A）の少なくとも一種、及び極性窒素含有パラフィン分散剤（

50

D) の少なくとも一種を含む添加剤を含む、最大硫黄含有率が 0.05 重量% の中間留分である。

【0017】

本発明の更に別の対象は、少なくとも三つの OH 基を有するアルコキシ化されたポリオール、脂肪酸エステル (A) の少なくとも一種、及び極性窒素含有パラフィン分散剤 (D) の少なくとも一種を含む添加剤を、最大硫黄含有率が 0.05 重量% の中間留分の低温流動性及びパラフィン分散性を向上させるために使用する方法である。

【0018】

本発明の更に別の対象は、少なくとも三つの OH 基を有するアルコキシ化されたポリオール、脂肪酸エステル (A) の少なくとも一種、及び極性窒素含有パラフィン分散剤 (D) の少なくとも一種を含む添加剤を中間留分に添加することによって、最大硫黄含有率が 0.05 重量% の中間留分の低温流動性を向上させる方法である。

10

【0019】

上記エステル (A) は、OH 基を三個以上含むポリオール、特にグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、並びにこれらを縮合させることによって得ることができる 2~10 個のモノマー単位を有するオリゴマー、例えばポリグリセリンなどから誘導される。上記ポリオールは、一般的に、その 1 モル当たり 1~100 モルのアルキレンオキシド、好ましくは 3~70 モル、特に 5~50 モルのアルキレンオキシドと反応させる。好ましいアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドである。アルコキシ化は、公知方法に従い行われる。

20

【0020】

アルコキシ化されたポリオールのエステル化に好適な脂肪酸は、好ましくは 8~50 個、特に 12~30 個、就中 16~26 個の炭素原子を有する。好適な脂肪酸は、例えば、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸及びベヘン酸、オレイン酸及びエルカ酸、パルミトレイン酸、ミリストレイン酸、リシノール酸、並びに天然の油脂から得られる脂肪酸混合物である。好ましい脂肪酸混合物は、炭素原子数が少なくとも 20 の脂肪酸を 50% を超える割合で含む。好ましくは、エステル化に使用される脂肪酸は、その 50% 未満、特に 10% 未満のものが二重結合を含み、ただし、その大部分が飽和していることが特に好ましい。この際、その大部分が飽和しているとは、使用する脂肪酸のヨウ素価が、脂肪酸 100 g 当たり最大でヨウ素 5 g であることを意味する。エステル化は、脂肪酸の反応性誘導体、例えば低級アルコールとのエステル (例えば、メチルエステルまたはエチルエステル) または無水物を原料として使用して行うこともできる。

30

【0021】

アルコキシ化されたポリオールのエステル化には、上記の脂肪酸と、脂溶性多価カルボン酸との混合物も使用することができる。適当な多価カルボン酸の例は、ダイマー脂肪酸、アルケニルコハク酸及び芳香族ポリカルボン酸並びにこれらの誘導体、例えば無水物及び C₁~C₅ エステルである。好ましいものは、炭素原子数が 8~200、特に 10~50 のアルキル基を有するアルケニルコハク酸及びその誘導体である。その例は、ドデセニルコハク酸無水物、オクタデセニルコハク酸無水物及びポリ (イソブテニル) コハク酸無水物である。この際、上記多価カルボン酸は、好ましくは、30 モル% まで、好ましくは 1~20 モル%、特に 2~10 モル% の小割合で使用される。

40

【0022】

エステル及び脂肪酸は、一方ではヒドロキシル基の含有率及び他方ではカルボキシル基の含有率に基づいて、1.5:1~1:1.5、好ましくは 1.1:1~1:1.1、特に当モルの比率でエステル化に使用される。20 モル% まで、特に 10 モル% まで、特に好ましくは 5 モル% までの酸過剰量で作業した際に、パラフィン分散作用が特に顕著である。

【0023】

エステル化は慣用の方法に従い行われる。特に、ポリオールアルコキシレートと脂肪酸

50

との反応を、場合によっては触媒、例えばパラートルエンスルホン酸、 $C_2 \sim C_{50}$ -アルキルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸または酸性イオン交換体の存在下で行うことが有利であることが判明した。反応水の除去は、直接凝縮するかまたは好ましくは、有機溶剤の存在下に共沸蒸留を行うことにより蒸留操作によって行うことができる。このような有機溶剤としては、特に、芳香族溶剤、例えばトルエン、キシレンまたは高沸点混合物、例えば^(R) Shell sol A、Shell sol B、Shell sol ABまたはソルベントナフサなどが挙げられる。エステル化は、好ましくは完全に行われる。すなわち、ヒドロキシル基1モル当たり1.0~1.5モルの脂肪酸がエステル化に使用される。エステルの酸価は、一般的に15mg KOH/g未満、好ましくは10mg KOH/g未満、特に5mg KOH/g未満である。

10

【0024】

本発明の添加剤に含まれる極性窒素含有パラフィン分散剤(D)は、低分子量もしくはポリマー性の油溶性窒素化合物、例えば脂肪族もしくは芳香族アミン、好ましくは長鎖脂肪族アミンを脂肪族もしくは芳香族モノー、ジー、トリーもしくはテトラカルボン酸もしくはこれらの無水物と反応させることによって得られる、アミン塩、アミド及び/またはイミドである。特に好ましいパラフィン分散剤は、炭素原子数が8~36の第二脂肪アミン、特にジャシ脂肪アミン、ジ獣脂肪アミン及びジステアリルアミンの反応生成物を含む。他のパラフィン分散剤は、無水マレイン酸と α , β -不飽和化合物からなるコポリマー（なお、これは場合によっては第一モノアルキルアミン及び/または脂肪族アルコールと反応させてもよい）；アルケニルスピロビスラクトンとアミンとの反応生成物；並び

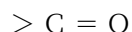
20

【0025】

以下のパラフィン分散剤(D)は、その一部は、アシル基を含む化合物をアミンと反応させることによって製造される。このアミンは、式 $NR^6R^7R^8$ で表される化合物であり、式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一かまたは異なることができ、そしてこれらの基のうちの少なくとも一つは、 $C_8 \sim C_{36}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{36}$ -シクロアルキル、 $C_8 \sim C_{36}$ -アルケニル、特に $C_{12} \sim C_{24}$ -アルキル、 $C_{12} \sim C_{24}$ -アルケニルまたはシクロヘキシルであり、そして残りの基は、水素、 $C_1 \sim C_{36}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{36}$ -アルケニル、シクロヘキシル、または式 $-(A-O)_x-E$ もしくは $-(CH_2)_n-NYZ$ で表される基のいずれかであり、前記式中、Aは、エチレン基またはプロピレン基であり、xは1~50の数であり、Eは、H、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ -シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{30}$ -アリールであり、そしてnは2、3または4を意味し、そしてY及びZは、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルまたは $-(A-O)_x$ を意味する。またこの際、アシル基とは、以下の式で表される官能基を意味する。

30

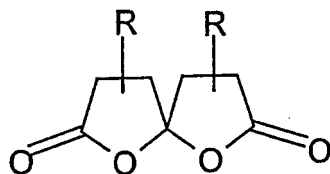
【0026】



1. 以下の式

【0027】

【化1】



40

【0028】

[各々のRは $C_8 \sim C_{200}$ -アルケニルである]

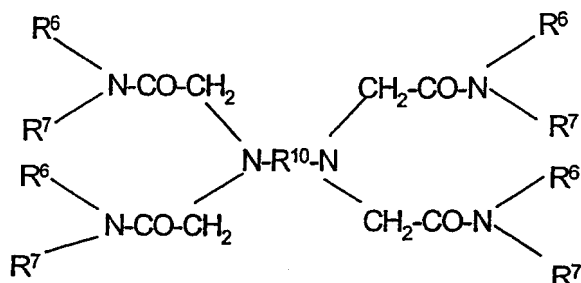
50

で表されるアルケニルスピロビスラクトンと式 $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ のアミンとの反応生成物。適当な反応生成物はヨーロッパ特許出願公開第 0 4 1 3 2 7 9 号明細書に記載されている。上記式の化合物とアミンとの反応では、反応条件に依存して、アミドもしくはアミド-アンモニウム塩が得られる。

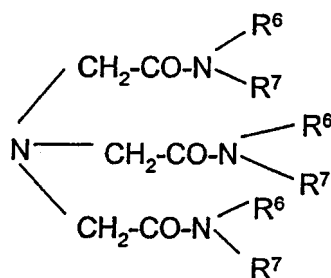
2. 以下の式

【0029】

【化2】



10



20

【0030】

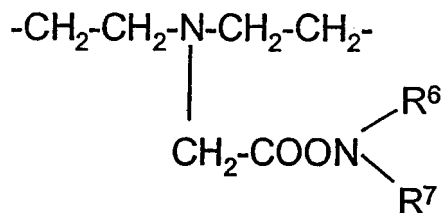
で表される、アミノアルキレンポリカルボン酸と第二アミンとのアミドまたはアンモニウム塩。

【0031】

上記式中、 R^{10} は、2～6個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝状のアルキレン基、あるいは以下の式

【0032】

【化3】



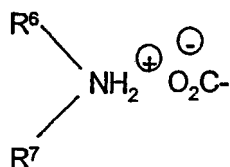
40

【0033】

で表される基であり、ここで R^6 及び R^7 は、特に、10～30個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくは14～24個の炭素原子を有するアルキル基であり、この際、そのアミド構造は、部分的にもしくは完全に、以下の式で表されるアンモニウム塩構造の形で存在することもできる。

【0034】

【化 4】



【0035】

例えば、ニトリロ三酢酸のまたはエチレンジアミンテトラ酢酸のまたはプロピレンー1, 2-ジアミンテトラ酢酸のアミドもしくはアミド-アンモニウム塩またはアンモニウム塩は、酸と、カルボキシル基1モル当たり0.5～1.5モル、好ましくは0.8～1.2モルのアミンとを反応させることによって得られる。反応温度は約80～200℃であり、この際、アミドを製造するためには、生ずる反応水を連続的に除去する。しかし、この反応はアミドまで完全に続ける必要はなく、その代わり、使用したアミンの0～100モル%のものがアンモニウム塩の形で存在し得る。類似の条件下に、B1)に記載の化合物も製造され得る。

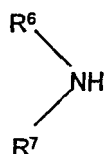
10

【0036】

以下の式

【0037】

【化 5】



20

【0038】

で表されるアミンとしては、特に、 R^6 及び R^7 が10～30個の炭素原子、好ましくは14～24個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基であるジアルキルアミンが使用される。具体的なものとしては、ジオレイルアミン、ジパルミチンアミン、ジヤシ脂肪アミン及びジベヘニルアミン、好ましくはジ獣脂肪アミンが挙げられる。

30

3. 以下の式



で表される四級アンモニウム塩。

【0039】

式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は上記の意味を有し、そして R^{11} は、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{22}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルケニル、好ましくは $C_1 \sim C_{22}$ -アルケニル、ベンジル、または式 $-(CH_2 - CH_2 - O)_n - R^{12}$ (式中、 R^{12} は、水素、または式 $C(O) - R^{13}$ で表される脂肪酸残基であり、 R^{13} は、 $C_6 \sim C_{40}$ -アルケニルであり、 n は1～30の数である) で表される基であり、そして X はハロゲン、好ましくは塩素、またはメトスルフェートである。

40

【0040】

このような四級アンモニウム塩としては典型的には以下のものが挙げられる：
ジヘキサデシル-ジメチルアンモニウムクロライド； ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド； ジ- またはトリエタノールアミンと長鎖脂肪酸（ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、脂肪酸混合物、例えばヤシ脂肪酸、獣脂肪酸、水素化された獣脂肪酸、トール油脂肪酸）とのエステル、例えばN-メチルトリエタノールアンモニウムジステアリルエステルクロライド、N-メチルトリエタノールアンモニウムジステアリルエステルメトスルフェート、N, N-ジメチル-ジエタノールアンモニウムジステアリルエステルクロライド、N-メチルトリ

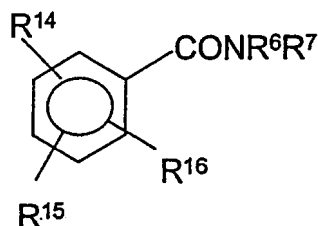
50

エタノールアンモニウムジオレイルエステルクロライド、N-メチルトリエタノールアンモニウムトリラウリルエステルメトスルフェート、N-メチルトリエタノールアンモニウムトリステアリルエステルメトスルフェート、及びこれらの混合物。

4. 以下の式

【0041】

【化6】



10

【0042】

で表される化合物。式中、R¹⁴はCONR⁶R⁷またはCO₂⁻H₂NR⁶R⁷であり、R¹⁵及びR¹⁶は、H、CONR¹⁷₂、CO₂R¹⁷またはOCOR¹⁷、-OR¹⁷、-R¹⁷または-NCOR¹⁷であり、そしてR¹⁷は、アルキル、アルコキシアルキルまたはポリアルコキシアルキルであり、そして少なくとも10個の炭素原子を有する。

【0043】

好ましいカルボン酸または酸誘導体は、フタル酸（無水物）、トリメリット酸、ピロメリット酸（二無水物）、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸（無水物）、マレイン酸（無水物）、アルケニルコハク酸（無水物）である。（無水物）という語句は、上記酸の無水物も好ましい酸誘導体であることを意味する。

20

【0044】

上記式の化合物がアミドもしくはアミン塩である場合は、これらは、好ましくは、少なくとも10個の炭素原子を有する水素と炭素とを含む基を有する第二アミンから得られる。

【0045】

R¹⁷は、好ましくは10～30個、特に10～22個、例えば14～20個の炭素原子を含み、好ましくは直鎖状または1-もしくは2-位置において分枝している。他の水素-及び炭素-含有基はより短くともよく、例えば6個未満の数の炭素原子を含んでいてもよい、あるいは望ましいならば少なくとも10個の炭素原子を有していてもよい。適当なアルキル基には、メチル、エチル、プロピル、ヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、エイコシル及びドコシル（ベヘニル）が包含される。

30

【0046】

更に、ポリマー骨格に直接結合した少なくとも一つのアミド、イミドまたはアンモニウム基を含むポリマーも好適である。この際、このアミド、イミドまたはアンモニウム基は、窒素原子上に、少なくとも8個の炭素原子を有するアルキル基を少なくとも一つ有する。このようなポリマーは様々な方法で製造することができる。その一つの方法では、複数のカルボン酸基またはカルボン酸無水物基を含むポリマーを使用し、そして所望のポリマーを得るために、このポリマーを式NHR⁶R⁷のアミンと反応させる。

40

【0047】

ここでポリマーとしては、一般的に、不飽和エステル、例えばC₁～C₄₀-アルキル（メタ）アクリレート、フマル酸ジ（C₁～C₄₀-アルキルエステル）、C₁～C₄₀-アルキルビニルエーテル、C₁～C₄₀-アルキルビニルエステルまたはC₂～C₄₀-オレフィン（線状、分枝状または芳香族のもの）と、不飽和カルボン酸またはこれの反応性誘導体、例えばカルボン酸無水物（アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ハコン酸、テトラヒドロフタル酸、シトラコン酸、好ましくは無水マレイン酸）とからなるコポリマーが好適である。

50

【0048】

カルボン酸は、好ましくは、酸基 1 モル当たり 0.1～1.5 モル、特に 0.5～1.2 モルのアミンと反応させ、一方、カルボン酸無水物は、好ましくは、酸無水物基 1 モル当たり 0.1～2.5 モル、特に 0.5～2.2 モルのアミンと反応させる。この際、反応条件に依存して、アミド、アンモニウム塩、アミド-アンモニウム塩またはイミドが得られる。それゆえ、不飽和カルボン酸無水物を含むコポリマーは、第二アミンとの反応の際に、その無水物基との反応に起因して、半分はアミド及び半分はアミン塩を形成する。加熱するとジアミドの形成下に水が脱離され得る。

【0049】

本発明に使用するのに特に好適なアミド基含有ポリマーの例は以下のものである。

10

5. (a) フマル酸ジアルキル、マレイン酸ジアルキル、シトラコン酸ジアルキルまたはイタコン酸ジアルキルと無水マレイン酸からなるコポリマー、(b) ビニルエステル、例えば酢酸ビニルまたはステアリン酸ビニルと無水マレイン酸からなるコポリマー、または(c) フマル酸ジアルキル、マレイン酸ジアルキル、シトラコン酸ジアルキルまたはイタコン酸ジアルキルと、無水マレイン酸及び酢酸ビニルからなるコポリマー。

【0050】

これらのポリマーの特に好適な例は、フマル酸ジドデシル、酢酸ビニル及び無水マレイン酸からなるコポリマー；フマル酸ジテトラデシル、酢酸ビニル及び無水マレイン酸からなるコポリマー；フマル酸ジヘキサデシル、酢酸ビニル及び無水マレイン酸からなるコポリマー；またはフマル酸エステルの代わりにイタコン酸エステルを用いた対応するコポリ

20

【0051】

適当なポリマーについて記載した上記の例では、所望のアミドは、酸無水物基を含むポリマーを式 HN^6R^7 の第二アミン（及び場合によっては、エステル-アミドを形成する場合は、この第二アミンの他にアルコール）とを反応させることによって得られる。酸無水物基を含むポリマーを反応させた際は、生ずるアミノ基はアンモニウム塩及びアミドになる。このようなポリマーは、これが少なくとも二つのアミド基を含むことを条件に使用することができる。

【0052】

少なくとも二つのアミド基を含むポリマーが、少なくとも 10 個の炭素原子を有するアルキル基を少なくとも一つ含むことが重要である。この長鎖の基は、直鎖状または分枝状のアルキル基であることができ、そしてアミド基の窒素原子を介して結合することができる。

30

【0053】

これに適したアミンは、式 $\text{R}^6\text{R}^7\text{NH}$ またはポリアミンとしては式 $\text{R}^6\text{NH}[\text{R}^{19}\text{NH}]_x\text{R}^7$ で表すことができる。式中、 R^{19} は、二価の炭化水素基、好ましくはアルキレン基または炭化水素で置換されたアルキレン基であり、そして x は、好ましくは 1～30 の整数である。基 R^6 及び R^7 のうちの一方もしくは両方は、好ましくは少なくとも 10 個の炭素原子、例えば 10～20 個の炭素原子を含み、例えばドデシル、テトラデシル、ヘキサデシルまたはオクタデシルである。

40

【0054】

適当な第二アミンの例は、ジオクチルアミン、及び少なくとも 10 個の炭素原子を有するアルキル基を含むもの、例えばジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジヤシ脂肪アミン（すなわち、混合 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$ アミン）、ジオクタデシルアミン、ヘキサデシルオクタデシルアミン、ジ（水素化獣脂肪）アミン（約 4 重量%の $n\text{-C}_{14}$ アルキル、約 30 重量%の $n\text{-C}_{10}$ アルキル、約 60 重量%の $n\text{-C}_{18}$ アルキル、残りは不飽和）である。

【0055】

適当なポリアミンの例は、 N -オクタデシルプロパンジアミン、 N , N' -ジオクタデシルプロパンジアミン、 N -テトラデシルブタンジアミン及び N , N' -ジヘキサデシルヘキサンジアミン、 N -ココスプロピレンジアミン ($\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ -アルキルプロピレン-ジ

50

アミン)、N-タロープロピレンジアミン (C_{16}/C_{18} -アルキルプロピレンジアミン) である。

【0056】

アミド含有ポリマーは、通常、1000～500,000、例えば10,000～100,000の平均分子量(数平均)を有する。

6. スチレン、その誘導体もしくは2～40個、好ましくは6～20個の炭素原子を有する脂肪族オレフィンと、式 HNR^6R^7 のアミンと反応させたオレフィン性不飽和のカルボン酸もしくはカルボン酸無水物とからなるコポリマー。この反応は、重合の前または後に行うことができる。

【0057】

詳しくは、このコポリマーの構造単位は、例えば、マレイン酸、フマル酸、ハコン酸、テトラヒドロフタル酸、シトラコン酸、好ましくは無水マレイン酸から誘導される。これらの構造単位は、それらのホモポリマーまたはコポリマーの形で使用することができる。モノマーとしては次のもの、すなわちスチレン及びアルキルスチレン、2～40個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝状のオレフィン、及びこれらの互いの混合物が好適である。挙げ得る例は、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、 α -エチルスチレン、ジエチルスチレン、*i*-プロピルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、エチレン、プロピレン、*n*-ブチレン、ジイソブチレン、デセン、ドデセン、テトラデセン、ヘキサデセン及びオクタデセンである。好ましくは、スチレン及びイソブテン、特に好ましくはスチレンである。

10

20

【0058】

具体的には、ポリマーとしては、例えば、次のもの、すなわち、ポリマレイン酸；スチレン／マレイン酸から交互に構成されるモラーコポリマー(molar Copolymer)；10：90の比でスチレン及びマレイン酸からランダムに構成されるコポリマー；マレイン酸と*i*-ブテンから構成される交互コポリマーが挙げられる。これらのポリマーの分子量は、通常500g／モル～20,000g／モル、好ましくは700～2000g／モルである。

【0059】

ポリマーまたはコポリマーとアミンとの反応は、50～200℃の温度で0.3～30時間行われる。この際、このアミンは、重合されたジカルボン酸無水物1モル当たり約1モル、すなわち約0.9～1.1モル／モルの量で使用される。より多量または少量のアミンを使用することもできるが、これに特に利点はない。1モルを超える量を使用した場合は、一部アンモニウム塩が得られる。なぜならば、第二アミド基の形成は、より高い温度、より長い滞留時間及び水の除去を必要とするからである。1モル未満の量を使用した場合は、モノアミドへの転化が不完全となり、それ相応に効果が低減する。

30

【0060】

対応するアミドを与える、ジカルボン酸無水物の形のカルボキシル基とアミンとの反応の代わりに、モノマーのモノアミドを製造し、次いでこれらを重合工程で直接重合することが有利な場合もある。しかし、これは通常技術的に非常に煩雑である。なぜならば、アミンが、モノマー性モノ-及びジカルボン酸の二重結合に付加する恐れがあり、そうなる

40

と共重合はもはや可能でなくなるからである。

7. $C_1 \sim C_{26}$ アルキル鎖を有する一種またはそれ以上のアルキルアクリレートもしくはアルキルメタクリレート10～95モル%、及び一種またはそれ以上のエチレン性不飽和のジカルボン酸もしくはその無水物5～90モル%からなるコポリマー。このコポリマーは、一種またはそれ以上の第一または第二アミンと十分に反応させて、ジカルボン酸のモノアミドまたはアミド／アンモニウム塩を形成させる。

【0061】

このコポリマーは、アルキル(メタ)アクリレート10～95モル%、好ましくは40～95モル%、特に好ましくは60～90モル%、及びオレフィン性不飽和ジカルボン酸誘導体5～90モル%、好ましくは5～60モル%、特に好ましくは10～40モル%か

50

ら構成される。このアルキル（メタ）アクリレートのアルキル基は1～26個、好ましくは4～22個、特に好ましくは8～18個の炭素原子を含む。このアルキル基は、好ましくは、直鎖状及び非分枝状である。しかし、このアルキル基は、20重量%までの割合で環状及び／または分枝状成分を含んでいてもよい。

【0062】

特に好ましいアルキル（メタ）アクリレートの例は、n-オクチル（メタ）アクリレート、n-デシル（メタ）アクリレート、n-ドデシル（メタ）アクリレート、n-テトラデシル（メタ）アクリレート、n-ヘキサデシル（メタ）アクリレート及びn-オクタデシル（メタ）アクリレート、及びこれらの混合物である。

【0063】

エチレン性不飽和のジカルボン酸の例は、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸、シトラコン酸及びイタコン酸及びこれらの無水物、及びフマル酸である。好ましくは無水マレイン酸である。

【0064】

アミンとしては、式 HNR^6R^7 の化合物が好適である。

【0065】

一般的に、存在し得る場合は無水物の形のジカルボン酸、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸及び無水テトラヒドロフタル酸を共重合に用いることが有利である。なぜならば、通常、酸無水物は（メタ）アクリレートとより良好に共重合するからである。このコポリマーの酸無水物基を次いで、直接、アミンと反応させることができる。

【0066】

ポリマーとアミンとの反応は50～200℃の温度で0.3～30時間行われる。この際、アミンは、重合されたジカルボン酸無水物1モル当たり約1～2モルの量、すなわち約0.9～2.1モル／モルの量で使用される。より多量または少量のアミンを使用することも可能であるが、これに利点はない。2モルを超える量のアミンを使用した場合、遊離のアミンが存在する。1モル未満の量でアミンを使用した場合、モノアミドへの転化が不完全になり、それに応じて作用が低下する。

【0067】

更に、そのアミド／アンモニウム塩構造が、二つの異なるアミンから構成されていることが有利な場合がある。例えば、ラウリルアクリレート及び無水マレイン酸からなるコポリマーを先ず第二アミン、例えば水素化されたジ獣脂肪アミンと反応させてアミドを得、次いで、上記酸無水物に由来する遊離のカルボキシル基を他のアミン、例えば2-エチルヘキシルアミンを用いて中和しアンモニウム塩を得ることができる。この手順を逆にすることも同様に可能であり、この場合は、最初にエチルヘキシルアミンと反応させてモノアミドを得、次いでこれをジ獣脂肪アミンと反応させてアンモニウム塩を得る。この際、炭素原子数が16を超える少なくとも一つの直鎖状非分枝状のアルキル基を含む少なくとも一種のアミンを使用することが好ましい。またこの際、このアミンがアミド構造の構成に含まれるかどうかまたはジカルボン酸のアンモニウム塩の形であるかどうかは重要な問題ではない。

【0068】

次いでカルボキシル基またはジカルボン酸無水物をアミンと反応させて対応するアミドまたはアミド／アンモニウム塩を形成させる代わりに、モノマーのモノアミドまたはアミド／アンモニウム塩を製造し、次いで重合工程でこれらを直接重合することが有利である場合もある。しかし、これは技術的に非常に煩雑であるのが通常である。なぜならば、アミンが、モノマー性ジカルボン酸の二重結合に付加する恐れがあり、これにより共重合がもはや可能でなくなるからである。

8. 以下の構造単位を含むことを特徴とする、 α , β -不飽和ジカルボン酸無水物、 α , β -不飽和化合物、及び低級不飽和アルコールのポリオキシアルキレンエーテルに基づくターポリマー：

10

20

30

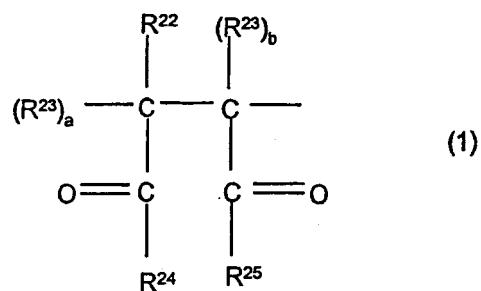
40

50

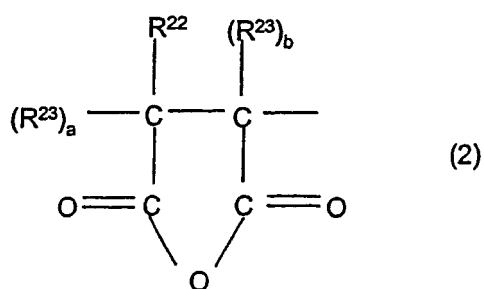
20～80モル%、好ましくは40～60モル%の割合の、以下の式1及び／または3及び場合によっては2の二価の構造単位（この際、構造単位2は未反応の酸無水物残基に由来するものである）；

【0069】

【化7】



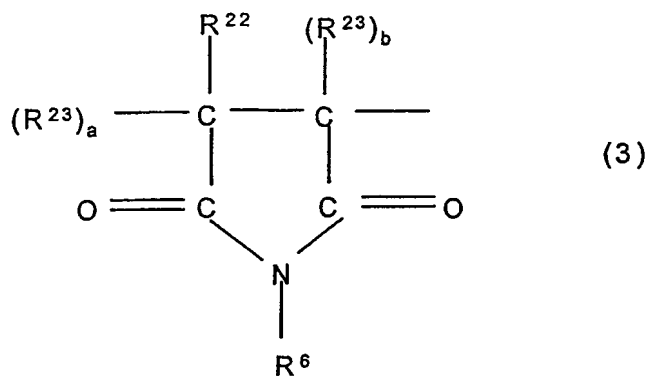
10



20

【0070】

【化8】



30

【0071】

40

〔式中、

R^{22} 及び R^{23} は、互いに独立して、水素またはメチルであり、

a 及び b は0または1であり、そして $a+b$ は1に等しく、

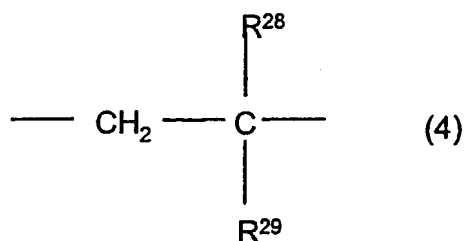
R^{24} 及び R^{25} は、同一かまたは異なり、 $-\text{NHR}^6$ 、 $\text{N}(\text{R}^6)_2$ 及び／または $-\text{OR}^{27}$ の基であり、そして

R^{27} は、式 $\text{H}_2\text{N}(\text{R}^6)_2$ または H_3NR^6 で表されるカチオンである]

19～80モル%、好ましくは39～60モル%の割合の、以下の式4で表される二価の構造単位；

【0072】

【化 9】



【0073】

10

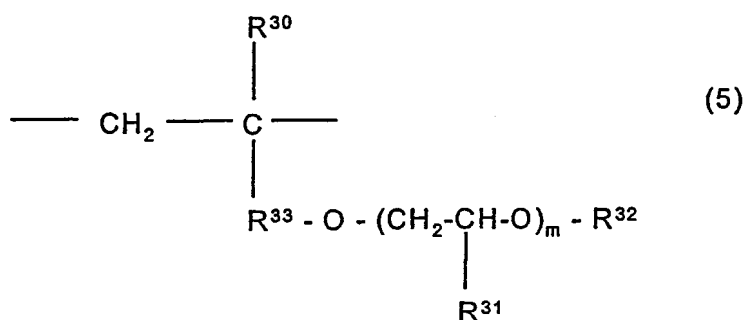
[式中、

R²⁸は、水素またはC₁～C₄アルキルであり、そしてR²⁹は、C₆～C₆₀アルキルまたはC₆～C₁₈アリールである]、及び

1～30モル%、好ましくは1～20モル%の割合の、以下の式5で表される二価の構造単位；

【0074】

【化10】



20

【0075】

[式中、

R³⁰は、水素またはメチルであり、

30

R³¹は、水素またはC₁～C₄アルキルであり、R³³は、C₁～C₄アルキレンであり、

mは、1～100の数であり、

R³²は、C₁～C₂₄アルキル、C₅～C₂₀シクロアルキル、C₆～C₁₈アリールまたはC(O)－R³⁴であり、この際R³⁴は、C₁～C₄₀アルキル、C₅～C₁₀シクロアルキルまたはC₆～C₁₈アリールである]

上記のアルキル、シクロアルキル及びアリール残基は、場合によっては、置換されていてもよい。アルキル及びアリール残基の適当な置換基は、例えば、(C₁～C₆)アルキル、ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素、及び(C₁～C₆)アルコキシである。

40

【0076】

ここでアルキルとは、直鎖または分枝状の炭化水素残基を意味する。具体的なものとしては、n-ブチル、tert-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドデセニル、テトラプロペニル、テトラデセニル、ペンタプロペニル、ヘキサデセニル、オクタデセニル及びエイコサニル；あるいはヤシ脂肪アルキル、獣脂肪アルキル及びベヘニルなどの混合体を挙げることができる。

【0077】

ここでシクロアルキルとは、炭素原子数が5～20の環状脂肪族基を意味する。好ましいシクロアルキル基は、シクロペンチル及びシクロヘキシルである。

50

【0078】

ここでアリールとは、炭素原子数が6～18の場合によっては置換された芳香族環系を意味する。

【0079】

上記ターポリマーは、式1及び3並びに4及び5及び場合によっては2の二価の構造単位から構成される。このターポリマーは、それ自体公知のように、開始、抑制及び連鎖停止によって重合中に形成される末端基だけをなお含む。

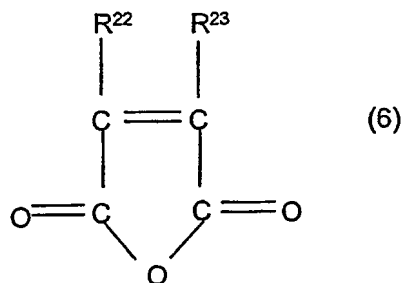
【0080】

詳しくは、式1～3の構造単位は、以下の式6及び7

【0081】

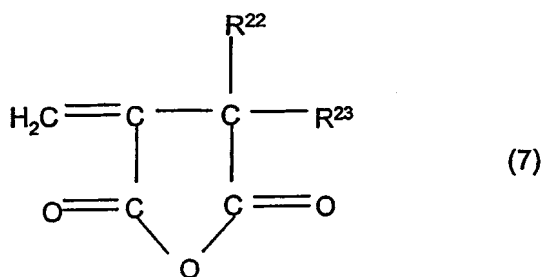
10

【化11】



(6)

20



(7)

30

【0082】

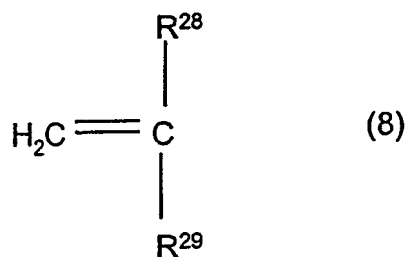
で表される α ， β －不飽和ジカルボン酸無水物、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、好ましくは無水マレイン酸から誘導される。

【0083】

式4の構造単位は、以下の式8

【0084】

【化12】



(8)

40

【0085】

で表される α ， β －不飽和化合物から誘導される。

【0086】

典型のものとしては次の α ， β －不飽和オレフィン、すなわちスチレン、 α －メチルス

50

チレン、ジメチルスチレン、 α -エチルスチレン、ジエチルスチレン、*i*-プロピルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、ジイソブチレン及び α -オレフィン、例えばデセン、ドデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、オクタデセン、 C_{20} - α -オレフィン、 C_{24} - α -オレフィン、 C_{30} - α -オレフィン、トリプロペニル、テトラプロペニル、ペンタプロペニル及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、炭素原子数が10～24の α -オレフィン及びスチレン、特に好ましくは炭素原子数が12～20の α -オレフィンである。

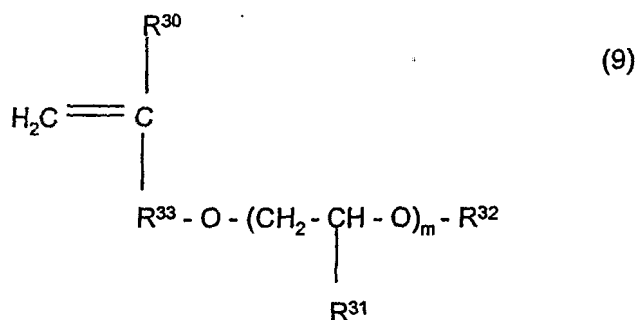
【0087】

式5の構造単位は、以下の式9

【0088】

10

【化13】



20

【0089】

で表される低級不飽和アルコールのポリオキシアルキレンエーテルから誘導される。

【0090】

式9のモノマーは、ポリオキシアルキレンエーテル ($\text{R}^{32}=\text{H}$) のエーテル化生成物 ($\text{R}^{32}=-\text{C}(\text{O})\text{R}^{34}$) またはエステル化生成物 ($\text{R}^{32}=-\text{C}(\text{O})\text{R}^{34}$) である。

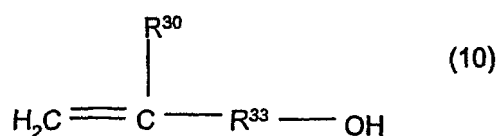
【0091】

このポリオキシアルキレンエーテル ($\text{R}^{32}=\text{H}$) は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及び／またはブチレンオキシドなどの α -オレフィンオキシドを、以下の式10

【0092】

30

【化14】



【0093】

で表される重合可能な低級不飽和アルコールに付加することによって公知の方法によって製造することができる。この種の重合可能な低級不飽和アルコールは、例えば、アリルアルコール、メタリルアルコール、ブテノール、例えば3-ブテン-1-オール及び1-ブテン-3-オール、またはメチルブテノール、例えば2-メチル-3-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール及び3-メチル-3-ブテン-1-オールである。好ましくは、アリルアルコールにエチレンオキシド及び／またはプロピレンオキシドを付加した生成物である。

40

【0094】

R^{32} が $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、シクロアルキルまたはアリールである式9の化合物を与える、上記ポリオキシアルキレンエーテルのエーテル化は、それ自体公知の方法で行われる。適当な方法は、例えば、J. March, Advanced Organic Chemistry, 第二版, 第357頁以降(1977)から公知である。また、このポリオキシアルキレンエーテルのエーテル化生成物は、以下の式11

50

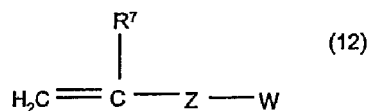


[式中、 R^{32} は、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{18}$ アリールである]

で表されるアルコールに、公知の方法により α -オレフィンオキシド、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシド及び／またはブチレンオキシドを付加し、次いで得られた生成物を、以下の式 12

【0095】

【化15】



10

【0096】

[式中、W はハロゲン原子である]

で表される重合可能な低級不飽和ハロゲン化物と反応させることによって製造できる。ハロゲン化物としては、塩化物及び臭化物が好ましく使用される。適当な製造方法は、例えば、J. March, Advanced Organic Chemistry, 第二版, 第357頁以降 (1977) に記載されている。

【0097】

20

上記ポリオキシアルキレンエーテル ($R^{32} = -C(O) - R^{34}$) のエステル化は、慣用のエステル化剤、例えばカルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、無水カルボン酸あるいは $C_1 \sim C_4$ アルコールとのカルボン酸エステルを用いた反応によって行われる。好ましくは、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキルカルボン酸、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキルカルボン酸または $C_6 \sim C_{18}$ アリールカルボン酸のハロゲン化物及び無水物が使用される。このエステル化は、通常、 $0 \sim 200^\circ C$ 、好ましくは $10 \sim 100^\circ C$ の温度で行われる。

【0098】

式9のモノマーにおいて、指数mはアルコキシル化度、すなわち式20または21の1モル当たり付加した α -オレフィンのモル数を示す。

【0099】

30

このターポリマーの製造に適した第一アミンとしては、例えば、次のもの、すなわち、 n -ヘキシルアミン、 n -オクチルアミン、 n -テトラデシルアミン、 n -ヘキサデシルアミン、 n -ステアリルアミン、あるいはN, N-ジメチルアミノプロピレンジアミン、シクロヘキシルアミン、デヒドロアビエチル (abietyl) アミン及びこれらの混合物が挙げられる。

【0100】

このターポリマーの製造に適した第二アミンとしては、例えば、次のもの、すなわち、ジデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジステアリルアミン、ジヤシ脂肪アミン、ジ獣脂肪アミン及びこれらの混合物が挙げられる。

【0101】

40

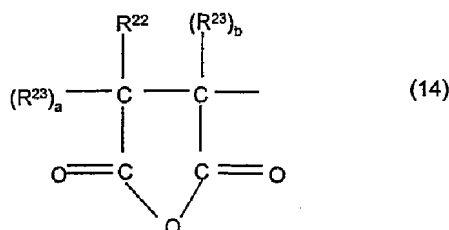
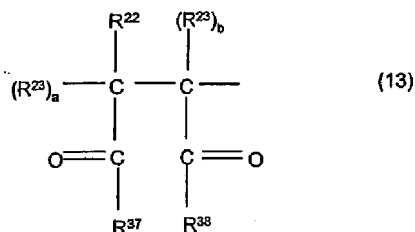
このターポリマーは、約 $500 \sim 100,000$ の平均分子量 (Mw) に相当する、 $8 \sim 100$ 、好ましくは $8 \sim 50$ のK値 ($25^\circ C$ の温度でトルエン中の5重量%濃度溶液中でウペローデ法により測定した値) を有する。適当な例は、ヨーロッパ特許出願公開第606055号明細書に記載されている。

9. 以下の構造単位を含むことを特徴とする、ジカルボン酸無水物基を含むポリマーと、アルカノールアミン及び／またはポリエーテルアミンとの反応生成物：

$20 \sim 80$ モル%、好ましくは $40 \sim 60$ モル% の割合の、以下の式13及び15及び場合によっては14で表される二価の構造単位；

【0102】

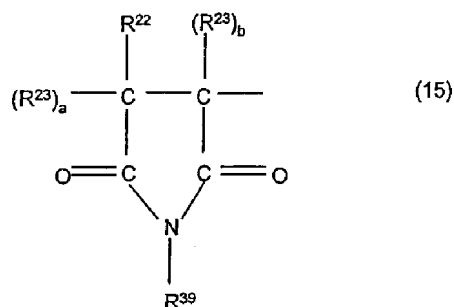
【化 1 6】



10

【0 1 0 3】

【化 1 7】



20

【0 1 0 4】

〔式中、

30

R^{22} 及び R^{23} は、互いに独立して、水素またはメチルであり、

a 及び b は、0 または 1 であり、そして $a + b$ は 1 に等しく、

R^{37} は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-[\text{C}_1 \sim \text{C}_{30} \text{アルキル}]$ 、 $-\text{NR}^6 \text{R}^7$ または $-\text{O}^s \text{N}^r \text{R}^6 \text{R}^7 \text{H}_2$ であり、

R^{38} は、 R^{37} または $\text{NR}^6 \text{R}^{39}$ であり、

R^{39} は、 $-(\text{A}-\text{O})_x-\text{E}$ であり、

ここで、 A は、エチレン基またはプロピレン基であり、

x は、1 ～ 50 の数であり、そして

E は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30} \text{アルキル}$ 、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12} \text{シクロアルキル}$ または $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30} \text{アリール}$ である〕

及び

40

80 ～ 20 モル%、好ましくは 60 ～ 40 モル% の割合の、上記式 4 で表される二価の構造単位。

【0 1 0 5】

詳しくは、上記式 13、14 及び 15 の構造単位は、上記式 6 及び／または 7 の α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物から誘導される。

【0 1 0 6】

式 4 の構造単位は、式 8 の α 、 β -不飽和オレフィンから誘導される。上記のアルキル、シクロアルキル及びアリール基は 8 で記載したものと同一意味を有する。

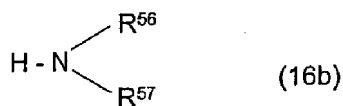
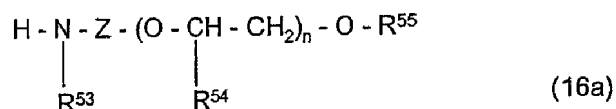
【0 1 0 7】

式 13 中の基 R^{37} 及び R^{38} 並びに式 15 中の R^{39} は、式 16 a) 及び b) のポリエーテ 50

ルアミンまたはアルカノールアミン、式 $\text{NR}^6 \text{R}^7 \text{R}^8$ のアミン、並びに場合によっては炭素原子数が 1 ～ 30 のアルコールから誘導される。

【0108】

【化18】



10

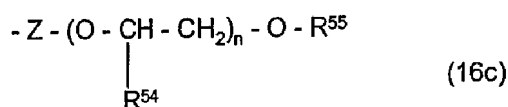
【0109】

この際、

R^{53} は、水素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{40}$ アルキルまたは次式で表される基であり、

【0110】

【化19】



20

【0111】

R^{54} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、

R^{55} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル、または $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリールであり、

R^{56} 、 R^{57} は、互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{22}$ アルケニル、または $\text{Z}-\text{OH}$ であり、

Z は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルキレンであり、

n は、1 ～ 1000 の数である。

30

【0112】

式 6 及び 7 の構造単位を誘導体化するためには、式 $\text{HNR}^6 \text{R}^7 \text{R}^8$ のアルキルアミンを少なくとも 50 重量%の割合で、そして式 16 a) 及び b) で表されるポリエーテルアミンもしくはアルカノールアミンを多くとも 50 重量%の割合で含む混合物が好ましく使用される。

【0113】

使用されるポリエーテルアミンの製造は、例えば、ポリグリコール類の還元的なアミン化によって行うことができる。更に、第一アミノ基を含むポリエーテルアミンの製造は、アクリルニトリルにポリグリコール類を付加し、次いで触媒作用の下に水素化することによって首尾よく行うことができる。加えて、ポリエーテルアミンは、ポリエーテル類をホスゲンもしくは塩化チオニルと反応させ、次いでアミン化してポリエーテルアミンとすることによっても製造することができる。本発明に従い使用されるポリエーテルアミンは、例えば、^(R) Jeffamine (Texaco) の名称で商業的に入手することができる。それらの分子量は 2000 g/モルまでであり、そしてエチレンオキシド/プロピレンオキシド比は 1 : 10 ～ 6 : 1 である。

40

【0114】

式 6 及び 7 の構造単位の誘導体化のための他の方法は、ポリエーテルアミンの代わりに式 16 a) もしくは 16 b) のアルカノールアミンを用い、次いでこれをオキシアルキル化することからなる。

50

【0115】

酸無水物1モル当たり、0.01～2モル、好ましくは0.01～1モルのアルカノールアミンが使用される。その反応温度は50～100℃である（アミドの形成）。第一アミンの場合は、その反応は100℃より高い温度で行われる（イミドの形成）。

【0116】

上記のオキシアルキル化は、通常は、NaOHまたはNaOCH₃などの塩基による触媒作用の下に、ガス状アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド（EO）及び／またはプロピレンオキシド（PO）を導入することによって、70～170℃の温度下に行われる。通常は、ヒドロキシル基1モル当たり1～500モル、好ましくは1～100モルの量のアルキレンオキシドを加える。

10

【0117】

適当なアルカノールアミンとしては、例えば、次のもの、すなわち、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、3-アミノプロパノール、イソプロパノール、ジグリコールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール及びこれらの混合物が挙げられる。

【0118】

第一アミンとしては、例えば、次のもの、すなわち、n-ヘキシルアミン、n-オクタールアミン、n-テトラデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ステアシルアミン、更にはN, N-ジメチルアミノプロピレンジアミン、シクロヘキシルアミン、デヒドロアビエチルアミン、及びこれらの混合物が挙げられる。

20

【0119】

第二アミンとしては、例えば、次のもの、すなわち、ジデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジステアシルアミン、ジヤシ脂肪アミン、ジ獣脂肪アミン及びこれらの混合物が挙げられる。

【0120】

アルコールとしては、例えば、次のもの、すなわち、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-、sec-もしくはtert-ブタノール、オクタノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、獣脂肪アルコール、ベヘニルアルコール及びこれらの混合物が挙げられる。適当な例は、ヨーロッパ特許出願公開第688796号明細書に記載されている。

30

10. N-C₆～C₂₄アルキルマレインイミドと、C₁～C₃₀ビニルエステル、ビニルエーテル及び／または炭素原子数が1～30のオレフィン（例えばスチレンまたはα-オレフィン）からなるコポリマー及びターポリマー。これは、先ず、酸無水物基を含むポリマーを、式H₂NR⁶のアミンと反応させるかまたはそのジカルボン酸をイミド化し、次いで共重合することによって得ることができる。この際、好ましいジカルボン酸はマレイン酸または無水マレイン酸である。この際、好ましいものは、10～90重量%の割合のC₆～C₂₄-α-オレフィンと90～10重量%の割合のN-C₆～C₂₂-アルキルマレイン酸イミドからなるコポリマーである。

【0121】

本発明の好ましい態様の一つでは、構成分（A）及び（D）を含む本発明の添加剤及び燃料油には、更にエチレンコポリマー（B）、アルキルフェノール-アルデヒド樹脂（C）及び／または櫛状ポリマーを加えることができる。それゆえ、エチレンコポリマー（B）、アルキルフェノール-アルデヒド樹脂（C）及び／または櫛状ポリマーを含む本発明の燃料油、並びにエチレンコポリマー（B）、アルキルフェノール-アルデヒド樹脂（C）及び／または櫛状ポリマーを含む添加剤の本発明による使用法、及び対応する方法も好ましい態様である。

40

【0122】

コポリマーB)は、好ましくは、エチレン含有率が60～90モル%でそしてモノマー含有率が10～40モル%、好ましくは12～18モル%のエチレンコポリマーである。好適なモノマーは、2～15個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸のビニルエステ

50

ルである。コポリマー B) に好ましいビニルエステルは、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、オクタン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、及びネオカルボン酸（特にネオノナン酸、ネオデカン酸もしくはネオウンデカン酸）のビニルエステルである。特に好ましいものは、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-プロピオン酸ビニルコポリマー、エチレン-酢酸ビニル-オクタン酸ビニルターポリマー、エチレン-酢酸ビニル-2-エチルヘキサン酸ビニルターポリマー、エチレン-酢酸ビニル-ネオノナン酸ビニルエステルターポリマー、またはエチレン-酢酸ビニル-ネオデカン酸ビニルエステルターポリマーである。好ましいアクリル酸エステルは、炭素原子数が1~20、特に2~12、就中4~8のアルコール残基とのアクリル酸エステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル及びアクリル酸2-エチルヘキシルである。10
上記コポリマーは、5重量%までの割合で更に別のモノマーを含んでいてもよい。このようなモノマーは、例えば、ビニルエステル、ビニルエーテル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル（これらはC₁~C₂₀アルキル残基を有する）、イソブチレン及びオレフィンであることができる。高級オレフィンとして好ましいものは、ヘキセン、イソブチレン、オクテン及び／またはジイソブチレンである。更に別の好適なモノマーは、例えばプロペン、ヘキセン、ブテン、イソブテン、ジイソブチレン、4-メチルペンテン-1及びノルボルネンなどのオレフィンである。特に好ましいものは、エチレン-酢酸ビニル-ジイソブチレンターポリマー及びエチレン-酢酸ビニル-4-メチルペンテン-1ターポリマーである。上記コポリマーは、好ましくは、140℃で20~10,000mPa s、特に30~5000mPa s、就中50~2000mPa sの溶融粘度を有する。20

【0123】

コポリマー(B)は、通常のコ重合法、例えば懸濁重合法、溶液重合法、気相重合法または高圧塊状重合法によって製造することができる。この際、好ましい方法は、好ましくは50~400MPa、特に100~300MPaの圧力及び好ましくは50~350℃、特に100~250℃の温度で行う高圧塊状重合法である。モノマーの反応は、遊離基形成開始剤（遊離鎖開始剤）によって開始される。この部類の物質には、例えば酸素、過酸化水素、過氧化物及びアゾ化合物、例えばクメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、炭酸ビス(2-エチルヘキシル)パーオキシド、過ピバリン酸t-ブチル、過マレイン酸t-ブチル、過安息香酸t-ブチル、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-3,3'-アゾビス(2-メチルプロパノニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などがある。開始剤は、単独でまたは二種またはそれ以上の物質の混合物として、モノマー混合物を基準にして0.01~20重量%、好ましくは0.05~10重量%の量で使用される。30

【0124】

高圧塊状重合は、公知の高圧反応器、例えばオートクレーブまたは管状反応器中で、非連続的にまたは連続的に行われ、この際、管状反応器が特に有利であることが判明した。溶剤、例えば脂肪族及び／または芳香族炭化水素または炭化水素混合物などの溶剤、例えばベンゼンまたはトルエンが、反応混合物に含まれていることができる。好ましくは、溶剤を使用しないで行われる。好ましい態様の重合法の一つでは、モノマー、開始剤及び使用する場合は調節剤(Moderator)を含む混合物を、反応器入口及び一つまたはそれ以上の側枝を介して管状反応器に供給する。この際、各モノマー流は異なる組成を有していてもよい(ヨーロッパ特許出願公開第0271738号)。40

【0125】

好適なコポリマーもしくはターポリマーとしては、以下のものを例として挙げ得る。
・酢酸ビニルを10~40重量%及びエチレンを60~90重量%の割合で含むエチレン-酢酸ビニルコポリマー、
・ドイツ特許出願公開第3443475号から公知のエチレン-酢酸ビニル-ヘキセンターポリマー、

- ・ヨーロッパ特許第 0 2 0 3 5 5 4 号に記載のエチレン-酢酸ビニル-ジイソブチレンターポリマー、
- ・ヨーロッパ特許第 0 2 5 4 2 8 4 号から公知の、エチレン-酢酸ビニル-ジイソブチレンターポリマーとエチレン-酢酸ビニルコポリマーとの混合物、
- ・ヨーロッパ特許第 0 4 0 5 2 7 0 号に開示される、エチレン-酢酸ビニルコポリマーとエチレン-酢酸ビニル-N-ビニルピロリドンターポリマーとの混合物、
- ・ヨーロッパ特許第 0 4 6 3 5 1 8 号に記載のエチレン-酢酸ビニル-i s o-ブチルビニルエーテルターポリマー、
- ・ヨーロッパ特許第 0 4 9 1 2 2 5 号に開示される、エチレンとアルキルカルボン酸ビニルエステルとのコポリマー、
- ・ヨーロッパ特許第 0 4 9 3 7 6 9 号から公知の、エチレンの他に酢酸ビニル 1 0 ~ 3 5 重量% 及び各ネオ化合物 1 ~ 2 5 重量% 含む、エチレン/酢酸ビニル/ネオノナン酸ビニルエステルもしくはネオデカン酸ビニルエステルターポリマー、
- ・ドイツ特許出願公開第 1 9 6 2 0 1 1 8 号に記載の、エチレン、一種またはそれ以上の脂肪族 $C_2 \sim C_{20}$ モノカルボン酸のビニルエステル、及び 4-メチルペンテン-1 からなるターポリマー、
- ・ドイツ特許出願公開第 1 9 6 2 0 1 1 9 号に開示される、エチレン、一種またはそれ以上の脂肪族 $C_2 \sim C_{20}$ モノカルボン酸のビニルエステル、及びビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプテン-2 からなるターポリマー。

10

【 0 1 2 6 】

20

エチレンコポリマーは、単独でまたは異なる種のポリマーの混合物として使用することができる。

【 0 1 2 7 】

アルキルフェノール-アルデヒド樹脂 (C) は原則的に公知であり、例えば、R o e m p p C h e m i e L e x i k o n , 第 9 版, T h i e m e V e r l a g 1 9 8 8 - 9 2 , バンド 4 , 第 3 3 5 1 頁以降に記載されている。o-またはp-アルキルフェノールのアルキル基は 1 ~ 5 0 個、好ましくは 4 ~ 2 0 個、特に 6 ~ 1 2 個の炭素原子を有し、好ましくはn-ブチル、i s o-ブチルもしくはt e r t-ブチル、n-もしくはi s o-ペンチル、n-もしくはi s o-ヘキシル、n-もしくはi s o-オクチル、n-もしくはi s o-ノニル、n-もしくはi s o-デシル、n-もしくはi s o-ドデシル、並びにテトラプロベニル、ペンタプロベニルまたはポリイソブテニルである。このアルキルフェノール-アルデヒド樹脂は、5 0 モル% までの割合でフェノール単位を含むこともできる。このアルキルフェノール-アルデヒド樹脂には、同一のまたは異なるアルキルフェノールを使用することができる。アルキルフェノール-アルデヒド樹脂中の脂肪族アルデヒドは、1 ~ 1 0 個、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有し、そして更に別の官能基、例えばアルデヒド基もしくはカルボキシル基を有することができる。好ましいものはホルムアルデヒドである。このアルキルフェノール-アルデヒド樹脂の分子量は 4 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 g / モル、好ましくは 4 0 0 ~ 5 0 0 0 g / モルである。この際、前提条件は、樹脂が油性であることである。

30

【 0 1 2 8 】

40

上記アルキルフェノール-アルデヒド樹脂の製造は、公知方法において、塩基性触媒を用いて (この場合は、レゾールタイプの縮合生成物が生ずる) または酸性触媒を用いて (この場合は、ノボラックタイプの縮合生成物が生ずる) 行われる。

【 0 1 2 9 】

どちらの方法で得られた縮合物も本発明の組成物に適している。酸性触媒の存在下に縮合を行うことが好ましい。

【 0 1 3 0 】

アルキルフェノール-アルデヒド樹脂の製造には、アルキル基当たりの炭素原子数が 1 ~ 5 0 、好ましくは 4 ~ 2 0 、特に 6 ~ 1 2 の二官能性 o-もしくは p-アルキルフェノール、またはこれらの混合物と、炭素原子数が 1 ~ 1 0 の脂肪族アルデヒドとを互いに反

50

応させる。この際、アルキルフェノール化合物 1 モル当たり、約 0.5～2 モル、好ましくは 0.7～1.3 モル、特に当モル量のアルデヒドが使用される。

【0131】

好適なアルキルフェノールは、特に $C_4 \sim C_{50}$ -アルキルフェノール、例えば *o*-もしくは *p*-クレゾール、*n*-、*sec*-もしくは *tert*-ブチルフェノール、*n*-もしくは *i*-ペンチルフェノール、*n*-もしくは *iso*-ヘキシルフェノール、*n*-もしくは *iso*-オクチルフェノール、*n*-もしくは *iso*-ノニルフェノール、*n*-もしくは *iso*-デシルフェノール、*n*-もしくは *iso*-ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、トリプロペニルフェノール、テトラプロペニルフェノール及びポリ（イソブテニル）フェノールである。アルキルフェノールは、好ましくはパラ置換されている。これは、好ましくは多くとも 7 モル%、特に多くとも 3 モル%が、一つを超えるアルキル基で置換されている。

10

【0132】

特に好適なアルデヒドは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド及びグルタルアルデヒドであり、好ましくはホルムアルデヒドである。

【0133】

ホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒドまたはホルマリン水溶液、好ましくは 20～40 重量%濃度のホルマリン水溶液の形で使用することができる。また、適当な量のトリオキサンを使用することもできる。

20

【0134】

アルキルフェノールとアルデヒドとの反応は、通常は、アルカリ性触媒、例えばアルカリ金属水酸化物もしくはアルキルアミンの存在下に、または酸性触媒、例えば無機もしくは有機酸、例えば塩酸、硫酸、リン酸、スルホン酸、スルファミド酸またはハロゲン酢酸の存在下に、かつ水と共沸混合物を形成する有機溶剤、例えばトルエン、キシレン、より高級の芳香族化合物またはこれらの混合物の存在下に行われる。反応混合物は、90～200℃、好ましくは 100～160℃の温度に加熱し、この際、生ずる反応水は、共沸蒸留によって反応中に除去する。縮合条件下にプロトンを解離しない溶剤は、縮合反応の後に生成物中に残留し得る。得られた樹脂は、直接または触媒の中和後に使用することができる、また場合によっては、脂肪族及び／または芳香族炭化水素または炭化水素混合物、例えばベンジン留分、ケロシン、デカン、ペンタデカン、トルエン、キシレンまたはエチルベンゼン、あるいは例えば^(R) Solvent Naphtha、^(R) Shell sol AB、^(R) Solvesso 150、^(R) Solvesso 200、^(R) Exxsol、^(R) ISOPAR タイプ及び^(R) Shell sol D タイプの溶剤で溶液を更に希釈した後で使用することもできる。

30

【0135】

このアルキルフェノール樹脂は、次いで場合によっては、フェノール性 OH 基当たり 1～10 モル、特に 1～5 モルのアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドとの反応によってアルコキシル化することができる。

【0136】

最後に、本発明の更に別の態様では、本発明の添加剤及び中間留分は櫛状ポリマーを含むことができる。これは、少なくとも 8 個、特に少なくとも 10 個の炭素原子を有する炭化水素残基がポリマー骨格に結合したポリマーを意味する。これは、好ましくは、アルキル側鎖が少なくとも 8 個、特に少なくとも 10 個の炭素原子を含むホモポリマーである。コポリマーの場合は、そのモノマーの少なくとも 20%、好ましくは少なくとも 30%が側鎖を有する (Comb-like Polymers-Structures and Properties; N. A. Plate and V. P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 頁以降参照)。適当な櫛状ポリマーの例は、例えば、フマレート/酢酸ビニルコポリマー (ヨーロッパ特許出願公開第 0153176 号参照)、 $C_6 \sim C_{24}$ - α -オレフィン及び

40

50

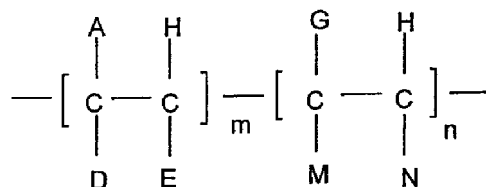
N-C₆ ~ C₂₂-アルキルマレイン酸イミドからなるコポリマー（ヨーロッパ特許出願公開第0320766号参照）、更に、エステル化されたオレフィン／無水マレイン酸コポリマー、α-オレフィンのポリマー及びコポリマー、並びにスチレン及び無水マレイン酸からなるエステル化されたコポリマーである。

【0137】

櫛状ポリマーは、例えば、以下の式で表すことができる。

【0138】

【化20】



10

【0139】

式中、

Aは、R'、COOR'、OCOR'、R"-COOR'またはOR'であり、

Dは、H、CH₃、AまたはRであり、

Eは、HまたはAであり、

Gは、H、R"、R"-COOR'、アリール基または複素環式基であり、

Mは、H、COOR"、OCOR"、OR"またはCOOHであり、

Nは、H、R"、COOR"、OCOR、COOHまたはアリール基であり、

R'は、炭素原子数が8~150の炭化水素鎖であり、

R"は、炭素原子数が1~10の炭化水素鎖であり、

mは、0.4~1.0の数であり、そして

nは、0~0.6の数である。

20

【0140】

本発明の添加剤とパラフィン分散剤、樹脂または櫛状ポリマーとの混合比（重量部）は、それぞれ、1:10~20:1、好ましくは1:1~10:1である。

30

【0141】

本発明による添加剤成分は、それぞれ別々にまたは混合物として鉱油または鉱油蒸留物に加えることができる。好ましい態様の一つでは、個々の添加剤構成成分または対応する混合物を、中間留分に加える前に、有機溶媒または分散媒体に溶解もしくは分散させる。その溶液または分散液は、添加剤もしくは添加剤混合物を通常5~90重量%、好ましくは5~75重量%の量で含む。

【0142】

この際、適当な溶媒または分散媒体は、脂肪族及び／または芳香族炭化水素もしくは炭化水素混合物、例えば、ベンジン留分、ケロシン、デカン、ペンタデカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンまたは商業的な溶剤混合物、例えばソルベントナフサ、^(R)Shellsol AB、^(R)Solvesso 150、^(R)Solvesso 200、^(R)Exxsol、^(R)ISOPARタイプ及び^(R)Shellsol Dタイプのものである。場合によっては、2-エチルヘキサノール、デカノール、i s o-デカノールまたはi s o-トリデカノールなどの極性の可溶化剤を加えてもよい。

40

【0143】

本発明の添加剤によって低温特性が向上された鉱油または鉱油蒸留物は、鉱油または鉱油蒸留物の重量を基準にして0.001~2重量%、好ましくは0.005~0.5重量%の量で該添加剤を含む。

【0144】

本発明の添加剤は、動物性油、植物性油または鉱油の低温流動特性を向上させるのに特

50

に適している。また同時に、この添加剤は、曇り点以下の温度において、析出したパラフィンの分散状態を向上させる。これらは、中間留分に使用するのに特に適している。中間留分とは、特に、原油を蒸留することによって得られそして120～450℃の範囲の沸点を有する鉱油、例えばケロシン、ジェット燃料、ディーゼル油及暖房用油のことである。好ましくは、本発明の添加剤は、硫黄を350ppm以下、特に好ましくは200ppm未満、特に50ppm未満の量でしか含まない低硫黄中間留分に使用される。更に、好ましくは、本発明の添加剤は、95%蒸留点が365℃以下、特に350℃以下、特殊な場合には330℃以下であり、そして炭素原子数が18～24のパラフィンを多量に含む他に、炭素原子数が24以上の鎖長を有するパラフィンを少量含む中間留分に使用される。本発明の添加剤は、潤滑油中の成分として使用することもできる。

10

【0145】

上記の鉱油または鉱油蒸留物は、更に別の通常の添加剤、例えば脱蠟助剤、腐食防止剤、酸化防止剤、潤滑性向上剤、スラッジ防止剤、セタン価向上剤、洗浄性添加剤、曇り除去剤（dehazer）、伝導性向上剤または着色料も含むことができる。

【実施例】

【0146】

以下のエステルAを、芳香族溶媒中の50%濃度溶液として使用した（EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを意味する）。

【0147】

【表1】

20

表1：使用したエステル（構成分A）の特性

添加剤	ポリオール	アルコキシ化	脂肪酸の主構成分			酸価 [mg KOH/g]	OH 価 [mg KOH/g]
			C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂		
A1	グリセリン	22 モル EO	2	7	88	7	13
A2	グリセリン	22 モル EO	95%			5	4
A3	グリセリン	22 モル EO	37	10	48	1	2
A4	グリセリン	16 モル PO	37	10	48	7	9
A5	グリセリン	16 モル PO	2	7	88	5	7
A6	グリセリン	24 モル PO	37	10	48	8	11
A7	グリセリン	10 モル EO	2	7	88	7	9
A8	グリセリン	30 モル EO	2	7	88	2	4
A9	グリセリン	40 モル EO	2	7	88	12	10
A10	グリセリン	20 モル EO	36	36	24	13	13
A11	グリセリン	20 モル EO	2	7	88	0.5	11
A12	グリセリン	15 モル EO	2	7	88	5	7
A13(V)	エチレングリコール	13 モル EO	37	10	48	0.9	4
A14(V)	グリセリン	—	2	7	88	0.2	4
A15	ベヘン酸(2%C ₁₈ , 7%C ₂₀ , 88%C ₂₂)及び10モル%のポリ（イソブテニルコハク酸無水物）(MW 1000 g/モル)からなる混合物でエステル化されたグリセリンエトキシレート(20モルEO)						

30

(V)は比較例。

40

【0148】

流動性向上剤として使用したエチレン-コポリマー（構成分B）の特性

粘度の測定は、平板-円錐測定システムを備えた回転式粘度計（Haake RV20）を用いて140℃でISO3219/Bに従って行った。

【0149】

【表 2】

添加剤番号	モノマー（エチレンの以外の成分）	V ₁₄₀
B1)	32 重量%酢酸ビニル	125 mPas
B2)	31 重量%酢酸ビニル+ 8 重量%ネオデカン酸ビニルエステル	110 mPas
B3)	コポリマー-B1)及び B2)を 1:5 の比率で含む混合物	

【0150】

添加剤は、取り扱い易いように溶溶ントナフサまたはケロシン中の 50 % 濃度溶液として使用する。

使用したアルキルフェノールーアルデヒド樹脂（構成分 C）の特性

C1) ノニルフェノールーホルムアルデヒド樹脂

C2) ドデシルフェノールーホルムアルデヒド樹脂

C3) C_{20/24}ーアルキルフェノールーホルムアルデヒド樹脂

使用したパラフィン分散剤（構成分 D）の特性

D1) ドデセニルースピロビスラクトンと、第一獣脂肪アミン及び第二獣脂肪アミンからなる混合物との反応生成物

D2) C₁₄/C₁₆ーαーオレフィン、無水マレイン酸及びアシルポリグリコールからなるターポリマーと 2 当量のジ獣脂肪アミンとの反応生成物

試験油の特性

沸騰特性データの測定は、ASTM D-86 に従い、CFPP 値の測定は、EN 116 に従い、そして曇り点の測定は、ISO 3015 に従い行った。

【0151】

【表 3】

表 2：試験油の特性データ

	試験油 1	試験油 2	試験油 3	試験油 4
初留点[°C]	169	200	174	241
20% [°C]	211	251	209	256
90% [°C]	327	342	327	321
95% [°C]	344	354	345	341
曇り点 [°C]	-9.0	-4.2	-6.7	-8.2
CFPP [°C]	-10	-6	-8	-10
硫黄含有率	33 ppm	35 ppm	210 ppm	45 ppm

【0152】

添加剤の作用

表 4 には、従来技術と比較して優れた本発明の添加剤の作用を、CFPP 試験（EN 116 に従う低温濾過器目詰まり試験）に基づき、鉱油及び鉱油蒸留物にエチレンコポリマーと共に使用した場合について記載する。

【0153】

中間留分中でのパラフィン分散性は、以下に記載のように、短時間沈降試験で測定した。

【0154】

表に記載の添加剤成分と混合した中間留分 150 ml を、低温室に置いた 200 ml メスシリンダー中で、-2 °C/時間の速度で-13 °C に冷却し、そしてこの温度で 16 時間置いた。次いで、沈降したパラフィン相並びにその上にある油相の体積及び外観を目視で測定、評価した。沈降体積が少ない上にそれと同時に均一に濁った油相となること、または沈降体積が大きい上に透明な油相となること、良好なパラフィン分散性を意味する。更に、下部の 20 体積%を分取し、ISO 3015 に従いその曇り点を測定した。この下相の曇り点（C_{P_{KS}}）が油の空値から僅かにだけ異なることが良好なパラフィン分散性を

10

20

30

40

50

示す。

表 3： 試験油 1 における C F P P 作用

本発明のエステル A の C F P P 作用を、同量の C 及び D との組み合わせにおいて試験油 1 において以下に示すように測定した。

【0155】

【表 4】

	A	C	D	B3 (ppm)		
				50	75	100
例 1	50 ppm A1	50 ppm C1	50 ppm D2	-29	-31	-30
例 2	50 ppm A11	50 ppm C2	50 ppm D1	-27	-30	-30
例 3	50 ppm A7	50 ppm C1	50 ppm D2	-17	-28	-29
例 4	50 ppm A12	50 ppm C1	50 ppm D2	-19	-31	-29
例 5	50 ppm A8	50 ppm C1	50 ppm D2	-21	-29	-29
例 6	50 ppm A9	50 ppm C1	50 ppm D2	-18	-24	-29
例 7	50 ppm A2	50 ppm C1	50 ppm D2	-26	-29	-28
例 8	50 ppm A3	50 ppm C1	50 ppm D2	-30	-27	-30
例 9	50 ppm A5	50 ppm C1	50 ppm D2	-22	-29	-30
例 10	50 ppm A10	50 ppm C1	50 ppm D2	-19	-30	-29
例 11	50 ppm A6	50 ppm C1	50 ppm D2	-16	-26	-29
例 12	50 ppm A15	50 ppm C1	50 ppm D2	-28	-30	-31
例 13	50 ppm A13	50 ppm C1	50 ppm D2	-14	-22	-28
例 14 (比較例)	—	75 ppm C1	75 ppm D2	-12	-17	-21

10

20

【0156】

表 4： 試験油 2 における C F P P 作用

添加剤構成成分 A を、5 部の B 2) と混合し、そして試験油 2 においてその C F P P 作用について試験した。

【0157】

【表 5】

	構成成分 A	CFPP [°C]		
		100 ppm	200 ppm	300 ppm
例 15 (比較例)	A1	-11	-20	-21
例 16 (比較例)	A2	-11	-22	-23
例 17 (比較例)	A3	-10	-20	-22
例 18 (比較例)	A4	-10	-18	-23
例 19 (比較例)	A13	-8	-10	-17
例 20 (比較例)	—	-6	-8	-9

30

40

【0158】

表 5：試験油 3 における C F P P 及び分散作用

試験油 3 での分散性試験のために、全ての測定において追加で 200 ppm の添加剤 B 1) を計量添加した。

【0159】

【表 6】

	添加剤		試験油 3 (CP -6.7℃)			
	A	C	沈降物 [体積%]	油相の 外観	CFPP [℃]	CP _{KS} [℃]
例 21(V)	100 ppm A1	50 ppm C1	0	濁りあり (trüb)	-23	-5.9
例 22(V)	100 ppm A1	50 ppm C2	7	濁りあり	-24	-3.3
例 23(V)	100 ppm A2	50 ppm C2	10	濁りあり	-21	-2.4
例 24(V)	100 ppm A1	50 ppm C3	20	曇りあり (wolkig)	-21	-0.8
例 25(V)	50 ppm A2	100 ppm C1	20	曇りあり	-26	-1.4
例 26(V)	100 ppm A3	50 ppm C1	10	濁りあり	-28	-1.4
例 27(V)	50 ppm A3	100 ppm C1	0	濁りあり	-28	-5.3
例 28(V)	100 ppm A4	100 ppm C1	7	濁りあり	-21	-3.6
例 29(V)	50 ppm A4	100 ppm C1	13	濁りあり	-27	-2.0
例 30(V)	100 ppm A5	50 ppm C1	3	濁りあり	-22	-6.1
例 31(V)	50 ppm A5	100 ppm C1	15	濁りあり	-22	-2.0
例 32(V)	100 ppm A6	50 ppm C1	20	曇りあり	-23	-1.6
例 33(V)	50 ppm A6	100 ppm C1	3	濁りあり	-21	-4.4
例 34(V)	100 ppm A15	50 ppm C1	0	濁りあり	-25	-6.2
例 35 (V)	100 ppm A14	50 ppm C1	16	透明	-18	+3.0
例 36 (V)	150 ppm A1	—	20	透明	-20	+3.4
例 37 (V)	150 ppm A2	—	20	透明	-19	+3.2
例 38 (V)	—	150 ppm C1	10	曇りあり	-20	+0.1
例 39 (V)	—	—	25	透明	-19	+3.6

(V)は比較例。

【0160】

表 6：試験油 4 における C F P P 及び分散作用

試験油 4 での分散性試験のために、全ての測定において追加で 200 ppm の添加剤 B 1 を計量添加した。

【0161】

10

20

30

40

【表 7】

	添加剤		試験油 4 (CP -8.2℃)			
	A	C	沈降物 [体積%]	油相の 外観	CFPP [℃]	CP _{KS} [℃]
例 40(V)	100 ppm A1	100 ppm C1	0	濁りあり	-24	-6.3
例 41(V)	100 ppm A1	100 ppm C1	0	濁りあり	-24	-7.5
例 42(V)	50 ppm A3	100 ppm C1	0	濁りあり	-24	-5.4
例 43(V)	50 ppm A3	100 ppm C1	0	濁りあり	-28	-5.3
例 44(V)	100 ppm A5	50 ppm C1	50	曇りあり	-23	-3.3
例 45(V)	100 ppm A5	100 ppm C1	0	濁りあり	-23	-5.5
例 46(V)	50 ppm A5	100 ppm C1	70	曇りあり	-24	-4.3
例 47 (V)	100 ppm A14	50 ppm C1	16	透明	-18	-1.1
例 48 (V)	150 ppm A1	—	20	透明	-21	+2.4
例 49 (V)	—	150 ppm C1	35	曇りあり	-20	+1.2
例 50 (V)	—	—	20	透明	-18	+2.6

(V)は比較例。

【0162】

表 7：試験油 1 における C F P P 及び分散作用

試験油 1 での分散性試験のために、全ての測定において追加で 7 5 p p m の添加剤 B 3 を計量添加した。

【0163】

【表 8】

	添加剤			試験油 1 (CP -9.0 ℃)			
	A	C	D	沈降物 [体積%]	油相の 外観	CFPP [℃]	CP _{KS} [℃]
例 51	50 ppm A1	50 ppm C1	50 ppm D2	0	濁りあり	-29	-7.2
例 52	80 ppm A1	90 ppm C1	90 ppm D2	0	濁りあり	-30	-8.0
例 53	50 ppm A2	50 ppm C1	50 ppm D2	0	濁りあり	-27	-7.4
例 54	50 ppm A3	50 ppm C1	50 ppm D2	0	濁りあり	-29	-6.7
例 55	50 ppm A4	50 ppm C1	50 ppm D2	0.5	濁りあり	-28	-6.0
例 56	50 ppm A6	50 ppm C1	50 ppm D2	0.5	濁りあり	-28	-6.7
例 57(V)	100 ppm A1	50 ppm C1	—	0.3	濁りあり	-24	-6.7
例 58	150 ppm A2	—	50 ppm D2	10	曇りあり	-24	-0.5
例 59 (V)	—	50 ppm C1	100 ppm D2	2	濁りあり	-25	-4.5
例 60 (V)	—	—	—	25	透明	-21	2.2

(V)は比較例。

【手続補正書】

【提出日】平成15年9月23日(2003.9.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 3 個の OH 基を有するアルコキシル化されたポリオール（A）の少なくとも一種及び極性窒素含有パラフィン分散剤（D）の少なくとも一種を含み、前記脂肪酸エステルが、15 mg KOH/g 未満の OH 価を有する、硫黄含有率が最大で 0.05 重量%である中間留分用の添加剤。

【請求項 2】

アルコキシル化されたポリオール（A）が、アルキレンオキシド 1～100 モルと反応させた、3 個以上の OH 基を有するポリオールから誘導されたものである、請求項 1 の添加剤。

【請求項 3】

アルコキシル化されたポリオール（A）が、炭素原子数が 8～50 の脂肪酸によりエステル化されている、請求項 1 及び／または 2 の添加剤。

【請求項 4】

アルコキシル化されたポリオール（A）が、炭素原子数が 8～50 の脂肪酸の少なくとも一種及び脂溶性多価カルボン酸の少なくとも一種からなる混合物によりエステル化されている、請求項 1～3 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 5】

アルコキシル化されたポリオール（A）がグリセリンから誘導されたものである、請求項 1～4 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 6】

極性窒素含有パラフィン分散剤として、脂肪族もしくは芳香族アミンと、脂肪族もしくは芳香族モノー、ジー、トリーもしくはテトラカルボン酸またはその無水物とを反応させることによって得ることができる低分子量もしくはポリマー性油溶性窒素化合物を含む、請求項 1～5 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 7】

極性窒素含有パラフィン分散剤として、炭素原子数が 8～36 の第二脂肪アミンのアミン塩及び／またはアミドを含む、請求項 1～6 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 8】

追加的に、少なくとも一種のエチレンコポリマー（B）を含む、請求項 1～7 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 9】

エチレンコポリマー（B）が、炭素原子数が 2～15 の脂肪族カルボン酸の不飽和ビニルエステルの少なくとも一種を含む、請求項 8 の添加剤。

【請求項 10】

エチレンコポリマー（B）が、エチレンの他に、10～40 モル%の割合でコモノマーを含む、請求項 8 及び／または 9 の添加剤。

【請求項 11】

追加的に、少なくとも一種のアルキルフェノールーアルデヒド樹脂（C）を含む、請求項 1～10 の一つまたはそれ以上の添加剤。

【請求項 12】

アルキルフェノールーアルデヒド樹脂（C）のアルキル基が 1～50 個の炭素原子を有する、請求項 11 の添加剤。

【請求項 13】

アルキルフェノールーアルデヒド樹脂（C）が、炭素原子数 1～10 の少なくとも一種のアルデヒドから誘導されたものである、請求項 11 及び／または 12 の添加剤。

【請求項 14】

添加剤を 5～90 重量%の割合で含む、有機溶媒または有機分散媒体中の請求項 1～13 の一つまたはそれ以上の添加剤の分散液。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 13 の一つまたはそれ以上の添加剤を含む、硫黄含有率が最大で 0.05 重量 % の中間留分。

【請求項 16】

硫黄含有率が最大で 0.05 重量 % の中間留分の低温流動性及びパラフィン分散性を向上させるために、請求項 1 ～ 13 の一つまたはそれ以上の添加剤を使用する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/12232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10L1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, API Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 522 906 A (HASHIMOTO JIRO ET AL) 4 June 1996 (1996-06-04) example 1; table 2 ---	1-3,5,7
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 003 (C-395), 7 January 1987 (1987-01-07) & JP 61 181892 A (KAO CORP), 14 August 1986 (1986-08-14) abstract ---	1-17
Y	EP 0 413 279 A (HOECHST AG) 20 February 1991 (1991-02-20) cited in the application page 2, line 42 -page 3, line 21; examples --- -/--	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2003

Date of mailing of the international search report

15/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Keipert, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/12232

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 606 055 A (HOECHST AG) 13 July 1994 (1994-07-13) cited in the application page 2, line 52 -page 7, line 23 page 11, line 20 - line 33 ---	1-17
Y	US 3 762 888 A (KOBEL ET AL) 2 October 1973 (1973-10-02) column 7, line 1 - line 14 column 11, line 5 -column 13, line 10 ---	1,9-11, 15-17
Y	US 5 998 530 A (TEPPER ULRICH ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) column 3, line 11 - line 35 column 4, line 64 -column 5, line 41 ---	1,12-17
A	US 5 618 779 A (KLEIN JOHANN ET AL) 8 April 1997 (1997-04-08) the whole document ---	1-6
A	EP 0 679 632 A (ARCO CHEM TECH) 2 November 1995 (1995-11-02) the whole document -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/12232

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5522906	A	04-06-1996	JP 7003276 A	06-01-1995
			JP 7026276 A	27-01-1995
			JP 7157779 A	20-06-1995
			JP 7145391 A	06-06-1995
JP 61181892	A	14-08-1986	NONE	
EP 0413279	A	20-02-1991	DE 3926992 A1	21-02-1991
			CA 2023299 A1	17-02-1991
			DE 59000652 D1	04-02-1993
			EP 0413279 A1	20-02-1991
			JP 3115492 A	16-05-1991
			NO 903593 A	18-02-1991
			US 5186720 A	16-02-1993
EP 0606055	A	13-07-1994	AT 158314 T	15-10-1997
			CA 2112855 A1	07-07-1994
			DE 59404053 D1	23-10-1997
			DK 606055 T3	14-04-1998
			EP 0606055 A2	13-07-1994
			ES 2110124 T3	01-02-1998
			FI 940033 A	07-07-1994
			JP 6279551 A	04-10-1994
			NO 940040 A	07-07-1994
			SG 83642 A1	16-10-2001
			US 5391632 A	21-02-1995
US 3762888	A	02-10-1973	CA 965948 A1	15-04-1975
			DE 2156425 A1	18-05-1972
			FR 2114718 A5	30-06-1972
			GB 1364883 A	29-08-1974
			IT 940603 B	20-02-1973
			JP 54019406 B	14-07-1979
US 5998530	A	07-12-1999	DE 19700159 A1	09-07-1998
			DE 19739272 A1	11-03-1999
			AT 223953 T	15-09-2002
			CA 2226278 A1	07-07-1998
			DE 59708189 D1	17-10-2002
			EP 0857776 A1	12-08-1998
			ES 2183073 T3	16-03-2003
			JP 10245575 A	14-09-1998
			NO 980064 A	08-07-1998
US 5618779	A	08-04-1997	DE 4323771 A1	19-01-1995
			AT 188728 T	15-01-2000
			DE 59409077 D1	17-02-2000
			WO 9502659 A1	26-01-1995
			EP 0708811 A1	01-05-1996
			ES 2142403 T3	16-04-2000
EP 0679632	A	02-11-1995	US 5466843 A	14-11-1995
			AT 175184 T	15-01-1999
			CA 2147200 A1	30-10-1995
			DE 69506937 D1	11-02-1999
			DE 69506937 T2	27-05-1999
			EP 0679632 A2	02-11-1995
			ES 2126215 T3	16-03-1999

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12232

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 606 055 A (HOECHST AG) 13. Juli 1994 (1994-07-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 52 -Seite 7, Zeile 23 Seite 11, Zeile 20 - Zeile 33 ---	1-17
Y	US 3 762 888 A (KOBBER A ET AL) 2. Oktober 1973 (1973-10-02) Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 14 Spalte 11, Zeile 5 -Spalte 13, Zeile 10 ---	1,9-11, 15-17
Y	US 5 998 530 A (TEPPER ULRIKE ET AL) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) Spalte 3, Zeile 11 - Zeile 35 Spalte 4, Zeile 64 -Spalte 5, Zeile 41 ---	1,12-17
A	US 5 618 779 A (KLEIN JOHANN ET AL) 8. April 1997 (1997-04-08) das ganze Dokument ---	1-6
A	EP 0 679 632 A (ARCO CHEM TECH) 2. November 1995 (1995-11-02) das ganze Dokument -----	1-6

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5522906 A	04-06-1996	JP 7003276 A	06-01-1995
		JP 7026276 A	27-01-1995
		JP 7157779 A	20-06-1995
		JP 7145391 A	06-06-1995
JP 61181892 A	14-08-1986	KEINE	
EP 0413279 A	20-02-1991	DE 3926992 A1	21-02-1991
		CA 2023299 A1	17-02-1991
		DE 59000652 D1	04-02-1993
		EP 0413279 A1	20-02-1991
		JP 3115492 A	16-05-1991
		NO 903593 A	18-02-1991
		US 5186720 A	16-02-1993
EP 0606055 A	13-07-1994	AT 158314 T	15-10-1997
		CA 2112855 A1	07-07-1994
		DE 59404053 D1	23-10-1997
		DK 606055 T3	14-04-1998
		EP 0606055 A2	13-07-1994
		ES 2110124 T3	01-02-1998
		FI 940033 A	07-07-1994
		JP 6279551 A	04-10-1994
		NO 940040 A	07-07-1994
		SG 83642 A1	16-10-2001
		US 5391632 A	21-02-1995
US 3762888 A	02-10-1973	CA 965948 A1	15-04-1975
		DE 2156425 A1	18-05-1972
		FR 2114718 A5	30-06-1972
		GB 1364883 A	29-08-1974
		IT 940603 B	20-02-1973
		JP 54019406 B	14-07-1979
US 5998530 A	07-12-1999	DE 19700159 A1	09-07-1998
		DE 19739272 A1	11-03-1999
		AT 223953 T	15-09-2002
		CA 2226278 A1	07-07-1998
		DE 59708189 D1	17-10-2002
		EP 0857776 A1	12-08-1998
		ES 2183073 T3	16-03-2003
		JP 10245575 A	14-09-1998
		NO 980064 A	08-07-1998
US 5618779 A	08-04-1997	DE 4323771 A1	19-01-1995
		AT 188728 T	15-01-2000
		DE 59409077 D1	17-02-2000
		WO 9502659 A1	26-01-1995
		EP 0708811 A1	01-05-1996
		ES 2142403 T3	16-04-2000
EP 0679632 A	02-11-1995	US 5466843 A	14-11-1995
		AT 175184 T	15-01-1999
		CA 2147200 A1	30-10-1995
		DE 69506937 D1	11-02-1999
		DE 69506937 T2	27-05-1999
		EP 0679632 A2	02-11-1995
		ES 2126215 T3	16-03-1999

フロントページの続き

(72)発明者 クルル・マティアス

ドイツ連邦共和国、ハルクスハイム、アム・ラインヘッセンブリック、2 7

(72)発明者 ヘス・マルチャーナ

ドイツ連邦共和国、ミュールハイム・アン・デア・ルール、ジープマンズ・ホフ、2 5

Fターム(参考) 4H013 CC01 CC02 CE03