

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3662924号  
(P3662924)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月1日(2005.4.1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C I O L 1/14  
C I O L 1/18  
C I O L 1/22

C I O L 1/14  
C I O L 1/18 A  
C I O L 1/22 B  
C I O L 1/22 C  
C I O L 1/22 Z

請求項の数 19 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平6-510645	(73) 特許権者	エクソン ケミカル パテント インコーポレイテッド
(86) (22) 出願日	平成5年10月21日(1993.10.21)		アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O 7036 リンデン イースト リンデン アベニュー 1900
(65) 公表番号	特表平8-502539	(74) 代理人	弁理士 中村 稔
(43) 公表日	平成8年3月19日(1996.3.19)	(74) 代理人	弁理士 大塚 文昭
(86) 国際出願番号	PCT/EP1993/002908	(74) 代理人	弁理士 穴戸 嘉一
(87) 国際公開番号	W01994/010267	(74) 代理人	弁理士 竹内 英人
(87) 国際公開日	平成6年5月11日(1994.5.11)		
審査請求日	平成12年10月20日(2000.10.20)		
(31) 優先権主張番号	9222458.3		
(32) 優先日	平成4年10月26日(1992.10.26)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油添加剤及び組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

生物燃料、石油ベースの燃料油、及び添加剤を含有する燃料油組成物であって、該添加剤が、(a) エチレンの油溶性共重合体、又は、(b) コームポリマー、又は、(c) 極性窒素化合物、又は、(d) 10から30の炭素原子を有する少なくとも1つの実質上線状のアルキル基が非重合有機残基と結合して、前記アルキル基の炭素原子と1以上の非末端酸素原子を含む少なくとも1つの原子の線状鎖を提供する化合物、又は(e) 前記成分(a)、(b)、(c)、(d)のうち1以上のものを含有する、少なくとも1つの石油燃料油ワックス結晶改質剤又は流動点下降剤又はその両者を含有する燃料油組成物。

【請求項2】

生物燃料が植物油又は再エステル化した植物油である請求項1記載の組成物。

【請求項3】

生物燃料がナタネ油又はナタネ油から誘導したものである請求項2記載の組成物。

【請求項4】

生物燃料がナタネ油メチルエステルである請求項2記載の組成物。

【請求項5】

石油ベースの燃料が中間留出フラクションである請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の組成物。

【請求項6】

石油ベースの燃料がディーゼル燃料である請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の組

成物。

【請求項 7】

生物燃料が燃料組成物のうち重量比で5%から75%である請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の組成物。

【請求項 8】

成分(a)が存在し、該成分(a)がエチレンとエチレン性不飽和エステルとの油溶性共重合体である請求項1乃至請求項7のいずれか1項記載の組成物。

【請求項 9】

成分(a)がエチレン、及び、不飽和アルコールと飽和カルボン酸とのエステルの共重合体である請求項7記載の組成物。

10

【請求項 10】

成分(a)が存在し、該成分(a)がエチレン由来のユニットに加えて、式Xのユニットを有するエチレン共重合体を含有する請求項1乃至請求項9のいずれか1項記載の組成物。



(式X中、RはH又はCH<sub>3</sub>であり、R<sup>30</sup>は式COOR<sup>3</sup>又はOOCR<sup>4</sup>(式中R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は独立に炭化水素基である)である。)

【請求項 11】

成分(a)が存在し、該成分(a)が第1共重合体より分子量が大きく、エステル含量が低い第2共重合体を有する2つのエチレン-不飽和エステル共重合体を含有する請求項1乃至請求項10のいずれか1項記載の組成物。

20

【請求項 12】

成分(a)が存在し、該成分(a)が

(i)エチレン由来のユニットの他に、式Iのユニットを7.5モルパーセントから35モルパーセントで有する油溶性エチレン共重合体、及び、



(ii)エチレン由来のユニットの他に、式IIのユニットを10モルパーセントまで有する油溶性エチレン共重合体を含有する請求項11記載の組成物。



(式中、Rは各々独立にH又はCH<sub>3</sub>であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々独立に式COOR<sup>3</sup>又はOOCR<sup>4</sup>の基であり(式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は独立に炭化水素基である)、ポリマー(i)中のユニットIの比率がポリマー(ii)中のユニットIIの比率より少なくとも2モルパーセント多い。)

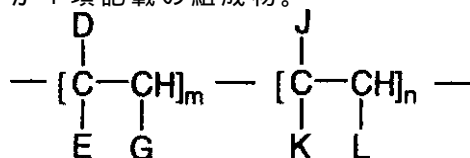
30

【請求項 13】

油をベースとして、全体として0.0005%から1%の添加剤を含む請求項1乃至請求項12のいずれか1項記載の組成物。

【請求項 14】

成分(b)が存在し、該成分(b)が以下の一般式である請求項1乃至請求項13のいずれか1項記載の組成物。



40

(式中D = R、COOR<sup>11</sup>、OCOR、R<sup>12</sup>COOR<sup>11</sup>、又はOR<sup>11</sup>であり、

E = H、CH<sub>3</sub>、D、又はR<sup>12</sup>であり、

G = H又はDであり、

J = H、R<sup>12</sup>、R<sup>12</sup>COOR<sup>11</sup>、又はアリールもしくは複素環基であり、

K = H、COOR<sup>2</sup>、OCOR<sup>12</sup>、OR<sup>12</sup>、又はCOOHであり、

L = H、R<sup>2</sup>、COOR<sup>2</sup>、OCOR<sup>2</sup>、COOH、又はアリールであり、

R<sup>11</sup> C<sub>10</sub>炭化水素基、

R<sup>12</sup> C<sub>1</sub>炭化水素基、

50

であり、 $m$ 及び $n$ はモル比を表しており、 $m$ は1.0から0.4の範囲内であり、 $n$ は0から0.6の範囲内である。) )

【請求項15】

コームポリマーが酢酸ビニル及びフマル酸エステルの共重合体である請求項14記載の組成物。

【請求項16】

エステル基が12から20の炭素原子を有するアルキル基である請求項15記載の組成物。

【請求項17】

エステル基が12の炭素原子を有するアルコール又は12及び14の炭素原子を有するアルコール混合物から誘導される請求項16記載の組成物。

10

【請求項18】

生物燃料中に、又は、生物燃料及び石油ベースの燃料油の混合物中に請求項1乃至請求項17のいずれか1項で記載した添加剤を含有する添加濃縮物。

【請求項19】

請求項1乃至請求項17のいずれか1項で記載した添加剤を含む、生物燃料及び石油ベースの燃料油を含有する燃料混合物用低温特性改良剤。

【発明の詳細な説明】

本発明は油組成物、主として燃料油組成物に関し、より特に低温でワックスを生成しやすい燃料油組成物、及びそのような燃料油組成物のための添加剤組成物に関する。

石油から誘導されたもの又は植物源から誘導されたもののいずれであっても、燃料油には燃料の流動性を失わせるゲル構造を形成するようなワックスの大きな結晶として低温で沈澱する傾向にある成分が含まれている。燃料がまだ流動できる最低温度は、流動点として知られている。

20

燃料の温度が低下して流動点に近づくと、ライン及びポンプを通して燃料を運ぶのが困難になる。また、ワックスの結晶は流動点以上の温度で燃料ライン、スクリーン、及びフィルターを詰まらせる傾向にある。これらの問題は当業界において十分認識されており、燃料油の流動点を低下させるさまざまな添加剤が提案され、それらの多くは商業上用いられている。同様に、実際に生成するワックス結晶のサイズを減少し形状を変化させる他の添加剤も提案されており、商業上用いられている。結晶サイズが小さければフィルターを詰まらることが少ないため、結晶サイズがより小さいものが好ましい。ディーゼル燃料からのワックスは、主にアルカンワックスであるが、小板体として結晶化する。ある添加剤ではこれを阻害してワックスを針状質のものとし、得られる針状結晶体は小板体よりもフィルターを通り抜け易い。添加剤は形成した結晶を燃料中で懸濁状態に保持する効果をも有し、得られたものは沈降を減少し、閉塞を防止するということにも役に立つという効果をも有する。

30

植物源からの燃料は、生物燃料 (biofuel) としても知られ、燃焼における環境への損害が少ないと考えられており、再生可能な資源から得られている。燃焼において生成する二酸化炭素の量は、石油蒸留燃料、例えばディーゼル燃料と同じ量から生成する二酸化炭素と比較して少なく、かつ二酸化硫黄もほとんど生成されないと報告されている。植物油、例えばナタネ油のある誘導体、例えば鹸化及び一価アルコールとの再エステル化によって得られるものは、ディーゼル燃料代替物として使用することができる。ナタネ油エステル (rapeseed ester)、例えばナタネ油メチルエステル (RME) と石油蒸留燃料との混合物で、その体積比を例えば10:90としたものは、近い将来市販入手可能となるであろうと最近報告されている。

40

しかし、そのような混合物は各々の成分より低い低温流動特性しか有していないかもしれない。低温での燃料の流動性の測定は、Journal of the Institute of Petroleum、52巻 (1966年)、173 - 185頁に記載されているコールドフィルタープラグギング点 (cold filter plugging point) (CFPP) 試験として記載されている。あるケースとして、以下により詳述されているが、CFPPが - 6 のディーゼル燃料とCFPP - 13 のRMEとを同体積で加えた混合物はCFPPがたったの - 5 でしかなかったが、ディーゼル:RMEが90:10の混合物

50

ではCFPPが - 4 であったので、両者ともに各々の燃料のみの場合よりもCFPPが高かった。

ワックスが燃料中に生成するのに十分な低温で生じる別の問題として、いかなる貯蔵器の低部においてもワックスが沈降することがある。これは2つの影響による。ワックスの沈降層が低部の出口を閉じてしまうかもしれないという器それ自体による第1の影響と、燃料の連続使用による第2の影響による。燃料中ワックスリッチな部分の組成物は残りの部分の組成物とは異なり、残りの部分から得られる均一燃料の組成物より低温特性が劣っている。

生成するワックスの性質を変化させ、その結果燃料中に懸濁させておくことができるのに有用なさまざまな添加剤があり、燃料中における添加剤の有効性に依存して均一性がより高くなったり、又はより低くなったりして、容器内の燃料の深さを通してワックス材料の分散が達成される。

CFPP降下剤及びワックス沈降防止剤が作用する方法は完全には理解されていないが、それらの有効性は燃料中のアルカンが添加剤のアルキル又はアルキレン鎖にマッチするか否かに著しく依存し、アルカンワックス結晶成長は例えば添加剤中の同じ長さのアルキル鎖が共結晶することにより影響を受けるという事実が存在する。

脂肪族中間留燃料には主としてアルカンが含まれる一方、生物燃料の脂肪族部分には不飽和鎖が高い比率で含まれている。例えば、ナタネ油は、典型的には $C_{16}$ から $C_{18}$ の飽和酸を11%から19%含む他に、 $C_{18}$ から $C_{12}$ のモノ不飽和酸を23%から32%、ジ不飽和酸を40%から50%、及びトリ不飽和酸を4%から12%（主としてオレイン酸、リノール酸、リノレン酸、及びエルカ酸）のエステルが含まれている。これらは飽和材料と同じようには結晶化せず、ゆえに石油ベースの燃料の低温特性を改良するのに好適な添加剤は生物燃料に有効であろうということ、及び、生物燃料と石油ベースの燃料との混合物中の有効性は混合物中の石油ベースの燃料の比率によって限定されるであろうということは期待されない。しかし、あるコールドフロー添加剤は石油燃料のみにおける場合と比較して、生物燃料 - 石油燃料混合物の低温特性に有利な効果を有するということが意外にも見出された。

本発明は生物燃料、石油ベースの燃料油、及び少なくとも1つの石油燃料油ワックス結晶改質剤又は流動点下降剤又はその両者を含む添加剤を含有する燃料油組成物を提供する。石油燃料油ワックス結晶改質剤又は流動点下降剤又はその両者には、(a) エチレンの油性共重合体、又は、(b) コームポリマー、又は、(c) 極性窒素化合物、又は、(d) 10から30の炭素原子を有する少なくとも1つの実質上線状のアルキル基が非重合有機残基と結合して、前記アルキル基の炭素原子と1以上の非末端酸素原子を含む少なくとも1つの原子の線状鎖を提供する化合物、又は(e) 成分(a)、(b)、(c)、(d)のうち1以上のものを含有する。

生物燃料又は植物源、特に農産物から得られる燃料として、例えば、液体燃料、特に油を用いてもよい。好ましい油は植物油、例えば、大豆油、ヤシ油、ヒマワリ油、綿実油、ピーナッツ油、ココナッツ油、又はナタネ油であり、それ自体か、又は、鹸化及び1価アルコール、特にメタノールが好ましいがそれでエステル化（又はエステル交換）したもののいずれかをしたものが好ましい。ここで好ましい生物燃料はナタネ油メチルエステルである。

石油ベースの燃料油は蒸留物がよく、特に中間留出物、石油フラクションがよい。そのような蒸留燃料油は一般に100 から500 の範囲、例えば150 から400 の範囲で沸騰する。燃料油は、常温蒸留物もしくは真空蒸留物、又は、分解ガス油もしくは直留物と熱的及び/又は触媒的分解蒸留物とのいかなる比率の配合物を含有してもよい。最も一般的な石油蒸留燃料にはケロシン、ジェット燃料、ディーゼル燃料、加熱油、及び重質燃料油がある。加熱油は直留常温蒸留物であるのがよく、又は加熱油は真空ガス油もしくは分解成分もしくはその両者を含んでいてもよい。

本発明は全ての比率の燃料の混合物に応用可能である。しかし、より特には組成物が生物原料を5%から75%まで、より特に10%から50%まで含有するのがよい。1以上の他のタイプの燃料の混合物に2以上の石油ベースの燃料を用いること、又は、特に2以上の生物

10

20

30

40

50

燃料を用いることも本発明の範囲に含まれる。

本発明の燃料の混合物がメタノールを体積で5%未満、例えば4%、3%、2%、もしくは1%含むか、又は実質上メタノールを含まないのが好ましい。

添加剤の成分を次にさらに詳しく述べる。各々のポリマー又は化合物が本明細書で定義する(a)、(b)、(c)、及び(d)のうちの一つ以上になってもよいことを書き添えておく。

(a) エチレンの油溶性共重合体

油溶性共重合体(成分(a))は、エチレンと不飽和カルボン酸及び飽和アルコールからなるエステルとの共重合体のような、エチレンとエチレン性不飽和エステルとの共重合体としてもよいが、エステルは不飽和アルコールを飽和カルボン酸とから得たエステルが好ましい。エチレン-ビニルエステル共重合体がよく、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、エチル-ヘキサン酸ビニル共重合体、又はエチル-オクタン酸ビニル共重合体が好ましい。

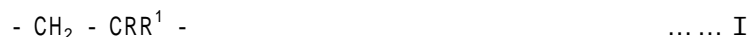
より特に、成分(a)はエチレン由来のユニットの他に式Xのユニットを有するエチレン共重合体を含有するものがよい。



(式中、RはH又はCH<sub>3</sub>であり、R<sup>30</sup>は式COOR<sup>3</sup>又はOOCR<sup>4</sup>(式中R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は独立に炭化水素基である)である。)

米国特許第3,961,916号に記載されているように、ワックス成長阻止剤及び成核剤の双方を含有する組成物は、中間留出燃料油の低温流動を改善するのに有効である。阻止剤及び成核剤として、それぞれ、エステル含量が多い低分子量のエチレン-不飽和エステルポリマー、及びエステル含量が少ない高分子量のエチレン-不飽和エステルポリマーが好ましい。両者の共重合体において、エステルは酢酸ビニルがよい。そのような組合せは本発明において大変有効であることが見出された。より特に、組合せとして

(i) エチレン由来のユニットの他に式Iのユニットを7.5から35モルパーセントを有する油溶性エチレン共重合体、及び



(ii) エチレン由来のユニットの他に式IIのユニットを10モルパーセントまで有する油溶性エチレン共重合体を含有するものである。



(式中、Rは各々独立にH又はCH<sub>3</sub>であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々独立に式COOR<sup>3</sup>又はOOCR<sup>4</sup>の基であり(式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は独立に炭化水素基である)、ポリマー(i)中のユニットIの比率がポリマー(ii)中のユニットIIの比率より少なくとも2モルパーセント多い。)

本明細書中で用いられる『炭化水素基』の語は、直接分子の残りの部分に結合した炭素原子を有して、炭化水素又は主に炭化水素の性質を有する基に関する。それらの中には脂肪族(例えば、アルキル又はアルケニル)、脂環式(例えば、シクロアルキル又はシクロアルケニル)、芳香族、脂肪族及び脂環式-置換した芳香族、並びに、芳香族-置換した脂肪族及び脂環式基が挙げられるであろう。脂肪族基は飽和であるのがよい。これらの基には、その存在によってその基の主として炭化水素の性質を変えないような非炭化水素置換体を含んでいてもよい。その例として、ケト、ハロ、ヒドロキシ、ニトロ、シアノ、アルコキシ、及びアシルが挙げられる。炭化水素基が置換されているならば、単一(モノ)置換体が好ましい。置換された炭化水素基の例として、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、2-ケトプロピル、エトキシエチル、及びプロポキシプロピルが挙げられる。これらの基は、そうでない場合は炭素原子からなる鎖内又は環内に炭素以外の原子をも含んでいても、炭素に代わって他の原子を含んでいてもよい。好適なヘテロ原子として、例えば窒素、イオウ、及び好ましくは酸素が挙げられる。炭化水素基は多くとも30の炭素原子を含んでいるのがよく、好ましくは多くとも15であり、より好ましくは多くとも10であり、最も好ましくは多くとも8の炭素原子を含むのがよい。上記の式X、I、及びIIに関して、RはHであるのがよく、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は各々独立にアルケニル又は上記で示したものがよく、好ましくは線状のアルキル基がよい。アルキル又はア

10

20

30

40

50

ルケニル基が分岐の場合、例えば2-エチルヘキシル基の場合、アルファ炭素原子はメチレン基の部分であるのがよい。アルキル又はアルケニル基は炭素原子を30まで含むものがよく、炭素原子が好ましくは1(アルケニルの場合は2)から14のものがよく、より好ましくは1から10の炭素原子を含むものがよい。アルキル又はアルケニル基の例として、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル、並びに、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、及びイコシルの異性体、好ましくは線状異性体、並びにこれらに対応するアルケニル(アルカ-オメガ-エニルがよい)基が挙げられる。

シクロアルキル、アルカーリル、及びアリール基として、例えば、シクロアルキル、ベンジル、及びフェニルを挙げることができる。

共重合体又は複数の共重合体には、上述の式以外に次の式のユニットをも含むことができる。例えば、式IIIのユニット、又は式IVのユニットである。



(式中、 $R^5$ は-OHである。)



(式中、 $R^6$ 及び $R^7$ は各々独立に水素又は炭素原子が6までのアルキル基を示し、式IVのユニットはイソブチレン、ジイソブチレン、2-メチルブテン-2又は2-メチルペンテン-2から誘導されるものがよい。)

式X、I、又はIIのユニットは末端ユニットであってもよいが、内部ユニットである方がよい。式Iのユニットは、ポリマー(i)を10から25モルパーセント、好ましくは10から20モルパーセント、より好ましくは11から16モルパーセントであるのがよい。式IIのユニットは、ポリマー(ii)を7.5モルパーセントまで、好ましくは0.3から7.5モルパーセントまで、より好ましくは3.5から7.0モルパーセントまでであるのがよい。

上記の式Xのユニットを有する共重合体のうち、式Xのユニットが5から40モルパーセントであるのが好ましく、より好ましくは7.5から35モルパーセント、最も好ましくは7.5から25モルパーセントであるのがよい。そのような共重合体は、ゲル透過クロマトグラフィーで測定した数平均分子量が高くとも14000で、好ましくは2000から5500であり、最も好ましくは3000から4000であるのがよい。

共重合体(i)は、ゲル透過クロマトグラフィーで測定した数平均分子量が高くとも14000で、次に高くとも10000がよく、よりよいのは1400から7000の範囲であり、好ましくは2000から5500であるのがよく、最も好ましくは約4000であるのがよい。ポリマー(ii)の場合、数平均分子量が高くとも20000がよく、好ましくは15000までがよく、より好ましくは1200から10000であるのがよく、最も好ましくは3000から10000であるのがよい。好適な数平均分子量は $R^3$ 及び $R^4$ の炭素原子数にある程度依存し、炭素数が増えれば、好適な分子量は上記の範囲内で大きい方になる。ポリマー(ii)の数平均分子量はポリマー(i)の数平均分子量よりも、少なくとも500大きいのがよく、好ましくは少なくとも1000大きいのがよい。

$R^1$ 又は $R^2$ が $OO CR^4$ で表されるポリマーが好ましく、より好ましくは $R^1$ 及び $R^2$ の双方が $OO CR^4$ で表されるものがよい。

ユニットI及びユニットIIを含むポリマーは、重量比で10:1から1:10で存在するものがよく、好ましくは10:1から1:3がよく、より好ましくは7:1から1:1であるのがよい。

同じ添加剤組成物に2以上のポリマー(i)及び/又は2以上のポリマー(ii)を用いることも本発明の範囲内に含まれる。タイプI及びタイプIIの中から2以上の異なるユニットを有するポリマー(i)又は(ii)を用いることも本発明の範囲内に含まれる。ポリマー(i)のユニットIをポリマー(ii)のユニットIIと同じものとしても、異なるものとしてもよい。

エチレンの油性共重合体にはエチレンと数平均分子量が少なくとも30000である少なくとも1つの-オレフィンとの共重合体を含もよい。-オレフィンは炭素原子を多くとも20有するのが好ましい。そのようなオレフィンの例として、プロピレン、1

10

20

30

40

50

- ブテン、イソブテン、n - オクテン - 1、イソオクテン - 1、n - デセン - 1、及び n - ドデセン - 1 が挙げられる。共重合体には他の共重合可能なモノマー、例えば - オレフィン以外のオレフィン及び非共役ジエンを、少量、例えば重量で10%まで含有していてもよい。好ましい共重合体にはエチレン - プロピレン共重合体がある。このタイプのエチレン - - オレフィン共重合体で異なるものを2以上含むものも本発明の範囲内に含まれる。

エチレン - - オレフィン共重合体の数平均分子量は、上記で示したように、ポリスチレン標準と比較してゲル透過クロマトグラフィー (GPC) で測定した場合、少なくとも30000であり、少なくとも60000であるのがよく、好ましくは少なくとも80000であるのがよい。作用的には上限はないが、約150000以上の分子量で粘度が増加して混合するのが困難となるので、好ましい分子量範囲は60000及び80000から120000である。

10

共重合体はエチレンモル含量が50パーセントから85パーセントで有しているのがよい。エチレン含量を57%から80%の範囲内であるのがよりよく、好ましくは58%から73%の範囲内であるのがよく、より好ましくは62%から71%で、最も好ましくは65%から70%であるのがよい。

好ましいエチレン - - オレフィン共重合体は、エチレンのモル含量を62%から71%有しているエチレン - プロピレン共重合体で数平均分子量が60000から120000までの範囲内にあるものであり、特に好ましい共重合体はエチレンの含量を62%から71%有しているエチレン - プロピレン共重合体で分子量が80000から100000までの範囲内にあるものである。

共重合体は、先行文献で既知のいかなる方法、例えばツィーグラー (Ziegler) タイプの触媒を用いることにより、調製することができる。高結晶質のポリマーは低温では燃料油には比較的不溶性であるため、ポリマーは実質上アモルファスである。

20

組成物にはさらに、エチレン - - オレフィン共重合体を含んでいてもよく、気相浸透圧法により測定したとき、その共重合体は数平均分子量が多くとも7500であり、1000から6000であるのがよく、好ましくは2000から5000であるのがよい。適当な - オレフィンには上記で挙げたもの又はスチレンがあり、プロピレンが好ましい。エチレンの含量は60から77モルパーセントがよいが、エチレン - プロピレン共重合体のときエチレン含量が重量で86モルパーセントまでのものを用いるのがよい。

共重合体は常温で油に少なくとも1000ppm (重量 / 油の重量) 溶解するのがよい。しかし、共重合体のうちの少なくともいくつかは、油の曇り点近辺で溶液となり、生成するワックス結晶を変質するのに作用する。

30

組成物はエチレン共重合体又は共重合体の組合せを含むのが良く、その全体における比率は燃料の重量をベースとして、重量で0.0005%から1%であり、0.001%から0.5%であるのがよく、好ましくは0.01%から0.15%であるのがよい。

#### (b) コームポリマー

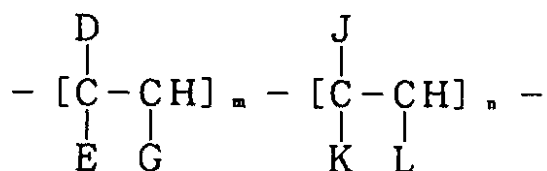
成分 (b) はコームポリマーである。そのようなポリマーについては、プラテ (A. Plate) 及びシバエフ (V.P. Shibaev) の『コーム様ポリマー。その構造、及び特性』 ("Comb-Like Polymers. Structure and Properties") (J. Poly. Sci. Macromolecular Revs., 8巻、117 - 253頁 (1974年)) で議論されている。

一般にコームポリマーは、炭素原子を10から30有し、ポリマー主鎖にペンダント状になっている炭化水素基分岐鎖のような1以上の長鎖分岐を有し、そのような分岐鎖又は複数の分岐鎖は直接又は間接に主鎖に結合している。間接に結合しているものの例として、挿入原子又は挿入基を通して結合するものが挙げられ、その結合には共有結合及び / 又は塩で生じるような電子価結合を含めることができる。

40

コームポリマーは、線状鎖中に例えば、炭素、窒素、及び酸素から選ばれる原子を少なくとも6つ、好ましくは10の原子を含む側鎖を有する単独重合体、又はそのような側鎖を有するユニットを少なくとも25、好ましくは少なくとも40、より好ましくは少なくとも50モルパーセントである共重合体がよい。

好ましいコームポリマーの例として、次の一般式のユニットを含むものが挙げられる。



式中、D = R<sup>11</sup>、COOR<sup>11</sup>、OCOR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>COOR<sup>11</sup>、又はOR<sup>11</sup>、

E = H、CH<sub>3</sub>、D、又はR<sup>12</sup>、

G = H又はD、

J = H、R<sup>12</sup>、R<sup>12</sup>COOR<sup>11</sup>、又はアリアルもしくは複素環基、

K = H、COOR<sup>12</sup>、OCOR<sup>12</sup>、OR<sup>12</sup>、又はCOOH、

L = H、R<sup>12</sup>、COOR<sup>12</sup>、OCOR<sup>12</sup>、COOH、又はアリアル、

R<sup>11</sup> C<sub>10</sub>炭化水素基

R<sup>12</sup> C<sub>1</sub>炭化水素基

であり、m及びnはモル比を表しており、mは1.0から0.4の範囲内であり、nは0から0.6の範囲内である。R<sup>11</sup>は炭素原子を10から30有する炭化水素基を表している一方、R<sup>12</sup>は炭素原子を1から30有する炭化水素基を表している。

コームポリマーは、所望又は必要であれば、他のモノマーから誘導されるユニットを含んでもよい。2以上の異なるコームポリマーを含むことも本発明の範囲内に含まれる。

コームポリマーの分子量は重要ではない。しかし、気相浸透圧法で測定したとき、1000から100000の範囲内であるのがよく、好ましくは1000から30000の間がよい。

これらのコームポリマーは無水マレイン酸又はフマル酸と他のエチレン性不飽和モノマー、例えばアルファ-オレフィン又は不飽和エステル、例えば酢酸ビニルとの共重合体であってもよい。等モル量のコモノマーを用いることは本質的ではないが好ましく、モル比としては2:1~1:2との範囲が好適である。例えば、無水マレイン酸と共重合させてもよいオレフィンの例として、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、及び1-オクタデセンが挙げられる。

共重合体は、例えばアルコール、第1もしくは第2アミン、又はアミノ-アルコールと反応させるなどのいかなる好適な技術により、例えばエステル化することにより誘導してもよい。好ましいものであるが本質的ではないものとして、無水マレイン酸又はフマル酸を少なくとも50%誘導体として存在するものがある。用いることができるアルコールの例として、n-デカン-1-オール、n-ドデカン-1-オール、n-テトラデカン-1-オール、n-ヘキサデカン-1-オール、及びn-オクタデカン-1-オールが挙げられる。アルコールには、1つの鎖にメチル分岐鎖を1つまで含んでもよく、例えば1-メチルペンタデカン-1-オール、2-メチルトリデカン-1-オールが挙げられる。アルコールにはノルマルアルコールとメチル分岐鎖が1つあるアルコールとの混合物も含めることができる。市販のアルコール混合物よりも精製したアルコールを用いるのが好ましいが、混合物が用いられるとき、R<sup>12</sup>はアルキル基中の炭素原子の平均数を示し、1又は2の位置に分岐鎖を含むアルコールを用いるとき、R<sup>12</sup>はアルコールの直鎖の主鎖セグメントに関するものである。

これらのコームポリマーは、例えば、特にEP-A-153176、-153177、-155807、-156577、及び-225688、並びにW091/16407に記載されたもののようなフマレート又はイタコネートポリマー及び共重合体が特によい。

特に好ましいフマレートコームポリマーは、アルキルフマレートと酢酸ビニルとの共重合体であり、そのアルキル基が炭素原子を12から20有するものがよく、そこでのアルキル基が12の炭素原子を有するものか、又はアルキル基がC<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>アルキル基の混合物であるものが特によい。このC<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>アルキル基の混合物は例えば、フマル酸と酢酸ビニルとの等モルの混合物を溶液重合し、得られる共重合体をアルコール又はアルコール混合物（直鎖のアルコールが好ましい）と反応させることによって製造する。混合物が用いられるとき、ノルマルのC<sub>12</sub>とC<sub>14</sub>アルコールの混合物を重量比1:1で用いるのがよい。さらに、混合C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>エステルにC<sub>12</sub>エステルを加えた混合物を用いてもよい。そのような混合物では

10

20

30

40

50

、 $C_{12}:C_{12}/C_{14}$ の比率は、重量比で1:1から4:1の範囲であるのがよく、好ましくは2:1から7:2であり、最も好ましくは約3:1であるのがよい。

他の好適なコームポリマーとして、ポリマー、 $\alpha$ -オレフィンの共重合体、スチレン及び無水マレイン酸のエステル化した共重合体、及びスチレン及びフマル酸のエステル化した共重合体がある。2以上のコームポリマーの混合物も本発明において用いることができ、上述のようにこのような使用であってもよい。

組成物には、燃料の重量をベースとして、コームポリマーを重量パーセントで0.0005から1の比率で、好ましくは0.001から0.5の比率で、最も好ましくは0.01から0.15重量パーセント含んでいるのがよい。

### (c) 極性窒素化合物

例えば、次の(i)から(iii)の化合物のうち1以上のものを用いるのがよい。

(i) 少なくとも1モル比率の炭化水素アミンを、1モル比の炭化水素モノもしくはポリカルボン酸、例えば1から4のカルボン酸基、又はそのような酸の無水物で処理することにより得られるアミン塩及び/又はアミド。

エステル/アミドには、全ての炭素原子が30から300、好ましくは50から150含むものを用いることができる。これらの窒素化合物は米国特許第4,211,534号に記載されている。好適なアミンには普通、長鎖の $C_{12}$ から $C_{40}$ の第1、第2、第3、もしくは第4アミン、又はこれらの混合物で挙げられるが、より短鎖のアミンも用いることができ、これにより得られる窒素化合物が油溶性であり、ゆえに全炭素原子で一般に30から300のものを含むものとなる。窒素化合物は好ましくは $C_8$ から $C_{40}$ の直鎖を少なくとも1つ含むのがよく、好ましくは $C_{14}$ から $C_{24}$ のアルキルセグメントを含むのがよい。

好適なアミンには第1、第2、第3、又は第4アミンが挙げられるが、第2アミンが好ましい。第3及び第4アミンはアミン塩しか形成しない。アミンの例として、テトラデシルアミン、ココアミン、及び水素化牛脂アミン(hydrogenated tallow amine)が挙げられる。第2アミンの例として、ジオクタデシルアミン及びメチルベヘニルアミンが挙げられる。

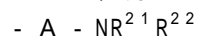
アミン混合物、例えば天然物質から誘導されるものも好適である。好ましい第2アミンには $C_{14}$ 基約4%、 $C_{16}$ 基31%、及び $C_{18}$ 基59%からなる水素化牛脂から誘導されるアルキル基を有するジ(水素化牛脂)アミンがある。

窒素化合物を調製するのに好適なカルボン酸及びそれらの無水物の例として、シクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸、シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸、及びナフタレンジカルボン酸、並びに、ジアルキルスピロピスラク톤を含む1,4-ジカルボン酸が挙げられる。一般にこれらの酸は環状の部分に5から13の炭素原子を有する。好ましい酸としては、フタル酸、イソフタル酸、及びテレフタル酸のようなベンゼンジカルボン酸が挙げられる。フタル酸又はその無水物は特に好ましい。

好適な化合物には、無水フタル酸と2モル比の水素化牛脂アミンとのアミド-アミン塩、この塩を脱水することにより得られるジアミド生成物、及び、オルソ-スルホ無水安息香酸と水素化牛脂アミンとのアミド-アミン塩が挙げられる。

他の例としては、長鎖アルキル又はアルキレン置換したジカルボン酸誘導体、例えば置換したコハク酸のアミン塩又はモノアミドが挙げられ、そのような例は例えば米国特許第4,147,520号に記載されている。好適なアミンは上述のものであるのがよい。また、例として、例えばEP-A-327,423、EP-A-413,279、及びEP-A-398,101に記載されているような縮合物が挙げられる。

(ii) 環状系を含有する又は含む化合物。その化合物は、次の一般式の置換体を少なくとも2つ、好ましくは2つだけ有する環状系を有する化合物である。



(式中、Aは任意に1以上のヘテロ原子が挿入されていてもよい直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基であり、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は同じものであっても異なるものでもよく、その各々が独立に炭素原子を9から40含み、任意に1以上のヘテロ原子が挿入している炭化水素基である。置換体は同じものであっても異なるものでもよいものであり、化合物は任意にそれら

10

20

30

40

50

の塩の形態、例えば酢酸塩又は塩酸塩であってもよいものである。)

好ましくはAは炭素原子を1から20有し、好ましくはメチレン又はポリメチレン基がよい。

環状系には同素環、複素環、モノサイクリック、ポリサイクリック、もしくは融合ポリサイクリック集合体、又は2以上のそのようなサイクリック集合体(サイクリック集合体は同じ場合も異なる場合もある)が互いに結合する系が有り得る。そのようなサイクリック集合体が2以上存在するものでは、上記の置換体が同じ集合体であっても異なる集合体であってもよく、好ましくは同じ集合体である方がよい。サイクリック集合体又は各々のサイクリック集合体は芳香族であることが好ましく、より好ましくはベンゼン環であるのがよい。最も好ましくは、環状系は単一のベンゼン環で、置換体がオルソ又はメタの位置であるのが好ましく、ベンゼン環には任意にさらに置換されていてもよい。

10

サイクリック集合体又は複数の集合体の環の原子は、好ましくは炭素原子であるのがよいが、例えば環状N、S、又はO原子を1以上含んでいてもよい。

そのようなポリサイクリック集合体の例には、次の(a)から(f)が挙げられる。

(a) 縮合ベンゼン構造、例えばナフタレン、アントラセン、フェナントレン、及びピレン;

(b) 環が全てベンゼンではないか、又は環の全部がベンゼンではない縮合環状構造、例えばアズレン、インデン、ヒドロインデン、フルオレン、及びジフェニレンオキシド;

(c) 『エンド-オン』("end-on")で結合した環、例えば、ジフェニル;

(d) 複素環化合物、例えばキノリン、インドール、2,3-ジヒドロインドール、ベンゾフラン、クマリン、イソクマリン、ベンゾチオフエン、カルバゾール、及びチオジフェニルアミン;

20

(e) 非芳香族又は部分的飽和環、例えばデカリン(デカヒドロナフタレン)、アルファ-ピネン、カーディネン(cardinene)、及びボルニレン;及び、

(f) 多環構造、例えばノルボルネン、ビシクロヘプタン(ノルボルナン)、ビシクロオクタン、及びビシクロオクテン。

各々の炭化水素基 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、例えば1つのアルキレン又はアルキレン群又はモノもしくはポリアルコキシアルキル基であってもよい。好ましくは、各々の炭化水素基は線状アルキレン基であるのがよい。各々の炭化水素基の炭素原子数は好ましくは16から40であり、より好ましくは16から24であるのがよい。

30

この化合物は、第2アミンと適当な酸塩化物とを反応させることにより製造できる対応するアミドを還元することにより製造するのが簡便でよい。

(iii) 長鎖第1又は第2アミンと含カルボン酸ポリマーとの縮合物。

特定の例として、例えばGB-A-2,121,807、FR-A-2,535,723、及びDE-A-3,941,561に記載されているようなポリマー;例えば米国特許第4,639,256号に記載されているような、テロマー酸とアルカノールアミンとのエステル;及び、米国特許第4,631,071号に記載されているような、分岐鎖カルボン酸エステルを含むアミンとエポキシドとモノカルボン酸ポリエステルとの反応生成物が挙げられる。

エチレン/不飽和エステル共重合体の他に、少なくともコームポリマーを1つ及び/又は少なくとも極性窒素化合物を1つ含有する組成物は、ワックスの耐沈降性を大いに改善し、かつその組成物が好ましい。

40

(d) 本明細書で定義する化合物

『実質上線状』という語は、アルキル基が好ましくは直鎖であることを意味するが、一つのメチル基の形態からなるような少量の分岐鎖を有する本質的に直鎖であるアルキル基も用いることができることを意味している。

線状鎖が前記アルキル基を1以上有する炭素原子を含んでいるとき、この化合物は前記アルキル基を少なくとも2つ有するのが好ましい。化合物が少なくとも3つの前記アルキル基を有するとき、そのような線状鎖を1つより多く存在し、そのような鎖がオーバーラップしていてもよい。線状鎖又は複数の線状鎖は、化合物中のそのようなアルキル基のいかなる2つの間においても、架橋基の一部を提供することとしてもよい。

50

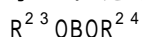
酸素原子又は複数の酸素原子が鎖中の炭素原子間に直接挿入されているのがよく、例えばモノ又はポリオキシアルキレン基の形態で提供されてもよく、そのオキシアルキレン基は炭素原子を2から4有するのが好ましく、例としてオキシエチレン及びオキシプロピレンが挙げられる。

示したように、鎖又は複数の鎖には炭素及び酸素原子が含まれる。それらにはまた窒素原子のような他のヘテロ原子も含んでいてもよい。

化合物は、アルキル基が化合物の残部と結合して - O - CO - n - アルキル基又は - CO - O - n - アルキル基となるエステルであってもよい。ここで前者において、アルキル基は酸から誘導されたものであり、化合物の残部は多価アルコールから誘導されたものである。また後者において、アルキル基はアルコールから誘導されたものであり、化合物の残部はポリカルボン酸から誘導されたものである。また、化合物は、アルキル基が化合物の残部と結合して - O - n - アルキル基となるエーテルであってもよい。化合物はエステル及びエーテルの両者であってもよく、又は異なるエステル基を含んでいてもよい。

例として、ポリオキシアルキレンエステル、エーテル、エステル/エーテル、及びこれらの混合物が挙げられ、特にC<sub>10</sub>からC<sub>30</sub>の線状アルキル基を少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つ含むもの、及び分子量が5000までの、好ましくは200から5000のポリオキシアルキレングリコール基である。このポリオキシアルキレングリコール基のアルキレン基はEP - A - 61 895及び米国特許第4,491,455号に記載されているような炭素原子を1から4含むものである。

用いてもよい好ましいエステル、エーテル、又はエステル/エーテルには次式で構造的に示されたものがよい。



(式中、R<sup>23</sup>及びR<sup>24</sup>は同じであるか又は異なるものであり、次の(a)から(d)のものであってもよい。

- (a) n - アルキル -
- (b) n - アルキル - CO -
- (c) n - アルキル - OCO - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> -
- (d) n - アルキル - OCO - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO -

nは例えば1から34であり、アルキル基は線状であって10から30の炭素原子を含むものであり、Bはアルキレン基が1から4の炭素原子を有するグリコールのポリアルキレンセグメントを示しており、例えば実質的に線状であるポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、又はポリオキシトリメチレン部である。低級アルキル側鎖(ポリオキシプロピレングリコールのような)を有する、ある程度の分岐が許容されるが、グリコールは実質的に線状であるのが好ましい。Bには窒素も含まれていてもよい。)

好適なグリコールは一般に、約100から5000、好ましくは約200から2000の分子量を有する、実質的に線状のポリエチレングリコール(PEG)及びポリプロピレングリコール(PPG)がよい。エステルが好ましく、10から30の炭素原子を含む脂肪酸はグリコールと反応させてエステル添加剤を生成するのに用いられ、C<sub>18</sub>からC<sub>24</sub>の脂肪酸、特にベヘン酸を用いるのが好ましい。エステルはポリエトキシ化した脂肪酸又はポリエトキシ化したアルコールをエステル化することにより調製できる。

ポリオキシアルキレンジエステル、ジエーテル、エーテル/エステル、及びこれらの混合物は添加剤として好適であり、石油ベースの成分が狭い沸点蒸留物のときジエステルが好ましく、その際にはモノエーテル及びモノエステルを少量(これらはしばしば製造工程中に形成される)存在し得る。多量のジアルキル化合物が存在することは活性性能のためには重要なことである。特に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリエチレン/ポリプロピレングリコール混合物のステアリン酸又はベヘン酸のジエステルが好ましい。

この一般的なカテゴリー内の他の化合物の例として、特公平2 - 51477及び特公平3 - 34790、並びにEP - A - 117,108及びEP - A - 326,356に記載されているもの、並びにEP - A - 356,256に記載されているようなエステル化したエトキシ化物が挙げられる。

組成物には低温特性及び/又は他の特性を改良するための他の添加剤を含んでいてもよく、それらの多くは当業界で用いられているものであるか、又は文献で知られているものである。

本発明は、生物燃料又は生物燃料及び石油ベースの燃料油の混合物を混合した添加剤を含有する添加濃縮物も提供する。また、本発明は、生物燃料/石油ベース燃料油の混合物の低温特性を改良するための添加剤の利用も提供する。

次の実施例では、すべての量及びパーセントは重量で示してあり、数平均分子量は気相浸透圧法により測定されており、ポリマー中の内部メチル基はプロトンNMR(即ち、末端メチル基及び酢酸基からのプロトンを除く)により測定したものである。この実施例により本発明を例証する。

実施例中に用いた石油ベースの燃料は、次の性質を有した。

	<u>燃料1</u>	<u>燃料2</u>
曇り点、℃	-3	-3
CFPP、℃	-6	-5
蒸留、℃		
ASTM D86		
IBP	162	168
20%	206	203
90%	332	330
FBP	375	371
90-20	126	127
FBP-90	43	41

ナタネ油メチルエステルはスクリュープレス、精製、及びメタノールでのエステル交換による油種結晶から抽出することから製造された。

#### 実施例 1

本実施例では、生物燃料は曇り点が -4 でCFPPが -11 のRMEを用い、石油燃料は燃料2を用いた。

エチレン-不飽和エステル共重合体は2つのエチレン-酢酸ビニル共重合体、即ち、EVA1、36wt%酢酸ビニル、Mnが約2400で、 $\text{CH}_3/100\text{CH}_2$  4、及びEVA2、14wt%酢酸ビニル、Mnが約3500で、 $\text{CH}_3/100\text{CH}_2$  7、の配合物であった。

EVA1:EVA2の重量比は6:1であった。

ワックス沈降防止剤はWASA1、 $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ アルキルフマレート/酢酸ビニルコームポリマーの等重量での配合物、及び無水フタル酸と2モル比の水素化牛脂とのアミド-アミン塩であった。

EVA1及びEVA2のポリマーの配合物が320ppmとなるように、精製したRME、精製した燃料2、及びRMEと燃料2との混合物に混合し、CFPPの値を未処理の燃料と比較した。この結果

10

20

30

40

50

を表 1 に示す。

表 1

燃料	CFPP (°C)	
	未処理	処理後
RMEのみ	-11	-13
RME 50%、燃料2 50%	-10	-27
RME 10%、燃料2 90%	-3	-27
燃料2のみ	-4	-16

10

この結果から、EVA配合物はRMEのみに加えたときにはほとんど有効ではないが、石油燃料のCFPPでは通常の効果を示し、処理したRME/燃料2の混合物のCFPPは実質上減少したことがわかる。

20

また、上記のサンプルに、EVA配合物の濃度をさまざまなものにしたのに加えて、WASA1の濃度をさまざまなものにして処理したもの、及び未処理のものを、-15 で3日間貯蔵した。その後これらのワックス生成、その様子、及び存在するならばその沈降の程度、並びに液体の様子について調査した。その結果を、材料のCFPPの値とともに表2に示す。表のすべてにおいて、添加剤の濃度は実際に用いた有効成分によって与えられている。

表 2

濃度 EVA, ppm	濃度 WASA, ppm	RMEのみ	RME/燃料	RME/燃料	燃料のみ	サンプル No.
		-CFPP	-CFPP	-CFPP	-CFPP	
		-ワックス	-ワックス	-ワックス	-ワックス	
		-燃料	-燃料	-燃料	-燃料	
0	0	-11	-10	-3	-4	1
		100固体	NWS	96FLOCC	NWS	
		LIQ. ぬ	濁り	V. ぬ	濁り	
320	0	-13	-27	-27	-16	2
		96	20	26綿毛状	25 V. MOB	
		SL. ぬ	濁り	ぬ	V. ぬ	
640	0	-13	-25	-27	-26	3
		69	20 MOB	54 MOB	40 V. MOB	
		SL. ぬ	V. ぬ	ぬ	V. ぬ	
320	600	-13	-20	-17	-19	4
		85	NWS	NWS	90綿毛状	
		ぬ	濁り	V. 濁り	澄	
640	600	-15	-21	-18	-21	5
		90 MOB	NWS	NWS	90 MOB	
		V. ぬ	濁り	V. 濁り	濁り	
640	1200	-15	-26	-20	-16	6
		90 MOB	NWS	NWS	45綿毛状	
		V. ぬ	濁り	濁り	V. ぬ	

略語 NWS - ワックス沈降なし

MOB - 流動ワックス材料、綿毛状と記載したのも流動性

V - 非常に、SL - 少し

LIQ. - 液体

FLOCC - 凝集

『ワックス』の欄の数字は容器内の燃料中ワックスによって占めるパーセントを示す。この結果から燃料混合物中にEVA及びWASAを組み合わせることによりCFPPを効果的に減少させ、ワックス沈降を抑えることがわかる。

10

20

30

40

50

## 実施例 2

本実施例では、石油ベースの燃料は燃料 1 であり、RMEは実施例 1 で用いたものと同じものを用いた。

実施例 1 で用いたEVA1とEVA2との配合物の他に、29wt%酢酸ビニルを含み、Mnが約2400で、 $\text{CH}_3/100\text{CH}_2$  4であるエチレン - 酢酸ビニル共重合体を用いた。これをEVA3と呼ぶ。WASA 2は $\text{C}_{12}$ アルキルフマレート / 酢酸ビニルコームポリマーを重量で等量からなる配合物であり、WASA1と同じアミド - アミン塩であった。WASA3は、 $\text{C}_{16}$ アルキルポリイタコネート及び $\text{C}_{18}$ アルキルポリイタコネートを各々重量比で 1 に対して、WASA1でのものと同じアミド - アミン塩を重量比で 2 からなる配合物である。

表 3 に記載したサンプルをCFPP及び - 15 で 4 日間貯蔵後の様子について試験した。

表 3

サンプル No.		7	8	9	10
EVA 1, 2, ppm		—	640		
EVA 3, ppm		—		600	500
WASA 1, ppm		—	600	600	
WASA 2, ppm		—			600
WASA 3, ppm		—			
	-CFPP	-13	-15	-15	-13
RME のみ	ワックス	固体	10	20	NWS
1	燃料	V. 濁り	かすみ	かすみ	濁り
	-CFPP	-11	-17	-14	-16
RME/燃料 75/25	ワックス	固体	NWS	NWS	NWS
1	燃料	V. 濁り	濁り	濁り	V. 濁り
	-CFPP	-4	-21	-20	-20
RME/燃料 10/90	ワックス	NWS	NWS	NWS	NWS
1	燃料	濁り	濁り	濁り	濁り
	-CFPP	-6	-20	-18	-12
RME/燃料 5/95	ワックス	90FLOCC	65FLOCC	45FLOCC	NWS
1	燃料	V. かすみ	V. かすみ	濁り	濁り
	-CFPP	-6	-20	-19	-11
燃料のみ	ワックス	85FLOCC	40	25	2
	燃料	V. かすみ	V. かすみ	V. かすみ	濁り

10

20

30

40

表 3 (続き)

サンプル No.		11	12	13
EVA 1, 2, ppm				640
EVA 3, ppm		600	300	
WASA 1, ppm				
WASA 2, ppm		600		600
WASA 3, ppm			600	
	-CFPP	-14	-14	-13
RME のみ	ワックス	NWS	50	10
1	燃料	濁り	かすみ	濁り
	-CFPP	-16	-22	-15
RME/燃料 75/25	ワックス	NWS	NWS	NWS
1	燃料	濁り	V. 濁り	濁り
	-CFPP	-24	-25	-19
RME/燃料 10/90	ワックス	10	NWS	NWS
1	燃料	濁り	濁り	濁り
	-CFPP	-13	-21	-12
RME/燃料 5/95	ワックス	NWS	53FLOCC	30
1	燃料	V. 濁り	濁り	V. 濁り
	-CFPP	-12	-13	-12
燃料のみ	ワックス	25	32	35
	燃料	濁り	濁り	V. かすみ

表 3 の結果から、多くのケースにおいて CFPP の改良及びワックス沈降の減少が各々の燃料より混合物の方がよいことがわかる。

#### 実施例 3

本実施例では、実施例 1 で用いたものと同じ RME を用いるとともに燃料 2 を用いた。実施例 1 及び実施例 2 の結果が確認される。その結果を表 4 に示す。

表 4

サンプル No.		14	15	16	17	18
EVA 1, 2, ppm		0	320			640
EVA 3, ppm		0		300	600	
WASA 1, ppm		0				1200
WASA 2, ppm		0		600		
WASA 3, ppm		0			600	
RME のみ 1	-CFPP	-13	-13	-13	14	-15
	ワックス	固体	96	NWS	60	9
	液体		かすみ	濁り	かすみ	かすみ
RME/燃料 75/25 1	-CFPP	-15		-16	-12	
	ワックス	NWS		NWS	NWS	
	燃料			濁り	濁り	
RME/燃料 50/50 1	-CFPP	-6	-27	-22	-17	-26
	ワックス	NWS	20	NWS	NWS	NWS
	燃料		濁り	濁り	濁り	濁り
RME/燃料 10/90 1	-CFPP	-5	-27	-28	-27	-20
	ワックス	50	26	NWS	NWS	NWS
	燃料	かすみ	かすみ	濁り	濁り	濁り
RME/燃料 5/95 1	-CFPP	-3		-27	-28	
	ワックス	5		2	NWS	
	燃料	かすみ		濁り	濁り	
燃料のみ	-CFPP	-5	-16	-12	-14	-16
	ワックス	NWS	25	90	80	45
	燃料		かすみ	かすみ	かすみ	かすみ

## 実施例 4

本実施例では、生物燃料は実施例 1 で用いたものと同じものであり、石油燃料は燃料 2 を用いた。

フマレート - 酢酸ビニルコーム共重合体の 600ppm を、精製した RME、精製した燃料 2、及び RME と燃料 2 との混合物に混合し、CFPP の値を未処理の燃料と比較した。共重合体は、ノルマル C<sub>12</sub> 及び C<sub>14</sub> アルコールの重量比 1:1 の混合物をフマル酸及び酢酸ビニル共重合体と反応させ、溶液重合によって調製することにより得られる混合 C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> アルキルフマレ

10

20

30

40

50

ートであった。表5に示した結果から、コームポリマーのみの場合、石油及び生物燃料の混合物のCFPPを減少するのに驚くべきほど効果的であることがわかる。

表5

燃料	CFPP (°C)	
	未処理	処理後
RMEのみ	-11	-10
RME 50%、燃料2 50%	-10	-14
RME 10%、燃料2 90%	-3	-12
燃料2のみ	-4	-8

10

20

## フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人

弁理士 小川 信夫

(74)代理人

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ディヴィス ブライアン ウィリアム

イギリス オックスフォードシャー オーエックス11 9ピーディー ブルーバリー ロンドン  
ロード パウンド ファーロング (番地なし)

(72)発明者 ルータス ケニス

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07090 ウェストフィールド ミニシク ウェイ  
1130

(72)発明者 ロンバルディー アレッサンドロ

イギリス オックスフォードシャー オーエックス13 5キューエフ アーピングドン タブニ  
ー ウッド ザ ライド 2

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 国際公開第92/011345(WO, A1)

特開昭60-195193(JP, A)

特開昭60-195192(JP, A)

特開昭62-270687(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C10L 1/14

C10L 1/18

C10L 1/22