

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5814384号  
(P5814384)

(45) 発行日 平成27年11月17日(2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 8/28 (2006.01)

C08G 8/28

A

C10L 10/14 (2006.01)

C10L 10/14

C10L 1/238 (2006.01)

C10L 1/238

請求項の数 16 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2013-545614 (P2013-545614)  
 (86) (22) 出願日 平成23年12月21日 (2011.12.21)  
 (65) 公表番号 特表2014-503011 (P2014-503011A)  
 (43) 公表日 平成26年2月6日 (2014.2.6)  
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2011/055863  
 (87) 國際公開番号 WO2012/085865  
 (87) 國際公開日 平成24年6月28日 (2012.6.28)  
 審査請求日 平成26年12月19日 (2014.12.19)  
 (31) 優先権主張番号 1061193  
 (32) 優先日 平成22年12月23日 (2010.12.23)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 505036674  
 トータル・マーケティング・サービス  
 フランス国, エフ-92800 プテオ,  
 クール ミッシュレ, 24  
 (74) 代理人 100087941  
 弁理士 杉本 修司  
 (74) 代理人 100086793  
 弁理士 野田 雅士  
 (74) 代理人 100112829  
 弁理士 堀 健郎  
 (74) 代理人 100142608  
 弁理士 小林 由佳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂、低温状態における液体炭化水素燃料の性質を向上させるための添加剤としてのその使用

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルキルフェノール-アルデヒド縮合樹脂を Mannich 反応させることによって得ることができる変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂であって、前記変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂は、アルキルフェノール-アルデヒド縮合樹脂を、

・ 1 ~ 8 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / または少なくとも 1 種のケトンと、

・ 4 ~ 30 個の炭素原子を有し、少なくとも 1 個のアルキルモノアミン基またはアルキルポリアミン基を有する少なくとも 1 種の炭化水素化合物であって、少なくとも 1 個の第一級アミン基を有する炭化水素化合物 (以下、アルキルアミンと称する) とで、

Mannich 反応させることによって得ることができ、

前記アルキルフェノール-アルデヒド縮合樹脂自体が、

・ 1 ~ 30 個の炭素原子を有する少なくとも 1 個の直鎖または分岐アルキル基で置換された、少なくとも 1 種のアルキルフェノールと、

・ 1 ~ 8 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / または少なくとも 1 種のケトンとを、

縮合させることによって得ることができる、変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂において、1 ~ 30 個の炭素原子を有する少なくとも 1 個の直鎖または分岐アルキル基で置換された、少なくとも 1

10

20

種のアルキルフェノールがモノアルキルフェノールであることを特徴とする変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂。

**【請求項 3】**

請求項 1 または 2 に記載の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂において、少なくとも 1 種の、パラ位で置換されたアルキルフェノールから得ることができることを特徴とする変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂。

**【請求項 4】**

請求項 3 に記載の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂において、パラ位で置換されたアルキルフェノールが、p - ノニルフェノールであることを特徴とする変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂。

10

**【請求項 5】**

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂において、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、2 - エチルヘキサナール、ベンズアルデヒド、およびアセトンから選択される少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / または少なくとも 1 種のケトンから得できることを特徴とする変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂。

**【請求項 6】**

請求項 1 に記載の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂において、少なくとも 1 個の第一級アミン基を有するアルキルアミンが、アミン基がすべて第一級アミンである化合物であることを特徴とする変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂。

20

**【請求項 7】**

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂において、p - ノニルフェノールと、ホルムアルデヒドと、少なくとも 1 個のアルキルモノアミン基またはアルキルポリアミン基を有する少なくとも 1 種の炭化水素化合物とから得できることを特徴とする変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂。

**【請求項 8】**

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂において、脂肪族鎖を有する少なくとも 1 種のアルキルアミン、または脂肪族鎖を有する複数のアルキルアミンの混合物から得できることを特徴とする変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂。

30

**【請求項 9】**

請求項 8 に記載の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂において、1 種または複数のアルキルアミンの炭素数が、12 ~ 24 であることを特徴とする変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂。

**【請求項 10】**

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂において、30 質量 % の芳香族溶媒で希釈した前記樹脂の溶液に関する、剪断速度  $100 \text{ s}^{-1}$  の動的レオメータを使用して測定した 50 での粘度が、 $1,000 \sim 10,000 \text{ mPa s}$  に含まれることを特徴とする変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂。

**【請求項 11】**

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の 1 種または複数の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂の使用において、モーター用燃料および液体炭化水素燃料の低温特性を向上させる添加剤としての使用。

40

**【請求項 12】**

請求項 11 に記載の使用において、半分を超える部分の沸点範囲が  $100 \sim 500$  に含まれる炭化水素油および中間留分をベースとするモーター用燃料および液体燃料における、ワックスの分散を向上させるための、および / またはワックスの沈降を制限するための 1 種または複数の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂の使用。

**【請求項 13】**

請求項 11 または 12 に記載の使用において、 $120 \sim 500$  の沸点範囲を有するモ

50

ーター用燃料および／または燃料に添合された1種または複数の変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂の使用。

【請求項14】

請求項13に記載の使用において、変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂が、ジェット燃料、軽油またはディーゼルモーター用燃料、家庭用燃料油、または重質燃料油に添合される、使用。

【請求項15】

半分を超える部分の沸点範囲が100～500に含まれるモーター用燃料および液体炭化水素燃料の組成物であって、

炭化水素化合物、ならびに／または植物および／もしくは動物油、ならびに／またはそれらの油のエステル、ならびに／または動物および／もしくは植物由来のバイオディーゼルから構成されるマジョリティ部分と、

請求項1から10に記載の少なくとも1種の変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂から構成されるマイノリティ部分とを含む組成物。

【請求項16】

請求項15に記載の組成物において、請求項1から10に記載の少なくとも1種の変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂を、5～5,000質量ppmの濃度範囲で含む組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、油および油留分（留出油）のためのワックス沈降防止剤（wax anti-settling additives）として使用できる新規なアルキルフェノール-アルデヒド樹脂に関し、詳細には、モーター用燃料および液体炭化水素燃料のためのワックス沈降防止剤として使用できる新規なアルキルフェノール-アルデヒド樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

アルキルフェノールとアルデヒドとの縮合に由来するアルキルフェノール-アルデヒド樹脂は、鉱物油の流動性を向上させるための試剤として長い間知られていた。例えば、特許文献1（欧州特許出願公開第311452号）には、少なくとも80mol%のジアルキルフェノールと1～30個の炭素原子を有するアルデヒドとの縮合物について記載されている。特許文献2（欧州特許出願公開第857776号）には、鉱物油の流動性を向上させるための、エチレン／ビニルエステルco-またはter-ポリマーと組み合わせたアルキルフェノール-アルデヒド樹脂の使用について記載され、前記アルキルフェノールのアルキル基は4～12個の炭素原子を有し、アルデヒドが1～4個の炭素原子を有し、アルキルフェノールのうち10mol%以下のアルキルフェノールは、複数のアルキル基を有していることが記載されている。特許文献3（欧州特許出願公開第1584673号）には、モーター用燃料組成物の低温流動性を向上させるための、Mnが1000～3000であるアルキルフェノール-アルデヒド樹脂について記載されている。前記アルキルフェノール-アルデヒド樹脂は、C1～C4アルデヒドと、半分を超える部分がモノアルキルフェノールのアルキルフェノール混合物との縮合に由来しており、前記モノアルキルフェノールのアルキル基は1～20個の炭素原子を有している。

【0003】

変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂はまた、鉱物油の低温での流動性を向上させるための添加剤として提案されている。特許文献4（欧州特許出願公開第1767610号）は、2～50個の炭素原子を有する脂肪酸またはエステルなどの誘導体の存在下、アルデヒドとの縮合反応が行われる、アルキルフェノール樹脂を記載している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

20

30

40

50

【特許文献 1】欧州特許出願公開第 3 1 1 4 5 2 号  
 【特許文献 2】欧州特許出願公開第 8 5 7 7 7 6 号  
 【特許文献 3】欧州特許出願公開第 1 5 8 4 6 7 3 号  
 【特許文献 4】欧州特許出願公開第 1 7 6 7 6 1 0 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

本発明は、モーター用燃料および液体炭化水素燃料の低温安定性を向上させるために用いることができる、新規な変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂を提案する。より詳細には、モーター用燃料および液体燃料に含有されるワックスの沈降 (settling of waxes) を制限することによって低温での流れを向上させるために使用できる新規な変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂を提案する。 10

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、  
 アルキルフェノール - アルデヒド縮合樹脂を、  
 • 1 ~ 8 個の炭素原子 (好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子) を有する少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / または少なくとも 1 種のケトンと、  
 • 4 ~ 30 個の炭素原子を有し、少なくとも 1 種のアルキルモノアミン基またはアルキルポリアミン基 (すなわち、複数のアミン基) を有する少なくとも 1 種の炭化水素化合物 ( 20  
 以下、アルキルアミンと称する) とを、  
 Mannich 反応させることによって得ることができ、  
 前記アルキルフェノール - アルデヒド縮合樹脂自体は、  
 • 1 ~ 30 個の炭素原子を有する少なくとも 1 個の直鎖または分岐アルキル基で置換された、少なくとも 1 種のアルキルフェノール (好ましくはモノアルキルフェノール) を、  
 • 1 ~ 8 個の炭素原子 (好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子) を有する少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / または少なくとも 1 種のケトンとを、  
 縮合させることによって得ることができる。 50

【0 0 0 7】

アルキルフェノール - アルデヒド樹脂自体は周知である。 30

【0 0 0 8】

好ましい一実施形態によれば、本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、少なくとも 1 種の、パラ位で置換されたアルキルフェノール (好ましくは、少なくともノニルフェノール) から得ることができる。

【0 0 0 9】

好ましいノニルフェノール - アルデヒド樹脂の 1 分子当たりのフェノール核の平均核体数は、好ましくは 6 超および 25 以下であり、より好ましくは 8 ~ 17 の範囲内、有利には 9 ~ 16 の範囲内の 1 分子当たりのフェノール核を含む。1 分子当たりのフェノール核の平均核体数は、R M N または G P C によって決定できる。

【0 0 1 0】

好ましい一実施形態によれば、本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、2 - エチルヘキサナール、ベンズアルデヒド、およびアセトンから選択される、少なくとも 1 種のアルデヒドおよび / または少なくとも 1 種のケトン (好ましくは少なくともホルムアルデヒド) から得ることができる。 40

【0 0 1 1】

好ましい一実施形態によれば、本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、少なくとも 1 個の第一級アミン基を有する少なくとも 1 種のアルキルアミン (有利には、アミン基がすべて第一級アミンである少なくとも 1 種の化合物) から得ることができる。 50

## 【0012】

好ましい一実施形態によれば、本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、12～24個の炭素原子、好ましくは12～22個の炭素原子を有する脂肪族鎖を含む少なくとも1種のアルキルアミンから得ることができる。

## 【0013】

特に好ましい一実施形態によれば、本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、少なくとも1個の第一級アミン基を有し、12～24個の炭素原子、好ましくは12～20個の炭素原子を有する脂肪族鎖を含む少なくとも1種のアルキルアミンから得ることができる。

## 【0014】

市販のアルキルアミンは、一般に純粋な化合物ではなく混合物である。適切な市販のアルキルアミンとして、具体的には、以下の、脂肪族鎖を有するアルキルアミンが挙げられ、名称：Noram（登録商標）、Duomeen（登録商標）、Dinoram（登録商標）、Trinoram（登録商標）、Triameen（登録商標）、Armeen（登録商標）、Polyram（登録商標）、Lilamin（登録商標）、およびCemulcat（登録商標）で市販されている。

## 【0015】

30質量%の芳香族溶媒で希釈した本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド縮合樹脂の粘度は、剪断速度 $100\text{ s}^{-1}$ の動的レオメータを使用して50で測定すると、一般に $1,000\sim10,000\text{ mPa.s}$ 、好ましくは $1,500\sim6,000\text{ mPa.s}$ 、有利には $2,500\sim5,000\text{ mPa.s}$ に含まれる。

## 【0016】

本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、燃料油、ならびに石油由来および/または再生物（renewable）由来の油留分、ならびにより詳細には半分を超える部分の沸点範囲が $100\sim500$ に含まれる中間留分の低温特性を向上させるための添加剤として使用できる。

## 【0017】

原油、および石油由来の原油を蒸留することで得られる中間留分、例えば、軽油、ディーゼルモーター用燃料、または家庭用燃料油などは、原油の産地に応じて、様々な量のn-アルカンまたはn-パラフィンを含有し、これらは、一般に0未満に低下させると、層状結晶（ラメラ結晶）として結晶化し、それによって、凝集化傾向が生じる。これにより、油および留分の流動特性が低下し、油または燃料の輸送、貯蔵、および/または使用中にさまざまな問題を発生させる。すなわち、このようなワックス結晶により、例えば自動車用燃料において、パイプ、燃料管、ポンプ、およびフィルターが遮断される傾向がある。

## 【0018】

冬、または0未満の温度で油もしくは留分を使用する条件では、結晶化現象は、パイプ壁面へのデポジット堆積を生じ、完全にパイプを遮断してしまうことさえある。

## 【0019】

これらの問題は、モーター用燃料および液体炭化水素燃料の分野で周知であり、ワックス結晶のサイズ縮小および/またはその形状の変化および/またはその形成の阻止のために、多数の添加剤または添加剤混合物が提案され、市販されている。パイプの遮断またはフィルターの目詰まりという危険性を最小限にするために、結晶サイズは可能な限り小さいことが好ましい。

## 【0020】

原油および中間留分の流れを向上させるための通常の試剤は、単独で使用されるエチレンおよびビニルエステルおよび/もしくはアクリル酸エステルのco-およびter-ポリマー；またはこのようなco-およびter-ポリマーと、少なくとも1つのアルキル鎖で置換され、1個以上のエステル基、アミド基、イミド基またはアンモニウム基を含有する低分子量油溶性化合物もしくはポリマーとの混合物である。

## 【0021】

油および留分の流れを向上させることとは別に、流れを向上させるための添加剤の別の目的は、ワックス結晶を確実に分散させて、ワックス結晶の沈降を遅延または阻止し、ひいては貯蔵所 (receptacle)、容器、または貯蔵タンクの底におけるワックス濃化層の形成を遅延または阻止することである。ワックスを分散させるためのこれらの添加剤はWASA (用語ワックス沈降防止剤 (wax anti-settling additive) の頭字語) と呼ばれる。

## 【0022】

発明者らは、本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂がワックスを分散させる活性を有することに注目した。これによって、分散剤をさらに添加することしない場合であっても、結晶化したワックスの沈降を制限することが可能になる。したがって、エチレンおよびビニルエステルおよび / またはアクリル酸エステルの co - および / または ter - ポリマーと、本発明の一主題である少なくとも 1 種の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂との混合物により、低温でのワックス結晶の沈降を回避することが可能になる。

10

## 【0023】

本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、モーター用燃料および液体燃料におけるワックスの低温挙動を改善するために使用でき、詳細には、半分を超える部分の沸点範囲が 100 ~ 500 に含まれる炭化水素油および中間留分をベースとするモーター用燃料および液体燃料におけるワックスの分散の向上に使用できる。

## 【0024】

20

詳細には、本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂が添加されるモーター用燃料および液体燃料は、例えば、120 ~ 500 、好ましくは 140 ~ 400 の沸点範囲を有するジェット燃料、軽油またはモーター用ディーゼル燃料、家庭用燃料油、重質燃料油である。

## 【0025】

一般に、モーター用燃料および液体燃料の組成物の硫黄含有量は、5,000 ppm 未満、好ましくは 500 ppm 未満、より優先的には 50 ppm 未満、さらには 10 ppm 未満であり、特に、軽油およびジェットタイプのモーター用燃料には、硫黄なしが有利である。

## 【0026】

30

本発明の別の目的は、半分を超える部分の沸点範囲が 100 ~ 500 に含まれるモーター用燃料および液体炭化水素燃料の組成物であって、

炭化水素化合物、ならびに / または植物および / もしくは動物油、ならびに / またはそれらの油のエステル、ならびに / または動物および / もしくは植物由来のバイオディーゼルであるマジョリティー部分 (半分を超える部分) と、

本発明による樹脂の少なくとも 1 種から構成されるマイノリティー部分 (半分以下の部分、好ましくは 5 ~ 5,000 質量 ppm) とを含む組成物である。

## 【0027】

モーター用燃料および液体燃料は、沸点が 100 ~ 500 に含まれる中間留分を含み、それらの初晶温度 I C T は、しばしば -20 以上であり、一般に -15 ~ +10 の範囲内である。これらの留分は、例えば、粗炭化水素の直接蒸留から得られる留分、減圧蒸留からの留分、水素化処理した留分、減圧下で留分を接触分解および / もしくは水素化分解して得られる留分、ARD S (常圧残油脱硫) 型および / もしくはビスブレーキングの転換プロセスから得られる留分、Fischer - Tropsch 留分をアップグレードして得られる留分、植物および / もしくは動物バイオマスの BTL (バイオマスから液体) 転換から得られる留分、ならびに / またはそれらの混合物から選択できる。

40

## 【0028】

モーター用燃料および液体燃料はまた、炭化水素の直接蒸留で得られるものより複雑な精製工程から得られる留分を含有できる。例えば、分解 (クラッキング) 、水素化分解、および / または接触分解プロセス、ならびにビスブレーキングプロセスから得ることがで

50

きる。

【0029】

モーター用燃料および液体燃料はまた、新規源留分 (new sources of distillates) を含有でき、中でも、特に、

- 高濃度の重質パラフィンを用いた分解およびビスブレーキングプロセスから得られ、18個超の炭素原子を含む最重質留分、

- Fischer-Tropschプロセスから得られるようなガス転換で得られる合成留分、

- 植物および／もしくは動物由来のバイオマスの処理から得られる合成留分、特にNEX 10 BTLなど、

- 植物および／もしくは動物油ならびに／もしくはそれらのエステル、例えば、植物油のメチルもしくはエチルエステル (MEO、EEO) など、

- 水素化処理および／もしくは水素化分解および／もしくは水素化脱酸素処理 (HDO) した植物および／もしくは動物油、

- またはさらに、動物および／もしくは植物由来のバイオディーゼルが挙げられる。

【0030】

これらの新規なモーター用燃料および燃料ベースは、単独で、またはモーター用燃料ベースおよび／または家庭用燃料油ベースとして標準的な石油中間留分との混合物として使用できる。これらは、炭素原子が10個以上、好ましくはC14～C30の長いパラフィン鎖を一般に含む。

20

【0031】

本発明の一実施形態によれば、本発明による変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂は、低温での流れを向上させる少なくとも1種の添加剤、例えば、エチレンおよびビニルエステルおよび／またはアクリル酸エステルのco-ポリマーおよびter-ポリマーなどと組み合わせて、モーター用燃料および液体燃料において使用される。co-ポリマータイプの低温での流れを向上させる添加剤の例として、EVA (エチレンと酢酸ビニルとのコポリマー) が挙げられ、ter-ポリマーの例として、欧州特許出願公開第1692196号、国際公開第09/106743号パンフレット、国際公開第09/106744号パンフレットに記載されるものが挙げられる。

【0032】

30

本発明の一実施形態によれば、本発明による変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂は、少なくとも1種のワックス分散添加剤と組み合わせて使用でき、前記ワックス分散添加剤は、本発明による変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂とは異なっている。ワックス分散添加剤としては、極性窒素化合物が挙げられる。

【0033】

好ましい一実施形態によれば、本発明による変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂は、例えば極性窒素化合物から選択される分散剤を添加することなくモーター用燃料および液体燃料において使用される。

【0034】

40

好ましい一実施形態によれば、本発明による変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂は、少なくとも1種のワックス分散添加剤であって、本発明による変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂と異なるワックス分散添加剤と組み合わせて使用される。ワックス分散添加剤は、例えば、非変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂などの添加剤であってもよく、必要に応じて低温での流動性を向上させる少なくとも1種の添加剤と組み合わせて使用される。

【0035】

好ましい一実施形態によれば、各添加剤を別個に、または添加剤混合物を、1種以上の溶媒または分散剤で溶解または分散させてから、油または留分に添加する。溶媒または分散剤は、例えば、脂肪族および／もしくは芳香族炭化水素、または炭化水素混合物、例えば、ガソリンの分画、灯油、デカン、ペンタデカン、トルエン、キシレン、および／もし

50

くはエチルベンゼン、ならびに / またはSolvarex 10、Solvarex LN、Solvent Naphtha、Shellsol AB、Shellsol D、Solvesso 150、Solvesso 150 ND、Solvesso 200、Exxsol、ISO PARなどの商業的溶媒の混合物である。

【 0 0 3 6 】

2 - エチルヘキサノール、デカノール、イソデカノール、および / またはイソトリデカノールなどの極性溶解補助剤も添加できる。

【 0 0 3 7 】

上記実施形態で言及した添加剤、すなわち、本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂、低温流動性向上剤、ワックス分散添加剤とは別に、他の添加剤、例えば、腐食阻害剤、清浄添加剤、防雲剤、導電率を向上させる添加剤、着色剤、脱臭剤、潤滑性添加剤なども添加できる。 10

【 0 0 3 8 】

これらの他の添加剤としては、以下のものが特に挙げられる :

a ) プロセタン添加剤 (procetane additives) 、詳細には (しかし限定されるものではない) 、硝酸アルキル (好ましくは硝酸 2 - エチルヘキシル) 、アロイル過酸化物 (好ましくは過酸化ベンジル) 、およびアルキル過酸化物 (好ましくは過酸化ジ t e r - プチル) から選択されるもの ;

b ) 消泡添加剤、詳細には (しかし限定されるものではない) 、ポリシロキサン (オキシアルキル化されたポリシロキサン) 、および植物または動物油から得られる脂肪酸アミドからなる群から選択されるもの ; このような添加剤の例は、欧州特許出願公開第 8 6 1 1 8 2 号、欧州特許出願公開第 6 6 3 0 0 0 号、欧州特許出願公開第 7 3 6 5 9 0 号に示されている ; 20

c ) 清浄添加剤および / または耐蝕性添加剤、詳細には (しかし限定されるものではない) 、アミン類、スクシンイミド類、アルケニルスクシンイミド類、ポリアルキルアミン類、ポリアルキルポリアミン類、およびポリエーテルアミン類からなる群から選択されるもの ; このような添加剤の例は、欧州特許出願公開第 9 3 8 5 3 5 号に示されている ;

d ) 潤滑添加剤または耐摩耗剤、詳細には (しかし限定されるものではない) 、脂肪酸およびそれらのエステルまたはアミド誘導体 (特にモノオレイン酸グリセロール) 、ならびに単環式および多環式カルボン酸誘導体からなる群から選択されるもの ; このような添加剤の例は、次の文献に示されている : 欧州特許出願公開第 6 8 0 5 0 6 号、欧州特許出願公開第 8 6 0 4 9 4 号、国際公開第 9 8 / 0 4 6 5 6 号パンフレット、欧州特許出願公開第 9 1 5 9 4 4 号、仏国特許出願公開第 2 7 7 2 7 8 3 号、仏国特許出願公開第 2 7 7 2 7 8 4 号 ; 30

e ) 疊点添加剤、詳細には (しかし限定されるものではない) 、長鎖オレフィン / (メタ) アクリル酸エステル / マレイミドのターポリマー、およびフマル酸 / マレイン酸エステルポリマーからなる群から選択されるもの ; このような添加剤の例は、欧州特許出願公開第 7 1 5 1 3 号、欧州特許出願公開第 1 0 0 2 4 8 号、仏国特許出願公開第 2 5 2 8 0 5 1 号、仏国特許出願公開第 2 5 2 8 0 5 1 号、仏国特許出願公開第 2 5 2 8 4 2 3 号、欧州特許出願公開第 1 1 2 1 9 5 号、欧州特許出願公開第 1 7 2 7 5 8 号、欧州特許出願公開第 2 7 1 3 8 5 号、欧州特許出願公開第 2 9 1 3 6 7 号に示されている ; 40

f ) 沈降防止剤および / またはワックス分散剤、詳細には (しかし限定されるものではない) 、(メタ) アクリル酸 / ポリアミンでアミド化された (メタ) アクリル酸アルキルのコポリマー、ポリアミンアルケニルスクシンイミド、フタラミド酸の誘導体および二重鎖脂肪アミンの誘導体、並びに本発明によるアルキルフェノール / アルデヒド樹脂と異なるアルキルフェノール / アルデヒド樹脂からなる群から選択されるもの ; このような添加剤の例は、欧州特許出願公開第 2 6 1 9 5 9 号、欧州特許出願公開第 5 9 3 3 3 1 号、欧州特許出願公開第 6 7 4 6 8 9 号、欧州特許出願公開第 3 2 7 4 2 3 号、欧州特許出願公開第 5 1 2 8 8 9 号、欧州特許出願公開第 8 3 2 1 7 2 号 ; 米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 2 2 3 6 3 1 号 ; 米国特許第 5 9 9 8 5 3 0 号 ; 国際公開第 9 3 / 1 4 1 7 8 号パンフレットに示されている ; 50

g ) 冷間操作性多官能性添加剤 ( cold operability multi-functional additive ) 、欧州特許第 5 7 3 4 9 0 号に記載のオレフィンをベースとし、硝酸アルケニルを有するポリマーおからなる群から選択されるもの ;

h ) 耐寒性および濾過性を向上させる他の添加剤 ( C F I 添加剤 ) 、例えば、 E V A および / または E V P コポリマーなど ;

i ) ヒンダードフェノールタイプの酸化防止剤またはアルキル化されたパラフェニレンジアミンタイプなどのアミンタイプの酸化防止剤 ;

j ) 金属不働態化剤、例えば、トリアゾール、アルキル化ベンゾトリアゾールなど ;

k ) 金属イオン封鎖剤、例えば、ジサリチリデンプロパンジアミン ( D M D ) など ;

l ) 酸度中和剤、例えば、環状アルキルアミンなど。

10

【 0 0 3 9 】

これらの他の添加剤ならびに本発明による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、一般に、 5 ~ 1 , 0 0 0 p p m ( 各々 ) の範囲の量で添加される。

【 実施例 】

【 0 0 4 0 】

( 実施例 1 M a n n i c h 反応による変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂の合成 )

第 1 段階では、パラ - ノニルフェノールとホルムアルデヒドとを縮合させて、いくつかのアルキルフェノール - アルデヒド樹脂を調製 ( 例えば、欧州特許出願公開第 8 5 7 7 7 6 号に記載の操作方法に従って ) した。これらのアルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、該樹脂を 30 質量 % の芳香族溶媒 ( S o l v e s s o 1 5 0 ) で希釈し、剪断速度 1 0 s - 1 の動的レオメータを使用して 50 で測定すると、 50 での粘度が、 1 , 8 0 0 ~ 4 , 8 0 0 m P a . s の範囲に含まれる。

20

【 0 0 4 1 】

第 2 段階では、第 1 段階で得られたアルキルフェノール - アルデヒド樹脂を、ホルモールおよび第一級アルキル ( ポリ ) アミン [ 例えば、樹脂 ( 1 A ) として、 C 1 , 2 アルキル鎖を有するアルキルポリアミン ( 商品名「 N o r a m ( 登録商標 ) C 」 ) ] を添加して、 M a n n i c h 反応で変性させる。

【 0 0 4 2 】

得られた樹脂の特性を以下の表 1 に示す : 使用したアルキルアミン、乾燥材料の量、 5 0 での粘度 ( 30 質量 % の S o l v e s s o 1 5 0 で希釈した樹脂を剪断速度 1 0 s - 1 で測定 )

30

【 0 0 4 3 】

【表1】

樹脂番号	使用したアルキルアミン	乾燥材料	50°Cでの粘度 (1g-30分 -200°C) (mPa.s)	樹脂1分子当たり のフェノール核の 平均核体数
		(1g-30分 -200°C) (mPa.s)		
1A	Noram C	72.2%	3700	8.0
2A	Trinoram S	70.30%	3675	4.1
2B	Trinoram S	70.20%	1950	1.4
2C	Trinoram S	70.10%	4855	14.1
2D	Trinoram S	69.80%	4590	16.5
2E	Trinoram S	69.00%	3180	10.1
2F	Trinoram S	70.10%	4990	15.5
3A	Noram SH	72.80%	2485	3.7

## 【0044】

(実施例2 - A R A L沈降試験)

実施例1の変性アルキルフェノール樹脂の各々を沈降防止剤またはWASA単独として(すなわち、別のWASA分散成分と組み合わせない)、300質量ppmのCFPP添加剤を添加した軽油(GOM1)において評価する。該CFPP添加剤は、芳香族溶媒(Solvesso 150タイプ)中に70質量%のEVAを含む溶液であり、商品名「CP7936C」で市販されている。

## 【0045】

各変性アルキルフェノール樹脂を70質量ppmの濃度で軽油に添加する(30質量%の溶媒で希釈した樹脂溶液のうち、活性物質が70質量%である溶液の100質量ppmを使用する)。

## 【0046】

比較として、軽油GOM1に、先に記載した300ppmのCFPP添加剤、および非変性アルキルフェノール・アルデヒド樹脂(比較樹脂1、30質量%のSolvesso 150で希釈し、動的レオメータを使用して50で測定した粘度は、同等の2,000mPa.sである)を添加し、評価する。

## 【0047】

添加剤の沈降防止性を次のARAL沈降試験によって評価する:試験管(500mL)に中間留分添加剤500mLを入れ、下記の温度サイクルに従って、人工気候室中で-13に冷却する:4時間で+10から-13へ冷却し、次いで16時間にわたって-13を維持する。試験の最後に、試料の外観を目視により採点しおよび沈降相の量を評価する。次いで、疊点CP(NF EN 23015)およびCFPP(NF EN 116)を求めるために、底に溜まっている量の20%を取り出す。次いで、沈降(すなわち、試験管底の20%量に関して)の前後のCPとCFPPの差を比較する。差が小さいほど、測定したCP、CFPPの性質はより良好である。

## 【0048】

結果を以下の表2に示す。

10

20

30

40

50

## 【0049】

【表2】

添加樹脂番号	沈殿量 (試料 500mL 中 : mL)	視覚的採点	CFPP 測定 (°C)			CP 測定 (°C)		
			NF EN 116			NF EN 23015		
			前	後	差	前	後	差
-			-16					
比較樹脂 1	115	わずかに濁 りあり	-16	-4	-12	-6	4	-10
樹脂 1A	90	濁りあり	-18	-9	-9	-5	0	-5
樹脂 2A	35	濁りあり	-19	-10	-9	-6	-2	-4
樹脂 2B	50	濁りあり	-19	-13	-6	-6	-2	-4
樹脂 2C	0	均質	-18	-19	1	-6	-6	0
樹脂 3A	105	わずかに濁 りあり	-18	-4	-14	-6	3	-9

## 【0050】

なお、標準の非変性アルキルフェノール樹脂（比較樹脂1）は、単独（すなわち、分散剤を添加しない場合）で使用した場合、沈降防止に関して効果がない。その一方で、本発明による変性アルキルフェノール樹脂は、樹脂2Cで最も有効であり、獣脂ジプロピレントリアミンを含有する場合、特に好ましい。

## 【0051】

変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂（樹脂2C）の添加割合は異なるが、CFPP添加剤の添加割合（300 ppm）は変えずに、新規なARAL沈降試験と同じ軽油で行う。再度、変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂を、70質量%の活性物質（樹脂）として30%の溶媒に添加し濃縮した溶液を得る。比較として、軽油GOM1に、先に記載した300 ppmのCFPP添加剤、および非変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂（比較樹脂1）を、獣脂ジプロピレントリアミンを含有するアミド化ドデセニルコハク酸無水物タイプの窒素性極性分散剤と組み合わせて添加する。

## 【0052】

添加剤の混合物は、20質量%の樹脂1と、80質量%の獣脂ジプロピレントリアミンとを含有する極性アミド化ドデセニルコハク酸無水物分散剤を含有する。結果を以下の表3に示す。

## 【0053】

10

20

30

40

【表3】

使用したWASA 添加剤	添加樹脂 (活性物質 70 質量%溶液： ppm)	試験管の目視評 価(試料 500mL 中の沈殿量 : mL)	CFPP 測定 (°C)			CP 測定 (°C)			10
			NF EN 116			NF EN 23015			
			前	後	差	前	後	差	
WASA なし	0		-16						
樹脂 2C	75	<5	均質	-20	-17	-3	-6	-6	0
比較樹脂 1 +分散剤	75	<10	均質	-18	-17	-1	-7	-6	-1
樹脂 2C	50	10		-19	-17	-2	-6	-6	0
比較樹脂 1 +分散剤	50	<10	均質	-20	-19	-1	-7	-6	-1
樹脂 2C	25	10	均質	-18	-18	0	-6	-6	0
比較樹脂 1 +分散剤	25	125	底に濁り あり	-18	-9	-9	-6	1	-7
樹脂 2C	15	15	均質	-18	-19	1	-6	-5	-1
比較樹脂 1 +分散剤	15	115	底に濁り あり	-16	-7	-9	-6	1	-7

## 【0054】

40

これらの結果は、(活性物質の)濃度に応じた沈降防止の有効性に関するものであり、本発明による変性アルキルフェノール樹脂2Cが、活性物質が50 ppm未満の標準アルキルフェノール樹脂と分散剤(極性窒素化合物)との組合せよりも有効であることを示している。

## 【0055】

2種の他のエンジン用軽油[GOM2(タイプB5の軽油、すなわち、5体積%のMEVOを含有)およびGOM3(タイプB0の軽油、MEVOを含まない)]において、樹脂2Cを用いた新規なARAL沈降試験を行い、その特性を以下の表6に示す。比較として、獣脂ジプロピレントリアミンを含むドセニルコハク酸無水物タイプの極性窒素化合物分散剤と組み合わせた非変性アルキルフェノール・アルデヒド樹脂(比較樹脂1)の沈

50

降防止の有効性を評価する。結果を表4 (GOM2における試験) および表5 (GOM3における試験) に示す。なお、本発明は、実施の態様として以下の内容を含む。

[態様1]

アルキルフェノール-アルデヒド縮合樹脂をMannich反応させることによって得ることができる変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂であって、前記変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂は、アルキルフェノール-アルデヒド縮合樹脂を、  
 • 1~8個の炭素原子(好ましくは1~4個の炭素原子)を有する少なくとも1種のアルデヒドおよび/または少なくとも1種のケトンと、  
 • 4~30個の炭素原子を有し、少なくとも1個のアルキルモノアミン基またはアルキルポリアミン基を有する少なくとも1種の炭化水素化合物(以下、アルキルアミンと称する)とで、

Mannich反応させることによって得ることができ、

前記アルキルフェノール-アルデヒド縮合樹脂自体が、

• 1~30個の炭素原子を有する少なくとも1個の直鎖または分岐アルキル基で置換された、少なくとも1種のアルキルフェノール(好ましくはモノアルキルフェノール)を、  
 • 1~8個の炭素原子(好ましくは1~4個の炭素原子)を有する少なくとも1種のアルデヒドおよび/または少なくとも1種のケトンとを、

縮合させることによって得ることができる、変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂。

[態様2]

態様1に記載の変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂において、少なくとも1種の、パラ位で置換されたアルキルフェノール(好ましくはp-ノニルフェノール)から得ることを特徴とする変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂。

[態様3]

態様1または2に記載の変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂において、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、2-エチルヘキサンアル、ベンズアルデヒド、およびアセトンから選択される少なくとも1種のアルデヒドおよび/または少なくとも1種のケトンから、(好ましくは少なくともホルムアルデヒドから)得ることを特徴とする変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂。

[態様4]

態様1~3のいずれか一態様に記載の変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂において、少なくとも1個の第一級アミン基を有する少なくとも1種のアルキルアミン(有利には、アミン基がすべて第一級アミンである少なくとも1種の化合物)から得ることを特徴とする変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂。

[態様5]

態様1~4のいずれか一態様に記載の変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂において、p-ノニルフェノールと、ホルムアルデヒドと、少なくとも1個のアルキルモノアミン基またはアルキルポリアミン基を有する少なくとも1種の炭化水素化合物とから得ることを特徴とする変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂。

[態様6]

態様1~5のいずれか一態様に記載の変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂において、脂肪族鎖を有する少なくとも1種のアルキルアミン、または脂肪族鎖を有する複数のアルキルアミンの混合物(好ましくは、炭素数12~24、より好ましくは炭素数12~22の1種または複数のアルキルアミン)から得ることを特徴とする変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂。

[態様7]

態様1~6のいずれか一態様に記載の変性アルキルフェノール-アルデヒド樹脂において、30質量%の芳香族溶媒で希釈した前記樹脂の溶液に関する、剪断速度100s<sup>-1</sup>の動的レオメータを使用して測定した50での粘度が、1,000~10,000mPa.s(好ましくは1,500~6,000mPa.s、より有利には2,500~5,

10

20

30

40

50

0 0 0 mPa . s ) に含まれることを特徴とする変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂。

[ 態様 8 ]

態様 1 ~ 7 のいずれか一態様に記載の 1 種または複数の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂の使用において、モーター用燃料および液体炭化水素燃料の低温特性を向上させる添加剤としての使用。

[ 態様 9 ]

態様 8 に記載の使用において、半分を超える部分の沸点範囲が 1 0 0 ~ 5 0 0 に含まれる炭化水素油および中間留分をベースとするモーター用燃料および液体燃料における、ワックスの分散を向上させるための、および / またはワックスの沈降を制限するための 1 種または複数の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂の使用。

10

[ 態様 10 ]

態様 8 または 9 に記載の使用において、1 2 0 ~ 5 0 0 (好ましくは 1 4 0 ~ 4 0 0 ) の沸点範囲を有するモーター用燃料および / または燃料 (有利には、ジェット燃料、軽油またはディーゼルモーター用燃料、家庭用燃料油、または重質燃料油) に添合された 1 種または複数の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂の使用。

[ 態様 11 ]

半分を超える部分の沸点範囲が 1 0 0 ~ 5 0 0 に含まれるモーター用燃料および液体炭化水素燃料の組成物であって、

20

炭化水素化合物、ならびに / または植物および / もしくは動物油、ならびに / またはそれらの油のエステル、ならびに / または動物および / もしくは植物由来のバイオディーゼルから構成されるマジョリティ部分と、

態様 1 から 7 に記載の少なくとも 1 種の変性アルキルフェノール - アルデヒド樹脂から (好ましくは 5 ~ 5 , 0 0 0 質量 ppm の濃度範囲で) 構成されるマイノリティ部分とを含む組成物。

【 0 0 5 6 】

【表 4】

表 4: GOM2 における評価

使用した	添加樹脂 (活性物質 70	試験管の 目視評価	CFPP 測定			CP 測定			30
			(°C)			(°C)			
添加剤	質量%溶液 : ppm)	500mL	NF EN 116			NF EN 23015			
			前	後	差	前	後	差	
比較樹脂 1 +分散剤	112.5	100	-27	-10	17	-4	1	5	40
樹脂 2C	112.5	<5	-21*	-16	5	-4	-4	0	

\*硬くなる温度-16°C

【 0 0 5 7 】

## 【表5】

表 5:GOM3 における評価

使用した WASA 添加剤	添加樹脂 (活性物質 70 質 量%溶液 : ppm)	試験管の 目視評価 500mL	CFPP 測定 (°C)			CP 測定 (°C)		
			NF EN 116			NF EN 23015		
			前	後	差	前	後	差
比較樹脂 1 +分散剤	100	0	-19	-19	0	-7	-7	0
樹脂 2C	100	<5	-19	-18	1	-7	-7	0

## 【0058】

【表 6】

GOM	GOM1	GOM2	GOM3
全ワックス(質量%)	14.72	12.95	13.56
CFPP(°C) NF EN 116	-6	-5	-7
CPP(°C) NF-T60-105	-15	-12	-12
CP(°C) NF EN 23015	-7	-5	-5
MV15(kg/m <sup>3</sup> ) NF EN ISO12185	826.5	829.23	824.77
硫黄含有量(mg/kg)	18.6	7.80	7.10
モノ芳香族化合物(質量%) NF EN 12916	19	15.7	15.7
ジ芳香族化合物(質量%) NF EN 12916	4	2	1.8
トリ芳香族化合物(質量%) NF EN 12916	0.3	0.5	0.5
全芳香族化合物(質量%) NF EN 12916	23.3	18.2	18
ポリ芳香族化合物(質量%) NF EN 12916	4.3	2.5	2.3
蒸留 ASTM D86(°C)			
0%	157.2	158.6	161.5
5%	178.7	183.7	183.9
10%	186.9	194	193.3
20%	207.9	215.4	211.9
30%	229.9	236.1	229.7
40%	250.1	255.60	248.1
50%	266.9	273.6	264
60%	282	289.1	277.9
70%	298.1	303.7	291.1
80%	315.5	319.5	306.7
90%	337.5	337.1	326.9
95%	353.5	350	343.6
100%	356.9	358.6	354.5
MEVO 含有量(体積%)	0	5	0

---

フロントページの続き

(72)発明者 ドルマゾン・ネリ

フランス国, エフ - 6 9 3 6 0 スルザン デュ ローヌ, リュー デ フルール, 7 2

(72)発明者 パパン・ジェラルディン

フランス国, エフ - 6 9 0 0 7 リヨン, リュー シュヴルイユ, 7 1

(72)発明者 トル・フレデリ

フランス国, エフ - 6 9 5 3 0 ブリネ, ヌメロ 2 クロ ドゥ ラ ピネット

審査官 井上 政志

(56)参考文献 米国特許第02771440(US, A)

米国特許第02839497(US, A)

米国特許第02743253(US, A)

特表2002-516364(JP, A)

特開2007-084825(JP, A)

特開平08-283763(JP, A)

特表2010-540710(JP, A)

国際公開第2009/040582(WO, A1)

米国特許第02743252(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 G 4 / 00 - 16 / 06

C 08 K 3 / 00 - 13 / 08

C 08 L 1 / 00 - 10 1 / 14

C 10 L 1 / 00 - 1 / 32

C 10 L 5 / 00 - 7 / 04

C 10 L 9 / 00 - 11 / 08

F 02 D 13 / 00 - 28 / 00