(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3657610号
(P3657610)
(45)発行日　平成17年6月8日(2005.6.8)　(24)登録日　平成17年3月18日(2005.3.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C10L 1/18	C10L 1/18	A
C08L 23/08	C08L 23/08	
C08L 31/02	C08L 31/02	
C08L 91/00	C08L 91/00	

請求項の数 12　(全 15 頁)

(21)出願番号	特願平8-509189
(86)(22)出願日	平成7年9月1日(1995.9.1)
(65)公表番号	特表平10-506134
(43)公表日	平成10年6月16日(1998.6.16)
(86)国際出願番号	PCT/EP1995/003452
(87)国際公開番号	WO1996/007718
(87)国際公開日	平成8年3月14日(1996.3.14)
審査請求日	平成14年4月16日(2002.4.16)
(31)優先権主張番号	9417670.8
(32)優先日	平成6年9月2日(1994.9.2)
(33)優先権主張国	英国(GB)

(73)特許権者
エクソン　ケミカル　パテンツ　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　ニュージャージー州　０７０３６　リンデン　イースト　リンデン　アベニュー　１９００
(74)代理人
弁理士　中村　稔
(74)代理人
弁理士　大塚　文昭
(74)代理人
弁理士　宍戸　嘉一
(74)代理人
弁理士　竹内　英人

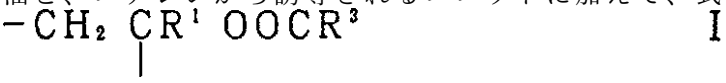
最終頁に続く

(54)【発明の名称】油添加剤、組成物及びそれに使用するためのポリマー

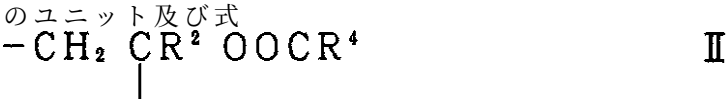
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

油と、エチレンから誘導されるユニットに加えて、式：



のユニット及び式



のユニットを含有する油溶性エチレンターポリマーとを含有する油組成物。（式中、R^1及びR^2はそれぞれ独立してH又はメチルを表し;R^2は炭素数が４までのアルキル基を表し；及びR^4は、三級アルキル基以外の炭素数が８～15の分枝鎖アルキル基を表すか又は、炭素数が多くて７の分枝鎖アルキル基を表すが、R^3及びR^4は異なり；プロトンNMR分光分析法により測定した該ターポリマーの分枝度は、100CH_2ユニット当たりCH_3基６未満である。）

【請求項２】

R^1及びR^2がそれぞれ水素であり、及びR^3がメチルである請求項１記載の組成物。

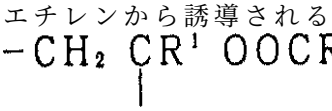
【請求項３】

R^4が１－エチルペンチル又は１－エチルプロピルでる請求項１又は２記載の組成物。

【請求項４】

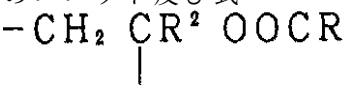
ゲル濾過クロマトグラフィーで測定した数平均分子量（Mn）が多くて20,000であるターポ

リマーである請求項１～３のいずれか１項記載の組成物。
【請求項５】
ユニットＩ及びIIの全モル比が10～25%の範囲内にあり、Mnが3,000～6,000の範囲内にある請求項１～４のいずれか１項記載の組成物。
【請求項６】
ユニットＩ及びIIの全モル比が3.5～７モル%の範囲内にあり、Mnが3,000～10,000の範囲内ににある請求項１～４のいずれか１項記載の組成物。
【請求項７】
油が、曇り点より10℃低い温度で測定したワックス含有量が多くて３%の燃料油であり、及び前記ターポリマーが、油の重量を基準として0.005～0.2%の割合で存在する、請求項１～６のいずれか１項記載の組成物。
【請求項８】
さらに、請求項１～６のいずれか１項記載のターポリマーとは異なるエチレン－不飽和エステルコポリマーを１種以上含有する、請求項１～７のいずれか１項記載の組成物。
【請求項９】
エチレンから誘導されるユニットに加えて、式：



Ⅰ

のユニット及び式



Ⅱ

のユニットを含有する油溶性エチレンターポリマー。
（式中、R^1及びR^2はそれぞれ独立してH又はメチルを表し、R^3は炭素数が４までの一級又は二級アルキル基を表し、及びR^4は、炭素数が15までの二級アルキル基を表し、R^3及びR^4は異なり；プロトンNMR分光分析法により測定したターポリマーの分枝度は、100CH_2ユニット当たりCH_3基６未満である。）
【請求項１０】
R^1及びR^2がそれぞれ水素であり、及びR^3が一級アルキル基である請求項９記載のターポリマー。
【請求項１１】
請求項９又は10記載のターポリマー及び油又は油に混和性の溶媒を含有する添加剤濃縮組成物。
【請求項１２】
油の低温特性を向上させる、請求項１～６、９又は10記載のターポリマーの使用。
【発明の詳細な説明】
本発明は、油組成物、主に燃料油組成物及び特に、低温でワックスを形成しやすい燃料油組成物、該燃料油組成物に使用するためのコポリマー、及びその製造方法に関する。
燃料油は、石油から誘導されたものであっても植物源から誘導されたものであっても、アルカン等の、低温においてワックスの大きな結晶又は球晶として沈殿し、該燃料が流動できないようにゲル構造を形成してしまう成分を含有する。燃料が流動する最低温度は、流動点として知られている。
燃料の温度が下がり、流動点に近づくとき、ラインやポンプを通して燃料を輸送する際に困難が生じる。さらに、ワックス結晶は、流動点より高い温度において、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。これらの問題点は当該分野において広く認識されており、種々の添加剤が提案されてきたが、それらの多くは商業的な使用において燃料油の流動点を低下させるものであった。同様に、他の添加剤も提案されてきたが、それらは、商業的な使用において、形成するワックス結晶の大きさを減少させ、かつ形状を変化させるものである。フィルターをあまり詰まらせないので、より小さな結晶が望まれている。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（platelets）として結晶化する；ある種の添加剤はこれを抑制し、かつワックスを針状

晶癖とするが、得られる針状晶癖は、小板よりもフィルターを通過しやすい。添加剤はまた、燃料中で、形成した結晶を懸濁状態に維持する効果を有し、結果として減少した沈殿物はまた閉塞防止を補助する。

効果的なワックス結晶改質（低温フィルター目詰まり点（Cold filter plugging point）（CFPP）及び他の操作性試験、並びに擬似実用性能により測定される）は、エチレン－ビニルアセテート（EVAC）又はプロピオネートコポリマー－ベース流動改良剤により達成できる。

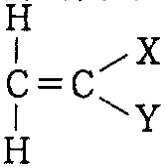
“Wissenschaft und Technik"42（６）,238（2989）において、M.Ratsch及びM.Gebauerは、加水分解し、とりわけプロピオン酸、ｎ－ペタンタン酸及びｎ－ヘキサン酸と再エステル化したEVACを含む低温流動性添加剤について記載している。好ましいのは、エステル化する酸が直鎖であると示している；分枝鎖３－メチルブタン酸エステル化コポリマーは、ｎ－ペンタン酸エステル化材料を使用して得られるものに、十分に劣った結果をもたらす。

特開昭58－129096号公報には、エチレン－ビニルカルボン酸エステルを含有する低温流動性添加剤が記載されているが、エステル化する酸は全炭素数が４～８であり、該添加剤は特に、狭い範囲で沸騰する中間留出物燃料油において有用である。プロトンNMRで測定される主鎖の分枝度は、100メチレン基当たり少なくとも６アルキル枝であるといわれている。

英国特許第1,086,036号公報、欧州特許公開第527,322号、及び第518,406号公報には、塗布用ラテックスに適したターポリマーが記載されているが、これらのターポリマーは、エチレンと三級又は四級脂肪族カルボン酸のビニルエステル及びビニルアセテートであってよいさらなるエステルモノマーとを共重合させることにより形成される。

英国特許第1,314,855号公報には、エチレン、ビニアルアセテート及び炭素数８～30の飽和カルボン酸であってよい長鎖カルボン酸のビニルエステルのターポリマーが記載されている。具体的に開示されている唯一の分枝カルボン酸は、イソステアリン酸（C_{18}）である。これらのターポリマーは、粘度指数向上剤として潤滑油において有用であるとして記載されている。

英国特許第1,244,512号公報には、エチレン、C_2～C_4モノカルボン酸のビニルエステル及びC_{10}～C_{22}アルキル基を有する不飽和エステルのターポリマーが記載されている。以下の式が好ましい。

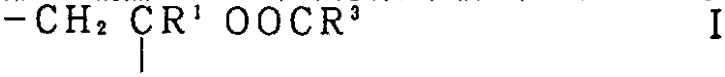


式中、Ｘは、水素又はメチル基であり、及びＹはOOCR又は－COOR（式中、ＲはC_{10}～C_{16}の直鎖又は分枝鎖アルキル基が好ましい）である。具体的に開示されている、ＹがOOCRであるエステルはすべて、直鎖アルキル基を有する。

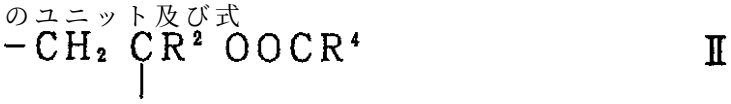
国際公開第94/00536号公報において、エチレン及び２種の異なる不飽和エステルのターポリマーを含有する低温流動性添加剤が開示されている。ターポリマーはまた、欧州特許公開第493769号公報に記載されているが、出発モノマーはエチレン、ビニルアセテート、及びビニルネオ－ノナノエート（nonanoate）又は－デカノエートであり、該出願の調査報告にも文献として記載されている。

本発明は、先行技術に記載されているこれらのターポリマーを越える、ワックス結晶改質において驚くべき向上を示すターポリマーに関する。分枝鎖不飽和エステルモノマーユニットを含有するので、本発明において有用なターポリマーにより、容易に入手できる分枝鎖カルボン酸を、添加剤の製造に使用できるようにもなる。

第一の観点において、本発明は、油と、エチレンから誘導されるユニットに加えて、式：



のユニット及び式

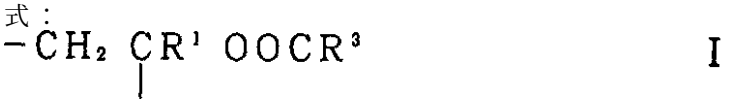


のユニットを含有する油溶性エチレンターポリマーとを含有する油組成物を提供する。式中、R^1及びR^2はそれぞれ独立してH又はメチルを表し;R^3は炭素数が４までのアルキル基を表し；及びR^4は、三級アルキル基以外の炭素数が８～15の分枝鎖アルキル基を表すか又は、炭素数が多くて７の分枝鎖アルキル基を表すが、R^3及びR^4は異なる；プロトンNMR分光分析法により測定した該ターポリマーの分枝度は（詳細は後述する）、100CH_2ユニット当たりCH_3基は６未満である。

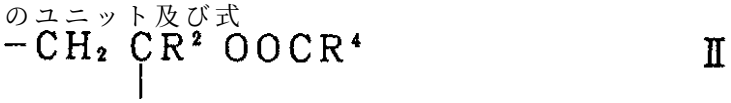
式Ｉのユニットにおいて、R^1が水素を表すのが有利であり、及びR^3がエチル、特にメチルを表すのが有利である。有利には、R^3はｔ－ブチルではなく、そうでなければ直鎖又は分枝していてもよいが、R^3が一級又は二級アルキル基であるのが好ましい。式IIのユニットにおいて、R^2は水素を表すのが有利である。R^4が、炭素数が多くて７の分枝鎖アルキル基を表すとき、三級アルキル基ではないのがよい。

R^4は、イソプロピル、イソブチル、secブチル、イソペンチル、ネオ－ペンチル、１－及び２－メチルブチル、1,2－ジメチル及び１－エチルプロピル、イソヘキシル、１－,2－及び３－メチルペンチル、１－及び２－エチルヘキシル、１－及び２－メチルヘキシル及び１－エチルプロピル等の二級アルキル基を表すのが好ましく、特に１－エチルペンチルが好ましい。

R^3が一級又は二級アルキル基を表し、及びR^4が二級アルキル基を表すターポリマーが特に好ましい。第二の観点において、本発明は、エチレンから誘導されるユニットに加えて、式：



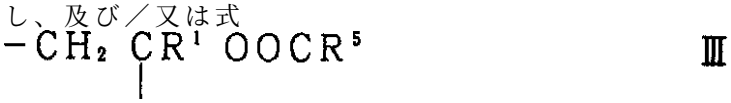
のユニット及び式



のユニットを含有する油溶性エチレンターポリマーを提供する。式中、R^1及びR^2はそれぞれ独立してH又はメチルを表し;R^3は炭素数が４までの一級又は二級アルキル基を表し、及びR^4は、炭素数が15までの二級アルキル基を表し、R^3及びR^4は異なり；プロトンNMR分光分析法により測定した該ターポリマーの分枝度は、100CH_2ユニット当たりCH_3基が６未満である。

R^1及びR^2がそれぞれ水素であり、R^3が一級アルキル基であるのが好ましい。

本明細書において、用語“ターポリマー”は、本発明の観点の全てに関連して少なくとも３種の異なる繰返し単位を有するポリマー、即ち、少なくとも３種の異なるモノマーから誘導されるポリマーを必須とし、及び４種以上のモノマーから誘導されるポリマーを含む。例えば、該ポリマーは、式Ｉ又はIIの２種以上の異なるユニットを有することができるし、及び／又は式



のユニットを含有することができる。式中、R^5は、R^4で定義されているもの以外の炭素数５以上のヒドロカルビル基である。

本明細書において、用語“ヒドロカルビル”は、残りの分子に直接結合している炭素原子を有し、かつ炭化水素又は主に炭化水素特性を有する基をいう。これらのうち、炭化水素基として、脂肪族（例えば、アルキル）、脂環式（例えば、シクロアルキル）、芳香族、脂肪族及び脂環式－置換芳香族、及び芳香族－置換脂肪族及び脂環式基をあげることができる。脂肪族基は、飽和であるのが有利である。これらの基は、その存在が基の主たる炭化水素特性を変えない限り、非－炭化水素置換基を含有することができる。例としては、ケト、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトロ、アルコキシ及びアシルが挙げられる。ヒドロカルビル基を置換するならば、単（モノ）置換基が好ましい。置換ヒドロカルビル基の例とし

ては、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。該基はまた、あるいは選択的に、通常は炭素原子から構成される鎖又は環に炭素以外の原子を含有することができる。適当なヘテロ原子としては、例えば、窒素、イオウ、及び好ましくは酸素があげられる。該ヒドロカルビル基は、多くて30個、好ましくは多くて15個、より好ましくは多くて10個及び最も好ましくは多くて８個の炭素原子を含有するのが有利である。

ターポリマーはまた、上記のもの以外の式のユニット、例えば、次式のユニット

$-CH_2-CHR^6-$ IV

（式中、R^6は－OHを表す）か又は次式のユニットを含有することができる。

$-CCH_3(CH_2R^7)-CHR^8-$ V

式中、R^7及びR^8はそれぞれ独立して水素又は炭素数４までのアルキル基を表し、ユニットＶは、イソブチレン、２－メチルブト－２－エン又は２－メチルペント－２－エンから誘導されるのが有利である。

上述したように、ターポリマーは、R^3及び／又はR^4の異なる種の混合物を含有することができる。本発明の第一の観点の２種以上のターポリマーの混合物を含有する組成物を提供することは本発明の範囲内である。

本発明はさらに、油の低温特性、特に油のCFPPを向上させる、第一及び第二の観点において定義したターポリマーの使用を提供する。

本発明はなお、さらに、第二の観点のターポリマーと油又は油に混和性の溶媒との混合物を含有する添加剤濃縮物を提供する。

本発明の全ての観点に関して、ターポリマーのエステル－含有ユニット、特に式Ｉ及びIIのユニットが、ターポリマーの0.3～35モル％を表すのが有利である。ターポリマーは、エステル基が7.5～35モル％、好ましくは10～25モル％、より好ましくは10～20モル％、最も好ましくは10～17モル％から構成されるのが有利である、タイプ（ｉ）のものが好ましい。式Ｉのユニットは、１～９モル％、好ましくは２～７モル％であるのが有利であり、式IIのユニットは、４～13モル％、好ましくは６～13モル％、より好ましくは８～11モル％であるのが有利である。ターポリマーは、エステル基が10モル％まで、より有利には0.3～7.5モル％、好ましくは3.5～7.0モル％を表すのが好ましい、タイプ（ii）のものであってよい。

ターポリマーは、ゲル濾過クロマトグラフィーで測定した数平均分子量が、多くて20,000であるのが有利である。ターポリマーがタイプ（ｉ）のものである場合、分子量は、一般的に、多くて14,000、有利には多くて10,000まで、より有利には1,400～7,000の範囲、好ましくは3,000～6,000、及び最も好ましくは3,500～5,500であるのが有利である。ターポリマーがタイプ（ii）のものである場合、数平均分子量は、多くて20,000、好ましくは15,000まで、より好ましくは1,200～10,000、最も好ましくは3,000～10,000であるのが有利である。

本発明の油含有組成物において、油は原油、即ち、掘削から直接得られる、精製前の油であってよい。

油は、例えば、ナフサ又はスピンドル油からSAE30、40又は50潤滑油グレードまでの石油留分、ヒマシ油、魚油又は酸化鉱物油等の、動物、植物又は鉱物油であってよい、潤滑油であることができる。そのような油は、その使用目的に応じて添加剤を含有することができる；例としては、エチレン－プロピレンコポリマー等の粘度指数向上剤、コハク酸ベース分散剤、金属含有分散剤添加剤及びジアルキルジチオリン酸亜鉛耐摩耗添加剤があげられる。本発明のターポリマーは、流動性向上剤、流動点降下剤又は脱ワックス剤（dewaxing aid）として潤滑油において使用するのに適していると思われる。

油は、燃料油、例えば、石油－ベース燃料油、特に中間留出物燃料油であるのが好ましい。そのような留出物燃料油は、一般的に、110℃～500℃の間、例えば、150℃～400℃で沸騰する。燃料油は、常圧留出物もしくは減圧留出物、分解ガス油、又は直留と熱及び／又は触媒により分解した留出物との任意の割合の混合物を含有することができる。最も一般的な石油留出物燃料は、ケロシン、ジェット燃料、ディーゼル燃料、暖房用油（heating

oil）及び／又は重質燃料油である。暖房用油は、直鎖常圧留出物であるか、又は少ない割合、例えば35重量％まで、減圧ガス油又は分解ガス油又はその両方を含有することができる。上述した低温流動の問題点は、ディーゼル燃料及び暖房用油について最も一般的にみられる問題である。本発明はまた、植物－ベース燃料油、例えば、ナタネ油を単独で使用するか又は石油留出物油との混合物に適用できる。

本発明のターポリマーは、例えば、曇り点より10℃低い温度で測定したワックス含有量が、３％未満、特に、2.5重量％等の2.6％未満、例えば2.3重量％である、比較的ワックス含有量の低い燃料油に特に有用である。

ターポリマーは、室温において、油の単位重量当たり少なくとも1000重量ppmまで、油に溶けるのが好ましい。しかしながら、少なくともターポリマーの幾つかは、油の曇り点付近で溶液から出てきて、形成するワックス結晶を改質することができる。

比較的少割合のアルキルが主ポリマー鎖から枝分れするという意味において、本発明のターポリマーの重要な特徴はその直線性である。この分枝度は、100メチレンユニット当たりのメチル基の数で表現することができ、プロトンNMRにより測定されるが、上述したように、その値は６未満、有利には４未満、特に2.5未満である。

直線性の計算において、100メチレン基当たりのCH3基の割合を、プロトンNMRにより測定し、末端メチル基の数を、数平均分子量に基づいて比較的小さな補正をするが、より大切なのは、カルボキシレート側鎖のR^3及びR^4のアルキル基のメチル及びメチレン基の数についての補正である。

図１は、エチレン－ビニルアセテートビニル－２－エチルヘキサノエートターポリマーのプロトンNMRスペクトルのサンプルを示す。

図１に具体的に記載されているように、計算に関連するピークは、ｂ、ｃ、ｄ及びｅで示したものであるが、ここで、ｂは、カルボキシレート側鎖R^4上のカルボニル基に対してα位に位置する炭素原子上の水素（群）に由来する（ここでは例えば、メチン炭素）;cはR^3上の等価の水素（群）を表す（ここでは例えば、メチル）;dは、式ＩにおいてR^1及び／又はR^2がＨを表すときカルボキシレート側鎖が垂れ下がっている主鎖メチン以外の、ポリマー主鎖及びカルボキシレート側鎖のメチレン及びメチンの水素群に由来する；及びｅはポリマー主鎖及びカルボキシレート側鎖のメチルの水素に由来する。

各ピークｂ、ｃ、ｄ及びｅの領域をそれぞれＢ、Ｃ、Ｄ及びＥとして表すとき、100メチレン基当たりのCH_3の数は、カルボキシレート側鎖メチル及びメチレン基について補正されるものであるが、以下のようにして計算される：

（Ｅ－6B/3）×｛2/（Ｄ－8B）｝×100

さらに、ポリマー鎖の末端メチル基を、項

$$\frac{200}{x(100+\text{モルE})}$$

を減ずることにより補正する。式中、モルＥはポリマー中のエチレンのモル％を示し、及びｘは、

$$\frac{Mn\,(D/4+E/4-3B+C/6)}{100\,(58B+24C+7D+7E)}$$

を表し、これにより、ターポリマーの分枝度が求められる。

ターポリマーは、当該分野において公知の任意の方法、例えば、ラジカル開始による溶液重合により、又は一般的にオートクレーブ又は管状反応器中で行われる高圧重合により製造することができる。

重合は、開始剤及び、所望により又は必要により、例えば、90～125バール（９～12.5MPa）の高圧及び高温下、但し約130℃未満が好ましく、例えば90℃～125℃の範囲内において、分子量調節剤の存在下で行われるのが有利である。上述した限界よりも低く温度を維持することにより、所望の直線性を有するポリマーを得ることができる。当該分野において公知である、直線性を調節する他の手段もまた使用することができる。

添加剤濃縮物及び油組成物は、低温特性及び／又は他の特性を向上させるための他の添加剤を含有することができ、それらの多くは、当該分野において使用されているか又は文献から公知である。

例えば、該組成物はまた、（Ａ）さらにエチレン－不飽和エステル、特にビニルエステル、コポリマーを含有することができる。米国特許第3 961 916号明細書に開示されているように、流動性向上剤組成物は、ワックス成長アレスター（wax growth arrestor）及び核剤を含有することができる。いかなる理論にも拘束されるのを望まないが、本件出願人は、本発明のターポリマーがタイプ（ｉ）のコポリマーであり、かつエステルユニットを約7.5モル％より多く含有する場合、本発明のターポリマーは主にアレスターとして作用し、かつ核剤、例えば、数平均分子量が1200～2000の範囲にあり及びビニルエステル含有量が0.3～17モル％、有利にはターポリマー組成物のエステルの量よりも、エステル含有量が小さく、好ましくは少なくとも２モル％、より好ましくは少なくとも３モル％小さいエチレン－ビニルエステル、特にアセテート、コポリマーを添加することにメリットがあると確信している。

しかしながら、本発明のターポリマーがタイプ（ii）のコポリマーであり、かつ約10モル％よりも少ないエステルユニットを含有する場合、応じて、主に核剤として作用し、対応して分子量が小さくかつエステル含有量が大きいエチレン／不飽和エステルコポリマーであることができるアレスターが存在することにメリットがあるであろう。

さらなるエチレン－不飽和、特にビニル、エステルコポリマーが本発明のターポリマーとして、同じタイプ（ｉ）又は（ii）のものであるのはまた、本発明の範囲内である。

ターポリマーとコポリマーとを組合わせることにより、特に比較的ワックス含有量が小さい燃料の性能を驚くほど向上させることができる。従って本発明はまた、第一の観点において定義したターポリマーとは異なるさらに１種以上のエチレン－不飽和、特にビニル、エステルコポリマーを含有する第一の観点の組成物を提供する；及びさらに、第一の観点において定義したターポリマー及び該ターポリマーとは異なる１種以上のコポリマーを含有する添加剤組成物を提供する。ターポリマー及びコポリマーはエステルのモル比及び数平均分子量において異なるのが有利であり、エステル比が大きい程分子量が小さいのが好ましい。

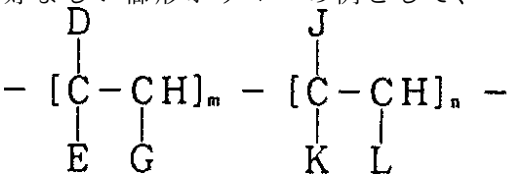
添加剤組成物はまた、さらに（Ｂ）櫛形ポリマーを含む低温流動性向上剤を含有することができる。

櫛形ポリマー（Ｂ）は、ヒドロカルビル基を含有する枝がポリマー主鎖から垂れ下がっているポリマーであり、“Comb－Like Polymers.Structure and Properties",N.A.Plate and V.P.Shibaev,J.Poly.Sci.Macromolecular Revs.,8,p.117～253（1974）において論じられている。

一般的に、櫛形ポリマーは、ポリマー主鎖から垂れ下がっている通常は炭素数10～30の１種以上の長鎖ヒドロカルビル枝、例えば、オキシヒドロカルビル枝を含有し、前記枝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例は、挿入した原子群又は基を介する結合を含み、その結合は、共有結合及び／又は塩におけるようなイオン結合を含むことができる。

櫛形ポリマーは、ホモポリマー又は、少なくとも６個、及び好ましくは少なくとも10個の原子を含有する側鎖を有するユニットを、少なくとも25モル％、好ましくは少なくとも40モル％、より好ましくは少なくとも50モル％含有するコポリマーであるのが有利である。

好ましい櫛形ポリマーの例として、一般式



ものもがあげられる。

式中、Ｄ＝R^{11}、$COOR^{11}$、$OCOR^{11}$、$R^{12}COOR^{11}$又はOR^{11}、

Ｅ＝Ｈ、CH_3、Ｄ又はR^{12}、
Ｇ＝Ｈ又はＤ、
Ｊ＝Ｈ、R^{12}、$R^{12}COOR^{11}$又はアリールもしくは複素環式基、
Ｋ＝Ｈ、$COOR^{12}$、$OCOR^{12}$、OR^{12}又はCOOH、
Ｌ＝Ｈ、R^{12}、$COOR^{12}$、$OCOR^{12}$、COOH又はアリール、
R^{11}≧C_{10}ヒドロカルビル、
R^{12}≧C_1ヒドロカルビル又はヒドロカルビレン
であり、ｍ及びｎは、モル分率を表し、ｍは有限かつ1.0～0.4の範囲内にあるのが好ましく、ｎは１未満でありかつ０～0.6の範囲内にあるのが好ましい。R^{11}は、炭素数が10～30のヒドロカルビル基を表すのが有利である一方、R^{12}は、炭素数１～30のヒドロカルビル又はヒドロカルビレン基を表すのが有利である。
櫛形ポリマーは、所望により又は必要により、他のモノマーから誘導されるユニットを含有することができる。
これらの櫛形ポリマーは、無水マレイン酸又はフマル酸もしくはイタコン酸とエチレン性不飽和モノマー、例えば、スチレンを含むα－オレフィン、又は不飽和エステル、例えば、ビニルアセテートとのコポリマー、或いはフマル酸又はイタコン酸のホモポリマーであってよい。2:1～1:2の範囲のモル比が適当であるが、等モル量のコモノマーを使用することが好ましいが、必須ではない。例えば無水マレイン酸と共重合することができるオレフィンの例としては、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－オクタデセンがあげられる。
櫛形ポリマーの酸又は無水物基を、任意の適当な方法によりエステル化することができるが、無水マレイン酸又はフマル酸が少なくとも50％エステル化されるのが好ましいが、必須ではない。使用できるアルコールの例としては、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－オールがあげられる。アルコールはまた、鎖当たりメチル枝を１個まで、例えば、１－メチルペンタデカン－１－オール又は２－メチルトリデカン－１－オールを含むことができる。アルコールは、ノルマルアルコールとメチル基が１個分枝したアルコールとの混合物であることができる。商業的に入手できるアルコール混合物よりも純アルコールを使用するのが好ましいが、混合物を使用する場合、R^{12}は、アルキル基における炭素原子の平均数をいう;1位又は２位に枝を含むアルコールを使用する場合、R^{12}は、アルコールの直鎖主鎖セグメントをいう。
これらの櫛形ポリマーは、特に、欧州特許第153 176号、第153 157号、及び第225 688号公開公報、及び国際公開第91/16407号公報に記載されているもののような、フマレート又はイタコネートポリマー及びコポリマーであることができる。
特に好ましいフマレート櫛形ポリマーは、アルキル基が炭素原子を12～20個有するアルキルフマレート及びビニルアセテートのコポリマーであり、特にアルキル基が炭素原子を14個有するか又はアルキル基がC_{14}/C_{16}アルキル基の混合物であるポリマーであり、例えば、フマル酸とビニルアセテートとの等モル混合物を溶液共重合し、得られたコポリマーとアルコール又はアルコール混合物とを反応させることにより得られる。アルコールは直鎖のものが好ましい。混合物を使用するとき、C_{14}及びC_{16}ノルマルアルコールの、重量比1:1の混合物であるのが有利である。さらに、C_{14}エステルと、混合したC_{14}/C_{16}エステルとの混合物を使用できるのが有利である。そのような混合物においては、C_{14}:C_{14}/C_{16}の重量比は、1:1～4:1、好ましくは2:1～7:2、最も好ましくは約3:1であるのが有利である。
特に好ましい櫛形ポリマーは、蒸気相浸透圧により測定した数平均分子量が1,000～100,000、特に1,000～30,000のものである。
他の適当な櫛形ポリマーは、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と無水マレイン酸とのエステル化コポリマー、及びスチレンとフマル酸とのエステル化コポリマーである;2種以上の櫛形ポリマーの混合物を、上記のように本発明に従って使用することができ、そのような使用が有利であり得る。櫛形ポリマーの他の例としては、炭化水素ポリマー、例えば、エチレンと少なくとも１種のα－オレフィンとのコポリマーがあげ

られるが、該α－オレフィンの炭素数は多くて20のものが好ましく、例えば、ｎ－デセン－１及びｎ－ドデセン－１である。GPCにより測定される該コポリマーの数平均分子量は、少なくとも30,000である。炭化水素コポリマーは、例えばチーグラータイプ触媒を使用する、当該分野において公知の方法により製造できる。

低温特性を向上させる他の添加剤としては、以下のものがあげられる：

（Ｃ）極性窒素化合物。このような化合物は、式＞NR^{13}の置換基を１種以上、好ましくは２種以上有する油溶性極性窒素化合物である。式中、R^{13}は原子を８～40個含有するヒドロカルビル基を表すが、置換基又は１種以上の該置換基は、それらから誘導されるカチオンの状態で存在することができる。油溶性極性窒素化合物は、一般的に、燃料中でワックス結晶成長抑制剤として使用することが可能なものである。例えば、１種以上の以下の化合物を含有する：

少なくとも１モル部のヒドロカルビル－置換アミンと、カルボン酸又はその無水物を１～４個含有する１モル部のヒドロカルビル酸とを反応させることにより得られるアミン塩及び／又はアミドである。式＞NR^{13}の置換基（群）は、式－$NR^{13}R^{14}$のものであり、式中、R^{13}は上記で定義したとおりであり、かつR^{14}は水素又はR^{13}を表し、R^{13}及びR^{14}が同じでも異なっていてもよい場合、前記置換基は、該化合物のアミン塩及び／又はアミド基の一部を構成する。

全炭素数が30～300、好ましくは50～150のエステル／アミドを使用することができる。これらの窒素化合物は、米国特許第4,211,534号明細書に記載されている。適当なアミンは、主に、C_{12}～$_{40}$の一級、二級、三級又は四級アミン又はそれらの混合物であるが、得られる窒素化合物が油溶性であり、通常は全炭素数が約30～300であるならば、短い鎖のアミンを使用することができる。窒素化合物は、少なくとも１種のC_8～C_{40}、好ましくはC_{14}～C_{24}の直鎖アルキルセグメントを含有するのが好ましい。

適当なアミンとしては、一級、二級、三級又は四級のものがあげられるが、二級のものが好ましい。三級及び四級アミンのみがアミン塩を形成する。アミンの例としては、テトラデシルアミン、ココアミン、及び水素化した牛脂アミンがあげられる。二級アミンの例としては、ジオクタセジルアミン及びメチルベヘニルアミンがあげられる。アミン混合物はまた、天然物質から誘導されるものが適当である。好ましいアミンは、二級の水素化した牛脂アミンであり、そのアルキル基は、C_{14}をおよそ４％、C_{16}を31％、及びC_{18}を59％含有する、水素化した牛脂から誘導される。

窒素化合物を製造するのに適当なカルボン酸及びその無水物の例としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、及び環式骨格をベースとしたカルボン桟、例えば、ジアルキルスピロビスラクトンを含む、シクロヘキサン－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、及び1,4－ジカルボン酸があげられる。一般的に、これらの酸は環式基に炭素原子を約５～13個有する。本発明において有用な好ましい酸は、ベンゼンジカルボン酸、例えば、フタル酸、イソフタル酸、及びテレフタル酸である。フタル酸及びその無水物が特に好ましい。特に好ましい化合物は、１モル部の無水フタル酸と２モル部の二水素化した牛脂アミンとを反応させることにより形成されるアミド－アミン塩である。別の好ましい化合物は、このアミド－アミン塩を脱水することにより得られるジアミドである。

他の例としては、置換コハク酸のモノアミドのアミン塩等の、長鎖アルキル又はアルキレン置換ジカルボン酸誘導体であり、そのような例は、当該分野において公知であり、例えば米国特許第4,147,520号明細書に記載されている。適当なアミンは、上記のものであることができる。

他の例は濃縮物であり、例えば欧州特許第327427号公開公報に記載されている。

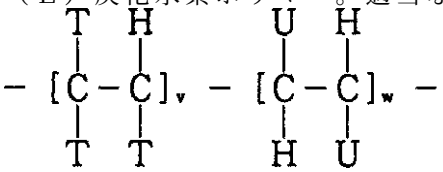
（Ｄ）環系上に下記一般式の置換基を少なくとも２個有する環系を含有する化合物。

－Ａ－$NR^{15}R^{16}$

式中、Ａは、１種以上のヘテロ原子を任意に挿入した直鎖又は分枝鎖脂肪族ヒドロカルビレン基であり、R^{15}及び^{16}は同じでも異なっていてもよく、それぞれ独立して、１種以上のヘテロ原子を任意に挿入した原子数９～40のヒドロカルビル基であり、置換基は同じで

も異なっていてもよく、化合物はそれらの塩の形態で任意に存在する。Ａは炭素原子を１～20個含有し、好ましくはメチレン又はポリメチレン基であるのが有利である。そのような化合物は、国際公開第93/04148号公報に記載されている。

（Ｅ）炭化水素ポリマー。適当な炭化水素ポリマーの例としては、一般式



のものがあげられる。

式中、Ｔ＝Ｈ又はR^{21}（式中、R^{21}＝C_1～C_{40}ヒドロカルビルである）、

Ｕ＝Ｈ、Ｔ又はアリールであり、

ｖ及びｗはモル分率を表し、ｖは1.0～0.0の範囲内にあり、ｗは0.0～1.0の範囲内にある。

炭化水素ポリマーは、モノエチレン性不飽和モノマーから直接製造できるか、又はポリ不飽和モノマー、例えばイソプレン及びブタジエンからポリマーを水素化することにより間接的に製造できる。

炭化水素ポリマーの例は、国際公開第91/11488号公報に開示されている。

好ましいコポリマーは、少なくとも30,000の数平均分子量を有するエチレンα－オレフィンコポリマーである。α－オレフィンは、多くて28個の炭素原子を有するのが好ましい。そのようなオレフィンの例としては、プロピレン、１－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があげられる。コポリマーはまた、少量、例えば10重量％まで、他の共重合性モノマー、例えば、α－オレフィン以外のオレフィン、及び非共役ジエンを含有することができる。好ましいコポリマーは、エチレン－プロピレンコポリマーである。

ポリスチレンを標準としてゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）により測定されるエチレンα－オレフィンコポリマーの数平均分子量は、上記に示したように、少なくとも30,000であり、有利には少なくとも60,000及び好ましくは少なくとも80,000である。機能的には上限は生じないが、混合の際の困難から約150,000より大きい分子量における粘度増加をもたらすので、好ましい分子量範囲は60,000及び80,000～120,000である。

コポリマーはエチレンのモル含有量が50～85％であるのが有利である。エチレン含有量が57～80％の範囲にあるのがより有利であり、好ましくは58～73％の範囲、より好ましくは62～71％、最も好ましくは65～70％である。好ましいエチレンα－オレフィンコポリマーは、エチレンのモル含有量が62～71％及び数平均分子量が60,000～120,000の範囲にあるエチレン－プロピレンコポリマーであり、特に好ましいコポリマーは、エチレン含有量が62～71％及び数平均分子量が80,000～100,000であるエチレン－プロピレンコポリマーである。

コポリマーは、例えばチーグラータイプ触媒を用いる、当該分野において公知の任意の方法により製造できる。高結晶性ポリマーは、低温において燃料油に比較的溶けにくいため、ポリマーは、実質的にアモルファスであるべきである。

他の適当な炭化水素ポリマーとしては、低分子量のエチレン－α－オレフィンコポリマーがあげられ、蒸気相浸透圧により測定した数平均分子量が多くて7,500であるのが有利であり、有利には1,000～6,000であり、好ましくは2,000～5,000である。適当なα－オレフィンは、上記のとおりであるか又はスチレンであり、プロピレンも好ましい。エチレン－プロピレンコポリマーが86重量モル％までエチレンを有利に使用することができるが、エチレン含有量は60～77モル％であるのが有利である。

（Ｆ）ポリオキシアルキレン化合物。例としては、ポリオキシアルキレンエステル、エーテル、エステル／エーテル及びそれらの混合物があげられ、特に少なくとも１種、好ましくは少なくとも２種のC_{10}～C_{30}直鎖アルキル基と分子量が5,000まで、好ましくは200～5,000のポリオキシアルキレングリコール基とを含有するものがあげられる。前記ポリオキ

シアルキレングリコール基におけるアルキル基は、炭素原子を１～４個含有する。これらの物質は、欧州特許第0,061,895号公開公報に記載のものを形成する。他のこのような添加剤は、米国特許第4,491,455号明細書に記載されている。

好ましいエステル、エーテル又はエステル／エーテルは、一般式

R^{31}－Ｏ（Ｄ）－Ｏ－R^{32}

のものである。式中、R^{31}及びR^{32}は同じでも異なってもよく、

（ａ）ｎ－アルキル－

（ｂ）ｎ－アルキル－CO－

（ｃ）ｎ－アルキル－Ｏ－CO（CH_2）$_x$－又は

（ｄ）ｎ－アルキル－Ｏ－CO（CH_2）$_x$－CO－

を表す。ｘは例えば１～30であり、アルキル基は、直鎖であり炭素原子を10～30個含有し、及びＤは、実質的に直鎖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基等の、アルキレン基が炭素原子を１～４個含有するグリコールのポリアルキレンセグメントを表し；低級アルキル側鎖（例えば、ポリオキシプロピレングリコールの側鎖）にはある程度の分枝が存在できるが、グリコールは実質的に直鎖であるのが好ましい。Ｄはまた窒素を含有する。

適当なグリコールの例としては、分子量が100～5,000、好ましくは200～2,000の、実質的に直鎖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）である。エステルが好ましく、グリコールを反応させてエステル添加剤を形成するのに炭素数が10～30の脂肪酸が有用であり、C_{18}～C_{24}脂肪酸、特にベヘン酸を使用するのが好ましい。エステルはまた、ポリエトキシ化脂肪酸又はポリエトキシル化アルコールをエステル化することにより製造できる。

ポリオキシアルキレンジエステル、ジエーテル、エーテル／エステル及びそれらの混合物は添加剤として適当であり、（しばしば製造工程において形成される）少量のモノエーテル及びモノエステルがまた存在することができるとき、ジエステルは、沸騰温度の狭い留出物に使用するのに好ましい。多量のジアルキル化が存在するのが好ましい。特に、オリエチレングリコール、ポロ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ジエステル又はベヘン酸ジエステルが好ましい。

ポリオキシアルキレン化合物の他の例としては、日本国特許出願第２－51477号及び第３－34790号公報に記載されており、エステル化アルコキシル化アミンは、欧州特許第117,108号及び第326,356号公開公報に記載されている。

上に概略を示した種々のクラスＡ～Ｅの１種以上から有利に選択される２種以上の追加の流動性向上剤を使用することも、本発明の範囲内である。

追加の流動性向上剤は、燃料の重量を基準として、0.01～１重量％、有利には0.05～0.5重量％、及び好ましくは0.075～0.25重量％の範囲内の割合で使用するのが有利である。

本発明の流動性向上剤はまた、当該分野において公知の１種以上の他の補助添加剤（co－additives）と組み合わせて使用することができる：例えば、洗剤、粒状物質放出低減剤（particulate emission reducers）、貯蔵安定剤、酸化防止剤、腐食抑制剤、曇り防止剤（dehazers）、乳化破壊剤、起泡抑制剤、セタン価向上剤、補助溶剤、パッケージ適用助剤（package compatibilizers）、及び潤滑性添加剤があげられる。

油、好ましくは燃料油、本発明の組成物は、本発明のターポリマーを、油の重量を基準として0.0005～１重量％、有利には0.001～0.1重量％、好ましくは0.02～0.06重量％の割合で含有するのが有利である。本発明が特に適用できる低ワックス燃料油において、該割合は、燃料油の重量を基準として0.005～0.2重量％、好ましくは約0.01重量％であるのが有利である。

本発明の添加剤濃縮物は、油又は油と混和性の溶媒中に、ターポリマーを３～75％、好ましくは10～65％含有するのが有利である。

以下の実施例は本発明を具体的に説明するものであるが、全ての部及び％は重量によるものであり、数平均分子量（Mn）はポリスチレンを標準としてゲル濾過クロマトグラフィーにより測定したものである。

実施例１～４－ターポリマーの製造

実施例１

オートクレーブに、シクロヘキサン782mL（610g）、ビニル２－エチルヘキサノエート（V2EH）89mL（78.2g）及びビニルアセテート（VAC）42.5mL（30g）を充填した。容器を、エチレンにより9.7MPaに加圧し、該溶液を123℃に昇温した。この圧力及び温度は、反応の間一定にした。ビニル２－エチルヘキサノエート212mLとビニルアセテート102mLとの混合物を、75分かけて該オートクレーブに注入し、シクロヘキサン58.2mLに溶解させたｔ－ブチルパー２－エチルヘキサノート9.1mLも同様にした。注入の最後において、該容器を123℃で10分間加熱浸漬し、反応混合物をオートクレーブから排出した。未反応のモノマー及び溶媒を減圧蒸留により除去し、不透明で、粘性のあるポリマー600gを回収した。

上記の一般的な方法に従って、以下の表１に記載のように温度を変化させ、かつモノマーの割合を変化させることにより、さらに、表に記載のポリマーもまた製造した。

表1

例	温度℃	CH_3 / 100 CH_2	Mn	V2EHモル%	VACモル%
1	１２３	4.0 *	3780	7.4	5.3
2	１１５	4.0 *	4030	12.8	1.2
3	９０	2.24	5690	9.32	2.88
4	１０５	0.25	4700	7.89	7.73

* 末端メチル基については補正せず

比較例１～３

これらの例において、エチレン－ビニルオクタノエート（下記表のVnO）コポリマーを、実施例１に記載した反応条件を用いて、下記表２に示したように製造した。

表2

例	温度℃	CH_3 / 100 CH_2	Mn	VnO
比較例１	１２３	4.4	3720	15.5

さらに、比較のため、VA約11.9モル、Mn3000、CH_3/100CH_2 3.3の商業的に入手できるエチレン－ビニルアセテートを比較例２として使用し、DODI FLOW 4159の商標でHoechst AGから商業的に入手できる、欧州特許公開第493769号公報のターポリマーを含有していると思われる組成物を比較例３として使用した。

下記の実施例において、表３の燃料１及び２を使用した。各燃料のCFPPを、“Journal of the Institute of Petroleum",52（1966）,173に記載されているように測定した。

表３

燃料	1	2
曇り点，℃	－３	－６
ＣＦＰＰ，℃	－４	－８
ＩＢＰ，℃	174	154
ＦＢＰ，℃	369	361
９０－２０℃	110	80
ＦＢＰ－９０℃	26	31
曇り点より１０℃低い温度でのワックス含有量，重量％	2.0	3.4

実施例５～８及び比較例４～６

燃料に関する試験－CFPPに与える影響

これらの実施例において、本発明のターポリマー生成物が、上記に燃料１及び２として記載した２種の燃料のCFPPに与える影響を検討した。

燃料１及び２における活性成分の処理割合が、それぞれ、100ppm及び400ppmで添加剤を使用した。結果を下記の表４に示す。

表４

実施例	実施例のポリマー	ＣＦＰＰ，℃	
		燃料１	燃料２
－	－	－４	－８
5	1	-15.5	-11.5
6	2	-15	-14
7	3	-19	-14
8	4	-19	-13
比較例４	比較例１	-11	-16.5
比較例５	比較例２	-16.5	-11
比較例６	比較例３	-8.5	-14.5

上記の各結果は、少なくとも２回の実験の平均である。

これらの結果により、本発明のターポリマーが、側鎖のアルキル基が直鎖であるエチレン－ビニルオクタノエートコポリマー、及び三級アルキル基を有する商業的に入手できるターポリマーよりも、ワックスが少なく、曇り点が高い燃料１において優れていることが分かる。

実施例９～12及び比較例７

上記実施例５～８及び対応する比較例において、ターポリマーを単独で使用した。それらを、以下の実施例において、同じ燃料において、上記比較例２でデザインしたエチレン－ビニルアセテートコポリマーの等重量の混合物中で使用した。燃料１においては、２種の添加剤をそれぞれ、活性成分50ppmの処理割合で使用し、燃料２においては、処理割合は

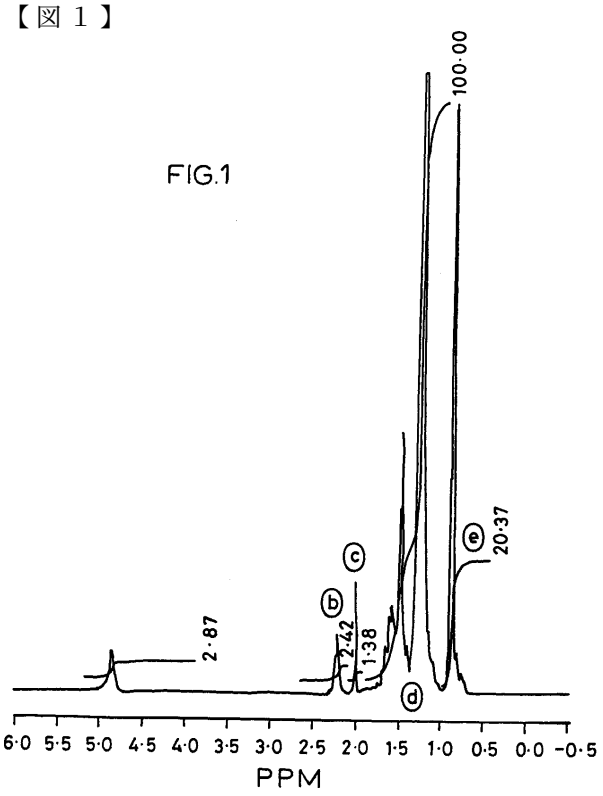
各添加剤200ppmであった。結果を下記の表５に示す。

表５

実施例	実施例のポリマー	ＣＦＰＰ，℃	
		燃料１	燃料２
9	1	-18	-10
10	2	-18	-12
11	3	-18.5	-12
12	4	-18.5	-13
比較例７	比較例１	-17	-15

これらの結果より、燃料１において、本発明のターポリマーと商業用EVACとを組み合わせることにより予期できない利点がもたらされることが分かる。

【図１】



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　ボック　ジャン
アメリカ合衆国　ニュージャージー州　０７０５９　ウォーレン　レッド　フォックス　トレイル　３
(72)発明者　ブロッド　ラマー　ジェシカ
イギリス　オックスフォードシャー　オーエックス１３　６キューディー　アービンドン　マーチャム　ザ　ファーシングス　１３
(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　６ピーディー　ブルーベリー　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　イブラヒム　タンセル
イギリス　オックスフォードシャー　オーエックス１４　１エックスビー　アービンドン　アレクサンダー　クローズ　４２

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　国際公開第９４／０００５３７（WO，Ａ１）
特公昭４８－１５４４２（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C10L　1/18
C08L 23/08
C08L 31/02
C08L 91/00