(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3559038号
(P3559038)
(45)発行日　平成16年8月25日(2004.8.25)　(24)登録日　平成16年5月28日(2004.5.28)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | |
|---|---|---|---|
| C10L 1/14 | C10L | 1/14 | |
| C10L 1/18 | C10L | 1/18 | A |
| C10L 1/22 | C10L | 1/22 | B |
| | C10L | 1/22 | C |

請求項の数 12　(全 15 頁)

| | |
|---|---|
| (21)出願番号 | 特願平5-512151 |
| (86)(22)出願日 | 平成5年1月14日(1993.1.14) |
| (65)公表番号 | 特表平7-502773 |
| (43)公表日 | 平成7年3月23日(1995.3.23) |
| (86)国際出願番号 | PCT/EP1993/000081 |
| (87)国際公開番号 | WO1993/014178 |
| (87)国際公開日 | 平成5年7月22日(1993.7.22) |
| 審査請求日 | 平成12年1月12日(2000.1.12) |
| (31)優先権主張番号 | 9200694.9 |
| (32)優先日 | 平成4年1月14日(1992.1.14) |
| (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

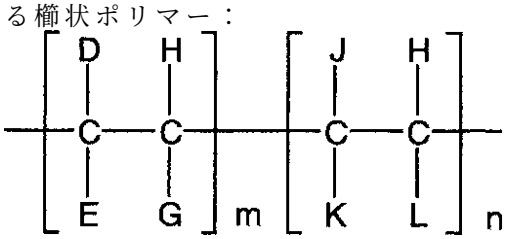
最終頁に続く

(54)【発明の名称】添加剤および燃料組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

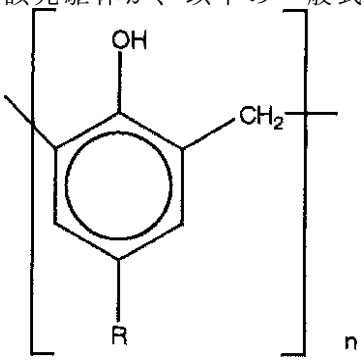
（ｉ）単独でまたは組み合せで、原油または燃料油の１種以上の低温流動特性を改善することのできる、非－金属性で流動性改良性かつ油溶性の１種以上の付加生成物または縮合物であって、（ａ）エチレン－ビニルエステルコポリマー；（ｂ）以下の一般式で示される櫛状ポリマー：




（式中、Ｄは、Ｒ、COOR、OCOR、$R^1$COORまたはORを示し;Eは、Ｈ、$CH_3$、Ｄまたは$R^1$を示し;Gは、ＨまたはＤを示し;mは、1.0～0.4（モル比）を示し;Jは、Ｈ、$R^1$、アリール、ヘテロ環式基または$R^1$COORを示し;Kは、Ｈ、$COOR^1$、$OCOR^1$、$OR^1$または$CO_2H$を示し;Lは、Ｈ、$R^1$、$COOR^1$、$OCOR^1$、アリールまたは$CO_2H$を示し;nは、0.0～0.6（モル比）を示し;Rは、炭素数10以上のヒドロカルビルであり;$R^1$は炭素数１以上のヒドロカルビルである）；

（ｃ）ヒドロカルビル置換アミンの少なくとも１モル割合と、１モル割合の１～４個のカルボン酸基をもつヒドロカルビル酸またはその無水物とを反応させることにより形成されるアミン塩またはアミドを含む、極性窒素原子含有化合物または化合物類；の１種以上か

ら選択される付加生成物または縮合物と、
（ii）非－金属性で油溶性の解乳化剤であって、親水性部分を含む１種以上のオキシアルキル化基に結合した疎水性部分を含む縮合物である解乳化剤と、
を含み、但し該成分（ｉ）は置換コハク酸誘導体とエチレン－酢酸ビニルコポリマーとの組み合せではないことを特徴とする添加組成物。
【請求項２】
多割合の原油または燃料油との混合物であって、該組成物が少量成分を構成する請求の範囲第１項に記載の組成物。
【請求項３】
原油または燃料油と相溶性の液状媒体に分散されて、濃厚物を形成する請求の範囲第１項に記載の組成物。
【請求項４】
該疎水性部分が、１個以上のヒドロキシル基を有する先駆体から誘導され、該１個以上のヒドロキシル基を縮合することにより、これに結合した該オキシアルキル化基が形成される請求の範囲第１項に記載の組成物。
【請求項５】
該先駆体が、以下の一般式：




（ここで、Ｒは炭素原子数３～24の脂肪族ヒドロカルビル基であり、ｎは４～20の範囲内の整数である）で示されるものである請求の範囲第４項に記載の組成物。
【請求項６】
該先駆体が線状モノ－またはポリ－ヒドロキシ化合物であり、該ヒドロキシル基の１個以上を縮合することにより、該オキシアルキル化基が形成される請求の範囲第４項に記載の組成物。
【請求項７】
該疎水性部分が、１種以上の一級、二級または三級アミノ基もしくは四級アンモニア基を有する先駆体から誘導され、該１種以上の基を縮合することによりこれらに結合した該オキシアルキル基が形成される請求の範囲第１項に記載の組成物。
【請求項８】
該オキシアルキル化基またはその各々が、縮合反応可能な基当たり、50個までのオキシアルキル単位を有し、該オキシアルキル単位の各々が２～６個の炭素原子を有する請求の範囲第１～７項の何れか１項に記載の組成物。
【請求項９】
該解乳化剤がその親水性部分を構成するスルホネートまたはスルホン酸を含む請求の範囲第１～３項の何れか１項に記載の組成物。
【請求項１０】
該油が燃料油であり、該解乳化剤が重量割合で、50ppmを越えない量でその中に存在する請求の範囲第２～９項の何れか１項に記載の組成物。
【請求項１１】
該油が中間留分燃料油である請求の範囲第２～９項の何れか１項に記載の組成物。
【請求項１２】
請求の範囲第１～11項の何れか１項に記載の組成物からなる、原油または燃料油用低温流

動性改良剤。

【発明の詳細な説明】

本発明は、原油または燃料油、例えば110～500℃の範囲内で沸騰する中間留分燃料油等の蒸留石油燃料の低温流動特性を改良するための添加剤の使用に関連する。

各種油および燃料油を低い周囲温度に暴露した場合、該燃料からワックスが分離し、該油の流動特性を害する可能性がある。例えば、中間留分燃料はワックスを含み、該ワックスは低温にて沈殿して、燃料フィルタの微小開口を詰まらせる傾向のある大きなワックス状の結晶を形成する。この問題は該燃料がディーゼル燃料である場合には特に深刻である。というのは、ディーゼルエンジン用の燃料フィルタ中の各目上の開口が、典型的には約５～50μの範囲内にあるからである。上記問題を克服するための添加剤が、当分野において公知であり、かつ流動性調節剤と呼ばれている。

このような添加剤は、ワックス状鉱物油に添加した場合に、ワックス結晶改良剤として機能して、該油中のワックス結晶の形状並びにサイズを改良し、かつ該結晶間のおよび該ワックスと該油との間の付着力を低下させて、該油が該添加剤のない状態におけるよりも低温度にて流動性を維持することを可能とする。

多くの添加剤が、オイルの低温流動性を改良する目的で、当分野において記載されており、これらは例えばポリマー型またはモノマー型の油－溶解性付加生成物または縮合物の形状にあり、例えばUS－Ａ－3,048,479,UK－Ａ－1,263,152、US－Ａ－3,961,961およびEP－Ａ－0,261,957に記載されている。上記添加剤の幾つかは、低温流動性改良剤として工業的に使用されている。しかしながら、特にある範囲に及ぶオイルの性能を改良する必要性がある。

US－Ａ－3,850,587は、中間留分燃料と、流動性改良剤とを含む燃料組成物を開示しており、該流動性改良剤はヒドロカルビル琥珀酸またはそのアミン塩、エチレン－酢酸ビニルポリマーおよび場合により芳香族モノカルボン酸を含有する。場合により添加されるものとして他の添加物も記載されており、その一つは解乳化剤である。しかしながら、この解乳化剤は流動性改良特性を示すものとして記載されている訳ではない。

本発明においては、驚くべきことに、解乳化剤が油類の低温流動特性を改善でき、しかも付加生成物または縮合物（それ自体低温流動性改良特性をもつ）との組み合わせで使用した場合に、このような特性を与える上で相乗的に機能し得ることを見出した。また、使用する解乳化剤の割合も驚く程に小さい。

本発明の第一の局面は添加組成物に関し、該組成物は

（ｉ）単独でまたは組み合わせで、原油または燃料油の１種以上の低温流動特性を改善することのできる、非－金属性で流動性改良性かつ油溶性の１種以上の付加生成物または縮合物と、

（ii）非－金属性で油溶性の解乳化剤と、

を含み、但し該成分（ｉ）は置換コハク酸誘導体とエチレン－酢酸ビニルコポリマーとの組み合わせではないことを条件とする。

この組成物は多割合の原油または燃料油との混合物であり得、この場合該組成物は少量成分を構成する。更に、この組成物を原油または燃料油と相容性の液状媒体中に分散して濃厚物とすることもできる。

本発明の第二の局面は、本発明の該第一の局面に係わる添加組成物の、原油または燃料油の低温流動特性を改善するために使用に関するものである。

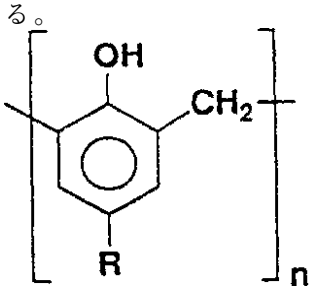
以下の例では、該付加剤生成物および／または縮合物との組み合わせで使用する解乳化剤が、油の低温流動特性の予想外の改善を与えることを示す。

本発明の特徴を以下に更に詳細に記載する。

解乳化剤

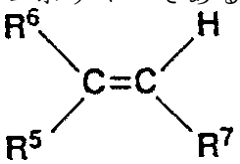
本明細書において、解乳化剤とは、油－水エマルションを崩壊して別々の分離可能な油相と水相とを形成得る物質である。ここで、該油は、例えば燃料の重量基準で0.1～2,000ppm（重量）の本発明の原油または燃料油である。この解乳化剤は親水性と疎水性とのバランスを必要とする。かくして、解乳化剤は油／水エマルションの油相に溶解して、該エマ

ルションを崩壊するのに十分に疎水性であり、かつ該エマルションの崩壊後の該油相から分離する該水性相と相容性であるのに十分に親水性である必要がある。
この解乳化剤は該エマルションの分散相中の液滴の表面または界面張力を変えて、例えば該表面または界面エネルギーを高めることにより、該液滴を不安定化する界面活性剤であり得る。
本発明で使用する解乳化剤は親水性部分と疎水性部分とを有する。これらは、例えば以下のような２つの群に分割できる。
群１は１個の疎水性部分と、親水性部分を含む１種以上のオキシアルキル化基とを含む縮合物である。
この疎水性部分は、縮合反応して、該オキシアルキル化基の形成を可能とするヒドロキシル基、アミノ基、即ち一級、二級、三級および四級アンモニウム基、おおびハロゲン原子等の基を１種以上有するプリカーサから誘導される。
このオキシアルキル化基は、例えば縮合反応し得る基１個当たり50個までのオキシアルキル単位をもつことができ、このようなオキシアルキル化単位の各々は、例えば２～６個の炭素原子をもつことができ、かつ例えばエトキシ、プロポキシまたはブトキシ基であり得る。特定のオキシアルキル化基中のこれらのオキシアルキル化単位は同一でも異なっていてもよい。
群１に属する解乳化剤の１例は、以下の一般式のフェノール樹脂であり、これは該疎水性部分のプレカーサであり、そのヒドロキシル基が縮合されてオキシアルキル化基を形成する。




ここで、Ｒは３～24、例えば９～15個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロカルビル基を表し、ｎは１～20、例えば４～10の整数を表す。このヒドロカルビル基はＣおよびＨ原子を含み、かつ炭素原子により該分子の残りの部分に結合している。これは直鎖または分岐鎖、飽和または不飽和あるいは環式基であり得、また１個以上のヘテロ原子（例えば、Ｏ、Ｓ、Ｎ）を含むことができるが、このヘテロ原子は該基のヒドロカルビル特性を実質的に変更するものではないことを条件とする。好ましくは、Ｒはアルキル基である。
このようなフェノール樹脂は、酸性触媒により生成されたアルキルフェノールホルムアルデヒドの塩基触媒によるオキシアルキル化によって製造できる。これらは、例えばUS－Ａ－2,499,367、US－Ａ－3,424,565およびUS－Ａ－3,752,657に記載されている。
このようなオキシアルキル化フェノール樹脂の、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定されたような数平均分子量は、例えば200,000まで、例えば150,000まで、好ましくは50,000まで、より好ましくは25,000まで、より一層好ましくは10,000までであり得る。
群１に属する解乳化剤のもう一つの例は、線形のモノまたはポリヒドロキシ化合物であり、これは上記の疎水性部分のプリカーサであって、そのヒドロキシル基が縮合されてオキシアルキル化基を形成している。
このような線状化合物はモノまたはポリヒドロキシアルコール、例えばモノまたはポリアルキレングリコール（例えば、該アルキレン基が１～６個の炭素原子を有するもの）、またはペンタエリスリトール、またはモノもしくはポリカルボン酸、例えば脂肪族脂肪酸またはアジピン酸であり得る。
群１に属する解乳化剤のその他の例はジグリシジルエーテルであり、ここで該ジグリシジルエーテルのエポキシド基は、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレンなどのヒドロキシ部分によって開環されて、該オキシアルキル

基以外に、場合によりオキシアルキル化されて分岐したまたは架橋された解乳化剤を生成することのできるヒドロキシル基をも生成する。
更に別の群１に属する解乳化剤の例は、上記のオキシアルキル化ヒドロキシ化合物に類似する（一級、二級、三級または四級）オキシアルキル化アミンとアジピン酸とを反応させて得たオキシアルキル化脂肪族アミン類である。
また、解乳化剤の例はUS－Ａ－4,836,829にも記載されている。
群２は、例えば長鎖アルキル基であり得る疎水性部分に結合した親水性部分としてのスルホネートまたはスルホン酸基を有する化合物である。具体的な例はアルキルアリールスルホネート類である。
本発明で使用する該解乳化剤は、また本明細書においてRSNと称する相対的溶解度数によっても特徴付けることができる。このRSNは、親水性親油性バランス（HLB）と関係付けることができ、典型的には解乳化剤については８～11の範囲内にある。RSNは該解乳化剤1gを50mlのアセトンに溶解し、永続的な曇りが生ずるまで該溶液中に蒸留水を滴下することにより測定する。添加する水の量（ml）がこのRSNである。本発明で使用する解乳化剤の該RSNの範囲は、適当には約４から約25、好ましくは約20までである。
本発明で使用可能な解乳化剤の例はエチレンオキシド／プロピレンオキシドコポリマー、かかるコポリマーのｐ－アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂およびその変性体、ポリエステルアミン、アミンオキシアルキレート、オキシアルキレート、環状ｐ－アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂およびその複変性体（complex modifications）、ポリオールエステル、重合体エステルおよび樹脂、連鎖延長ポリオール、オキシアルキル化連鎖延長ポリオール、アルコキシル化脂肪酸およびヘテロポリオール等の架橋ポリエステル、オキシアルキル化アミン（例えば、エトキシル化アミン）およびポリエステルアミン等のアミン、オキシアルキル化フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、スルホネート、スルホ琥珀酸エステル、オキシアルキル化フェノール、ポリα－オレフィン、およびブロックトポリオールである。上記特定の解乳化剤は必ずしも相互に排他的ではない。
該解乳化剤は、本発明において単独でまたは２種以上の混合物として使用できる。
付加生成物または縮合物
該付加生成物は付加反応自体によって形成され、かつ該縮合物は単一の分子、例えば水、アンモニアまたはアルコールの除去を伴う、１分子と他の分子との付加を含む縮合反応により生成される。これらは、油の低温流動性を改良するための、当分野で公知の物質である。本明細書において、かかる生成物および縮合物とは、付加反応または縮合反応を含む工程により製造される生成物および縮合物、例えば１以上の後の処理工程に付される付加生成物または縮合物を包含する。
付加生成物の例は、エチレンと、以下の一般式で表される不飽和モノマーとの１種以上のコポリマーである。




ここで、$R^6$は水素原子またはメチル基であり、$R^5$は－$OOCR^8$基であり（但し、$R^8$はハイドロジェンホルメート（hydrogen formate）または$C_1$～$C_{28}$、より一般的には$C_1$～$C_{17}$および好ましくは$C_1$～$C_8$の直鎖または分岐鎖アルキル基である）、あるいは$R^5$は－$COOR^8$基であり（ここで、$R^8$は上記定義通りであるが、水素原子ではない）、$R^7$は水素原子または上で定義した如き－$COOR^8$基である。該生成物は、また他のコモノマーを含み、例えばターポリマーまたはテトラポリマーもしくはより多元のポリマー、例えば該他のコモノマーがジイソブチレンまたはイソブチレン等のイソオレフィンであるようなものを生成することもできる。
$R^6$および$R^7$が水素原子であり、かつ$R^5$が－$OOCR^8$基である場合、該モノマーは$C_1$～$C_{29}$、より一般的には$C_1$～$C_5$のモノカルボン酸、および好ましくは$C_2$～$C_5$モノカルボン酸のビニルアルコールエステルを包含する。エチレンと共重合可能なビニルエステルの例は酢酸ビニ

ルおよびビニルブチレートまたはイソブチレートを包含し、酢酸ビニルが好ましい。これらのコポリマーは気相浸透圧法により測定した数平均分子量1,000～10,000、好ましくは1,000～5,000を有することが好ましい。

縮合物の例は以下の通りである。

以下の化合物（ｉ）～（iii）の１種以上を含む油溶性極性窒素原子含有化合物

（ｉ）少なくとも１モル割合のヒドロカルビル置換アミンと１モル割合の、１～４個のカルボン酸基を有するヒドロカルビル酸またはその無水物との反応により形成されるアミン塩および／またはアミド、またはEP－Ａ－327,423に記載された縮合物、

（ii）環状リング系を含み、該リング系上に以下の一般式（Ｉ）で示される少なくとも２個の置換基を有する化合物：

$$-A-NR^1R^2 \qquad (I)$$

ここで、Ａは場合により１種以上のヘテロ原子が介在し、かつ直鎖または分岐鎖である脂肪族ヒドロカルビル基であり、$R^1$および$R^2$は同一または異なっており、各々独立に場合により１種以上のヘテロ原子が介在する炭素原子数９～40のヒドロカルビル基であり、該置換基は同一または異なっていてもよく、また該化合物は場合によりその塩の形状にあり、および

（iii）長鎖一級または二級アミンとカルボン酸との縮合物であって、例えばGB－Ａ－2,121,807、FR－Ａ－2,592,387およびDE－Ａ－3,941,561に記載されているようなポリマーを包含する。

上記（ｉ）、（ii）および（iii）において、以下の点に注意すべきである。

（ｉ）全炭素原子数30～300、好ましくは50～150のエステル／アミドを使用できる。これらの窒素原子含有化合物はUSP 4,211,534に記載されている。適当なアミンは通常長鎖$C_{12}$－$C_{40}$の一級、二級、三級または四級アミンまたはその混合物であるが、より短鎖長のアミンも、生成する窒素原子含有化合物が油溶性であり、従って通常全炭素原子数30～300を含む場合には使用できる。この窒素化合物は、好ましくは少なくとも１個の直鎖$C_8$～$C_{40}$、好ましくは$C_{14}$～$C_{24}$アルキルセグメントを含む。

適当なアミンは一級、二級、三級または四級アミンを含むが、好ましくは二級アミンである。三級または四級アミンはアミン塩のみを形成できる。アミンの例はテトラデシルアミン、ココアミンおよび水素化牛脂アミンを包含する。二級アミンの例はジオクタデシルアミンおよびメチル－ベヘニルを包含する。例えば、天然物質から誘導されたもの等のアミン混合物も適している。好ましいアミンは一般式:$HNR^1R^2$（ここで、$R^1$および$R^2$は約４％の$C_{14}$、31％の$C_{16}$および59％の$C_{18}$を含む水素化牛脂から誘導されたアルキル基である）で示される二級水素化牛脂アミンである。

該窒素含有化合物の調製のために適したカルボン酸およびその無水物の例は、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、エチレンジアミンテトラカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等を包含する。一般的に、これらの酸は環式部分に５～13個の炭素原子を含む。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、例えばフタール酸、イソフタール酸およびテレフタール酸である。フタール酸およびその無水物が特に好ましい。特に好ましい化合物は、モル比1:2でフタール酸無水物と二水素化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。もう一つの好ましい化合物はこのアミド－アミン塩の脱水により形成されるジアミドである。

（ii）好ましくは、Ａは１～20個の炭素原子を含み、メチレンまたはポリメチレン基が好ましい。

「ヒドロカルビル」とは、炭素原子によってこの分子の残りの部分に結合した水素原子と炭素原子とで構成される有機部分を意味し、特に述べない限り脂環族を含む脂肪族、芳香族、またはその任意の組み合わせであり得る。これは置換または未置換アルキル、アリールまたはアラルキル基であり得、また場合により不飽和部分を含むことができる。置換されたヒドロカルビルの例はオキシ－、ハロゲノ－およびヒドロキシ－ヒドロカルビルである。この環状リング系はホモ環式、ヘテロ環式または縮合多環式アセンブリー、または２

種以上のかかる環式アセンブリーが相互に結合しかつ該環状アセンブリーが同一または異なっている系を含むことができる。該環状アセンブリーを２種以上含む場合、上記一般式（Ｉ）の置換基は同一のまたは異なるアセンブリー上に、好ましくは同一のアセンブリー上に存在し得る。好ましくは、該アセンブリーまたはその各々は芳香族、より好ましくはベンゼンリングである。最も好ましくは、該環状リング系は、該置換基がオルトまたはメタ位にあることが好ましい場合には、単一のベンゼンリングであり、このベンゼンリングは場合により更に置換されていてもよい。

該環状アセンブリーまたはアセンブリー群中のリング形成原子は、好ましくは炭素原子であるが、例えば１以上のリングにＮ、ＳまたはＯ原子を含むことができ、この場合該化合物はヘテロ環式化合物である。

このような多環式アセンブリーの例は以下に例示するものを含む。

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

（ｂ）リングの何れもベンゼンではなくあるいはリングの全てがベンゼンである訳ではない縮合リング構造、例えばアズレン、インデン、ヒドロインデン、フルオレンおよびジフェニレンオキシド、

（ｃ）ジフェニル等の「エンド－オン」結合したリング、

（ｄ）ヘテロ環式化合物、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、ベンゾチオフェン、カルバゾールおよびチオジフェニルアミン、

（ｅ）非－芳香族系または部分的に飽和したリング系、例えばデカリン（即ち、デカヒドロナフタレン）、ａ－ピネン、カルジネンおよびボルニレン、並びに

（ｆ）３－次元構造、例えばノルボルネン、ビシクロヘプタン（即ち、ノルボルナン）、ビシクロオクタンおよびビシクロオクテン。

本発明における$R^1$および$R^2$を含む各ヒドロカルビル基は、例えばアルキル、アルキレン基、モノまたはポリアルコキシアルキル基であり得る。好ましくは、各ヒドロカルビル基は直鎖アルキル基である。各ヒドロカルビル基における炭素原子数は、好ましくは16～40、より好ましくは16～24である。

また、該環式系は一般式（Ｉ）の置換基２個のみによって置換されており、またＡがメチレン基であることが好ましい。該化合物の塩の例は、酢酸塩および塩酸塩である。

これらの化合物は対応するアミンを還元することにより有利に製造され、該アミンは二級アミンと適当な酸クロリドとを反応させることにより製造できる。

（iii）例えばUS－Ａ－4,639,256に記載されたテロマー酸とアルカノールアミンとのエステル、US－Ａ－4,631,071に記載された如き、分岐カルボン酸エステル、エポキシドおよびモノ－カルボン酸ポリエステルを含むアミンの反応生成物。

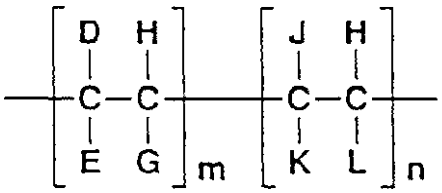
縮合物の更なる例は以下に記載するものであり、これらは蒸留燃料の低温流動特性を改善するための共－添加剤（co－additives）である。このような共－添加剤の例は以下の通りである。

櫛状ポリマー

このようなポリマーは、NAプラテ（Plate）およびVPシバエフ（Shibaev）,J.Poly.Sci.Macromolecular Revs.,1974,８,pp.117－253の「櫛状ポリマー、構造および特性（Comb－Like Polymers.Structure and Properties）」に記載されている。

有利には、この櫛状ポリマーは少なくとも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％の、少なくとも６個、好ましくは少なくとも10個の原子を含む側鎖をもつ単位を有するホモポリマーまたはコポリマーである。

その例は以下の一般式で示されるものである。



ここで、D＝R、COOR、OCOR、$R^1$COORまたはOR;E＝H、$CH_3$、Dまたは$R^1$;G＝HまたはD;m＝1.0（ホモポリマー）～0.4（モル比）;J＝H、$R^1$、アリール、ヘテロ環式基または$R^1$COOR;K＝H、$COOR^1$、$OCOR^1$、$OR^1$または$CO_2H$;L＝H、$R^1$、$COOR^1$、$OCOR^1$、アリールまたは$CO_2H$;n＝0.0～0.6（モル比）;R≧$C_{10}$;$R^1$≧$C_1$である。

他のモノマーも必要ならばターポリマー化できる。

適当な櫛状ポリマーの例は、フマレート／酢酸ビニルコポリマー、特に欧州特許出願第0153176号および同第0153177号に記載されているコポリマー、エステル化したオレフィン／無水マレイン酸コポリマー、α－オレフィン／無水マレイン酸コポリマーのポリマーおよびコポリマー、α－オレフィンのポリマーおよびコポリマー、スチレンと無水マレイン酸またはフマール酸のエステル化したコポリマー、およびイタコン酸またはシトラコン酸アルキルエステルのポリマー、例えば該アルキル基が16～18個の炭素原子を含み、かつ該ポリマーが数平均分子量1,000～20,000を有するものである。

ポリオキシアルキレン化合物

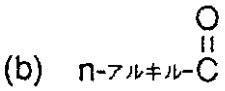
この化合物の例は、ポリオキシアルキレンエステル、エーテル、エステル／エーテルおよびその混合物、特に少なくとも１個の、好ましくは少なくとも２個の$C_{10}$～$C_{30}$線状飽和アルキル基および分子量100～5,000、好ましくは200～5,000のポリオキシアルキレングリコール基を含むものであり、該ポリオキシアルキレングリコール基中の該アルキル基は１～４個の炭素原子を含む。これらの物質は欧州特許出願第0 061 895 A2の目的物を形成する。他のこのような添加剤はUSP 4,491,455に記載されている。

使用可能な好ましいエステル、エーテルまたはエステル／エーテルの構造は、以下の式で表される。

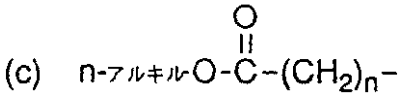
R－O（A）－O－$R^2$

ここで、Rおよび$R^2$は同一または異なっていてもよく、

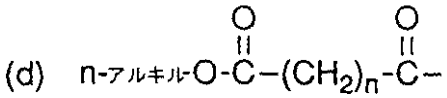
(a) n-アルキル



(b) n-アルキル-C(=O)



(c) n-アルキル-O-C(=O)-$(CH_2)_n$-



(d) n-アルキル-O-C(=O)-$(CH_2)_n$-C(=O)-

であり得、該アルキル基は直鎖かつ飽和で、10～30個の炭素原子を含みかつAは該グリコールのポリアルキレンセグメントを表し、ここで該アルキレン基は１～４個の炭素原子をもち、従って該ポリアルキレンセグメントは、例えばポリオキシメチレン、ポリオキシエチレンまたはポリオキシトリメチレン部分であり、該部分は実質的に線状であり、幾分かの、低級アルキル側鎖をもつ（例えばポリオキシプロピレングリコール）分岐度も許容されるが、該グリコールは実質的に線状であることが好ましい。Aは窒素原子を含むこともできる。

適当なグリコールは、一般に約100～5,000、好ましくは約200～2,000の範囲の分子量をもつ実質的に線状のポリエチレングリコール（PEG）およびポリプロピレングリコール（PPG

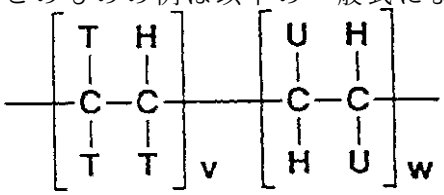
）である。エステルが好ましく、該グリコールと反応させて該エステル添加剤を形成するためには、10～30個の炭素原子を含む脂肪酸が有用であり、$C_{18}-C_{24}$の脂肪酸、特にベヘン酸を使用することが好ましい。該エステルは、またポリエトキシル化脂肪酸またはポリエトキシル化アルコールをエステル化することによっても調製し得る。

ポリオキシアルキレンジエステル、ジエーテル、エーテル／エステルおよびその混合物が添加剤として好ましく、少量のモノエーテルおよびモノエステル（これらはしばしば製造工程中に形成される）も存在する場合には、ジエステルは沸点範囲の狭い留分中で使用することが好ましい。添加剤の性能にとって、大量のジアルキル化合物が存在することが重要である。特に、ポリエチレングリコールまたはポリエチレン／ポリプロピレングリコール混合物のステアリン酸またはベヘン酸ジエステルが好ましい。

この一般的なカテゴリーにおける他の化合物の例は、特開平２－51477および同３－34790（三洋）およびEP－Ａ－177,108およびEP－Ａ－326,356（NOF）に記載されているものである。

炭化水素ポリマー

このものの例は以下の一般式によって表される。



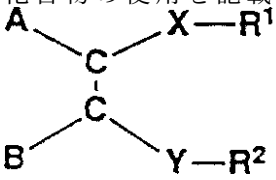
ここで、Ｔ＝Ｈまたは$R^1$;U＝Ｈ、Ｔまたはリール基;v＝1.0～0.0（モル比）;w＝0.0～1.0（モル比）であり、$R^1$はアルキル基である。

これらのポリマーはエチレン性不飽和モノマーから直接、またはイソプレン、ブタジエン等のモノマーから調製したポリマーを水素化することにより間接的に製造できる。

特に好ましい炭素水素ポリマーは、エチレン含有率20～60％（w/w）を有する、エチレンとプロピレンとのコポリマーであり、また通常は均一触媒を使用することにより製造される。

硫黄含有カルボキシ化合物

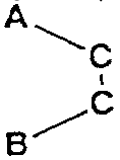
この化合物の例はEP－Ａ－0261957に記載されており、該特許は以下の一般式で示される化合物の使用を記載している。



ここで、－Ｙ－$R^2$は－$SO_3$（－）（＋）Ｎ（$R^3$）$_3R^2$、－$SO_3$（－）（＋）HN（$R^3$）$_2R^2$、－$SO_3$（－）（＋）$H_2NR^3R^2$、－$SO_3$（－）（＋）$H_3NR^2$、－$SO_2NR^3R^2$または－$SO_3R^2$であり、－Ｘ－$R^1$は－Ｙ－$R^2$または－$CONR^3R^1$、－$CO_2$（－）（＋）Ｎ（$R^3$）$_3R^1$、－$CO_2$（－）（＋）HN（$R^3$）$_2R^1$、－$R^4$－$COOR^1$、－$NR^3COR^1$、－$R^4OR^1$、－$R^4OCOR^1$、－$R^4$、$R^1$、－Ｎ（$COR^3$）$R^1$またはＺ（－）（＋）Ｎ（$R^3$）$_3R^1$であり、また－Ｚ（－）は$SO_3$（－）または－$CO_2$（－）である。

$R^1$および$R^2$は主鎖に少なくとも10個の炭素原子を含むアルキル、アルコキシアルキルまたはポリアルコキシアルキル基である。

$R^3$はヒドロカルビル基であり、その各々は同一または異なっていてよく、また$R^4$は存在しないか、あるいは$C_1$～$C_5$アルキレン基であり、かつ



において、炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）結合はａ）ＡおよびＢがアルキル、アルケニルまたは置

換ヒドロカルビル基である場合には、エチレン性不飽和結合であり、あるいはｂ）芳香族、多核芳香族または脂環族であり得る環式構造の一部であって、これらの間にあるＸ－$R^1$および$Y－R^2$は少なくとも３個のアルキル、アルコキシアルキルまたはポリアルコキシアルキル基を含むことが好ましい。

多成分添加剤系を使用することができ、また使用する添加剤間の比率は処理すべき燃料に依存する。

油

この油は原油、即ち油井から直接得たまたは精製前の油であり得、本発明の化合物は、該油中で流動性改良または脱ワックス助剤として使用するのに適している。該油は、また燃料油、好ましくは中間留分燃料油であり得る。このような蒸留燃料油は、一般的に約110～500、例えば150～約400℃の範囲内で沸騰する。この燃料油は常圧留分、真空留分、分解ガス油または任意の割合でのストレートランと熱的および／または接触的に分解した留分とのブレンドを含むことができる。最も一般的な石油蒸留燃料はケロシン、ジェット燃料、ディーゼル燃料、加熱油（heating oil）および重質燃料油である。該加熱油はストレート常圧留分であり得、あるいはこれは少量の、例えば35重量％までの真空ガス油または分解ガス油もしくはこれら両者を含むことができる。

この燃料油は動物、植物または鉱物油であり得、また合成油であってもよい。これは、更に他の添加物、例えば安定剤、分散剤、酸化防止剤および防錆剤を含むことができる。また、この燃料油は、該燃料の重量を基準として、0.2重量％以下、好ましくは0.05重量％以下、更に好ましくは0.01重量％以下の硫黄濃度をもつ。

該解乳化剤の油中における濃度は、例えば燃料の重量基準で添加剤（活性成分）として2,000ppmまでであるが、他の添加剤と共に使用する場合は50ppm未満であり、その下限は5ppmである。このような他の添加剤の濃度は燃料の重量基準で10～2000ppm（活性成分）、好ましくは25～500ppm、より好ましくは100～200ppmである。単独で使用する場合には、該解乳化剤は1000ppm（重量）まで、好ましくは500ppmまで、より好ましくは300ppmまでである。

該添加剤または添加剤類は、周囲温度にて、油の重量基準で少なくとも1000ppm（重量）程度に該油に溶解すべきである。しかしながら、少なくとも該添加剤の幾分かは、該油の曇点近傍で溶液から析出して、生成されるワックス結晶を変性することができる。

濃縮物

本発明の濃縮物は、蒸留燃料等の油本体に該添加剤を配合する手段として有利であり、この配合は当分野で公知の方法によって実施できる。この濃縮物は必要に応じて他の添加物を含むことができ、好ましくは３～75重量％、より好ましくは３～60重量％、最も好ましくは10～50重量％の添加剤を、好ましくは溶液として油中に添加する。キャリヤ液体の例は炭化水素を含む有機溶媒、例えばナフサ、ケロシンおよび加熱油等の石油画分、芳香族画分（例えば、ソルベッソ（Solvesso），商標）を包含する芳香族炭化水素、およびヘキサン、ペンタンおよびイソパラフィン等のパラフィン系の炭化水素、並びにこれらの混合物等を挙げることができる。このキャリヤ液体は、勿論該添加剤および該燃料との相容性を考慮して選択される。

本発明の添加剤は油本体に、他の方法、例えば当分野で公知の方法によって配合できる。共－添加剤（co－additives）が必要な場合には、本発明の添加剤と同時に、あるいは異なる時点において該油本体に配合することができる。

実施例

以下本発明を、例示のみの目的で具体的に説明する。

添加剤

以下の添加剤を使用した。以下においては、標記した番号で言及する。

1.　解乳化剤

1:　線状アジペートであって、アジピン酸とポリプロピレングリコールとを、酸性条件下でエステル化してアジピン酸エステルを調製することにより製造した。

2:　塩基性条件下でジプロピレングリコールをオキシアルキル化することにより中間体生

成物を得、これをジグリシジルエーテルエポキシ樹脂と反応させることにより調製した生成物。

3: 塩基性条件下でジプロピレングリコールをオキシアルキル化して、解乳化剤２の調製の際に得たものと同一の中間体生成物を得、この生成物をジグリシジルエーテルエポキシ樹脂と反応させることにより、生成物を得、更にこの生成物をプロピレンオキシドでオキシアルキル化することにより製造したオキシアルキル化ポリエーテル樹脂。

2. 他の添加剤

4: ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量5000を有し、13.5重量％の酢酸ビニルを含有するエチレン－酢酸ビニルコポリマー。

5: GPCで測定した数平均分子量3300を有し、36重量％の酢酸ビニルを含有するエチレン－酢酸ビニルコポリマー。

6: １モルの無水フタール酸と２モルの二水素化牛脂アミンとを反応させて、半－アミド／半－アミン塩を形成することにより得た反応生成物である２－$N^1$,$N^1$－ジアルキル－アミドベンソエートのN,N－ジアルキルアンモニウム塩。

7: シクロヘキサン溶媒中で、フリーラジカル触媒を使用して、炭素原子数18の線状アルキル基を含有するモノマーを重合することにより調製した、GPCで測定した数平均分子量4000を有するイタコネートポリマー。

8: スチレンとエステル化したフマール酸（ここで、アルキル基は炭素原子数14を有する）とのコポリマーであって、GPCで測定した数平均分子量15000を有し、かつスチレン対エステル化フマール酸の割合1:1（モル比）を有するコポリマー。

9: $C_9$アルキル化フェノールとホルムアルデヒドとの酸触媒による縮合、次いで塩基性条件下でのエチレンオキシドによるオキシアルキル化により調製される、アルキル化フェノール－ホルムアルデヒド樹脂縮合物からなる解乳化剤。

10: GPCで測定した数平均分子量3300を有し、29重量％の酢酸ビニルを含有するエチレン－酢酸ビニルコポリマー。

結果

以下の燃料を使用した。

| 燃料 | WAT(℃) | 密度(g/ml) | D-86蒸留（℃） | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 90 - 20 | FBP-90 |
| A | 0.8 | 0.8368 | 128 | 30 |
| B | -0.2 | 0.8400 | 91 | 30 |

| 燃料 | % ワックス（曇点よりも10℃低い温度における値） | 曇点（℃） | D-86蒸留（℃） | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | IBP | 20% | 90% | FBP |
| C | 2.0 | -3 | 174 | 233 | 343 | 369 |

注：WAT とは、示差走査熱測定法(DSC) により測定したようなワックス出現温度(Wax Appearance Temperature)である。

ASTM D-86

90-20 とは、該燃料の90および20%(容量基準) が蒸留される温度間の差である。

FBP-90とは、該燃料の最終沸点と該燃料の90％（容量基準）が蒸留される温度との間の差である。

FBP およびIBP とは、最終および初期沸点である。

CPとは、IP 219/82 に従って測定した値である。

テスト

添加剤を該燃料中に溶解し、以下のテストを未処理燃料および添加剤で処理した燃料について実施し、以下の物性を測定し、蒸留燃料における濾過性改良剤としての、該テストした添加剤の有効性を評価した。

低温フィルタ閉塞点（Cold Filter Plugging Point:CFPP）

このテストは、ジャーナルオブザインスティチュートオブペトロリューム（Journal of the Institute of Petroleum）,1966,52,No.510,6月,pp.173－285に詳細に記載されている手順によって実施した。このテストを、自動車のディーゼルエンジンで使用する中間留分燃料の低温流動性と相関関係をもつように工夫した。

模擬フィルタ閉塞点（Simulated Filter Plugging Point:SFPP）

このテストは実質的にEP－Ａ－0,403,097に記載されたように実施した。このテストはCFPPテストの変法である。

ワックス出現温度（WAT）

これは結晶化、即ち曇点の開始時点の尺度であり、かつ示差走査熱測定法（DSC）により測定した。従って、テスト燃料の少量（25μｌ）のサンプルを、該燃料の予想曇点以上の少なくとも30℃の温度から２℃／分なる速度で冷却した。該サンプル中で結晶化が開始さ

れると発熱が観測され、かつ該WATはメトラー（Mettler）TA 2000B示差走査熱測定装置を使用した、外挿法により測定する。

結果

得られた結果を以下の表に示す。

表1

| 実施例 | 添加剤(ppmで表した濃度) | CFPP（℃） | SFPP（℃） |
|---|---|---|---|
| 1 | なし | -2 | 測定せず |
| 2 | X(415) | -1 | -3 |
| 3 | 1(8) | 0 | 2 |
| 4 | 2(8) | -1 | 2 |
| 5 | 1(8); X(415) | -12 | -11 |
| 6 | 2(8); X(415) | -12 | -12 |

注：実施例1～6各々において燃料Aを使用した。

添加剤Xは重量比1:3:2:3:2 での、添加剤4、5、6、7および8の混合物である。

表2

| 実施例 | 燃料 | 添加剤(ppmで表した濃度) | δWAT(℃) |
|---|---|---|---|
| 7 | A | なし | 0 |
| 8 | A | 3(300) | 5.8 |
| 9 | A | 2(300) | 3.5 |
| 10 | B | なし | 0 |
| 11 | B | 3(300) | 1.8 |
| 12 | B | 2(300) | 1.5 |

注：δWAT とは、未処理および処理燃料間のWAT における差であり、従って曇点降下の尺度である。

表1の結果は解乳化添加剤（即ち、1および2）と他の添加剤とが、濾過性に関するテストにおいて、相乗作用を有することを示し、表2の結果は解乳化添加剤（即ち、2および3）の、曇点降下における有効性を示している。

表3

| 実施例 | 添加剤(ppmでの濃度) | | | SFPP (℃) |
|---|---|---|---|---|
| | 10 | 6 | 9 | |
| 13 | | なし | | 不合格(-8) |
| 14 | | | 20 | 不合格(-8) |
| 15 | 100 | | 20 | -10 |
| 16 | 100 | 200 | 20 | -12 |
| 17 | 100 | | | 不合格(-8) |
| 18 | 100 | 200 | | -9 |

実施例13～18は燃料Ｃ中で実施した。これらの結果はSFPP性能が、実施例15および16に見られるように、解乳化剤（添加剤９）を低温流動化添加剤（添加剤10および６）の一方または両者と共に使用した場合に、改善されることを示している。

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　ゴバーダン　ダニシュ　ゴードン
イギリス　オックスフォード　オーエックス２　６ディービー　キング　ストリートガイ　コート　２２
(72)発明者　カプロッティ　リナルド
イギリス　オックスフォードシャー　オーエックス１２　０エイチキュー　イーストハーニー　ホワイト　ウィッチ　ハウス　（番地なし）
(72)発明者　レイング　マーガレット　シー
イギリス　オックスフォードシャー　オーエックス１０　７エルジー　ドーチェスター　オン　テームズ　モルトハウス　レーン　フォージ　コッテージス　１

審査官　近藤　政克

(56)参考文献　特開昭６０－０２８４９４（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２８９６８６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－００１７９２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０７５９８８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０００２９４（ＪＰ，Ａ）
米国特許第３９８２９０９（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C10L　1/14
C10L　1/18
C10L　1/22