

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4768956号
(P4768956)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int.Cl. F I
C 1 0 L 1/195 (2006.01) C 1 0 L 1/195

請求項の数 11 (全 22 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-166758 (P2003-166758) (22) 出願日 平成15年6月11日(2003.6.11) (65) 公開番号 特開2004-43799 (P2004-43799A) (43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12) 審査請求日 平成18年6月9日(2006.6.9) (31) 優先権主張番号 10230771.7 (32) 優先日 平成14年7月9日(2002.7.9) (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p>	<p>(73) 特許権者 597109656 クラリアント・プロダクテ・(ドイツ ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ レンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国、65929フランクフ ルト・アム・マイン、ブリューニングスト ラーセ、50 (74) 代理人 100069556 弁理士 江崎 光史 (74) 代理人 100092244 弁理士 三原 恒男 (74) 代理人 100111486 弁理士 鍛冶澤 實</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 植物—または動物源の燃料油用の冷間流動性改善剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A) エチレン、と C₁ ~ C₁₈ - アルキル基を持つ少なくとも1種類のアクリル酸エステル - またはビニルエステル 8 ~ 21 モル% とのコポリマーおよび

B) エチレン性不飽和ジカルボン酸の少なくとも1種類の C₈ ~ C₁₆ - アルキルエステルと少なくとも1種類の C₁₀ ~ C₂₀ - _____ - オレフィンとの櫛型ポリマー

を含有する、植物性 - または動物性燃料の冷間流動性を改善するための添加物において、該櫛形ポリマーに関して、オレフィン(モノマー1)と脂肪アルコール(モノマー2)との各アルキル側鎖中の炭素鎖分布の分子平均の合計 Q

【外1】

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

[式中、w₁ および w₂ は異なるモノマー1 および 2 中の個々の鎖長のモル比率でありそして n₁ および n₂ はモノマー1 の元のオレフィン結合した炭素原子を除いた、炭素原子側鎖長であり、そしてランニング変数 i および j は個々のモノマー群中の個々の側鎖長である]

が 23 ~ 27 であることを特徴とする、上記添加物。

【請求項2】

Q が 24 ~ 26 である請求項1 に記載の添加物。

【請求項 3】

加えて 100 モル%とする量のエチレンの他に、成分 A が 3.5 ~ 20 モル%の酢酸ビニルおよび 0.1 ~ 12 モル%のビニルネオノナートまたはビニルネオデカートを含有しそして合計のコモノマー含有量が 8 ~ 21 モル%である、請求項 1 または 2 に記載の添加物。

【請求項 4】

加えて 100 モル%とする量のエチレンおよび 8 ~ 18 モル%のビニルエステルの上に、成分 A がプロペン、ブテン、イソブテン、ヘキセン、4-メチルペンテン、オクテン、ジイソブチレンおよびノルボルネンから選択されるオレフィン 0.5 ~ 10 モル%を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の添加物。

10

【請求項 5】

成分 A を構成するコポリマーが 3,000 ~ 15,000 g / モルの分子量 (ポリスチレンに対する GPC) を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の添加物。

【請求項 6】

前記ジカルボン酸がマレイン酸、フマル酸またはイタコン酸およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の添加物。

【請求項 7】

成分 A および B の他に、(C₁₀ ~ C₂₄-アルキル)アクリレート単位または-メタクリレート単位を含みそして 800 ~ 1000,000 g / モルの分子量を有するポリマーまたはコポリマーである成分 C も A、B および C の合計重量を基準として 40 重量%までの量で含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の添加物。

20

【請求項 8】

極性の窒素含有パラフィン分散剤を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の添加物。

【請求項 9】

動物 - または植物源の燃料油および請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の添加物を含有する、燃料油組成物。

【請求項 10】

動物 - または植物源の燃料油の冷間流動性を改善するために請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の添加物を用いる方法。

30

【請求項 11】

生物燃料と中間留分との混合物を含む燃料油の冷間流動性を改善するために請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の添加物を用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【従来の技術】

本発明は、添加物、それを植物性 - または動物性燃料油のための冷間流動性改善剤として用いることおよび相応する添加された燃料油に関する。

【0002】

【発明の属する技術分野】

40

世界の原油の埋蔵量が減少していることおよび化石燃料および鉱物燃料の使用が環境破壊をもたらしていることについての議論を考慮して、再生原料に基づく代替エネルギー源にますます興味を持たれている。これらには、特に植物 - および動物源の天然油および脂肪が含まれる。これらは一般に 10 ~ 24 の炭素原子、および慣用の燃料に匹敵し得る熱量を有する脂肪酸トリグリセリド類が含まれるが、同時に生分解性でかつ環境に優しいものとして分類されている。

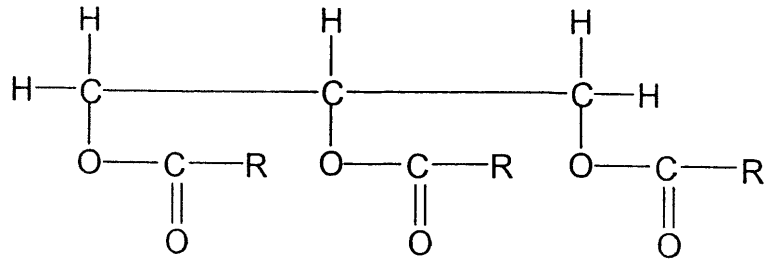
【0003】

動物 - または植物物質から得られる油は主としてモノカルボン酸の、例えば 10 ~ 25 個の炭素原子を有する酸のトリグリセリド類を含みそして式

【0004】

50

【化 1】



[式中、Rは10～25の炭素原子を持ちそして飽和でも不飽和でもよい脂肪族基である。] 10

で表される代謝生成物である。

【0005】

一般にかゝる油は、炭素数および種類が該油の出所で変わる一連の酸よりなるグリセリド類を含み、そしてこれらは追加的にホスホグリセリドを含有している。かゝる油は従来技術から知られる方法によって得ることができる。トリグリセリドの時々不満足な物理的性質のせいで、天然に産するトリグリセリドをメタノールまたはエタノールの様な低級アルコールの脂肪酸エステルに転化するのに工業的に利用されてきた。

【0006】

ジーゼル燃料のための代替え物として低級一価アルコールの脂肪酸エステルを単独またはジーゼル燃料との混合状態で使用することの障害は低温での流動挙動にあることが実証されてきた。この原因は鉱油中間留分に比較してこれらの油の高い均一性にある。例えば菜種油のメチルエステル(RME)は-14のCFPPを有している。従来には中央ヨーロッパにおける冬季ジーゼル油として使用するのに必要とされる-20のまたは特別な用途のための-22以下のCFPP値を確実に得るために従来の添加物を使用することができなかった。この問題は、ひまわりおよび大豆の、同様に容易に入手できる油を比較的に多量に含む油を使用する場合に大きくなる。

【0007】

ヨーロッパ特許(B)第0,665,873号明細書には、生物燃料、原油を基本とする燃料油、および(a)油溶性エチレンコポリマーまたは(b)楕形コポリマーまたは(c)極性窒素化合物または(d)アルキル基の炭素原子および1つ以上の非末端酸素原子を含む少なくとも1つの直鎖状原子鎖を供給するために、10～30個の炭素原子を持つ実質的に直鎖状の少なくとも1つのアルキル基が非ポリマー性有機基に結合する化合物、または(e)1種類以上の(a)、(b)、(c)および(d)成分を含有する添加物を含む燃料油組成物が開示されている。

【0008】

ヨーロッパ特許(B)第0,629,231号明細書には、炭素原子数1～22のアルコールから誘導されるアクリル酸および/またはメタクリル酸のポリマーエステルまたはコポリマーを含まないという前提のもとで、植物性-または動物性油またはこれら両者から誘導される脂肪酸のアルキルエステルで実質的に構成される油を比較的に多量に含み、以下の1種以上を含む少ない割合の鉱物油用冷間流動性改善剤と混合された組成物が開示されている：

- (I) 楕形コポリマー；無水マレイン酸またはフマル酸と他のエチレン性不飽和モノマーとの(エステル化されていてもよい)コポリマー、または-オレフィンのポリマーまたはコポリマー、またはフマレートまたはイタコナートポリマーまたはコポリマー
- (II) ポリオキシアルキレンエステル、エステル/エーテルまたはそれらの混合物
- (III) エチレン/不飽和エステルコポリマー
- (IV) 極性の有機系窒素含有パラフィン系結晶成長抑制剤
- (V) 炭化水素ポリマー

(VI) 硫黄カルボキシル化合物および

(VII) 炭化水素基で変性された芳香族系流動点降下剤。

【0009】

ヨーロッパ特許(B)第0,543,356号明細書は、天然に産する長鎖脂肪酸と一価C₁~C₆-アルコール(FAE)とのエステルを原料とする、燃料または潤滑剤として使用するための改善された低温挙動の組成物の製造方法において、

a) 鉱油の低温挙動を改善するために長鎖脂肪酸エステル(FAE)を基準として0.0001~10重量%の量で使用される自体公知のPPD添加物(流動点降下剤)を添加しそして

b) フィルター目詰まり温度以下の温度に無添加の長鎖脂肪酸エステル(FAE)を冷却しそして

c) 得られる沈殿物(FAE)を除く

ことを特徴とする上記方法が開示されている。

【0010】

ドイツ特許出願公開(A)第4040317号明細書には、

a) 炭素原子数12~22の脂肪酸と炭素原子数1~4の低級脂肪族アルコールとから誘導される50~150の沃素価範囲内の少なくとも1種類のエステル58~95重量%、

b) 炭素原子数6~14の脂肪酸と炭素原子数1~4の低級脂肪族アルコールとの少なくとも1種類のエステル4~40重量%および

c) 少なくとも1種類のポリマーエステル0.1~2重量%

を含有する、改善された冷間安定性を有する脂肪酸低級アルキルエステルの混合物が開示されている。

【0011】

ヨーロッパ特許(B)第0,153,176号明細書には、ある種の原油蒸留燃料のための冷間流動性改善剤として12~14の平均アルキル鎖長を持つ不飽和ジアルキルC₄~C₈-ジカルボキシレートに基づきとするポリマーを用いることが開示されている。適するモノマーとして記載されているのは特にビニルエステルであるが、-オレフィンも挙げられている。

【0012】

ヨーロッパ特許(B)第0,153,177号明細書には、

I) n-アルキル基中平均炭素原子数が12~14である、モノエチレン性不飽和C₄~C₈-モノ-または-ジカルボン酸の少なくとも25重量%のn-アルキルエステルと他の不飽和エステルまたはオレフィンとのコポリマーと

II) 蒸留燃料油のための他の低温流動性改善剤と

の組合せを含有する添加物濃縮物が開示されている。

【0013】

従来には、中央ヨーロッパにおける冬季用ジーゼル油として使用するのに必要とされる-20のまたは特別な用途のための-22以下のCFPP値を確実に達成するために、現存する添加物を用いることがしばしばできなかった。現存する添加物を用いることの追加的な問題は添加された油の低温変化安定性が不足していることである。即ち、達成される油CFPP値が該油が曇点以下の域の変化温度に長期間貯蔵した時に徐々に上昇する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

それ故に本発明の課題は、例えば菜種油、ひまわり油および/または大豆油から誘導される一価アルコールの脂肪酸エステルの冷間流動性挙動を改善するための添加物を提供することおよび該油をその曇点以下の域で長期間貯蔵した時にも一定のままである-20以下のCFPP値を達成することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者は驚くべきことに、エチレン性コポリマー、櫛形ポリマーおよび場合によっては

10

20

30

40

50

ポリアルキル(メタ)アクリレートを含む添加物がかかる脂肪酸エステルのための優れた流動性改善剤であることを見出した。

【0016】

それ故に本発明は、

A) エチレン、と $C_{11} \sim C_{18}$ - アルキル基を持つ少なくとも1種類のアクリル酸エステル - またはビニルエステル 8 ~ 21 モル% とのコポリマーおよび

B) エチレン性不飽和ジカルボン酸の少なくとも1種類の $C_8 \sim C_{16}$ - アルキルエステルと少なくとも1種類の $C_{10} \sim C_{20}$ - オレフィンとの櫛型ポリマーを含有する、植物性 - または動物性燃料の冷間流動性を改善するための添加物において、該櫛形ポリマーに関して、オレフィン(モノマー1)と脂肪アルコール(モノマー2)との各アルキル側鎖中の炭素鎖分布の分子平均の合計 Q

10

【0017】

【外2】

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

[式中、 w_1 および w_2 は異なるモノマー1および2中の個々の鎖長のモル比率でありそして n_1 および n_2 はモノマー1の元のオレフィン結合した炭素原子を除いた、炭素原子側鎖長であり、そしてランニング変数 i および j は個々のモノマー群中の個々の側鎖長である]

が 23 ~ 27 であることを特徴とする、上記添加物を提供する。

20

【0018】

更に本発明は動物 - または植物源の燃料油および上記の添加物を含有する燃料油組成物も提供する。

【0019】

更に本発明は動物 - または植物源の燃料油の冷間流動性を改善するために上記の添加物を使用することも提供する。

【0020】

更に本発明は動物 - または植物源の燃料油の冷間流動性を動物 - または植物源の燃料油に上記の添加物を添加することによって改善する方法も提供する。

【0021】

本発明の有利な実施態様においては、Qは24 ~ 26での値ある。

30

【0022】

有用なエチレン性コポリマーA)は8 ~ 21モル%のビニルおよび/または(メタ)アクリル酸エステルと79 ~ 92モル%のエチレンを含有するものである。殊に有利なのは10 ~ 18モル%、特に12 ~ 16モル%の少なくとも1種類のビニルエステルを有するエチレンコポリマーである。適するビニルエステルは炭素原子数1 ~ 30個の炭素原子を持つ直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基を持つ脂肪酸から誘導される。例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビニルヘキサノエート、ビニルヘプタノエートおよびビニルオクタノエートが含まれ、そしてビニルアルコールのエステルは分岐した脂肪酸、例えばビニルイソブチレート、ビニルピバレート、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルネオノンアート、ビニルネオデカノエートおよびビニルネオウンデカノエートをベースとする。コモノマーとして同様に適するものはアルキル基中炭素原子数1 ~ 20のアクリル酸 - およびメタクリル酸エステル、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、 n -およびイソブチル(メタ)アクリレート、およびヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシルおよびオクタデシル(メタ)アクリレート、および2種、3種、4種またはそれ以上のこれらのコモノマーの混合物がある。

40

【0023】

エチレンの他に特に有利なビニル2-エチルヘキサノエートの、ビニルネオノナートのまたはビニルネオデカノエートのターポリマーは好ましくは3.5 ~ 20モル%、特に好

50

ましくは8～15モル%の酢酸ビニルおよび0.1～12モル%、特に0.2～5モル%の特に長鎖のビニルエステルを含有しており、モノマー総含有量は8～21モル%、好ましくは12～18モル%である。エチレンおよび8～18モル%のビニルエステルの他に、別の有利なコポリマーは追加的に0.5～10モル%のオレフィン、例えばプロペン、ブテン、イソブテン、ヘキセン、4-メチルペンテン、オクテン、ジイソブチレンおよび/またはノルボルネンを含有する。

【0024】

コポリマーAは好ましくは140で20～10,000mPas、特に30～5,000mPas、中でも50～1,000mPasの熔融粘度に相当する分子量を有する。¹H NMRスペクトルスコピーによって測定される分岐度は好ましくは2～9(CH₃)/100(モノマーから生じたのでないCH₂基)、特に好ましくは2.5～6(CH₃)/100(モノマーから生じたのでないCH₂基)である。

10

【0025】

コポリマー(A)は慣用の重合法、例えば懸濁重合、溶液重合、気相重合または高圧塊状重合によって製造できる。50～400MPa、好ましくは100～300MPaの圧力および100～300、好ましくは150～220の温度で高圧塊状重合を実施するのが有利である。特に有利な製造変法では、重合を、管状反応器に沿っての過酸化物の各供給点相互間の温度差が非常に低い、即ち<50、好ましくは<30、特に好ましくは<15に維持されている多重域反応器で実施する。個々の反応域での温度の極大は好ましくは30より少ない程度、特に好ましくは20より少ない程度、特に好ましくは10より少ない程度だけ互いに相違する。

20

【0026】

モノマーの反応はラジカル形成開始剤(ラジカル連鎖開始剤)によって開始される。これらの物質群には例えば酸素、ヒドロペルオキシド類、ペルオキシド類およびアゾ化合物、例えばクメンヒドロペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス(2-エチルヘキシル)ペリオキシジカルボナート、第三ブチルペルピバレート、第三ブチルペルマレエート、第三ブチルペルベンゾエート、ジクミルペルオキシド、第三ブチルクミルペルオキシド、ジ(第三ブチル)ペルオキシド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパノニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)がある。これらの開始剤は個別にまたは2種以上の物質の混合物として、モノマー混合物を基準として0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%の量で使用される。

30

【0027】

高圧塊状重合は公知の高圧式反応器、例えばオートクレーブまたは管状反応器においてバッチ式でまたは連続的に実施され、管状反応器が特に有用であることが実証された。溶剤、例えば脂肪族および/または芳香族炭化水素または炭化水素混合物、ベンゼンまたはトルエンも反応器混合物中に存在していてもよい。実質的に溶剤を使用しない方法が有利である。有利な重合の態様においては、モノマー、開始剤および、使用する場合には、調整剤の混合物を反応器入口および1つ以上の側部分岐を介して管状反応器に供給する。モノマーはエチレンと一緒にまたは側流を通して別々に配量供給してもよい。各モノマー流は異なる組成物でもよい(ヨーロッパ特許出願公開(A)第0,271,738号明細書およびヨーロッパ特許出願公開(A)第0,922,716号明細書)。

40

【0028】

適するコ-またはターポリマーの例には以下のものがある：

10～40重量%の酢酸ビニルおよび60～90重量%のエチレンを有するエチレン/酢酸ビニル-コポリマー；

ドイツ特許出願公開(A)第3,443,475号明細書から公知のエチレン/酢酸ビニル/ヘキセン-ターポリマー；

ヨーロッパ特許(B)第0,203,554号明細書に記載されたエチレン/酢酸ビニル/ジイソブチレン-ターポリマー；

50

ヨーロッパ特許(B)第0,254,284号明細書から公知の、エチレン/酢酸ビニル/ジイソブチレン-ターポリマーとエチレン/酢酸ビニル-コポリマーとの混合物;

ヨーロッパ特許(B)第0,405,270号明細書から公知の、エチレン/酢酸ビニル-コポリマーとエチレン/酢酸ビニル/N-ビニルピロリドン-ターポリマーとの混合物;

ヨーロッパ特許(B)第0,463,518号明細書に記載されたエチレン/酢酸ビニル/イソブチルビニルエーテル-ターポリマー;

ヨーロッパ特許(B)第0,493,769号明細書から公知の、エチレンの他に10~35重量%の酢酸ビニルおよび1~25重量%の特別なネオ化合物を含有するエチレン/酢酸ビニル/ネオノナノエートまたは-ビニルネオデカノエート-ターポリマー;

ヨーロッパ特許第0,778,875号明細書に記載された、エチレン、4個までの炭素原子を持つ第一のビニルエステルおよび7個までの炭素原子を持つ分岐したカルボン酸または8~15個の炭素原子を持ち分岐しているが非第三のカルボン酸から誘導される第二のビニルエステルよりなるターポリマー;

ドイツ特許出願公開(A)第19,620,118号明細書に記載された、エチレン、1種類以上の脂肪族 $C_2 \sim C_{20}$ -モノカルボン酸のビニルエステルおよび4-メチルペンテン-1よりなるターポリマー;

ドイツ特許出願公開(A)第19,620,119号明細書に記載された、エチレン、1種類以上の脂肪族 $C_2 \sim C_{20}$ -モノカルボン酸のビニルエステルおよびビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2よりなるターポリマー。

【0029】

同じまたは異なるエチレンコポリマーの混合物を使用するのが有利である。混合比は20:1~1:20、好ましくは10:1~1:10、特に好ましくは5:1~1:5である。

【0030】

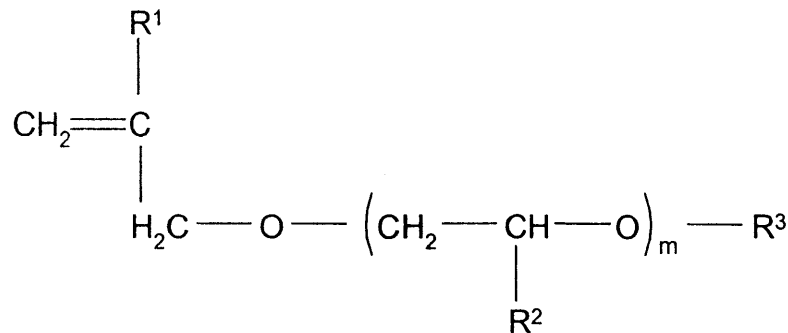
コポリマーBは好ましくはジカルボン酸およびその誘導体、例えばエステルおよび酸無水物から誘導される。マレイン酸、フマル酸、イタコン酸および特に無水マレイン酸が有利である。特に適するコモノマーは10~20、特に12~18個の炭素原子を有するオレフィンである。これらは好ましくは線状であり、二重結合は例えばドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、ヘプタデセンおよびオクタデセンの様に末端にある。ポリマー中の無水マレイン酸とオレフィンまたはオレフィン類との比は好ましくは1:1.5~1.5:1の範囲内にあり、特に好ましくは等モルである。無水マレイン酸および規定されたオレフィン類、例えば比較的短鎖のおよび比較的長鎖のオレフィン、アリールポリグリコールエーテル類、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル(メタ)アクリレート類、ビニル芳香族化合物または $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルビニルエーテル類と共重合し得る20モル%まで、好ましくは<10モル%、特に好ましくは<5モル%の他のコモノマーが存在していてもよい。5000g/モルの分子量を有するポリ(イソブチレン)が同様に少ない量で使用され、好ましくは末端ビニリデン基を高い割合で有する高反応性変種が有利である。これらの他のコモノマーは効力を決めるファクターQの計算において考慮されない。

【0031】

アルキルポリグリコールエーテルは一般式

【0032】

【化2】



10

[式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、
 R^2 は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル基であり、
 m は $1 \sim 100$ の数であり、
 R^3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ - アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ - シクロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ - ア
 リールまたは $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^4$ 基であり、
 R^4 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ - アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ - シクロアルキルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$
 - アリール基である。]

で表される。

【0033】

本発明に従うコポリマー B) は好ましくは $50 \sim 220$ 、特に好ましくは $100 \sim 190$ 、中でも $130 \sim 170$ の温度で製造される。有利な製造方法は、非プロトン性の溶剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレンまたは比較的に高沸点の芳香族、脂肪族またはイソ脂肪族溶剤または溶剤混合物、例えば灯油またはソルベントナフサの存在下でも重合を実施することができるが、溶剤を用いずに塊状重合するのが有利である。僅かに穏やかな影響を及ぼす脂肪族またはイソ脂肪族溶剤中で重合するのが特に有利である。重合混合物中の溶剤の割合は一般に $10 \sim 90$ 重量%、好ましくは $35 \sim 60$ 重量%である。溶液重合の場合には反応温度は特に簡単な仕方で溶剤の沸点によってまたは減圧または高圧のもとで操作することによって調整することができる。

20

【0034】

モノマーの反応はラジカル形成開始剤(ラジカル連鎖開始剤)によって開始する。この物質群には例えば酸素、ヒドロペルオキシド類およびペルオキシド類、例えばクメンヒドロペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス(2-エチルヘキシル)ペリオキシジカルボナート、第三ブチルペルピバレート、第三ブチルペルマレート、第三ブチルペルベンゾエート、ジクミルペルオキシド、第三ブチルクミルペルオキシド、ジ(第三ブチル)ペルオキシド、およびアゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス(2-メチルプロパノニトリル)または2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)がある。これらの開始剤は個別にまたは2種以上の物質の混合物として、モノマー混合物を基準として $0.01 \sim 20$ 重量%、好ましくは $0.05 \sim 10$ 重量%の量で使用される。

30

【0035】

コポリマーはマレイン酸、フマル酸および/またはイタコン酸を適当なアルコールでエステル化しそして次に共重合するかまたはオレフィンまたはオレフィン類をイタコン酸無水物および/またはマレイン酸無水物と共重合しそして次いでエステル化することによって製造することができる。無水マレイン酸で共重合を実施しそしてその後得られるコポリマーをエステル化するのが有利である。

40

【0036】

両方の場合ともエステル化は例えば1モルの過酸化物当たり $0.8 \sim 2.5$ モル、好ましくは1モルの酸無水物当たり $1.0 \sim 2.0$ モルのアルコールと $50 \sim 300$ で反応させることによって行う。約1モルのアルコールを1モルの過酸化物当たり使用した場合には、モノエステルが生成される。約 $70 \sim 120$ のエステル化温度が有利である。比

50

較的に多量のアルコールを使用する場合、1モルの酸無水物当たり好ましくは2モルのアルコールを使用した場合には、ジエステルが100～300、好ましくは120～250で生成される。反応水は不活性ガス流によって留去するかまたは有機溶剤の存在下に共沸蒸留によって除くことができる。この目的のためには20～80重量%、特に30～70重量%、特に好ましくは35～55重量%の少なくとも1種類の有機溶剤を使用するのが有利である。有用なモノエステルは30～70mg(KOH)/g、好ましくは40～60mg(KOH)/gの酸価を有するコポリマーである。40mg(KOH)/gより小さい、特に30mg(KOH)/gより小さい酸価を有するコポリマーはジエステルと見なされる。モノエステルが特に有利である。

【0037】

適するアルコールは、例えば30重量%まで、好ましくは20重量%まで、中でも10重量%までの(1位または2位で)分岐したアルコールが比較的少量含まれていてもよいが、特に線状のものが有利である。特にオクタノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノールおよびヘキサデカノールが特に有利である。重合中に種々のオレフィンの混合物およびエステル化中に種々のアルコールの混合物を使用することも、特定の脂肪酸エステル組成物に適合する効能を可能とする。

【0038】

有利な実施態様においては添加物は成分AおよびBの他にC₁₀～C₂₄-アルキルアクリレートまたはメタクリレートをベースとするポリマーまたはコポリマー(成分C)を含有している。これらのポリ(アルキルアクリレート)類およびメタクリレート類は800～1,000,000g/モルの分子量を有しそしてカプリルアルコール、カプロンアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコールまたはそれらの混合物、例えばココナッツアルコール、パームアルコール、獣脂アルコールまたはベヘニルアルコールから有利に誘導される。

【0039】

有利な実施態様においては、混合成分のQ値の平均を23～27の値、好ましくは24～26の値と仮定することを前提として本発明のコポリマーBの混合物が使用される。

【0040】

本発明に従う添加物AおよびBの混合比は20:1～1:20、好ましくは10:1～1:10、特に好ましくは5:1～1:2(重量部)である。A、BおよびCよりなる調製物中の成分Cの割合は40重量%まででもよい、好ましくは20重量%より少ない、特に好ましくは1～10重量%でもよい。

【0041】

本発明の添加物は0.001～5重量%、好ましくは0.005～1重量%、特に0.01～0.5重量%の量で油に添加される。このものはそのままでもまたは溶剤、例えば脂肪族-および/または芳香族炭化水素または炭化水素混合物、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、デカン、ペンタデカン、石油留分、灯油、ナフサ、ディーゼル油、燃料油、イソパラフィンまたは市販の溶剤混合物、例えばソルベントナフサ、^(R) ShellSol AB、^(R) Solvesso 150、^(R) Solvesso 200、^(R) Exxsol、^(R) Isoparおよび^(R) ShellSol Dタイプも使用することができる。これらは脂肪酸アルキルエステルをベースとする動物-または植物源の燃料油に有利に溶解する。本発明の添加物は好ましくは1～80%、殊に好ましくは10～70%、特に好ましくは25から60%の溶剤を含む。

【0042】

有利な実施態様において、生物ジーゼル油または生物燃料油ともしばしば称される燃料油は14～24個の炭素原子を有する脂肪酸と1～4個の炭素原子を有するアルコールとから製造される脂肪酸アルキルエステルである。一般に脂肪酸の比較的長い部分は1つ、2つまたは3つの二重結合を有している。これらは更に好ましくは例えば菜種油酸メチルエステル、および特に菜種油酸メチルエステル、ひまわり油脂肪酸メチルエステルおよび

10

20

30

40

50

／または大豆油脂肪酸メチルエステルを含有する混合物である。本発明の添加物は、脂肪酸メチルエステルと鉱油ジゼル油との混合物中で同様に旨く使用することができる。かかる混合物は好ましくは25重量%まで、特に好ましくは10重量%まで、中でも5重量%までの動物 - または植物源の燃料油を含有している。

【0043】

動物 - または植物物質の燃料油から誘導されそして本発明の添加物を使用できる油の例には菜種油、コリアンダー油、大豆油、綿実油、ひまわり油、ひまし油、オリーブ油、ピーナッツ油、トモロコシ油、アーモンド油、プラム実油、ココナッツ油、芥子実油、牛脂、骨油および魚油がある。他の例には小麦、ジュート、胡麻、シア木ナッツ (Shea tree nut)、アラキス油 (arachis oil) および亜麻仁油がある。生物ジゼル油とも称する脂肪酸アルキルエステルは従来技術から公知の方法によってこれらの油から誘導できる。グリセロールで部分的にエステル化した脂肪酸の混合物である菜種油は、大量に得ることができそして簡単は方法で菜種の抽出圧縮によって得ることができるので有利である。更にひまわりおよび大豆の同様に広範に得ることができる油も有利であり、更にこれらと菜種油との混合物も有利である。

10

【0044】

脂肪酸の有用な低級アルキルエステルは以下のもの、例えば市販の混合物も包含する：即ち、炭素原子数12～22の脂肪酸、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミツール酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ベトロセリン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸 (elaostearic acid)、リノール酸、リノレン酸、エイコサン酸、ガドレイン酸、ドコサノ酸またはエルカ酸のエチル、プロピル、ブチルおよび特にメチル - エステル。これらのいずれも50～150、特に90～125の沃素価を有している。特に有利な性質の混合物は16～22個の炭素原子および1、2または3個の二重結合を有する脂肪酸のメチルエステルを主として、即ち少なくとも50重量%含有するものである。脂肪酸の有利な比較的に低級アルキルエステルはオレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびエルカ酸のメチルエステルである。

20

【0045】

上記の種類市販の混合物は例えば動物性 - および植物性油脂を水素化しそしてエステル化することによっておよび比較的の低級脂肪酸アルキルエステルでエステル交換することによって得られる。脂肪酸の比較的の低級アルキルエステルを製造するためには、高い沃素価を有する油脂、例えばひまわり油、菜種油、コリアンダー油、ひまし油、大豆油、綿実油、ピーナッツ油または牛脂から出発するのが有利である。脂肪酸成分の80重量%より多くが18個の炭素原子を持つ不飽和脂肪酸から誘導される新規の種類菜種油をベースとする脂肪酸の比較的の低級アルキルエステルが有利である。

30

【0046】

生物燃料として使用することができる本発明に従う油が特に有利である。生物燃料、即ち動物 - または植物物質から誘導される燃料は燃焼時に環境に悪影響を及ぼさないことが判っておりかつ再生可能源から得られる。このものは、同じ量の原油蒸留燃料、例えばジゼル燃料よりも僅かな二酸化炭素しか燃焼時に発生させないことおよび非常に僅かの二酸化硫黄しか生じないことが報告されている。植物油のある種の誘導体、例えば水素化されそして一価のアルキルアルコールで再エステル化されることによって得られるものはジゼル油の代替物としても使用できる。最近では、菜種油エステル、例えば菜種油メチルエステル (RME) と原油蒸留燃料との例えば10:90 (容量を基準とする) の割合での混合物が近い将来に市場で入手し得るであろうことも報告されている。本発明の添加物はかかる混合物にも適している。

40

【0047】

それ故の生物燃料は、植物 - または動物物質またはそれら両者または燃料として使用できるそれらの誘導体から得られる油である。

【0048】

上記の油の多くは生物燃料として使用できるが、植物油誘導体が有利であり、特に有利な

50

生物油は菜種油、綿実油、大豆油、ひまわり油、オリーブ油またはパーム油のアルキルエステル誘導体であり、中でも非常に有利なのは菜種油メチルエステルである。

【 0 0 4 9 】

添加物は従来技術の方法に従って、被添加油に導入することができる。1種類より多い添加物成分または共添加物成分を使用すべき場合には、かゝる各成分をあらゆる所望の組合せで一緒にまたは別々に油に導入することができる。

【 0 0 5 0 】

本発明の添加物は、特に冬季に使用するために市場に供給するのに必要とされる様に - 20 以下の値におよび時々 - 25 以下の値に調整すべき生物ジゼル油の C F P P 値を可能とする。これはひまわりおよび大豆からの油を高含有量で含む問題の油にも当てはまる。更にこの様に添加された油は良好な冷間変化安定性を有し、即ち C F P P 値は冬季の条件のもとで保存する時にも一定している。

【 0 0 5 1 】

問題を特に解決するべく添加物パッケージを製造するために、本発明の添加物を原油、潤滑油または燃料油の冷間流動性を改善する1種類以上の油溶性共添加物と一緒に使用することもできる。かゝる共添加物の例にはパラフィンの分散(パラフィン分散剤)および油溶性両親媒性物質の作用をする極性化合物がある。

【 0 0 5 2 】

本発明の添加物はパラフィン分散剤との混合状態で使用することができる。パラフィン分散剤はパラフィン結晶の大きさを小さくしそしてパラフィン粒子が分離せずコロイド状に分散させたままとし、沈降傾向を劇的に低減する効果を示す。有用なパラフィン分散剤はイオン性または極性基を持つ油溶性極性化合物、例えばアミン塩、および/または脂肪族または芳香族アミン類、好ましくは長鎖脂肪族アミンと脂肪族または芳香族のモノ -、ジ -、トリ - またはテトラカルボン酸またはそれらの酸無水物との反応によって得られるアミド類であることが判明した(米国特許第 4, 211, 534号明細書参照)。他のパラフィン分散剤は無水マレイン酸、と第一モノアルキルアミン類および/または脂肪族アルコールと場合によっては反し得る、 - 不飽和化合物とのコポリマー(ヨーロッパ特許第 0, 154, 177号明細書参照)、アルケニル - スピロピスラクトン類とアミン類との反応生成物(ヨーロッパ特許(B1)第 0, 413, 279号明細書)および、ヨーロッパ特許出願公開(A2)第 0, 606, 055号明細書による、 - 不飽和無水ジカルボン酸、 - 不飽和化合物、および低級不飽和アルコールのポリオキシアルキレンエーテルをベースとするターポリマーの反応生成物である。

【 0 0 5 3 】

本発明の添加剤とパラフィン分散剤との混合比(重量部)は 1 : 10 ~ 20 : 1、好ましくは 1 : 1 ~ 10 : 1 である。

【 0 0 5 4 】

本発明の添加物は、更に上述の動物 - または植物源の燃料油における他に、かゝる油と中間留分との混合物中에서도使用することができる。生物燃料油と中間留分との混合比は 1 : 99 ~ 99 : 1 である。生物燃料と中間留分との混合比が 1 : 99 ~ 10 : 90 であるのが特に有利である。

【 0 0 5 5 】

中間留分は、特に原油の蒸留によって得られる 120 ~ 450 の範囲内の沸点を有する鉱物油、例えば灯油、ジェット燃料、ジゼル燃料および燃料油である。0.05重量%以下の硫黄含有量、殊に 350 ppm より少ない硫黄含有量、特に 200 ppm より少ない硫黄含有量、中でも 50 ppm より少ない硫黄含有量のかゝる中間留分を使用するのが有利である。これらは一般に水素化条件のもとで精製に付され、それ故にポリ芳香族 - および極性化合物の留分を僅かしか含まないかゝる中間留分である。370 以下、特に 350 以下、特別な場合には 330 以下の蒸留点を 95% が有するかゝる中間留分が有利である。合成燃料、例えばフッシュャートロブシュ法で得ることができるような合成燃料も中間留分として適している。添加物は単独でもまたは他の添加物、例えば別の流動点

10

20

30

40

50

降下剤または脱ワックス助剤、着色抑制剤、酸化防止剤、脱曇り剤および曇点低下用添加物と一緒に使用することができる。

【0056】

【実施例】

試験用油の特徴：

CFPP値の測定はEN116に従って測定しそしてコールドポイント(CP)はISO 3015に従って測定する。

【0057】

表1：使用した試験用油の特徴

油No.		CP	CFPP
E1	菜種油酸メチルエステル	-2.3	-14℃
E2	80%の菜種油酸メチルエステル+ 20%のひまわり油酸メチルエステル	-1.6	-10℃
E3	90%の菜種油酸メチルエステル+ 10%の大豆油酸メチルエステル	-2.0	-8℃

以下の添加物を使用する：

エチレンコポリマー：

使用したエチレンコポリマーは表2に記した特徴を有する市販の製品である。これらの製品は灯油に65%または50%濃度(A3)の希釈液として使用する。

【0058】

表2：使用したエチレンコポリマーの特徴

実施例	コモノマー	V140	CH ₃ / 100CH ₂
A1	13.6モル%の酢酸ビニル	130mPas	3.7
A2	13.7モル%の酢酸ビニルおよび 1.4モル%のビニルネオデカノエート	105mPas	5.3
A3(C)	11.2モル%の酢酸ビニル	220mPas	6.2
A4(C)	16モル%の酢酸ビニルを有するEVAコ ポリマーと5モル%の酢酸ビニルを有する EVAとの13:1の比の混合物	95mPas 350mPas	3.2/5.7

楕形ポリマーB：

無水マレイン酸を比較的高沸点の芳香族炭化水素混合物中で160でラジカル連鎖開始剤としての等量部の第三ブチルペルオキシベンゾエートと第三ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートとの混合物の存在下に - オレフィンと(ヨーロッパ特許出願公開

10

20

30

40

50

第0606055号明細書に従うのと同様)重合する。表3にモノマーのモル比、エステル化のために使用される脂肪アルコールの鎖長およびそれから計算されたファクターQを記載する。

【0059】

エステル化はソルベントナフサ(40~50重量%)の存在下で90~100で行ったモノエステルを得、そして反応水を共沸分離しながら160~180でジエステルを得る。エステル化度は酸価に対して逆比例する。

【0060】

表3：使用した櫛形ポリマーの特徴

実施例	モノマー	アルコール	Q	酸価 [mgKOH/g]
B 1	MA-co-C14/16- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C10	23.0	47.0
B 2	MA-co-C14/16- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C10	23.0	8.5
B 3	MA-co-C14/16- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C12	25.0	78.2
B 4	MA-co-C14/16- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C12	25.0	28.6
B 5	MA-co-C14/16- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C14	27.0	51.0
B 6	MA-co-C12/14- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C14	25.0	44.8
B 7	MA-co-C12/14- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C12	23.0	51.1
B 8	MA-co-C14/16- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	85%C12 15%C16	25.6	49.9
B 9	MA-co-C16- α -オレフィン(1:1)	C12	26.0	12.3
B10	MA-co-C14- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C14	26.0	46.3
B11	MA-co-C14- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C12	24.0	49.3
B12	MA-co-C16- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C10	24.0	47.9

10

20

30

40

B13	MA-co-C16/18- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C10	25.0	53.0	
B14	MA-co-C10- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	50%C ₁₆ 15%C ₁₈	25.0	48.0	
B15	MA-co-C14/16- α -オレフィン-コ-(アリルメチル-ポリ グリコール(1:0.45:0.45:0.1)	C12	25.0	45.8	10
B16 (C)	MA-co-C16- α -オレフィン(1:1)	C12	26.0	49.1	
B17	MA-co-C10- α -オレフィン(1:1)	C12	20.0	49.1	
B18 (C)	MA-co-C14/16- α -オレフィン(1:0.5:0.5)	C16	29.0	16.5	20
B19 (C)	マレート-酢酸ビニル	C14	使用で きず	0.4	
B20 (C)	マレート-酢酸ビニル	50%C ₁₄ 50%C ₁₆	使用で きず	0.7	30

ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)C:

使用したポリ(アルキル(メタ)アクリレート)は比較的至高沸点の溶剤に50%濃度に希釈して表に示す。K値はウペローデに従って5%濃度トルエン溶液において25で測定する。

【0061】

表4: 使用したポリ(アクリレート)の性質:

C1	ポリ(オクタデシルアクリレート)、K値 32	40
C2	ポリ(ドデシルアクリレート)、K値 35.6	
C3	ポリ(ベヘニルアクリレート)、K値 22.4	

ターポリマーの効力:

50

上記表に従う種々の生物燃料のCFPP値（EN 116に従う； ）は1200 ppm、1500 ppmおよび2000 ppmの添加物混合物の添加後に測定する。百分率は個々の混合物における重量部に関する。表5～7に報告した結果は、本発明に従うファクターQを有する楕形ポリマーが少ない投与量で優れたCFPP低下を達成しそして多い投与量で追加的な潜在能力を提供することを示している。

【0062】

表5：試験用油E1でのCFPP評価

【0063】

【表1】

実施例	楕形ポリマー	エチレン コポリマー	ポリアク リレート	試験用油IでのCFPP		
				1200 ppm	1500 ppm	2000 ppm
1	20% B1	80% A2	—	-18	-19	-20
2	20% B2	80% A2	—	-20	-21	-21
3	20% B3	80% A2	—	-20	-23	-24
4	20% B4	80% A2	—	-21	-23	-21
5	20% B5	80% A2	—	-19	-21	-25
8	20% B8	80% A2	—	-20	-22	-24
9	20% B9	80% A2	—	-20	-22	-22
10	20% B10	80% A2	—	-21	-23	-24
11	20% B11	80% A2	—	-21	-23	-23*
12	20% B12	80% A2	—	-20	-22	-29
13	20% B13	80% A2	—	-20	-23	-26
14	20% B14	80% A2	—	-21	-22	-25
15	19% B8	76% A2	5% C1	-20	-22	-25
16	19% B8	76% A2	5% C2	-21	-23	-21
17	19% B8	76% A2	5% C3	-20	-24	-26
18	34% B8	66% A2	—	-20	-22	-24

【0064】

【表2】

実施例	楕形一 ポリマー	エチレン コポリマー	ポリアク リレート	試験用油 I での C F P P		
				1200 ppm	1500 ppm	2000 ppm
19	50% B8	50% A2	—	-19	-22	-23
20	20% B8	80% A1	—	-20	-23	-24
21	20% B8	80% A3	—	-19	-20	-21
22	B15	80% A2	—	-20	-22	-24
23	B16	80% A2	—	-20	-21	-24
24	10% B11 10% B16	80% A2	—	-21	-24	-25
25	20% B9	80% A4	—	-20	-23	-25
26	20% B13	80% A4	—	-20	-22	-24
27 (C)	—	A2	—	-14	-16	-10
28 (C)	—	A4	—	-13	-15	-18
29 (C)	B17	80% A2	—	-18	-18	-19
30 (C)	20% B18	80% A2	—	-17	-18	-18
31 (C)	20% B19	80% A2	—	-18	-17	-17
32 (C)	20% B20	80% A2	—	-18	-20	-13
33 (C)	—	—	C1	-9	-11	-12
34 (C)	—	—	C3	-18		-17

表 6 : 試験用油 E 2 での C F P P 評価

【 0 0 6 5 】

【 表 3 】

10

20

30

実施例	楕形ー ポリマー	エチレン コポリマー	ポリアク リレート	試験用油 2 での C F P P		
				1200 ppm	1500 ppm	2000 ppm
35	20% B3	80% A2	—	-20	-21	-24
36	20% B4	80% A2	—	-19	-21	-23
37	20% B6	80% A2	—	-20	-22	-23
38	20% B7	80% A2	—	-19	-22	-21
39	20% B8	80% A2	—	-19	-21	-23
40	20% B9	80% A2		-18	-19	-20
41	20% B12	80% A2	—	-19	-22	-24
42	20% B13	80% A2	—	-18	-22	-28
43	20% B14	80% A2	—	-19	-23	-26
44	20% B15	80% A2	—	-19	-22	-25
45	20% B16	80% A2	—	-18	-23	-26
46	10% B11 10% B16	80% A2	—	-20	-22	-25
47	19% B8	76% A2	5% C1	-19	-23	-25
48	19% B8	76% A2	5% C3	-20	-22	-24
49 (C)	20% B17	80% A2	—	-15	-17	-18
50 (C)	20% B18	80% A2	—	-11	-13	-14
51 (C)	20% B19	80% A2	—	-16	-17	-19
52 (C)	20% B20	80% A2	—	-15	-15	-16

10

20

30

表 7 : 試験用油 E 3 での C F P P 評価
【 0 0 6 6 】
【 表 4 】

実施例	楕形ー ポリマー	エチレン コポリマー	ポリアク リレート	試験用油 3 での C F P P	
				1200 ppm	2000 ppm
53	20% B3	80% A2	—	-19	-24
54	20% B5	80% A2	—	-15	-14
55	20% B8	80% A2	—	-19	-24
56	20% B10	80% A2	—	-21	-24
57	20% B11	80% A2	—	-18	-24
58	20% B14	80% A2	—	-18	-24
59	10% B11 10% B16	80% A2	—	-19	-24
60	19% B8	76% A2	5% C1	-20	-23
61	19% B8	76% A2	5% C3	-18	-26
62 (C)	20% B17	80% A2	—	-15	-17
63 (C)	20% B18	80% A2	—	-15	-14
64 (C)	20% B19	80% A2	—	-14	-17
65 (C)	20% B20	80% A2	—	-14	-17
実施例	楕形ー ポリマー	エチレン コポリマー	ポリアク リレート	試験用油 3 での C F P P	
66 (C)	—	—	C1	1200 ppm	2000 ppm

脂肪酸メチルエステルの冷間温度変化安定性

油の冷間温度変化安定性を試験するために、標準冷間温度変化処理の前および後の D I N E N 116 に従う C F P P 値を比較する。

【 0 0 6 7 】

500 mL の生物ジーゼル油（試験用油 1）を適当な冷間添加物で処理し、測定用シリンダーに導入しそして 1 週間の間、プログラム化可能な低温室に保存する。この期間の間に - 13 に冷却しそして次に加温して - 3 に戻す操作を繰り返してプログラムを実施する。このサイクルを 6 度続けて実施する（表 8）。

【 0 0 6 8 】

表 8：低温変化安定性を測定するための冷却プログラム

区域	時間	最後	期間	説明
A B	+ 5	- 3	8 時間	サイクル開始温度に予備冷却する
B C	- 3	- 3	2 時間	一定温度、サイクルの初め
C D	- 3	- 13	1 4 時間	温度低下、結晶生成開始

D E - 13 - 13 2 時間 一定温度、結晶成長

E F - 13 - 3 6 時間 温度上昇、結晶溶融

F B 更に 6 回 B F サイクルを実施する

次いで、添加済み油サンプルを攪拌せずに室温に加温する。50 mL のサンプルを測定シリンダーの上流部、中流部および下流部の各々で C F P P 値の測定のために採取する。貯蔵後の C F P P 値の平均値と貯蔵前の C F P P 値との差および 3 K より小さい個々の相の間の差も良好な冷間変化安定性を示す。

10

【 0 0 6 9 】

表 9 : 添加済み油の冷間変化安定性

【 0 0 7 0 】

【 表 5 】

実施例	添加物		貯蔵前 の CFPP	貯蔵後のCFPP					
	楡形- ポリマー	エチレン コポリマー		投与量	上流	ΔCFPP (上流)	中流	ΔCFPP (中流)	下流
67	20% B13	80% A2	1500 ppm	-22°C	-1 K	-22.5°C	-0.5 K	-22°C	-1 K
68	20% B13	80% A4	1500 ppm	-22°C	0.5 K	-22.5°C	0 K	-22°C	0.5 K
69 (C)	—	A4	2500 ppm	-12°C	8 K	-12.5°C	7.5 K	-14°C	6 K

報告されたCFPP値は二度測定した平均値である。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 マティアス・クルル
ドイツ連邦共和国、ハルクスハイム、アム・ラインヘッセンブリック、27
- (72)発明者 ベッティナ・ジッゲルコフ
ドイツ連邦共和国、オーバーハウゼン、ブリューダーストラッセ、20
- (72)発明者 マルティナ・ヘス
ドイツ連邦共和国、ミュールハイム・アン・デア・ルール、ジープマンズ・ホフ、25
- (72)発明者 ウルリケ・ノイハウス
ドイツ連邦共和国、オーバーハウゼン、フェルディナンドストラッセ、81

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開2001-288484(JP,A)
特表平10-508056(JP,A)
特開平06-279551(JP,A)
特開平05-506261(JP,A)
特開平06-322380(JP,A)
特表平07-504226(JP,A)
特表平08-502539(JP,A)
特表平10-506134(JP,A)
特開2001-192681(JP,A)
特表2002-516382(JP,A)
国際公開第01/079397(WO,A1)
特開昭63-289095(JP,A)
特開2002-167585(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
C10L 1/00- 1/32