

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4679837号  
(P4679837)

(45) 発行日 平成23年5月11日(2011.5.11)

(24) 登録日 平成23年2月10日(2011.2.10)

(51) Int.Cl. F I  
**C 1 O L 1/198 (2006.01)** C 1 O L 1/198  
**C O 8 G 8/00 (2006.01)** C O 8 G 8/00 Z

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-159789 (P2004-159789)	(73) 特許権者	500010875
(22) 出願日	平成16年5月28日(2004.5.28)		インフィニウム インターナショナル
(65) 公開番号	特開2004-352993 (P2004-352993A)		リミテッド
(43) 公開日	平成16年12月16日(2004.12.16)		イギリス オックスフォードシャー オー
審査請求日	平成19年5月22日(2007.5.22)		エックス13 6ピーピー アービングド
(31) 優先権主張番号	03253375.4		ン ミルトン ヒル ピーオーボックス
(32) 優先日	平成15年5月29日(2003.5.29)		1
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多割合の燃料油、及び、0.1~10,000ppmの重合縮合生成物を含む燃料油組成物であって、重合縮合生成物が、脂肪族アルデヒド又はホルムアルデヒド又はケトン、又は、アルデヒドのオリゴマー又はポリマー、アセタール、又はアルデヒド溶液を、以下の(i)~(iii)

(i) p - ヒドロキシ安息香酸の線状又は分枝状 C<sub>1-7</sub>アルキルエステル；

(ii) p - ヒドロキシ安息香酸の分枝状 C<sub>8-16</sub>アルキルエステル；又は

(iii) p - ヒドロキシ安息香酸の長鎖 C<sub>8-18</sub>アルキルエステルの混合物であって、該アルキルの少なくとも1つが分枝状であるもの

のいずれかと反応させることにより形成されるものである燃料油組成物。

【請求項 2】

重合縮合生成物のMnが500~5,000である請求項 1 に記載の燃料油組成物。

【請求項 3】

重合縮合生成物が、ホルムアルデヒドとの反応により形成される請求項 1 又は 2 に記載の燃料油組成物。

【請求項 4】

(i)におけるアルキルが、エチル又はn-ブチルである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の燃料油組成物。

【請求項 5】

(ii)又は(iii)における分枝状アルキルが、2-エチルヘキシル又はイソデシルである請求項1～4のいずれか1項に記載の燃料油組成物。

【請求項6】

重合縮合生成物が、更に、反応性芳香族モノマーを含む請求項1～5のいずれか1項に記載の燃料油組成物。

【請求項7】

アルデヒド又はケトン、又は、アルデヒドのオリゴマー又はポリマー、アセタール、又はアルデヒド溶液の炭素原子数が1～8である請求項1～6のいずれか1項に記載の燃料油組成物。

【請求項8】

更に、以下の(a)～(e)：

- (a) エチレン - 不飽和モノマーコポリマー；
- (b) くし型ポリマー；
- (c) 極性窒素化合物；
- (d) ポリオキシアルキレン化合物；及び
- (e) 2ブロック炭化水素ポリマー

からなる群より選ばれる、1又は2以上の低温流れ添加剤を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の燃料油組成物。

【請求項9】

燃料油と混和性の溶剤、及び請求項1～7のいずれか1項で定義される重合縮合生成物を含み、及び場合により、以下の(a)～(e)：

- (a) エチレン - 不飽和モノマーコポリマー；
- (b) くし型ポリマー；
- (c) 極性窒素化合物；
- (d) ポリオキシアルキレン化合物；及び
- (e) 2ブロック炭化水素ポリマー

からなる群より選ばれる、1又は2以上の低温流れ添加剤を含んでいてもよい添加剤濃縮物。

【請求項10】

燃料油の低温流れ特性を改善するための、請求項1～7のいずれか1項で定義される重合縮合生成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低温流れ特性が改善された燃料油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

石油から又は植物源から誘導される燃料油は、n-アルカンなどの成分を含み、それは、低温で、燃料の流れ性能を失わせるゲル構造を形成するように、大きなワックス結晶又はスフェライトとして沈澱する傾向がある。燃料が依然として流動するであろう最低温度が流動点として知られている。

燃料の温度が流動点に達するか又はそれを下回ると、燃料をライン及びポンプで輸送することが困難になる。更に、ワックス結晶は、流動点より高い温度で、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、当該技術分野においてよく知られており、種々の添加剤が提案されており、それらの多くが、燃料油の流動点を低下させるために、商業的に使用される。同様に、他の添加剤が提案されており、形成するワックス結晶のサイズを低減し、その形を変えるために商業的に使用される。ワックス結晶のサイズは小さいことが望ましく、なぜなら、それらが、フィルターを詰まらせ難いからである。主にはアルカンワックスである、ディーゼル燃料からのワックスは、血小板状で結晶化し；数種の添加剤がこれを抑制し、そのワックスを針状にし、得られる針状物

10

20

30

40

50

は、血小板状よりフィルターを通過し易い。添加剤は、また、形成される結晶を燃料中に懸濁状態で保持する作用を有し、沈澱物が低減されることにより、また、閉塞の防止が助長される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、燃料油の低温流れ特性を改善するための添加剤組成物を提供するという課題に取り組むものである。

より具体的には、本発明は、ASTM D-86で測定して、好ましくは50~150の90%~20%沸点範囲、及び320~390の最終沸点を有する燃料油の低温流れ特性を改善するという課題に取り組むものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明によれば、多割合の燃料油、及び、0.1~10,000ppmの重合縮合生成物を含む燃料油組成物であって、重合縮合生成物が、脂肪族アルデヒド又はケトン、又は反応性同等物を、以下の(i)~(iii)：

(i) p-ヒドロキシ安息香酸の線状又は分枝状 $C_{1-7}$ アルキルエステル；

(ii) p-ヒドロキシ安息香酸の分枝状 $C_{8-16}$ アルキルエステル；又は

(iii) p-ヒドロキシ安息香酸の長鎖 $C_{8-18}$ アルキルエステルの混合物であって、該アルキルの少なくとも1つが分枝状であるもの

20

のいずれかと反応させることにより形成されるものである燃料油組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

アルデヒドは、好ましくは、ホルムアルデヒドである。分枝状アルキル基は、好ましくは、2-エチルヘキシル又はイソデシルである。例えば、p-ヒドロキシ安息香酸の混合n-オクチル及び2-エチルヘキシルエステルの縮合物として、2-エチルヘキシルエステルのn-オクチルエステルに対するモル比が3:1のものを製造することができる。

一般に、分枝状エステルの他のエステルに対するモル比は、5:1~1:5の範囲にあってもよいとされる。重合縮合生成物の数平均分子量は、500~5,000、好ましくは1,000~3,000、より好ましくは1,000~2,000 Mnの範囲にある。重合縮合生成物は、p-ヒドロキシベンゾエート-ホルムアルデヒド縮合物(略してHBF C)として言及されるであろう。

30

他のモノマーを、アルデヒドとアルキルエステル又はアルキルエステルの混合物との反応混合物に添加してもよい。上記ポリマーの数種、例えば、2-エチルヘキシルエステルをベースとするものは、多量の溶剤で稀釈しない限りは、それらが商業的に使用される温度、即ち周囲温度~60で首尾良く取り扱うことができないほど粘稠なものである。この問題は、縮合反応において使用するp-ヒドロキシ安息香酸エステル又はエステル混合物の33モル%までを他のモノマーで置き換えて、ポリマーの物理的特性を変えるが、その活性は保持させることにより解決することができる。モノマーは、縮合反応に十分反応性の芳香族化合物である。それらのものとしては、アルキル化、アリール化及びアシル化ベンゼン、例えばトルエン、キシレン、ピフェニル及びアセトフェノンが挙げられる。他のモノマーとしては、ヒドロキシ芳香族化合物、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ芳香族酸の酸誘導体、例えばアミド及び塩、他のヒドロキシ芳香族酸、アルキルフェノール、ナフトール、フェニルフェノール、アセトアミドフェノール、アルコキシフェノール、及びo-アルキル化、o-アリール化及びo-アシル化フェノールが挙げられる。ヒドロキシ化合物は、縮合反応に関し、二又は一官能性のいずれかであるべきである。二官能性であるヒドロキシ化合物は、パラ位で置換されているべきであるが、一官能性のものは、いずれの位置で置換されていてもよく、例えば、2,4-ジ-t-ブチルフェノール、これらは、ポリマー鎖の末端で導入されるであろう。

40

【0006】

50

p - ヒドロキシベンゾエート - ホルムアルデヒド縮合物は、1種又は2種以上のアルデヒド又はケトン又は反応性同等物とp - ヒドロキシ安息香酸エステルとの反応により製造される。用語“反応性同等物”は、縮合反応条件下でアルデヒドを生成する材料、又は所定の縮合反応を受けて、アルデヒドにより生成されるものと同等の成分を生成する材料を意味する。典型的な反応性同等物としては、アルデヒドのオリゴマー又はポリマー、アセタール、又はアルデヒド溶液が挙げられる。

アルデヒドは、モノ又はジ - アルデヒドであってもよく、他の官能基、例えば - COOHを含んでいてもよく、これらは、生成物中において後反応し得る。アルデヒド又はケトン又は反応性同等物は、好ましくは、炭素原子数が1~8であり、特に好ましくは、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及びブチルアルデヒドであり、最も好ましくは、ホルムアルデヒドである。ホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒド、トリオキサン又はホルマリンの形態であってもよい。

p - ヒドロキシベンゾエート - ホルムアルデヒド縮合物は、1モル当量(M.E.)のp - ヒドロキシ安息香酸エステルを、0.5~2M.E.、好ましくは0.7~1.3M.E.、より好ましくは0.8~1.2M.E.のアルデヒドと反応させることにより製造される。反応は、好ましくは塩基性又は酸性触媒、より好ましくは酸性触媒、例えばp - トルエンスルホン酸の存在下で行う。その反応は、首尾良くは、不活性溶剤、例えばExsol D60(非芳香族炭化水素溶剤：沸点200以下)の存在下において行い、反応において生成される水は、共沸蒸留により除去する。反応は、典型的には、90~200、好ましくは100~160で行い、減圧下で行っても行わなくてもよい。

首尾良くは、p - ヒドロキシベンゾエート - ホルムアルデヒド縮合物は、2段階法により製造し、それにより、最初に、p - ヒドロキシ安息香酸のエステルが、後の縮合反応に使用されるものと同じの反応器中に生成される。従って、エステルは、適切なアルコール及びp - ヒドロキシ安息香酸から、不活性溶剤中において、酸触媒、例えばp - トルエンスルホン酸を用いて、反応において生成される水を連続的に除去して製造される。次いで、ホルムアルデヒドが添加され、縮合反応が上述したように行われて、所望のp - ヒドロキシベンゾエート - ホルムアルデヒド縮合物が得られる。

#### 【0007】

重合縮合生成物は、ASTM D - 86で測定して、好ましくは50~130の90%~20%沸点範囲、及び330~380の最終沸点を有する燃料油において特に効果的であることを見出した。

本発明は、更に、燃料油と混和性の溶剤、及び少量の上記重合縮合生成物を含む添加剤濃縮物を提供する。

燃料油は、例えば、石油ベース燃料油、特に中間留出燃料油であってもよい。そのような留出燃料油は、一般的に、110~500、例えば150~400で沸騰する。

本発明は、広範な沸点の留出物、即ち、ASTM D - 86で測定して、50又はそれより高い温度の90%~20%沸点差を有するものを含む、全てのタイプの間留出燃料油に適用可能である。

燃料油は、常圧留出物又は減圧留出物、分解ガスオイル、又は任意の割合のストレートランと熱的及び/又は触媒的に分解された留出物とのブレンドを含んでいてもよい。最も一般的な石油留出燃料は、ケロセン、ジェット燃料、ディーゼル燃料、加熱油及び重質燃料油である。加熱油は、ストレート常圧留出物であってもよく、又は減圧ガスオイル又は分解ガスオイル又はその両方を含んでいてもよい。燃料は、多量又は少量の、フィッシャー - トロプシュ法により誘導される成分を含んでいてもよい。フィッシャー - トロプシュ燃料は、FT燃料として知られ、ガス~液体燃料、石炭及び/又はバイオマスコンバージョン燃料として記載されるものを含む。そのような燃料を製造するために、最初に、合成ガス(CO + H<sub>2</sub>)を生成し、次いで、フィッシャー - トロプシュ法により線状パラフィン及びオレフィンに転化する。線状パラフィンは、次いで、接触分解/改質又は異性体化、水素化分解及びヒドロ異性体化等の方法により改質して、種々の炭化水素、例えばイソパラフィン、シクロパラフィン及び芳香族化合物を生成することができる。得られるFT

10

20

30

40

50

燃料は、それ自体で、又は、他の燃料成分及び本願明細書に記載したようなタイプの燃料と組み合わせて使用することができる。上述した低温流動性の問題は、最も一般的には、ディーゼル燃料及び加熱油において生じる。本発明は、また、植物油、例えばナタネメチルエステルから誘導される脂肪酸メチルエステルを含む燃料油に対して適用可能であり、単独で又は石油留出油と混合して使用される。

#### 【0008】

油中の重合縮合生成物の濃度は、燃料の質量あたりの質量で、 $0.1 \sim 10,000$  ppm、好ましくは $1 \sim 1,000$  ppm（活性成分）、より好ましくは $1 \sim 500$  ppm、更により好ましくは $1 \sim 100$  ppmである。

重合縮合生成物は、当該技術分野において知られる方法によりバルクオイルに導入することができる。2以上の添加剤成分又は共添加剤成分を使用する場合には、そのような成分は、一緒に又は任意の組み合わせにおいて別々に油に導入することができる。

キャリア液体中に分散した重合縮合生成物を含む濃縮物（例えば、溶液）は、重合濃縮生成物を導入する手段として都合が良い。本発明の濃縮物は、重合濃縮生成物を、バルクオイル、例えば留出燃料に導入する手段として都合が良く、その導入は、当該技術分野において既知の方法で行うことができる。濃縮物は、また、必要とされる他の添加剤を含んでいてもよく、及び好ましくは $3 \sim 75$ 質量%、より好ましくは $3 \sim 60$ 質量%、最も好ましくは $10 \sim 50$ 質量%の重合縮合生成物を、好ましくはオイル中の溶液中に含んでいてもよい。キャリア液体の例は、炭化水素溶剤を含む有機溶剤、例えば、石油フラクション、例えばナフサ、ケロセン、ディーゼル及び加熱オイル；芳香族炭化水素、例えば芳香族フラクション、例えば‘SOLVESSO’の名称の下に販売されているもの；アルコール及びノ又はエステル；パラフィン系炭化水素、例えばヘキサン及びペンタン及びイソパラフィンである。アルキルフェノール、例えばノニルフェノール及び2,4-ジ-t-ブチルフェノールのいずれかが単独又はそれらの上記いずれかとの組み合わせが、キャリア溶剤として特に有用であることを見出した。キャリア液体は、当然に、重合縮合生成物及び燃料との適合性を考慮して選択されなければならない。

重合縮合生成物は、他の方法、例えば当該技術分野で知られている方法により、バルクオイル中に導入することができる。共添加剤が必要とされる場合には、それらは、重合縮合生成物と同時に又は異なる時にバルクオイル中に導入することができる。

好ましくは、重合縮合生成物は、以下の(A)～(E)として記載される従来の低温流れ添加剤1種又は2種以上と組み合わせて燃料油中に使用される。

#### 【0009】

##### (A) エチレンポリマー

各ポリマーは、ホモポリマー又はエチレンと他の不飽和モノマーとのコポリマーであってもよい。適切なモノマーとしては、炭化水素モノマー、例えばプロピレン、n-及びイソ-ブチレン、1-ヘキセン、1-オクテン、メチル-1-ペンテンビニルシクロヘキサン及び当該技術分野において既知の種々のオレフィン、例えば1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及びそれらの混合物が挙げられる。

好ましいモノマーは、不飽和エステル又はエーテルモノマーであり、エステルモノマーがより好ましい。好ましいエチレン不飽和エステルコポリマーは、エチレンから誘導される単位に加えて、以下の式の単位を有する： $-CR^1R^2-CHR^3-$ （式中、 $R^1$ は、水素又はメチルを表し； $R^2$ は、 $COOR^4$ （ここで、 $R^4$ は、線状で、炭素原子数 $1 \sim 12$ 、好ましくは $1 \sim 9$ のアルキル基であるか、又は、炭素原子数が3又はそれより高い場合には分枝状である）又は $OOCR^5$ （ここで、 $R^5$ は、 $R^4$ 又は水素を表す）を表し；及び $R^3$ は、水素又は $COOR^4$ を表す）。

#### 【0010】

これらは、エチレンとエチレン系不飽和エステル又はそれらの誘導体とのコポリマーを含んでいてもよい。その例は、エチレンと、飽和アルコール及び不飽和カルボン酸のエステルとのコポリマーであるが、好ましくは、そのエステルは、不飽和アルコール及び飽和

10

20

30

40

50

カルボン酸のものである。エチレンビニルエステルコポリマーが有利であり、エチレンビニルアセテート、エチレンビニルプロピオネート、エチレンビニルヘキサノエート、エチレンビニル2-エチルヘキサノエート、エチレンビニルオクタノエート、エチレンビニルベルサテート(versatate)コポリマーが好ましい。好ましくは、コポリマーは、5~40質量%のビニルエステル、より好ましくは10~35質量%のビニルエステルを含む。例えば米国特許第3,961,916号明細書に記載されたように、2種のコポリマーの混合物を使用してもよい。コポリマーのMnは、有利には、1,000~10,000である。所望なら、コポリマーは、更なるコモノマーから誘導される単位、例えばターポリマー、テトラポリマー又は高次ポリマーを含んでいてもよく、更なるコモノマーは、イソブチレン又はジイソブチレン又は更なる不飽和エステルである。

10

## 【0011】

## (B) くし型ポリマー

くし型ポリマーは、“くし型ポリマーの構造及び特性”、N. A. Plate及びV. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs., 8, p 117-253 (1974)に記載されている。

一般に、くし型ポリマーは、分枝鎖、例えば炭素原子数6~30、例えば10~20のヒドロカルビル分枝鎖(場合により、1又は2以上の酸素原子及び/又はカルボニル基が介在していてもよい)が、ポリマー主鎖からぶらさがっている分子からなり、その分枝鎖は、主鎖に直接又は間接的に結合している。間接的な結合の例としては、中間挿入原子又は鎖を介する結合が挙げられ、その結合は、共有結合及び/又はイオン結合、例えば塩

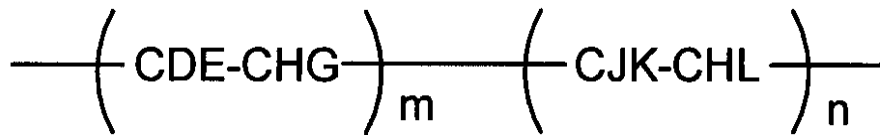
20

におけるものを含んでいてもよい。一般に、くし型ポリマーは、そのような長鎖分枝鎖を含む単位の最小モル割合を有することにより区別される。

好ましくくし型ポリマーの例としては、以下の一般式の単位を含むものが挙げられる：

## 【0012】

## 【化1】



## 【0013】

(式中、Dは、R<sup>11</sup>、COOR<sup>10</sup>、OCOR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>COOR<sup>10</sup>又はOR<sup>10</sup>を表し；

Eは、H又はDを表し；

Gは、H又はDを表し；

Jは、H、R<sup>11</sup>、R<sup>11</sup>COOR<sup>10</sup>、又は置換又は未置換アリール又は複素環基を表し；

Kは、H、COOR<sup>11</sup>、OCOR<sup>11</sup>、OR<sup>11</sup>又はCOOHを表し；

Lは、H、R<sup>11</sup>、COOR<sup>11</sup>、OCOR<sup>11</sup>又は置換又は未置換アリールを表し；

R<sup>10</sup>は、炭素原子数10又は11以上のヒドロカルビル基を表し；

R<sup>11</sup>は、R<sup>11</sup>COOR<sup>10</sup>成分中におけるヒドロカルビレン(二価)基、及び別にヒドロカルビル(一価)基を表し、

m及びnは、モル比を表し、それらの合計が1であり、mは、有限数で1以下であり、nは、0から1未満であり、好ましくは、mは1.0~0.4の範囲内にあり、nは0~0.6の範囲内にある)。R<sup>10</sup>は、有利には、炭素原子数10~30、好ましくは10~24、より好ましくは10~18のヒドロカルビル基を表す。好ましくは、R<sup>10</sup>は、線状又は僅かに分枝状のアルキル基であり、R<sup>11</sup>は、有利には、一価の場合、炭素原子数1~30、好ましくは6又は7以上、より好ましくは10又は11以上、好ましくは24以下、より好ましくは18以下のヒドロカルビル基を表す。好ましくは、R<sup>11</sup>は、一価の場合には、線状又は僅かに分枝状のアルキル基である。R<sup>11</sup>は、二価の場合には、好ましくはメチレン又はエチレン基である。“僅かに分枝状の”は、単一のメチル分枝を有することを意味する。

30

40

## 【0014】

50

くし型ポリマーは、望まれる又は必要な場合には、他のモノマーから誘導される単位を含んでいてもよく、その例は、CO、ビニルアセテート及びエチレンである。2種又は3種以上の異なるくし型ポリマーを含ませることも本発明の範囲内にある。

くし型ポリマーは、例えば、EP-A-214,786に記載されているように、無水マレイン酸及び他のエチレン系不飽和モノマー、例えば 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のコポリマーであってもよい。2 : 1 ~ 1 : 2 のモル比が適切であり、当量のコモノマーを使用するのが好ましいが、必須ではない。例えば無水マレイン酸と共重合し得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、1 - オクタデセン及びスチレンが挙げられる。くし型ポリマーの他の例としては、ポリアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。

10

コポリマーは、適切な技術によりエステル化することができ、無水マレイン酸及びフマル酸を少なくとも50%エステル化することが好ましいが必須ではない。使用可能な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 - オールが挙げられる。アルコールは、EP-A-213,879に記載されているように、鎖あたりに1までのメチル分枝を含んでいてもよく、例えば2 - メチルペンタデカン - 1 - オール、2 - メチルトリデカン - 1 - オールであってもよい。アルコールは、線状及び単一メチル分枝アルコールの混合物であってもよい。例えば商業的に入手可能なアルコール混合物よりむしろ純粋なアルコールを使用することが好ましく；混合物を使用する場合には、アルキル基中の炭素原子数を、アルコール混合物のアルキル基の平均炭素原子数とし；1位又は2

20

#### 【0015】

コポリマーは、また、第1級及び/又は第2級アミン、例えばモノ - 又はジ - 水素化獣脂アミンと反応し得る。

くし型ポリマーは、特に、フマレート又はイタコネートポリマー及びコポリマー、例えば欧州特許出願第153 176、153 177、156 577及び225 688号及びWO 91/16407に記載されたものであってもよい。くし型ポリマーは、好ましくは、C<sub>8-12</sub>ジアルキルフマレート - ビニルアセテートコポリマーである。

他の適切なくし型ポリマーは、オレフィンのポリマー及びコポリマー、スチレン及び無水マレイン酸のエステル化コポリマー及びEP-A-282,342に記載されたようなスチレンとフマル酸のエステル化コポリマー；2種又は3種以上のくし型ポリマーの混合物を本発明に従って使用することができ、及び上述したように、そのような使用が有利であり得る。

30

くし型ポリマーの他の例は、炭化水素ポリマー、例えば少なくとも1つの単鎖1 - アルケン及び少なくとも1つの長鎖1 - アルケンのコポリマーである。単鎖1 - アルケンは、好ましくは、C<sub>3-8</sub>の1 - アルケン、より好ましくはC<sub>4-6</sub>の1 - アルケンである。長鎖1 - アルケンは、好ましくは、炭素原子数が8より高く、最大で20である。長鎖1 - アルケンは、好ましくは、C<sub>10-14</sub>の1 - アルケンであり、1 - デセン、1 - ドデセン及び1 - テトラデセンを含む(例えばWO 93/19106参照)。くし型ポリマーは、好ましくは、少なくとも1つの1 - ドデセン及び少なくとも1つの1 - ブテンのコポリマーであり、その比は、1 - ドデセン60 ~ 90モル%対1 - ブテン40 ~ 10モル%、好ましくは1 - ドデセン75 ~ 85モル%対1 - ブテン25 ~ 15モル%である。好ましくは、くし型ポリマーは、2種又は3種以上の1 - アルケンの混合物から製造される2種又は3種以上のくし型ポリマーの混合物である。好ましくは、そのようなコポリマーのポリスチレン標準でのゲル透過クロマトグラフィーで測定される数平均分子量は、例えば、20,000まで又は40,000まで、より好ましくは4,000 ~ 10,000、更に好ましくは4,000 ~ 6,000である。炭化水素コポリマーは、当該技術分野で既知の方法、例えば、チーグラール・ナッタタイプ、ルイス酸又はメタロセン触媒を用いて製造することができる。

40

#### 【0016】

50

## (C) 極性窒素化合物

そのような化合物は、式  $>NR^{13}$  (式中、 $R^{13}$  は、原子数 8 ~ 40 のヒドロカルビル基を表す) の置換基を 1 又は 2 以上、好ましくは 2 又は 3 以上含む油溶性極性窒素化合物であり、その置換基又はその置換基の 1 又は 2 以上は、それらから誘導されるカチオン形態にあってもよい。油溶性極性窒素化合物は、一般に、燃料油中においてワックス結晶成長抑制剤として作用し得るものである。それは、例えば、以下の化合物を 1 又は 2 以上含む：

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 ~ 4 個のカルボン酸基を有する 1 モル割合のヒドロカルビル酸又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及び/又はアミド、式  $>NR^{13}$  の置換基は、式  $-NR^{13}R^{14}$  を有し、ここで、 $R^{13}$  は、上記のとおり定義され、 $R^{14}$  は、水素又は  $R^{13}$  を表し、但し、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は、同一であっても又は異なってもよく、前記置換基は、化合物のアミン塩及び/又はアミド基の一部を構成する。

全炭素原子数 30 ~ 300、好ましくは 50 ~ 150 のエステル/アミドを使用してもよい。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。適切なアミンは、主に、 $C_{12-40}$  の第 1 級、第 2 級、第 3 級又は第 4 級アミン又はそれらの混合物であるが、短鎖アミンを使用してもよく、但し、得られる窒素化合物が油溶性で、通常全炭素原子数が約 30 ~ 300 であることを条件とする。窒素化合物は、好ましくは、少なくとも 1 つの線状  $C_{8-40}$ 、好ましくは  $C_{14-24}$  のアルキル基を含む。

## 【0017】

適切なアミンとしては、第 1 級、第 2 級、第 3 級又は第 4 級のものが挙げられるが、好ましくは第 2 級のものである。第 3 級及び第 4 級アミンは単に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、及び水素化獣脂アミンが挙げられる。第 2 級アミンの例としては、ジ - オクタデシルアミン、ジ - ココアミン、ジ - 水素化獣脂アミン及びメチルベヘニルアミンが挙げられる。また、アミン混合物、例えば天然材料から誘導されるものが適切である。好ましいアミンは、第 2 級水素化獣脂アミンであり、そのアルキル基は、およそ  $C_{14}$  4%、 $C_{16}$  31% 及び  $C_{18}$  59% からなる水素化獣脂から誘導される。

窒素化合物を製造するための適切なカルボン酸及びそれらの無水物の例としては、エチレンジアミン四酢酸、環状骨格をベースとするカルボン酸、例えばシクロヘキサン - 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、環状成分中における炭素原子数が約 5 ~ 13 である。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 モル割合の無水フタル酸を 2 モル割合のジ水素化獣脂アミンと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。他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形成されるジアミドである。

## 【0018】

他の例は、長鎖アルキル又はアルキレン置換ジカルボン酸誘導体、例えば置換コハク酸のモノアミドのアミン塩であり、その例は、当該技術分野において知られており、例えば、米国特許第 4,147,520 号明細書に記載されている。適切なアミンは、上述したのものであってもよい。

他の例は、縮合物、例えば EP-A-347427 に記載されたものである。

極性窒素化合物の他の例は、環系に以下の一般式の置換基を少なくとも 2 つ有する環系を含む化合物である：



(式中、A は、場合により 1 又は 2 以上のヘテロ原子が介在していてもよい線状又は分枝状脂肪族ヒドロカルビレン基であり、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は、同一であっても又は異なってもよく、各々が独立して、場合により 1 又は 2 以上のヘテロ原子が介在していてもよい、

10

20

30

40

50

炭素原子数 9 ~ 40 のヒドロカルビル基であり、その置換基は、同一であっても又は異なってもよく、その化合物は、場合により、その塩形態にあってもよい)。有利には、A は、炭素原子数 1 ~ 20 であり、好ましくはメチレン又はポリメチレン基である。そのような化合物は、WO 93/04148 及び WO 94/07842 に記載されている。

他の例は、遊離アミンそれ自体であり、なぜなら、これらは、また、燃料中においてワックス結晶成長抑制剤として作用し得るからである。適切なアミンは、第 1 級、第 2 級、第 3 級又は第 4 級のものを含むが、好ましくは第 2 級のものである。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獣脂アミンが挙げられる。第 2 級アミンの例としては、ジ - オクタデシルアミン、ジ - ココアミン、ジ水素化獣脂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、例えば天然材料から誘導されるものが、また、適切である。好ましいアミンは、第 2 級水素化獣脂アミンであり、そのアルキル基は、およそ  $C_{14}$  4 %、 $C_{16}$  3 1 % 及び  $C_{18}$  5 9 % からなる水素化獣脂から誘導される

【0019】

(D) ポリオキシアルキレン化合物

例は、ポリオキシアルキレンエステル、エーテル、エステル/エーテル及びそれらの混合物、特に、少なくとも 1 つの、好ましくは少なくとも 2 つの  $C_{10-30}$  線状アルキル基を含むもの及び分子量 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であり、該ポリオキシアルキレングリコールにおけるアルキル基は、炭素原子数が 1 ~ 4 である。これらの材料は、EP-A-0061895 の目的物を形成する。他のそのような添加剤は、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、以下の一般式を有するものである：



(式中、 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  は、同一であっても又は異なってもよく、

(a) n - アルキル

(b) n - アルキル - CO -

(c) n - アルキル - CO(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> - 又は

(d) n - アルキル - CO(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> - CO -

を表し、x は、例えば、1 ~ 30 であり、アルキル基は、炭素原子数 10 ~ 30 の線状のものであり、D は、グリコールのポリアルキレン基 (アルキレン基の炭素原子数は 1 ~ 4)、例えば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 (実質的に線状である) を表し；低級アルキル側鎖を有するある程度の分枝鎖 (例えばポリオキシプロピレングリコールにおけるもの) が存在していてもよいが、グリコールは実質的に線状であることが好ましい)。D は、また、窒素を含んでいてもよい。

【0020】

適切なグリコールの例は、分子量 100 ~ 5,000、好ましくは 200 ~ 2,000 の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) である。エステルが好ましく、また、炭素原子数 10 ~ 30 の脂肪酸が、グリコールと反応させて、エステル添加剤を形成するのに有用であり、 $C_{18-24}$  の脂肪酸、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化アルコールをエステル化することにより製造することができる。

これらの材料は、また、ポリオール脂肪酸エステルのアルキル化により製造することができる (例えば、Uniqema から入手可能な、商標名 TWEEN 65 を有するエトキシ化ソルビタントリスチアレート)。

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が添加剤として適切であり、少量のモノエーテル及びモノエステル (これらは製造工程において形成されることが多い) が存在し得る場合には、ジエステルが、沸騰範囲の狭い留出物中に使用するのが好ましい。多量のジアルキル化合物が存在するのが好ましい。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は、特公平2-51477号公報及び特公平3-34790号公報に記載されたもの、及びEP-A-117108及びEP-A-326356に記載されたエステル化アルコキシ化アミンである。

#### 【0021】

##### (E) 2ブロック炭化水素ポリマー

これらのポリマーは、線状ジエンの末端重合により得ることができる、少なくとも1つの結晶性ブロック、及び、線状ジエンの1, 2-構成重合、分枝鎖ジエンの重合又はそのような重合の組み合わせにより得ることができる、少なくとも1つの非結晶性ブロックを含む油性水素化ブロックジエンポリマーであってもよい。

有利には、水素化前にブロックコポリマーが、ブタジエンのみから誘導される単位、又はブタジエン及び一般式  $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{CR}^2 = \text{CH}_2$  (式中、 $\text{R}^1$ は、 $\text{C}_{1-8}$ のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$ は、水素又は $\text{C}_{1-8}$ のアルキル基を表す)のコモノマーから誘導される単位を含む。有利には、コモノマー中の全炭素原子数は5~8であり、コモノマーは、有利には、イソプレンである。有利には、コポリマーは、ブタジエンから誘導される単位を少なくとも10質量%含む。

また、添加剤組成物は、1種又は2種以上の、当該技術分野において知られる従来の共添加剤、例えば清浄剤、酸化防止剤、腐食抑制剤、曇り除去剤、解乳化剤、金属活性低下剤、消泡剤、セタン価向上剤、補助溶剤、包装適合化剤、潤滑添加剤及び帯電防止剤を含んでいてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0022】

本発明を、単なる例示として、以下に具体的に記載する。

##### イソデシルHBF Cの製造

p-ヒドロキシ安息香酸(1110g)、イソデカノール(1397g)、Exxol D60(670g、非芳香族炭化水素溶剤、沸点200以下)及びp-トルエンスルホン酸(43g)の混合物を160に1.5時間加熱し、その圧力をゆっくりと200mbar以下に低減した。反応において生成した水をディーン・スターク装置を用いて連続的に除去した。加熱を全体で4.5時間連続し、減圧を解除した。反応混合物を、次いで、80以下に冷却し、それに95%パラホルムアルデヒド(216g)を添加した。混合物を、80~85で2時間保持し、135に加熱した。圧力を、次第に120mbar以下に低減し、反応において生成した水をディーン・スターク装置を用いて連続的に除去した。加熱を5時間継続し、次いで、Solveesso 150(1500g)を添加して、混合物を稀釈し、Mn1800でMw2400の生成物を得た。

#### 【0023】

##### 2-エチルヘキシル/n-オクチル(3:1)HBF Cの製造

p-ヒドロキシ安息香酸(1109g)、2-エチルヘキサノール(862g)、n-オクタノール(288g)、p-トルエンスルホン酸(43g)及びExxol D60(670g)の混合物を157以下に30分以内に加熱し、その圧力をゆっくりと240mbar以下に低減した。反応において生成した水をディーン・スターク装置を用いて連続的に除去した。加熱を全体で3.5時間連続し、次いで、減圧を解除し、混合物を80以下に冷却した。

95%パラホルムアルデヒド(228g)を添加し、混合物を、80~85で2時間、次いで95~100で1時間保持した。それを、135に加熱し、圧力を、次第に120mbar以下に低減した。反応において生成した水をディーン・スターク装置を用いて連続的に除去した。加熱を5時間継続した。次いで、Solveesso 150(900g)及び2, 4-ジ-t-ブチルフェノール(500g)を混合物に稀釈剤として添加し、Mn1150でMw1400の最終生成物を得た。

#### 【0024】

##### 2-エチルヘキシルHBF Cの製造

(i) p-ヒドロキシ安息香酸(213g)、2-エチルヘキサノール(220g)、キ

10

20

30

40

50

シレン(200ml)及びp-トルエンスルホン酸(2g)の混合物を、155以下で10時間還流し、反応において生成した水をディーン・スターク装置を用いて連続的に除去した。混合物を、次いで、減圧下で蒸発させて、生成物、即ち、2-エチルヘキシルp-ヒドロキシベンゾエート393gを得た。

(ii)上記生成物(39.7g)、95%パラホルムアルデヒド(4.55g)、p-トルエンスルホン酸(0.35g)及びヘプタン(60ml)の混合物を80~85で2時間加熱した。それを、次いで、115以下で9時間還流し、反応において生成した水をディーン・スターク装置を用いて連続的に除去した。トルエン(60ml)を稀釈剤として添加して、Mn1300でMw1750の生成物を得た。

【0025】

10

2-エチルヘキシルHBF<sub>3</sub>の製造(キシレン中)

2-エチルヘキシルp-ヒドロキシベンゾエート(41.1g、上記反応において生成されたもの)、キシレン(8.7g)、95%パラホルムアルデヒド(5.2g)、p-トルエンスルホン酸(0.4g)及びオクタン(50ml)からなる混合物を80~85に2時間で加熱し、次いで135以下で4.5時間還流し、反応において生成した水をディーン・スターク装置を用いて連続的に除去した。トルエン(40ml)を、次いで、添加して、生成物を稀釈し、それは、Mn1000及びMw1300を有していた。

【0026】

2-エチルヘキシルHBF<sub>3</sub>の製造(2,4-ジ-t-ブチルフェノール中)

2-エチルヘキシルp-ヒドロキシベンゾエート(37.3g、上記反応において生成されたもの)、2,4-ジ-t-ブチルフェノール(7.7g)、95%パラホルムアルデヒド(5.65g)、p-トルエンスルホン酸(0.45g)及びオクタン(25g)の混合物を80~85に2時間で加熱し、次いで135以下で5時間還流した。反応において生成した水をディーン・スターク装置を用いて連続的に除去した。Solivesso 150(27g)を、次いで、添加して、生成物を稀釈し、それは、Mn1250及びMw2000を有していた。

20

重合縮合生成物の低温流れ改良特性を、以下の表1に記載された3つの石油留出燃料中において評価した。

【0027】

30

【表 1】

表 1			
燃料	A	B	C
国名	ドイツ	ドイツ	ドイツ
硫黄、質量%	10 ppm	10 ppm	10 ppm
密度(15°C, g/l)	0.8294	0.8346	0.8439
曇り点(°C)	-6.3	-8.1	-4.4
CFPP(°C)	-13	-12.5	-7.5
ASTM D86(°C)			
IBP	200.3	189.3	203
5	216.5	216.2	222
10	222.9	226.5	233
20	232.1	238.4	250
30	242.6	249	261
40	253.1	258.9	270
50	264.2	268.3	280
60	275.8	278.4	291
70	287.9	289.3	303
80	301.8	302.2	317
90	320.3	320.7	334
95	337.7	337.9	347
FBP	352.6	358	357

10

20

## 【 0 0 2 8 】

以下の表 2 に、低温フィルター目詰まり点 (CFPP) 試験 (その詳細は、欧州規格法 EN 116 に記載されている) において燃料 B を用いた結果を記載する。CFPP 試験は、低温での燃料特性を測定するための標準ベンチテストとして認められており、それ自体、多くの国際燃料規格に取り入れられている。

表 2 において、“2-EH H B F C (キシレン中)” は、キシレン中において製造された、 $M_n = 1000$  の、*p*-ヒドロキシ安息香酸の 2-エチルヘキシルエステルとホルムアルデヒドの縮合生成物であり；IDA/C12 は、*p*-ヒドロキシ安息香酸の、モル比 3 : 1 のイソデシル及び *n*-ドデシルエステルと、ホルムアルデヒドとの縮合生成物であり；IDA/C18 は、*p*-ヒドロキシ安息香酸の、モル比 4 : 1 のイソデシル及び *n*-オクタデシルエステルと、ホルムアルデヒドとの縮合生成物であり；“EVA1” は、ビニルアセテート含量 29 質量%のエチレン-ビニルアセテートコポリマーであり、“EVA2” は、ビニルアセテート含量 14 質量%のエチレン-ビニルアセテートコポリマーであり；“WASA” は、ジ-水素化獣脂アミン及び無水フタル酸の反応生成物であり；“FVA” は、混合  $n-C_{12}$  及び  $n-C_{14}$  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；“ppm ai” は、希釈剤又はキャリアオイルを考慮しない活性成分の質量 (百万分率) を示す。

30

40

## 【 0 0 2 9 】

【表 2】

EVA1	EVA2	WASA	FVA	2-EH HBFC (キシレン中)	IDA/C12 HBFC	IDA/C18 HBFC	CFPP (°C)
192	36	22.5	45				-23
192	36	22.5	45	6			-31.5
192	36	22.5	45	11			-33
192	36	22.5	45		6		-28.5
192	36	22.5	45			6	-27.5

10

## 【 0 0 3 0 】

燃料 C を用いた表 3、4 及び 5 には、-13 で行ったアラルショート沈澱試験 (Aral Short Sediment Test) の結果を記載する。この試験は、ドイツの石油会社アラルにより開発されたものであり、ワックス沈澱の程度を測定するものである。燃料を -13 で 16 時間貯蔵し、沈澱したと目視で判断できるワックスの量を記載する。燃料の底部 20% を取り、このサンプルの曇り点 (CP) を測定し、ベース燃料のものと比較する。その差 (“デルタ CP”) が大きければ大きいほど、ワックス沈澱の程度が高い。

使用した添加剤は、上述したとおりであるが、但し、“EVA1”は、Mn4300の、エチレン、ビニルアセテート及びビニル 2 - エチルヘキサノエートのターポリマーであり；“核形成剤(nucleator)”は、Mn8000の、2ブロック炭化水素ポリマーであり；“IDA HBFC”は、Mn2300の、p - ヒドロキシ安息香酸のイソデシルエステル及びホルムアルデヒドの縮合生成物であり；“2 - EH / オクチル HBFC”は、Mn1300の、p - ヒドロキシ安息香酸の、2 - エチルヘキシル及び n - オクチルエステルのモル比 3 : 1 混合物及びホルムアルデヒドの縮合生成物であり；“エチル HBFC”は、p - ヒドロキシ安息香酸のエチルエステル及びホルムアルデヒドの縮合生成物であり；“n - ブチル HBFC”は、p - ヒドロキシ安息香酸の n - ブチルエステル及びホルムアルデヒドの縮合生成物であり；“A2HT”は、水素化ジ獣脂アミンであり；“2 - EH HBFC”は、Mn1300の、p - ヒドロキシ安息香酸の 2 - エチルヘキシルエステル及びホルムアルデヒドの縮合生成物であり；及び、“2 - EH HBFC (DTBP 中)”は、Mn1250の、2, 4 - ジ - t - ブチルフェノールを利用した、p - ヒドロキシ安息香酸の 2 - エチルヘキシルエステル及びホルムアルデヒドの縮合生成物である。

20

30

## 【 0 0 3 1 】

【表 3】

処理割合 (ppm ai)								アラルショート沈澱 試験 (-13°C)	
EVA 1	EVE 1	核形 成剤	WASA	FVA	2-EH HBFC (キシレン 中)	IDA HBFC	2-EH/オ クチル HBFC	デルタ CP (°C)	目視ワ ックス 沈澱 (%)
67	61	12	22.5	50				9.1	25
67	61	12	22.5	50	5			0.8	0
67	61	12	22.5	50		5		0.4	0
67	61	12	22.5	50			5	0.5	0

40

## 【 0 0 3 2 】

【表 4】

処理割合 (ppm ai)									アラルシオート沈澱試験 (-13℃)	
EVA 1	EVE 1	核形 成剤	WASA	FVA	2HT	エチ ル HBFC	n-ブ チル HBFC	2-EH HB FC(キシ レン中)	デルタ CP (℃)	目視ワ ックス 沈澱 (%)
67	61	12	22.5	50					9.1	25
67	61	12	22.5	50		22.5			2.2	2
67	61	12	22.5	50			22.5		1.7	1
67	61	12		50	22.5				7.1	12
67	61	12		50	22.5			12	0.8	0

10

【 0 0 3 3 】

【表 5】

処理割合 (ppm ai)								アラルシオート沈澱試験 (-13℃)	
EVA 1	EVE 1	核形 成剤	WASA	FVA	2-EH HBFC	2-EH HBFC (DTBP中)	IDA/C12 HBFC	デルタ CP (℃)	目視ワ ックス 沈澱 (%)
67	61	12	22.5	50				9.1	25
67	61	12	22.5	50	22.5			0.4	0
67	61	12	22.5	50		5		0.5	0
67	61	12	22.5	50			5	1.9	0

20

【 0 0 3 4 】

表 6 には、燃料 A を用いた CFPP 結果を記載する。燃料 A は、CFPP が -13 である。使用した添加剤は、上述したとおりであるが、但し、“EVE2”は、Mn4700 の、エチレン、ビニルアセテート (8 モル%) 及びビニル 2 - エチルヘキサノエート (8

30

【 0 0 3 5 】

【表 6】

処理割合 (ppm ai)			CFPP (℃)
EVE2	WASA	2-EH/オクチル	
240	30	30	-25
360	45	45	-28

---

フロントページの続き

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 グレイアム ジャクソン

イギリス アールジー4 7エヌイー バークシャー リーディング カヴァーシャム キッドモ  
アー ロード 270エイ

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開平01-198695(JP,A)

米国特許第6270538(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 1/198

C08G 8/00