

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-534733

(P2010-534733A)

(43) 公表日 平成22年11月11日(2010.11.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 255/00 (2006.01)	C O 8 F 255/00	4 H O 1 3
C 1 O L 1/196 (2006.01)	C 1 O L 1/196	4 J O 2 6
C O 8 F 261/00 (2006.01)	C O 8 F 261/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2010-517455 (P2010-517455)	(71) 出願人	507289243
(86) (22) 出願日	平成20年7月25日 (2008. 7. 25)		トータル ラフィナージュ マーケティング
(85) 翻訳文提出日	平成22年3月26日 (2010. 3. 26)		グ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2008/001119		フランス国 9 2 8 0 0 プテオ、クール
(87) 国際公開番号	W02009/044021		ミッシュレ、2 4
(87) 国際公開日	平成21年4月9日 (2009. 4. 9)	(74) 代理人	100060759
(31) 優先権主張番号	0705514		弁理士 竹沢 荘一
(32) 優先日	平成19年7月27日 (2007. 7. 27)	(74) 代理人	100087893
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 中馬 典嗣
		(74) 代理人	100086726
			弁理士 森 浩之
		(72) 発明者	フレデリック トール
			フランス国 6 9 5 3 0 ブリニエ クロ
			ド ラ ピネット 2
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフト修飾されたビニルエステル及びエチレンポリマー、それらの調製方法、及び液体炭化水素の冷間性能を改良する添加物の使用方法

(57) 【要約】

【課題】エチレン及びビニルエステル系で、共役させることにより、低温での液体炭化水素、特に石油及び粗油の蒸留で得られる中間留分の濾過性及び流動性を改良する二重目的の添加剤として、液体炭化水素中での溶解度を改良し、粘度を低下させる新規なポリマーを提供する。

【構成】a) 構造 A : $-(CH_2-CH_2)_n-$ のエチレン誘導基、b) 構造 B : $-(CH_2-C(HO)COR_1)_{m-x}-$ の基、c) 構造 C : $-(CH_2-CHOH)_{x1}-$ の基及び d) 構造 D : $-(CH_2-CHG)_{x2}-$ 又は D' : $_2C(OCOCH_3)Q)_{x2}-$ の基を含むコポリマー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 「n」が45から650の整数である、構造A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ のエチレン誘導基、

b) 「m」が5から110の整数である、少なくとも1つの構造B： $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ の基で、R₁が直鎖又は分枝のアルキル基(C₁-C₁₅)から成る群から選択される少なくとも1種の残基であり、

c) 「x₁」が0から0.95xである、構造C： $-(CH_2-CHOH)_{x_1}-$ の基、

d) x₂はゼロでなく、0.05xからxの範囲で、好ましくはx₂はxに等しい、少なくとも1種の構造D： $-(CH_2-CHG)_{x_2}-$ 又はD'： ${}_2C(OCOCH_3)Q)_{x_2}-$

を含み、

ここで、Gは、G₁、G₂又はG₃の構造の基に対応し、

G₁は-OCOCHCH₃Q-の構造に対応し、

G₂は-OCOCH₂Q-の構造に対応し、

G₃は-OCOCH₂SQ-の構造に対応し、

ここで、Qは、

- p₁が1から800の範囲である構造Q₁： $-(CH_2-CZCOOR_{q_1})_{p_1}-X_q$ 、又は

- p₂が1から100の範囲である構造Q₂： $-(CH_2-CZOCOR_{q_2})_{p_2}-X_q$ であり、

ここでXは、ハロゲン原子、好ましくは臭素又はヨウ素を示し、「q」は0から1の範囲であり、Zは水素原子又はCH₃基に対応し、R_{q1}又はR_{q2}は飽和又は不飽和のC₁-C₃₀、好ましくはC₄-C₁₅、更にC₆-C₁₅であることが望ましく、より望ましくはC₆-C₁₂であり、更により望ましくはアクリル酸2-エチルヘキシルである直鎖又は分枝のアルキル基に対応し、

コポリマーにおいて、 $x = x_1 + x_2$ で、xは0.25から55の範囲で、

ポリマー中のA基のモル%は、29～97モル%で、

ポリマー中のB基のモル%は、1～20モル%で、

ポリマー中のC基のモル%は、0～10モル%で、

ポリマー中のD又はD'基のモル%は、0.6～64モル%で、

D又はD'基中のQのモル%は、8.2～99モル%であり、

モル質量が10000g/molを超える共役エチレン-ビニルエステルコポリマー。

【請求項 2】

a) 「n」が45から650、好ましくは75から520の整数である、構造A： $-(CH_2-CH_2)_n-$ のエチレン誘導基、

b) 「m」が5から110、好ましくは10から75の整数である、少なくとも1つの構造B： $-(CH_2-CHOCOR_1)_{m-x}-$ の基で、R₁が直鎖又は分枝のアルキル基(C₁-C₁₅)から成る群から選択される少なくとも1種の残基、

c) 「x₁」が0から0.95x、好ましくは0である、構造C： $-(CH_2-CHOH)_{x_1}-$ の基、

d) 少なくとも1種の構造D： $-(CH_2-CHG)_{x_2}-$ で、x₂はゼロでなく、0.05xからxの範囲で、好ましくはx₂はxに等しく、Gは、構造G₁： $-(OCOCHCH_3)Q-$ に対応し、ここでQは、

- p₁が1から800、好ましくは1から50の範囲である構造Q₁： $-(CH_2-CZCOOR_{q_1})_{p_1}-X_q$ 、又は

- p₂が1から100、好ましくは1から10の範囲である構造Q₂： $-(CH_2-CZOCOR_{q_2})_{p_2}-X_q$ であり、

ここでXは、ハロゲン原子、好ましくは臭素又はヨウ素を示し、「q」は0から1の範囲であり、Zは水素原子又はCH₃基に対応し、R_{q1}又はR_{q2}は飽和又は不飽和のC₁-C₃₀、好ましくはC₄-C₁₅、更にC₆-C₁₅、であることが望ましく、より望ましくはC₆-C₁₂であり、更により望ましくはアクリル酸2-エチルヘキシルである直鎖又は分枝のアルキル基に対応し、

10

20

30

40

50

コポリマーにおいて、 $x = x_1 + x_2$ で、 x は 0.25 から 55、好ましくは 0.5 から 40 の範囲で、

ポリマー中の A 基のモル％は、29 ~ 97 モル％、好ましくは 54 ~ 90 モル％で、

ポリマー中の B 基のモル％は、1 ~ 20 モル％、3.5 ~ 11 モル％で、

ポリマー中の C 基のモル％は、0 ~ 10 モル％、好ましくは 0 モル％で、

ポリマー中の D 基のモル％は、0.6 ~ 64 モル％、2.3 ~ 42 モル％で、

D 中の Q は、8.2 ~ 99 モル％、好ましくは 35 ~ 98.7 モル％であり、

モル質量が 10500 ~ 30000 g / モルである請求項 1 記載の共役エチレン - ビニルエステルコポリマー。

【請求項 3】

Q は、構造基 Q 1 : $-(CH_2-CZCOOR_{q1})_{p1}-X_q$ を表し、ここで q は 0、 p_1 は 1 から 50 の範囲である請求項 1 又は 2 記載のポリマー。

【請求項 4】

R_{q1} は、飽和又は不飽和の C_6-C_{15} 、好ましくは C_6-C_{12} 、更に好ましくはアクリル酸 2 - エチルヘキシルである、直鎖又は分枝のアルキル基に対応する請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 5】

Q は、構造基 Q 2 : $-(CH_2-CZOCOR_{q2})_{p2}-X_q$ を表わし、ここで q は 0、 p_2 は 1 から 10 の範囲で、Z は H であり、 R_{q2} は、 C_5 から C_{25} 、好ましくは C_5 から C_{15} の分枝アルキル基で、分枝は、アルキル基の任意の点、好ましくはアルキル鎖の 2 位又は 3 位、より好ましくは 3 級炭素を形成する位置に存在する請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 6】

OCOR_{q2} 基は、ピルビン酸エステル、イソペンタン酸エステル、イソヘキサン酸エステル、2 - エチルヘキサン酸エステル、イソノナン酸エステル、イソドデカン酸エステル、イソトリデカン酸エステル、ネオノナン酸エステル、ネオドデカン酸エステル又はネオウンデカン酸エステルから成る群から選択される請求項 5 に記載のポリマー。

【請求項 7】

OCOR_{q2} ラジカルは、植物及び / 又は動物由来の脂肪酸で、 R_{q2} 基は、 C_8-C_{25} 、好ましくは $C_{12}-C_{15}$ の飽和又は不飽和の直鎖又は分枝のアルキル基を有する請求項 5 に記載のポリマー。

【請求項 8】

構造 B の基は、

a) 構造 B' の基 : $-(CH_2-CHOCOR'_{11})_{m'1}-x$ であって、 R'_{11} は CH_3 で、 $m'1$ は 10 から 75、

b) 又は構造 B'' の基 : $-(CH_2-CHOCOR''_{11})_{m''1}-x$ で、 R''_{11} が C_2H_5 基で、 $m''1$ は 10 から 75、

c) 又は構造 B''' の基 : $-(CH_2-CHOCOR'''_{11})_{m'''1}-x$ で、 R'''_{11} は、 C_5 から C_{15} の分枝アルキル基で、分枝は、アルキル基の任意の点、好ましくはアルキル鎖の 2 位又は 3 位、より好ましくは 3 級炭素を形成する位置に存在し、 $m'''1$ は 10 から 75 の範囲にあり、

又はこれらの混合物、好ましくは基 B' 及び B'' の、又は基 B' 及び B''' の、又は基 B'' 及び B''' の混合物である請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 9】

n が 79 から 515 で、

構造 B の基は、構造 B' の基 : $-(CH_2-CHOCOR'_{11})_{m'1}-x$ を表し、 R'_{11} は CH_3 基で、 $m'1$ は 10 から 71 で、

x は 0.5 から 38 で、 X_1 は 0 で、

Q は、構造 Q 1 の基 : $-(CH_2-CHCOOR)_{p1}-X_q$ を表し、 q は 0、 p_1 は 1 から 50 の範囲で、

10

20

30

40

50

かつ R は、飽和又は不飽和の C_1-C_{30} 、好ましくは C_4-C_{15} の直鎖又は分枝のアルキル基に対応し、

ポリマー中の A 基のモル % は、54 ~ 90 モル % で、

ポリマー中の B 基のモル % は、3.5 ~ 11 モル % で、

ポリマー中の C 基のモル % は、0 モル % で、

ポリマー中の D 基のモル % は、2.3 ~ 42 モル % で、

D 基中の Q のモル % は 35 ~ 98.7 モル % である、

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 10】

j) a) 構造 A : $-(CH_2-CH_2)_n-$ のエチレン誘導基と、

b) 少なくとも 1 つの構造 B : $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ の基 (R_1 は、直鎖又は分枝アルキル基 C_1-C_{15} 、 CH_2SH 又は CH_2I 基から成る群から選択される少なくとも 1 種の残基であり、「n」及び「m」は、出発のポリマーの平均分子量 (M_n) が 3000 から 20000 g/mol になるように調節される)

を含む出発のエチレン-ビニルエステルポリマーを供給し、続いて、

jj) 遊離ラジカルを導入して、 $M_1: CH_2=CZCOOR$ 、又は $M_2: CH_2=CZOCOR$ の重合可能なモノマーをそのプライミングサイトで、遊離ラジカルで触媒される重合反応を起こさせる (モノマー M_1 又は M_2 で、Z は水素原子又は CH_3 基で、R 基は、飽和又は不飽和の C_1-C_{30} の直鎖又は分枝のアルキル基で、反応により、プライミングサイトでの Q1 基を与えるモノマー M_1 の重合割合 p_1 が 1 から 800 の範囲になり、あるいはプライミングサイトでの Q2 基を与えるモノマー M_2 の重合割合 p_2 が 1 から 100 の範囲になる)、

ステップを含む請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の共役ポリマーの製造方法。

【請求項 11】

j) a) 構造 A : $-(CH_2-CH_2)_n-$ のエチレン誘導基、

b) 少なくとも 1 つの構造 B : $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ の基 (R_1 は、直鎖又は分枝アルキル基 C_1-C_{15} から成る群から選択される少なくとも 1 種の残基であり、「n」及び「m」は、出発のポリマーの平均分子量 (M_n) が 3000 から 20000 g/mol になるように調節される)

を含む出発のエチレン-ビニルエステルポリマーを供給し、続いて、

jj) 加水分解可能なサイトの 50 % 以下、好ましくは該サイトの 20 % 未満の加水分解率となるように B 基に存在するアルキルエステルの部分加水分解を行い、続いて、

jjj) 構造 : $XOC-CH_2-jX_j-CH_3$ のハロゲン酸のハロゲン化物 (j は 1 又は 2、X はハロゲン原子、好ましくは Cl を示す) を使用して、これらのサイトの部分的なエステル化を、エステル化効率が 50 % を超え、好ましくは 100 % になるように行い、次いで、

jjjj) ハロゲン原子を有するサイトで、構造 $M_1: CH_2=CZCOOR$ 、又は構造 $M_2: CH_2=CZOCOR$ のモノマー (モノマー中、Z は水素原子又は CH_3 基で、R 基は、飽和又は不飽和の C_1-C_{30} の直鎖又は分枝のアルキル基) を、反応により、プライミングサイトでの Q1 基を与えるモノマー M_1 の重合割合 p_1 が 1 から 50 の範囲になり、あるいはプライミングサイトでの Q2 基を与えるモノマー M_2 の重合割合 p_2 が 1 から 6 の範囲になるように重合させる、

ステップを含む請求項 10 記載の共役ポリマーの製造方法。

【請求項 12】

ステップ jjjj) が、好ましくは CuBr のような銅ハロゲン化物のような遷移金属と窒素含有配位子を含む触媒システムの存在下で、原子移動ラジカル重合 (ATRP) を行うことにより達成される請求項 11 記載の製造方法。

【請求項 13】

遊離ラジカル開始剤の存在下、遊離ラジカルで介在する重合により、ステップ jjjj) が行われる請求項 11 記載の製造方法。

【請求項 14】

ステップ jj) の後に、ステップ jj) で生成したコポリマーの部分加水分解アルコール基

10

20

30

40

50

へ、構造：TOC-(CH₂-CHCOOR)_{p1}- (p 1 及び R は前記定義通りで、T は。特に C 1 であるハロゲン原子、又は O H 基) の官能基化されたポリアクリレートの共役を行うことを含むステップ kkk) を有する請求項 1 1 記載の製造方法。

【請求項 1 5】

前記プライミングサイトでの M 1 又は M 2 モノマーの重合により生成するコポリマー Q 1 又は Q 2 の共役効率が、10 から 80 重量%、好ましくは 15 から 70 重量%である請求項 1 0 から 1 3 までのいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のコポリマーを製造するための請求項 1 0 から 1 4 までのいずれか 1 項に記載の製造方法。

10

【請求項 1 7】

好ましくは濃度 50 重量%超、より好ましくは 60 から 80 重量%である、炭化水素蒸留物の請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のポリマーの濃厚溶液。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 記載の濃厚溶液を、中間蒸留分タイプの炭化水素の濾過性及び流動性を改良するための添付物として使用する方法。

【請求項 1 9】

炭素原子 18 個超を含む n—パラフィンを 4 重量%超の濃度で有する炭化水素を対象とする請求項 1 8 記載の使用方法。

【請求項 20】

ディーゼルエンジン燃料又は国内用加熱油のベースとして使用する請求項 1 7 に記載の濃厚溶液の使用方法。

20

【請求項 2 1】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の共役ポリマーを含む液体炭化水素の低温濾過性及び流動性を改良するための二重目的の添加物。

【請求項 2 2】

硫黄含有量が 5000 ppm 未満、好ましくは 500 ppm 未満、より好ましくは 50 ppm 未満である中間蒸留物タイプの炭化水素留分である少なくとも 1 つの主要成分と、請求項 2 1 記載の、少なくとも 1 つの、二重目的である濾過性及び流動性を有する少量成分を含む中間蒸留物。

30

【請求項 2 3】

主要成分が、150 ~ 450 で沸騰し、結晶化開始温度 T_{cc} が、-5 以上、好ましくは -5 から +10 である蒸留物から構成され、かつ直接蒸留で得られる蒸留物、減圧蒸留物、水素化処理蒸留物、減圧蒸留物の接触分解及び / 又は水素化分解で得られる蒸留物、ARDS (常圧残油脱硫) 変換及び / 又は粘度低下プロセスで得られる蒸留物、フィッシャー - トロピッシュ留分の回収で得られる蒸留物、植物及び / 又は動物由来の生物的物质単独又は組み合わせ、及び植物及び / 又は動物由来の液体のエステルの BTL (バイオマスから液体) 変換で得られる蒸留物、又はこれらの組み合わせを含む請求項 2 2 記載の蒸留物。

【請求項 2 4】

炭素原子 18 個超を含む n—パラフィンを 4 重量%超の濃度で有する請求項 2 3 記載の蒸留物。

40

【請求項 2 5】

炭素原子 24 個超を含む n—パラフィンを 0 . 7 % 以上有する請求項 2 3 又は 2 4 記載の蒸留物。

【請求項 2 6】

炭素原子 24 個から 40 個を含む n—パラフィンの重量含有量が、0 . 7 % から 2 % である請求項 2 3 から 2 5 までのいずれか 1 項に記載の蒸留物。

【請求項 2 7】

硫黄 0 ~ 500 ppm と、請求項 2 2 から 2 5 までのいずれか 1 項に記載の、少なくと

50

も 1 つの蒸留物を含むディーゼル燃料。

【請求項 28】

主要成分が、少なくとも 1 つの、請求項 21 記載の二重目的である濾過性及び流動性用添加物を 10 ~ 5000 ppm と、これに混合可能な、洗剤、分散剤、反乳化剤、反発泡剤、殺虫剤、脱臭剤、ケタン改良剤、防食剤、及び摩擦、潤滑、燃焼、曇り点、流動点、沈殿及び導電性の改良剤を含む請求項 27 に記載の燃料。

【請求項 29】

硫黄 1 ~ 5000 ppm と、少なくとも 1 つの、請求項 22 から 26 までのいずれか 1 項に記載の蒸留物を含む加熱用燃料。

【請求項 30】

少なくとも 1 つの、請求項 22 から 26 までのいずれか 1 項に記載の蒸留物を含む重油。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン及びビニルエステル系で、共役させることにより、低温での液体炭化水素、特に石油及び粗油の蒸留で得られる中間留分の濾過性及び流動性を改良する二重目的の添加剤として、液体炭化水素中での溶解度を改良し、粘度を低下させる新規なポリマーの合成と使用に関する。

【背景技術】

【0002】

多年に渡って石油工業では、エチレンと酢酸ビニル及び / 又はプロピオン酸ビニル (EVA 及び EVP) のポリマーの形態の燃料製品の低温濾過性を改良する添加剤 (LFT (制限濾過温度) 添加剤と参照される) を開発している。これらの添加剤は、低温 (例えば 5 未満) で形成されるパラフィン結晶の成長を抑制しかつサイズを減少させて、結晶化プロセスに影響を与え、これにより内燃機関や加熱設備内のフィルタを通過する。従来技術で周知であるこれらの添加剤は、石油精製設備で古典的なタイプ of 中間留分に添加される。このように処理された留分は、ディーゼルエンジンや加熱システムで燃料として使用される。これらの添加剤の殆どは、特に低温用としてガソリンスタンドで販売される燃料製品に添加される。

【0003】

LFT で機能する、エチレン、酢酸ビニル、及びビニルネオデカノエート (VeOVA) のような分枝ビニルエステルのコポリマーのような他のタイプの添加剤が、特に特許文献 1 に開示されている。

【0004】

これらの LFT 添加剤 (EVA 又は EVP) に加えて、留分の LFT 及び流動点を改良するために、それ自身のために又は他の添加剤と共同して、従来の炭化水素留分の制限濾過温度と低温流動性を低下させるために、他の物質を添加できる。

【0005】

LFT と低温流動性の両者を改良するような添加剤の組み合わせは公知である。

【0006】

特許文献 2 には、分子量が 1000 から 3000 の酢酸ビニル 10 ~ 30 % を含む 90 ~ 10 重量 % のエチレンコポリマーと、分子量が 760 から 100000 のポリアクリル酸ラウリル及び / 又はポリメタクリル酸ラウリル 10 ~ 90 重量 % から成る添加剤を含む、177 と 400 の間の沸点を有する中間留分が記載されている。これらのポリアクリル酸塩と EVA の組み合わせは、LFT (NF EN 116 Norm に従って測定) 及び流動点温度 (NF EN 60105 Norm に従って測定) の両者を改良することに注目すべきである。

【0007】

粗油や重質成分の配管について、特許文献 3 の発明者は、製品が配管内で詰まってしま

10

20

30

40

50

うような、特に低温での流動性の改良の問題に遭遇した。その5～20%の沸点が350を超えかつ軟化点が350を超えるパラフィンを含む炭化水素組成物のこれらの性質を改良するために、前記発明者は、これらの組成物に、炭素原子数が3～5個のカルボン酸のオレフィンエステルのポリマー、炭素原子数が14～30個で分子量が1000から1000000のアルコール、及び平均分子量が20000から60000で1～40（好ましくは14～24）の酢酸ビニル残基を有するエチレン-酢酸ビニルコポリマー（EVA）の混合物であって、オレフィン-エステルポリマーのエチレン-酢酸ビニルコポリマーに対するモル比が0.1から10である添加剤10ppmから2重量%を添加することを提案している。

【0008】

沸点が120から480の間留分中で3%未満の濃度のパラフィン結晶のサイズをコントロールするために、特許文献4の発明者は、アルキル鎖の炭素原子数が14～16個で分子量が1000から200000のアクリル酸又はメタクリル酸のオレフィンエステルのホモポリマーと、平均分子量が4000未満であるエチレン-酢酸ビニルコポリマーの混合物であって、オレフィン-エステルホモポリマーのエチレン-酢酸ビニルコポリマーに対するモル比が0.1：1から20：1である混合物10ppmから1重量%を添加することを提案している。

【0009】

しかし近年では出発蒸留分が多様化し、現在の間留分は、特に初期濾過性改良の添加剤がEVA及びEVPコポリマー系と考えられる以前の間留分とは大きく異なった組成を有している。更に2000年の、最近では2005年の仕様変化で、ディーゼลมータと国内用石油加熱システムの両者で使用する蒸留物を精製業者が精製する手法が変化した。

【0010】

使用される蒸留物の多くは、特に炭化水素の直接蒸留、熱分解プロセス、水素化分解及び/又は接触分解、及び粘度低下プロセスなどの精製操作で得られる。

【0011】

ディーゼル燃料への要求が増加するにつれ、精製業者は、石油以外の原料からの組成物に留分を導入することを検討しているが、このことは、LFT及び流動温度を上昇させて低温性能を劣化させるおそれがあるため、優れた商品に問題を生じさせることがある。前記新規原料には、

- 高濃度の重いパラフィン種（18個を超える炭素原子）の分解又は粘度低下プロセスで得られる重い留分、
- フィッシャー-トロプシュ（Fischer Tropsch）法で得られるもののようなガス変換で得られる合成留分、
- 植物や動物の生物学的物質の加工で得られる合成留分（例えばNexBTL）、及び
- 植物や動物から得られるオイル及び/又はオイルエステル、

が含まれる。

【0012】

これらの新規燃料は、それら単独で、又は燃料ベースとしての石油から得られる中間留分と混合して使用される。これらは、16個又はそれ以上の炭素原子を有する長鎖パラフィンを含む。

【0013】

石油から得られる物質を新規原料と組み合わせて得られる留分のLFTは比較的高く、かつ従来の濾過性改良のための添加剤（例えばEVA及び/又はRVP）の添加は必ずしも濾過可能温度を低下させるものではないことが観察された。更にこれらの添加剤は、新規組成物中に十分溶解する訳でもない。

【0014】

同じ現象が、従来の精製製品より長鎖のパラフィンを含んで市場に到達する新規粗製品から得られる中間留分蒸留物でも観察されている。

【0015】

10

20

30

40

50

従ってこれらの新規留分原料に、濾過性改良のための添加剤を適応させ、かつ流動性と溶解性の両者を改良する解決法を探し出す必要がある。

【0016】

本願出願人が採用する解決法の一つは、ポリマー鎖の全てに沿った共役基を追加する形態でエチレン・ビニルエステルコポリマーに化学変化を起こさせることにより、新規な中間蒸留分ベースの制限濾過温度を低下させかつ従来の蒸留物との混合性を低下させる従来の濾過性改良添加剤（エチレン・ビニルエステルコポリマー）の性能を向上させることである。共役基は、結晶化の調整剤としての性能、従って制限濾過温度及び流動性を損なうことなく、新規ベース中でこれらのエチレン・ビニルエステルコポリマーの溶解性を向上させる。

10

【0017】

特許文献5は、例えば、開始剤の存在下、遊離ラジカルで仲介される反応を使用する、オレフィンポリマーへ不飽和カルボン酸をグラフトすることによる重合可能モノマーの共役化を記載している。

【0018】

特許文献6は、エチレン基と、15個までの炭素原子を含むアルキル基でエステル化されたアクリル酸塩とメタクリル酸塩のモノマーから誘導される基（2又はそれ以上）とのコポリマーを記載している。これらのコポリマーは、従来からの、高温で開始剤を使用する遊離ラジカル介在の重合反応を使用するが、これらの方法は実行しにくい。

20

【0019】

特許文献7は、低硫黄含有量の鉱油留分（特に中間留分）用の抗沈殿添付物であって、前記鉱油の流動性、及び特に低温でのパラフィンの分散性を改良するよう意図されたものを記載している。この添付物は、アクリル酸のアルキルエステルは、好ましくは分子量（ M_n ）が1000から10000g/molである、3.5から21mol%の酢酸ビニルを含む、EVAコポリマーへ、アクリル酸アルキルエステルを共役させて得られる共役コポリマーである。

【0020】

特許文献8も、低硫黄含有量の鉱油留分（特に中間留分）用の抗沈殿添付物であって、前記鉱油の流動性、及び特に低温でのパラフィンの分散性を改良するよう意図されたものを記載している。この添付物は、アクリル酸のアルキルエステル（ $C_8 \sim C_{22}$ ）を、エチレンと3.5mol%以下の酢酸ビニルを含む少なくとも1種のビニルエステル $CH_2=CH-OCO-R^1$ のコポリマーへ共役させて得られる共役コポリマーである。これらのコポリマーは、1000から10000g/molの M_n を有することが好ましく、フェノールアルキル樹脂や、EVAを含むFT添加剤のような他の共添加剤とともに使用することが好ましい。

30

【0021】

ポリマー鎖に沿って重合したブランチを導入するあまり標準的ではない方法が、非特許文献1に記載されている。この方法では、CuCl及びビビリジンを触媒とし、80における原子移動ラジカル重合（ATPR）反応により、EVAコポリマーへ、ポリメチルメタクリレート共役させることを含み、12%を超える共役効率が得られる。このタイプの技術は高圧を必要としないため、実施しやすい。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

【特許文献1】米国特許公開第2004/0226216号

【特許文献2】米国特許明細書第3275427号

【特許文献3】米国特許明細書第3726653号

【特許文献4】米国特許明細書第号4156422号

【特許文献5】米国特許明細書第号4161452号

【特許文献6】米国特許明細書第号6106584号

50

【特許文献 7】米国特許公開第 2 0 0 6 / 0 1 3 7 2 4 2 号

【特許文献 8】米国特許公開第 2 0 0 7 / 0 1 5 7 5 0 9 号

【非特許文献】

【 0 0 2 3 】

【非特許文献 1】Garcia F. G. ら、Eur Polym J. 2002, 38, 759.

【非特許文献 2】Garcia F. G. ら、Polym. Int. 2002, 51, 1340-1347

【非特許文献 3】Teodorescu M. ら、Reactive&Functional Polymers 2004, 61, 387-39

5

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 2 4 】

本発明の第 1 の目的は、ブランチの共役化により化学的に修飾された、新規なエチレン - ビニルエステルコポリマーを提供することである。

【 0 0 2 5 】

エチレン - ビニルエステルコポリマーの化学的修飾は、炭化水素中に存在するパラフィンの結晶化を禁止する効率を保持し、時には改良しつつ、ポリマーの粘度を低下させるだけでなく、液体炭化水素中への溶解度を向上させる。

【 0 0 2 6 】

本発明の他の目的は、公知のものより良好な A T R P プロセスを構築できる、特に E V A ポリマーとポリアクリレートとの化学的な共役に適した A T R P 反応に基づく、前記新規ポリマーの製造方法を提供することである。

20

【 0 0 2 7 】

本願は、特にパラフィンを多く含みかつ芳香族化合物の含有量が少ない（従って溶液力が小さい）、ディーゼル及び国内用加熱燃料用の蒸留物タイプの塩基のための添加物に関する。

【 0 0 2 8 】

本発明は、炭化水素用の濾過用添加物として使用できる炭化水素中に容易に溶解する粘度の低いポリマーを生成できるという利点を有する。

【 0 0 2 9 】

エチレン - ビニルエステルポリマー共役により得られる溶解度が卓越しているということの意味は、共役ポリマーで処理された炭化水素が、室温でその初期濾過特性を保持し、かつエンジンの供給システムや国内用加熱設備の上流にあるフィルタの容易に通過することである。

30

【 0 0 3 0 】

更に、ポリマーの共役によって与えられる粘度の減少は、それらの溶液がポンプで汲み上げられかつ使用される容易さを損なうことなく（ポンピング及び注入システムにおける粘度及びレオロジ的制約）、芳香族化合物低含有量の炭化水素中のポリマー濃度を上昇させることが可能になる。

【 0 0 3 1 】

この目的達成のために、本発明は、

40

a) 「n」が 4 5 から 6 5 0 の整数である、構造 A、 $-(CH_2-CH_2)_n-$ のエチレン誘導基、

b) 「m」が 5 から 1 1 0 の整数である、少なくとも 1 つの構造 B、 $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ の基で、R 1 が直鎖又は分枝のアルキル基 (C_1-C_{15}) から成る群から選択される少なくとも 1 種の残基であり、

c) 「x 1」が 0 から 0 . 9 5 x である、構造 C、 $-(CH_2-CHOH)_{x1}-$ の基、

d) 少なくとも 1 種の構造 D、 $-(CH_2-CHG)_{x2}-$ 又は $D' - {}_2C(OCOCH_3)Q)_{x2}-$ で、x 2 はゼロでなく、0 . 0 5 x から x の範囲で、好ましくは x 2 は x に等しく、G は、G 1 , G 2 又は G 3 の構造の基に対応し、

ここで、G 1 は $-OCOCHCH_3Q-$ の構造に対応し、

50

G 2 は $-\text{OCOCH}_2\text{Q}-$ の構造に対応し、

G 3 は $-\text{OCOCH}_2\text{SQ}-$ の構造に対応し、

ここで、Q は、

- p 1 が 1 から 8 0 0 の範囲である構造 Q 1、 $-(\text{CH}_2-\text{CZCOOR})_{p1}-\text{X}_q$ 、又は
- p 2 が 1 から 1 0 0 の範囲である構造 Q 2、 $-(\text{CH}_2-\text{CZOCOR})_{p2}-\text{X}_q$ であり、

ここで X は、ハロゲン原子、好ましくは臭素又はヨウ素を示し、「q」は 0 から 1 の範囲であり、Z は水素原子又は CH_3 基に対応し、R は飽和又は不飽和の C_1-C_{30} 、好ましくは C_4-C_{15} の直鎖又は分枝のアルキル基に対応し、

コポリマーで、 $x = x_1 + x_2$ で、x は 0.25 から 55 の範囲で、

ポリマー中の A 基のモル％は、29 ~ 97 モル％で、

ポリマー中の B 基のモル％は、1 ~ 20 モル％で、

ポリマー中の C 基のモル％は、0 ~ 10 モル％で、

ポリマー中の D 又は D' 基のモル％は、0.6 ~ 64 モル％で、

D 又は D' 基中の Q のモル％は、8.2 ~ 99 モル％であり、

モル質量が 10000 g / モルである共役エチレン - ビニルエステルコポリマーを提案する。

【0032】

一態様によると、共役エチレン - ビニルエステルコポリマーは、モル質量が 10500 ~ 30000 g / モルであり、

a) 「n」が 45 から 650、好ましくは 75 から 520 の整数である、構造 A、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ のエチレン誘導基、

b) 「m」が 5 から 110、好ましくは 10 から 75 の整数である、少なくとも 1 つの構造 B、 $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}_1)_{m-x}-$ の基で、R 1 が直鎖又は分枝のアルキル基 (C_1-C_{15}) から成る群から選択される少なくとも 1 種の残基、

c) 「x1」が 0 から 0.95 x、好ましくは 0 である、構造 C、 $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_{x1}-$ の基、

d) 少なくとも 1 種の構造 D、 $-(\text{CH}_2-\text{CHG})_{x2}-$ で、x2 はゼロでなく、0.05 x から x の範囲で、好ましくは x2 は x に等しく、G は、構造 G 1 : $-\text{OCOCHCH}_3\text{Q}-$ に対応し、ここで Q は、

- p 1 が 1 から 800、好ましくは 1 から 50 の範囲である構造 Q 1、 $-(\text{CH}_2-\text{CZCOOR})_{p1}-\text{X}_q$ 、又は

- p 2 が 1 から 100、好ましくは 1 から 10 の範囲である構造 Q 2、 $-(\text{CH}_2-\text{CZOCOR})_{p2}-\text{X}_q$ であり、

ここで X は、ハロゲン原子、好ましくは臭素又はヨウ素を示し、「q」は 0 から 1 の範囲であり、Z は水素原子又は CH_3 基に対応し、R は飽和又は不飽和の C_1-C_{30} 、好ましくは C_4-C_{15} である直鎖又は分枝のアルキル基に対応し、

コポリマーで、 $x = x_1 + x_2$ で、x は 0.25 から 55、好ましくは 0.5 から 40 の範囲で、

ポリマー中の A 基のモル％は、29 ~ 97 モル％、好ましくは 54 ~ 90 モル％で、

ポリマー中の B 基のモル％は、1 ~ 20 モル％、3.5 ~ 11 モル％で、

ポリマー中の C 基のモル％は、0 ~ 10 モル％、好ましくは 0 モル％で、

ポリマー中の D 基のモル％は、0.6 ~ 64 モル％、2.3 ~ 42 モル％で、D 中の Q のモル％は、8.2 ~ 99.9 モル％、好ましくは 35 ~ 98.7 モル％である。

【0033】

本発明のコポリマーで、Q は、構造基 Q 1、 $-(\text{CH}_2-\text{CZCOOR}_{q1})_{p1}-\text{X}_q$ を表し、ここで q は 0、p 1 は 1 から 50 の範囲であることが好ましい。

【0034】

本発明のコポリマーで、 R_{q1} は、飽和又は不飽和の C_6-C_{15} 、好ましくは C_6-C_{12} 、更に好ましくはアクリル酸 2 - エチルヘキシルである、直鎖又は分枝のアルキル基に対応することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

本発明のコポリマーで、Qは、構造基Q2、 $-(CH_2-CZOCOR_{q2})_{p2}-X_q$ を表わすことが好ましく、ここでqは0、p2は1から10の範囲で、ZはHであり、 R_{q2} は、 C_5 から C_{25} 、好ましくは C_5 から C_{15} の分枝アルキル基で、分枝は、アルキル基の任意の点、好ましくはアルキル鎖の2位又は3位、より好ましくは3級炭素を形成する位置に存在する。

【 0 0 3 6 】

本発明のコポリマーで、 $OCOR_{q2}$ 基は、ビルビン酸エステル、イソペンタン酸エステル、イソヘキサン酸エステル、2-エチルヘキサン酸エステル、イソノナン酸エステル、イソドデカン酸エステル、イソトリデカン酸エステル、ネオノナン酸エステル、ネオドデカン酸エステル又はネオウンデカン酸エステルから成る群から選択されることが好ましい。

10

【 0 0 3 7 】

本発明のコポリマーで、 $OCOR_{q2}$ 基は、植物及び/又は動物由来の脂肪酸で、 R_{q2} 基は、 C_8-C_{25} 、好ましくは $C_{12}-C_{15}$ の飽和又は不飽和の直鎖又は分枝のアルキル基を有することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

本発明のコポリマーの一態様によると、構造Bの基は、

- a) 構造B'の基、 $-(CH_2-CHOCOR'_{11})_{m'}-x$ であって、 R'_{11} は CH_3 で、 m' は10から75、
- b) 又は構造B''の基、 $-(CH_2-CHOCOR''_{11})_{m''}-x$ で、 R''_{11} が C_2H_5 基で、 m'' は10から75、
- c) 又は構造B'''の基、 $-(CH_2-CHOCOR'''_{11})_{m'''}-x$ で、 R'''_{11} は、 C_5 から C_{15} の分枝アルキル基で、分枝は、アルキル基の任意の点、好ましくはアルキル鎖の2位又は3位、より好ましくは3級炭素を形成する位置に存在し、 m''' は10から75の範囲にあり、

20

又はこれらの混合物、好ましくは基B'及びB''の、又は基B'及びB'''の、又は基B''及びB'''の混合物である。

【 0 0 3 9 】

本発明のコポリマーの一態様では、nが79から515で、
構造Bの基は、構造B'の基 $-(CH_2-CHOCOR'_{11})_{m'}-x$ を表し、 R'_{11} は CH_3 基で、 m' は10から71で、
xは0.5から38で、 X_1 は0で、
Qは、構造Q1の基 $-(CH_2-CHCOOR)_{p1}-X_q$ を表し、qは0、p1は1から50の範囲で、

30

かつRは、飽和又は不飽和の C_1-C_{30} 、好ましくは C_4-C_{15} 、更に C_6-C_{15} であることが望ましく、より望ましくは C_6-C_{12} であり、更により望ましくはアクリル酸2-エチルヘキシルである直鎖又は分枝のアルキル基に対応し、

ポリマー中のA基のモル%は、54~90モル%で、
ポリマー中のB基のモル%は、3.5~11モル%で、
ポリマー中のC基のモル%は、0モル%で、
ポリマー中のD基のモル%は、2.3~42モル%で、D基中のQのモル%は35~98.7モル%である。

40

【 0 0 4 0 】

本発明の他の対象は、

- j) a) 構造A、 $-(CH_2-CH_2)_n-$ のエチレン誘導基、
b) 少なくとも1つの構造B、 $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ の基(R_1 は、直鎖又は分枝アルキル基 C_1-C_{15} 、 CH_2SH 又は CH_2I 基から成る群から選択される少なくとも1種の残基であり、「n」及び「m」は、出発のポリマーの平均分子量(M_n)が3000から20000g/molになるように調節される)

を含む出発のエチレン-ビニルエステルポリマーを供給し、続いて、

50

jj) 遊離ラジカルを導入して、M 1 : $\text{CH}_2=\text{CZC00R}$, 又は M 2 : $\text{CH}_2=\text{CZOCOR}$ の重合可能なモノマーを、そのプライミングサイトで、遊離ラジカルで触媒される重合反応を起こさせる (モノマー M 1 又は M 2 で、Z は水素原子又は CH_3 基で、R 基は、飽和又は不飽和の C_1 - C_{30} の直鎖又は分枝のアルキル基で、反応により、プライミングサイトでの Q 1 基を与えるモノマー M 1 の重合割合 p 1 が 1 から 800 の範囲になり、あるいはプライミングサイトでの Q 2 基を与えるモノマー M 2 の重合割合 p 2 が 1 から 100 の範囲になる)、

ステップを含む本発明の共役ポリマーの製造方法である。

【0041】

他の態様によると、本発明の共役ポリマー望ましい製造方法は、

j) a) 構造 A、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ のエチレン誘導基、

b) 少なくとも 1 つの構造 B、 $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}_1)_m-$ の基 (R₁ は、直鎖又は分枝アルキル基 C_1 - C_{15} から成る群から選択される少なくとも 1 種の残基であり、「n」及び「m」は、出発のポリマーの平均分子量 (M_n) が 3000 から 20000 g / モルになるように調節される)

を含む出発のエチレン - ビニルエステルポリマーを供給し、続いて、

jj) 加水分解可能なサイトの 50 % 以下、好ましくは該サイトの 20 % 未満の加水分解率となるように B 基に存在するアルキルエステルの部分加水分解を行い、続いて、

jjj) 構造 : $\text{XOC}-\text{CH}_2-\text{X}_j-\text{CH}_3$ のハロゲン酸のハロゲン化物 (j は 1 又は 2、X はハロゲン原子、好ましくは Cl を示す) を使用して、これらのサイトの少なくとも部分的なエステル化を、エステル化効率が 50 % を超え、好ましくは 80 % を超え、より好ましくは 100 % になるように行い、次いで、

jjjj) ハロゲン原子を有するサイトで、構造 M 1 : $\text{CH}_2=\text{CZC00R}$, 又は構造 M 2 : $\text{CH}_2=\text{CZOCOR}$ のモノマー (モノマー中、Z は水素原子又は CH_3 基で、R 基は、飽和又は不飽和の C_1 - C_{30} の直鎖又は分枝のアルキル基) を、反応により、プライミングサイトでの Q 1 基を与えるモノマー M 1 の重合割合 p 1 が 1 から 50 の範囲になり、あるいはプライミングサイトでの Q 2 基を与えるモノマー M 2 の重合割合 p 2 が 1 から 6 の範囲になるように重合させる、

ステップを含む本発明の共役ポリマーの製造方法である。

【0042】

本発明の製造方法の一態様によると、ステップ iv) は、好ましくは CuBr のような銅ハロゲン化物のような遷移金属と窒素含有配位子を含む触媒システムの存在下で、原子移動ラジカル重合 (ATRP) を行うことにより達成される。

【0043】

本発明の他の製造方法の一態様では、遊離ラジカル開始剤の存在下、遊離ラジカルが介在する反応により、ステップ iv) が行われる。

【0044】

本発明の他の製造方法の一態様では、ステップ jj) の後に、ステップ jj) で生成したコポリマーの部分加水分解アルコール基へ、構造 : $\text{TOC}-(\text{CH}_2-\text{CHC00R})_{p_1}-$ (p₁ 及び R は前記定義通りで、T は、特に Cl であるハロゲン原子、又は OH 基) の官能基化されたポリアクリレート共役を行うことを含むステップ kkk) を有する。

【0045】

本発明の製造方法では、前記プライミングサイトでの M 1 又は M 2 タイプのモノマーの重合により生成するコポリマー Q 1 又は Q 2 の共役効率が、10 から 80 重量%、好ましくは 15 から 70 重量%であることが好ましい。

【0046】

本発明の他の対象は、好ましくは濃度 50 重量%超、より好ましくは 60 から 80 重量%である、炭化水素蒸留物中の、本発明のポリマーの濃厚溶液に関する。

【0047】

本発明の他の対象は、前記濃厚溶液を、中間蒸留分タイプの炭化水素の濾過性及び流動性を改良するための添付物として使用することである。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

この用途は、炭素原子 18 個超を含む n-パラフィンを含む 4 重量 % 超の濃度で有する炭化水素を対象とすることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明の濃厚溶液を、ディーゼルエンジン燃料又は国内用加熱油のベースとして使用することが好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明の他の対象は、本発明の共役ポリマーを含む液体炭化水素の低温濾過性及び流動性を抑制するように設計された二重目的の添加物に関する。

【 0 0 5 1 】

本発明の他の対象は、硫黄含有量が 5000 ppm 未満、好ましくは 500 ppm 未満、より好ましくは 50 ppm 未満である中間蒸留物タイプの炭化水素留分である少なくとも 1 つの主要成分と、前述した少なくとも 1 つの、二重目的である濾過性及び流動性を有する添加物である少量成分を含む中間蒸留物に関する。

【 0 0 5 2 】

本発明の蒸留物では、主要成分は、150 ~ 450 で沸騰し、結晶化開始温度 T_{cc} が、-5 以上、好ましくは -5 から +10 である蒸留物から構成され、かつ直接蒸留で得られる蒸留物、減圧蒸留物、水素化処理蒸留物、減圧蒸留物の接触分解及び / 又は水素化分解で得られる蒸留物、ARDS (常圧残油脱硫) 及び / 又は粘度低下変換プロセスで得られる蒸留物、フィッシャー - トロピッシュ留分の回収で得られる蒸留物、植物及び / 又は動物由来の生物学的物質単独又は組み合わせ、及び植物及び / 又は動物由来の液体のエステルの BTL (バイオマスから液体) 変換で得られる蒸留物、又はこれらの組み合わせを含む。

【 0 0 5 3 】

本発明の蒸留物は、炭素原子 18 個超を含む n-パラフィンを 4 重量 % 超で有することが好ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明の蒸留物は、炭素原子 24 個超を含む n-パラフィンを 0.7 % 以上有することが好ましい。

【 0 0 5 5 】

本発明の蒸留物を含む燃料は、主要成分が、少なくとも 1 つの前述の二重目的である濾過性及び流動性用添加物を 10 ~ 5000 ppm と、これに混合可能な、洗剤、分散剤、反乳化剤、反発泡剤、殺虫剤、脱臭剤、ケタン改良剤、防食剤、及び摩擦、潤滑、燃焼、曇り点、流動点、沈殿及び導電性の改良剤を含むことが好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明の他の対象は、硫黄 1 ~ 5000 ppm と、本発明の少なくとも 1 つの蒸留物を含む加熱用燃料である。

【 0 0 5 7 】

本発明の他の対象は、本発明の少なくとも 1 つの蒸留物を含む国内用重油である。

【 0 0 5 8 】

本発明の他の特性及び利点は、引き続いて行う詳細な説明及び発明の好ましい態様から明らかになるであろう。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 5 9 】

[出発ポリマーの説明]

本発明方法で使用する出発エチレン - ビニルエステルコポリマーは、

a) 構造 A : $-(CH_2-CH_2)_n-$ のエチレン誘導基と、

b) 少なくとも 1 つの構造 B : $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ の基 (R_1 は、直鎖又は分枝アルキル基 C_1-C_{15} 、 CH_2SH 又は CH_2I 基から成る群から選択される少なくとも 1 種の残基であり、「n」及び「m」は、出発のポリマーの平均分子量 (M_n) が 3000 から 200

10

20

30

40

50

00 g / モル、好ましくは5000から15000 g / モルになるように調節される)を含む統計的なコポリマーである。「n」は、45から650の整数、「m」は、5から110の整数であることが好ましい。

【0060】

好ましい態様では、構造Bの基は、

a) 構造B'の基、 $-(CH_2-CHOCOR'_1)_{m'-x}$ であって、 R'_1 は CH_3 で、 m' は10から75、

b) 又は構造B''の基、 $-(CH_2-CHOCOR''_1)_{m''-x}$ で、 R''_1 が C_2H_5 基で、 m'' は10から75、

c) 又は構造B'''の基、 $-(CH_2-CHOCOR'''_1)_{m'''-x}$ で、 R'''_1 は、 C_5 から C_{15} の分枝アルキル基で、分枝は、アルキル基の任意の点、好ましくはアルキル鎖の2位又は3位、より好ましくは3級炭素を形成する位置に存在し、 m''' は10から75の範囲にあり、

又はこれらの混合物、好ましくは基B'及びB''の、又は基B'及びB'''の、又は基B''及びB'''の混合物を表す。

【0061】

基 $OCOR_1$ は、EVA(酢酸ビニル)又はEVP(プロピオン酸ビニル)又はEVeO(ネオアルカン酸ビニル)であることが好ましい。 R_1 が CH_2SH 又は CH_2I 基である構造Bの基も使用できる。

【0062】

ポリエチレン断片の平均長さ、従ってディーゼル中のポリマーの溶解度を決定するのは、エステル基の数「n」と、その鎖の沿った統計的分布である。ECA及び/又はEVP及び/又はEVeOをパラフィン結晶中に組み入れ、これにより結晶プロセスを調節して、形成される結晶のサイズ及び立体配置に影響を与えることができる。

【0063】

構造B'''の基に関するステップc)の場合、分枝アルキル基は、分枝は、アルキル基の任意の点、好ましくはアルキル鎖の2位又は3位、より好ましくは3級炭素を形成する位置に存在する C_5 から C_{15} の基である。ネオアルカン酸 $OCOR'''$ の基は、ピバル酸エステル、イソペンタン酸エステル、イソヘキサン酸エステル、2-エチルヘキサン酸エステル、イソノナン酸エステル、イソドデカン酸エステル、イソトリデカン酸エステル、ネオノナン酸エステル、ネオドデカン酸エステル又はネオウンデカン酸エステルであることが好ましい。

【0064】

[本発明の共役ポリマーの製造方法の一般説明]

本発明のエチレン及びビニルエステル系ポリマーの製造方法では、過酸化物のような遊離ラジカル開始剤を使用する。この開始剤は、前述の通り、出発のエチレン-ビニルエステルコポリマーに置換されたビニルモノマーの遊離ラジカルが介在する重合反応を開始する。このステップの間、モノマーの共重合が公知の遊離ラジカルが介在する重合プロセスとして進行するプライミングサイトが形成される。

【0065】

これは、基Bの3級炭素の出発エチレン-ビニルエステルポリマーの骨格に遊離ラジカル $C\cdot$ を中間生成、つまり $(CH_2-C\cdot OCOR_1)_m$ -するか、あるいは基Bのうち、出発エチレン-ビニルエステルポリマーのエステル基で分枝したエステル基のアルキル基 R_1 の第1炭素に、遊離ラジカル $C\cdot$ が生成、つまり $-(CH_2-CHOCOC\cdot HR_1)_m$ -する。

【0066】

次いで、遊離ラジカル $C\cdot$ とプライミングサイトで重合できる置換ビニルモノマーの存在下、遊離ラジカルが介在する重合が進行する。

【0067】

R_1 が CH_2SH 又は CH_2I 基の場合、置換ビニルモノマーの重合は、S原子又はヨウ素のいずれかを有する炭素原子をプライミングサイトとして進行する。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

他の態様では、置換ビニルモノマーの重合前に、出発のエチレン・ビニルエステルポリマーが、ハロゲン化されたプライミングサイトを導入することにより予備的に活性化される。この場合、この重合は、触媒システムの存在下で原子移動ラジカル重合（A T R P）、あるいは公知の、遊離ラジカル開始剤の存在下での公知の遊離ラジカルが介在する重合反応のいずれかを使用して進行する。

【 0 0 6 9 】

A T R P プロセスは、遷移金属と窒素含有配位子を含む触媒システムの存在下で行う。これによりハロゲン原子を有することのある置換エチレン基と共役したコポリマーが生成する。

10

【 0 0 7 0 】

A T R P プロセスによりビニルエステルモノマーの立体配置を確定するためには、第 1 にプライミングサイトを形成してコポリマーを活性化する必要がある。

【 0 0 7 1 】

このような活性化したコポリマーを得るには、まずポリマー鎖の基 B の OCOR_1 残基を部分的に加水分解し、次いでそれら全部をエステル化する。

【 0 0 7 2 】

この加水分解、続いてエステル化を行う操作は、非特許文献 1 に記載のものに類似する。

【 0 0 7 3 】

これにより前述した通り、出発のエチレン・ビニルエステルコポリマーの基 B 中のエステルを予備的に部分加水分解して、活性化したエチレン・ビニルエステルコポリマーを得る。加水分解は、アルカリ性メタノリシスで行い、ビニルエステルのビニルアルコールへの変換率は、使用するアルカリの量に依存する。本プロセスのステップ a) の加水分解速度を変えることにより、最終のコポリマーで分枝する共役数 Q をコントロールできる、

20

【 0 0 7 4 】

この加水分解ステップに続いて得られるビニルアルコール基の完全な又は部分的なエステル化を行う。このエステル化は、好ましくは 2 - クロロ - プロピオン酸塩化物である α - ハロゲン化酸、又は存在の替わりに、塩化ジクロロアセチルのようなジハロゲン化アルファ酸の塩化物を使用して行う。

30

【 0 0 7 5 】

本発明の共役ポリマーを原子移動ラジカル重合（A T R P）で得るには、非特許文献 1 に記載されたプロセスを、その分子量が 5 0 0 0 から 2 0 0 0 0 の範囲であることが多い、ディーゼル燃料で一般に使用される出発のエチレン・ビニルエステルコポリマーの特殊な問題に適用する。

【 0 0 7 6 】

従って、本発明で使用される触媒システムは、好ましくは銅のハロゲン化物で、より好ましくは CuBr である遷移金属の群に属する金属のハロゲン化物を含む。 CuCl より CuBr を使用の方が、重合反応が迅速に進行することが観察された。

【 0 0 7 7 】

本発明で使用する触媒システムは、窒素含有配位子を含み、該配位子は、R が水素原子、又は 1 から 10 の炭素原子を含む炭化水素ラジカルで、「i」及び「j」は、2 から 10、好ましくは 2 から 5 の範囲の整数である、 $\text{H} - [\text{NR} - (\text{CH}_2)_i -]_j - \text{NH}_2$ (I) の構造のポリアルキルアミンであることが好ましい。好ましいポリアミンは、ペンタメチルジエチレントリアミン（P M E D T A）である。

40

【 0 0 7 8 】

CuBr と P M E D T A の組み合わせが最良の結果を与え、良好なプライミングサイトと良好な重合コントロール、特に微細サイズ分布を保証する。

【 0 0 7 9 】

次いで、遷移金属及び窒素含有配位子を含む触媒システムの存在下、A T R P（原子移

50

動ラジカル重合)により、活性化コポリマーの共役を達成する。このステップの間、ハロゲン化されたプライミングサイトで、1から30の炭素原子を含む、好ましくはアクリル系の鎖を、ビニルエステルモノマーとの制御重合を行う。プライミングサイトでのこの重合は、ポリエステル残基、特にポリアクリレート残基へのグラフトを可能にする。このステップは、本発明で使用するポリアクリレートの構造及び性質を考慮して、非特許文献1記載のものを修正した。

【0080】

従って、触媒システムはCuBr系であることが好ましく、反応速度を増加させ、交換を容易にする。前記触媒システムは、ペンタメチルジエチレントリアミン(PMEDTA)を使用して、プライミングサイトを卓越したものとし、良好な重合コントロール、特に微細サイズ分布を保証する。

10

【0081】

この反応は、芳香族化合物の溶媒中、好ましくはトルエン中、30 から120 の温度で、1~10時間、好ましくは80 で3時間行うことが望ましい。プライマー/CuBr/配位子のモル比は、化学量論の前後で変化する。

【0082】

本発明の変形例では、遊離ラジカル開始剤の存在下、公知の遊離ラジカルが介在する重合プロセスを、プライミングサイトを有する活性化コポリマーに行って、本発明の共役ポリマーを生成できる。この変形例は、ATRPプロセスで行うよりも重合反応及びポリマー鎖長のコントロールが難しい工業規模の用途として特に興味深い。

20

【0083】

他の変形例では、本発明の共役ポリマーを、構造: $\text{TOC}-(\text{CH}_2-\text{CHCOOR})_{p1}-$ (p1及びRは前述の定義通りで、Tは特にClであるハロゲン原子又はOH基を表す)の官能基を有するポリアクリレートを、部分加水分解コポリマーのアルコール基に直接カップリングさせることでも得られる。これは、ピリジンのようなアミンの化学量論的存在下の室温でのエステル化に相当する。

【0084】

[置換ビニルモノマーの説明]

遊離ラジカル又はハロゲン原子のいずれかを有するプライミングサイトでの重合は、2つのタイプの置換ビニルモノマーにより達成される。

30

【0085】

構造M1: $\text{CH}_2=\text{CZCOOR}$ (Zは水素原子又は CH_3 基に対応し、Rは飽和又は不飽和の直鎖又は分枝のアルキル基 C_1-C_{30} 、つまりポリメタクリレート又はポリアクリレートポリマーを与えるメタクリル酸及び/又はアクリル酸エステル)の使用が好ましい。

【0086】

M1のメタクリル酸及び/又はアクリル酸エステルモノマーは、そのR基がモノ又はポリ芳香族残基を含んでも良い1~30の炭素原子、好ましくは2~20の炭素原子、より好ましくは4~18の炭素原子、又は6~15の炭素原子、又は6~12の炭素原子を有する化合物から選択される。好ましいM1エステルモノマーは、ポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)及びラウリルポリアクリレートから選択され、ポリ(2-エチルヘキシルアクリレート)が特に好ましい。

40

【0087】

構造M2: $\text{CH}_2=\text{CZOCOR}$ (Zは水素原子又は CH_3 基に対応し、Rは飽和又は不飽和の直鎖又は分枝のアルキル基 C_1-C_{30})も使用できる。M2のR基は、 C_5 to C_{15} の分岐アルキル基で、分枝点は、アルキル基の任意の点、好ましくはアルキル鎖の2位又は3位、より好ましくは3級炭素を形成する位置に存在することが好ましい。OCOR基は、ビルビン酸エステル、イソペンタン酸エステル、イソヘキサン酸エステル、2-エチルヘキサン酸エステル、イソノナン酸エステル、イソドデカン酸エステル、イソトリデカン酸エステル、ネオノナン酸エステル、ネオドデカン酸エステル又はネオウンデカン酸エステルから成る群から選択されることが好ましい。

50

【 0 0 8 8 】

極性基の存在のため、これらのモノマーは、パラフィン結晶の成長を阻害できる共役ポリマーを生成する。更にこれらの共役体は、新規な種となる点の形成を促進でき、これにより分散効果を誘起する。両者とも低温の用途に有用な性質である。

【 0 0 8 9 】

- 80 を超える、好ましくは - 80 から - 50 のガラス転移温度 T_g を有するポリマーを生成するため、これらのエステルモノマーを選択した。それらのアルキル基は、炭素原子が 1 ~ 15 まで変化する長くない基である。その結果、それらは最終コポリマーの粘度の減少を補助する。

【 0 0 9 0 】

[本発明で得られる共役エチレン - ビニルエステルコポリマーの構造及び性質]

導入する共役体の数は、共役ステップの前に形成されるプライミングサイトの数に依存する。

【 0 0 9 1 】

「p」(基 Q 1 の p 1 又は基 Q 2 の p 2) で定義される共役体のサイズ又は長さは、活性化ポリマー中のプライミングサイトの数及び共役ステップで加えられるエステルモノマーの量に依存する。エステルモノマーが一定レベルの場合、サイト数が増加すると、共役体は小さくなり、逆にサイト数が増加すると、共役体は長くなる。

【 0 0 9 2 】

GPC で測定される本発明のコポリマーのモル質量は、10000 g / モル超、好ましくは 10000 から 40000 g / モル、より好ましくは 10500 から 30000 g / モル、更に好ましくは 12000 から 20000 g / モルである。

【 0 0 9 3 】

10000 g / モルのモル質量を有する本発明の共役エチレン - ビニルエステルポリマーは、

a) 構造 A : $-(CH_2-CH_2)_n-$ のエチレン誘導基、
b) 少なくとも 1 つの構造 B : $-(CH_2-CHOCOR_1)_{m-x}-$ の基で、R 1 が直鎖又は分枝のアルキル基 (C_1-C_{15}) から成る群から選択される少なくとも 1 種の残基であり、

c) 構造 C : $-(CH_2-CHOH)_{x_1}-$ の基、

d) 少なくとも 1 種の構造 D : $-(CH_2-CHG)_{x_2}-$ 又は D' : $_2C(OCOCH_3)Q)_{x_2}-$ を含み、
ここで、G は、G 1 , G 2 又は G 3 の構造の基に対応し、

ここで、G 1 は $-OCOCHCH_3Q-$ の構造に対応し、

G 2 は $-OCOCH_2Q-$ の構造に対応し、

G 3 は $-OCOCH_2SQ-$ の構造に対応し、

ここで、Q は、

- 構造 Q 1 : $-(CH_2-CZCOOR)_{p_1}-X_q$ 又は

- 構造 Q 2 : $-(CH_2-CZOCOR)_{p_2}-X_q$ に対応し、

ここで X は、ハロゲン原子、好ましくは臭素又はヨウ素を示し、「q」は 0 から 1 の範囲であり、Z は水素原子又は CH_3 基に対応し、R は飽和又は不飽和の C_1-C_{30} 、好ましくは C_4-C_{15} 、更に C_6-C_{15} であることが望ましく、より望ましくは C_6-C_{12} であり、更により望ましくはアクリル酸 2 - エチルヘキシルである直鎖又は分枝のアルキル基に対応し、

「n」は、48 から 643、好ましくは 79 から 515 で、

「m」は、5 から 105、好ましくは 10 から 71 で、

$x(x = x_1 + x_2)$ は、0.25 から 52、好ましくは 0.5 から 36 の範囲で、

x_1 は、0 から 0.95 x 、好ましくは $x_1 = 0$ で、

x_2 は、0.05 x から x 、好ましくは $x_2 = x$ で、

p 1 は、1 ~ 800 の範囲で、好ましくは 1 から 50 で、

p 2 は、1 ~ 100 の範囲で、好ましくは 1 から 6 である。

【 0 0 9 4 】

ポリマー中の A 基のモル%は 29 から 97 モル%、好ましくは 54 から 90 モル%、そ

10

20

30

40

50

して同様に、ポリマー中の A 基の重量 % は 7 ~ 81 %、好ましくは 20 ~ 62 % である。

【0095】

ポリマー中の B 基のモル % は 1 から 20 モル %、好ましくは 3.5 から 11 モル %、そして同様に、ポリマー中の B 基の重量 % は 1 ~ 64 %、好ましくは 4 ~ 25 % である。

【0096】

ポリマー中の C 基のモル % は 0 から 10 モル %、好ましくは 0 モル %、そして同様に、ポリマー中の C 基の重量 % は 0 ~ 7 %、好ましくは 0 % である。

【0097】

ポリマー中の D 基のモル % は 0.6 から 64 モル %、好ましくは 2.3 から 42 モル %、そして同様に、ポリマー中の D 基の重量 % は 10 ~ 85 %、好ましくは 16 ~ 75 % である。

【0098】

D 基中の Q のモル % は 8.2 から 99.9 モル %、好ましくは 35 から 98.7 モル %、そして同様に、D 基中の Q の重量 % は 30 ~ 99.9 %、好ましくは 50 ~ 99.3 % である。

【0099】

[性質]

共役が起きると、炭化水素中のコポリマーの溶解度が向上する。本発明のコポリマーで処理した中間蒸留物に関しては、この溶解度向上が、SOP IP387 に従って測定した LFT 濾過特性を改良する。実際のところ、共役ポリマーの卓越した溶解性は、不溶性留分がフィルタ（通常 1.6 ミクロンの孔径を有する）を閉塞することを防止し、当初のコポリマーと比較してフィルタ閉塞傾向（FBT）を減少させる。FBT におけるこの改良は、共役ポリマーの量がいくらであっても（基 D 中の基 Q のモル % がいくらであっても）観察される。

【0100】

低 VA 濃度（32 重量 % 未満）の EVA については、共役は、濃厚溶液、例えば芳香族石油留分中のポリマーの 70 重量 % 溶液中のレオロジ的挙動を修正する。実際のところ、このような濃厚 EVA 溶液は、低せん断勾配（つまり高注入しきい値）における高粘度の 40 で揺変性の挙動を示す。共役は、ニュートン挙動を有するこのタイプの EVA コポリマーの濃厚溶液に、特に低せん断力（ 10 s^{-1} ）で、当初の EVA より低粘度を与える。

【0101】

VA の割合が 32 重量 % を超えると、ニュートン挙動が 70 重量 % のコポリマー溶液の出発コポリマーまで回復し、共役はコポリマーのレオロジ的性質を更に改良しなくなる。

【0102】

全ての場合、レオロジ的挙動中の変化とは無関係に、共役は、ポリマーの溶解度を改良してその取扱を容易にする。

【0103】

このことは、より濃厚なポリマー溶液を生成させることも容易にする。

【0104】

[本発明の濃厚添加溶液の説明]

本発明の共役コポリマーから始めて、脂肪族又は芳香族炭化水素のような溶媒中に、特に 50 から 80 重量 %、好ましくは 60 から 70 重量 % のポリマーを溶解させた濃厚ポリマー溶液を作製できる。その高濃度にもかかわらず、これらの溶液の粘度は、炭化水素添加物の通常の手扱い操作作用として受け入れられる限界内に留まる。

【0105】

[本発明の添加物を含む蒸留物、燃料及び加熱油の説明]

10

20

30

40

50

本発明のコポリマーは、濾過性改良用添加物として、蒸留物、燃料及び加熱油に添加する。

【0106】

蒸留物は、硫黄含有量が5000ppm未満、好ましくは500ppm未満、より好ましくは50ppm未満の中間蒸留物タイプの炭化水素留分である少なくとも1つの主要部分と、少なくとも1つの、本発明の温濾過性及び流動性を改良するための二重目的の添加物の少量部分を含む。

【0107】

これらの蒸留物は、150～450 で沸騰し、結晶化開始温度 T_{cc} が、-5 以上、好ましくは-5 から+10 である蒸留物から構成され、かつ直接蒸留で得られる蒸留物、減圧蒸留物、水素化処理蒸留物、減圧蒸留物の接触分解及び/又は水素化分解で得られる蒸留物、ARDS（常圧残油脱硫）変換及び/又は粘度低下プロセスで得られる蒸留物、フィッシャー-トロピッシュ留分の回収で得られる蒸留物、植物及び/又は動物由来の生物的物质単独又は組み合わせ、及び植物及び/又は動物由来の液体のエステルのBTL（バイオマスから液体）変換で得られる蒸留物、又はこれらの組み合わせを含む。

【0108】

勿論、本発明は記載した実施例及び態様には限定されず、多くの変形が当業者により行われる。

【0109】

[共役ポリマー製造の実施例]

2種類の出発エチレン-酢酸ビニル(EVA)コポリマーをテストした。以下、これらをP1及びP2とする。

【0110】

P1は、A基($n=130$)を含む出発ポリマーに対応し、Bはmが16でR1がCH₃である構造： $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ に対応する。

【0111】

P2は、A基($n=125$)を含む出発ポリマーに対応し、Bはmが18でR1がCH₃である構造： $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ に対応する。

【0112】

[ATRPプロセス]

最初の2ステップを、OHサイトの加水分解及びエステル化に対応する、非特許文献1の最初の2ステップに記載されているように実行する。しかしATRP重合については、CuCl及びピピリジンの触媒ペアを、CuBr及びPMDETAの触媒ペアに替えて使用する。

【0113】

[実施例1]

下記に略記したプロセスに示すように、EVAを使用して共役を達成する。NMRを使用して、共役反応を追跡する。

【0114】

10

20

30

$$\begin{array}{c}
 \text{NaOH/CH}_3\text{OH} \\
 \text{トルエン}
 \end{array}
 \rightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{CICOCHClCH}_3 \\
 \downarrow
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{モル比 [開始剤/CuBr/配位子]} = \\
 [1 : 1 : 1] \text{ 又は } [1 : 1 : 3]
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{(CuBr/PMDETA)} \\
 + 2\text{EHA}
 \end{array}$$

20

50

マー M 1 (R 基は、ブチル、ラウリル、又はトリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、エイコシル及びステラリル基の種々の混合物) を使用して再度行った。

【 0 1 2 2 】

単純な遊離ラジカルを使用すると、出発ポリマーは芳香族系溶媒 (例えばケラセン留分) に攪拌下、90 の温度で溶解する。次いで、開始剤の分解温度及び反応媒体を不活性ガス (窒素又はアルゴン) 下に維持することを考慮して、モノマー及び開始剤 (過酸化物) を一定割合で添加する。一般に、過酸化物の割合は、重合させるモノマーに対して、0.5 ~ 5 重量 % である。

【 0 1 2 3 】

硫黄誘導体タイプの移動マクロエージェント (macroagent) を使用する遊離ラジカルが介在する反応を選択すると、V A 基が部分的に加水分解され、次いでメルカプト酢酸でエステル化が行われる。これにより、A I B N で開始されるアクリル酸エステル重合における鎖移動剤として使用されるメルカプト修飾された E V A が生成する。

10

【 0 1 2 4 】

ハロゲン誘導体タイプの移動マクロエージェントを使用する遊離ラジカルが介在する反応を選択すると、第 1 のステップは、室温で硫酸水銀の存在下、E V A とクロル酢酸のトランスエステル化により、クロル酢酸エチレン - ビニルエステルを作製することである。次いで、クロル酢酸エチレン - ビニルエステルをヨウ化カリウム (K I) と反応させて、ヨード酢酸エチレン - ビニルエステルを生成させる。

【 0 1 2 5 】

20

最後に、アクリル酸エステルモノマーを、A I B N 開始剤を使用して重合させる。

【 0 1 2 6 】

非特許文献 2 及び 3 に記載の方法を参照できる。

【 0 1 2 7 】

[実施例 2 : 作製された生成物]

ポリスチレン標準で修正された G P C で測定された作製された生成物のモル質量は、全て 1 0 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 g / モルの範囲内である。

【 0 1 2 8 】

作製された生成物の特性を表 1 に示す。

【 0 1 2 9 】

30

【表 1】

参 照	出発ポ リマー	共役の種類	共役ポリマー				
			モル% A (n)	モル% B (m-x)	モル% C (x1)	モル% D (x2)	モル% D中のQ1 (p1)
1	P1	なし	88.8 (130)	11.2 (16)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
2	P1	2EHA	79.7 (130)	8.9 (14.2)	0 (0)	11.4 (1.8)	94.9 (22)
3	P1	2EHA	81.4 (130)	5.6 (8.7)	0 (0)	12.9 (7.3)	83.4 (6)
4	P1	2EHA	84 (130)	9.2 (14)	0 (0)	6.7 (2)	88 (7.4)
5	P1	2EHA	86.9 (130)	8.2 (12)	0 (0)	4.95 (4)	69.4 (3)
6	P1	2EHA	80.4 (130)	7.6 (12)	0 (0)	12 (4)	87.4 (8.4)
7	P1	2EHA	80.5 (130)	5.6 (8)	2.3 (4)	11.6 (4)	87.9(8)
8	P1	アクリル酸 ブチル	82.8 (130)	8.8 (13.4)	0 (0)	8.45 (2.6)	89.1 (8)
9	P1	アクリル酸 ラウリル	85.2 (130)	9 (13.4)	0 (0)	5.8 (2.6)	81.3 (4.4)
10	P1	メタクリル 酸エステル C12-C15	87 (130)	9.6 (14)	0 (0)	3.4 (2)	75.2 (2.9)
11	P1	メタクリル 酸エステル C16-C18	86.3 (130)	9.2 (13.4)	0 (0)	4.6 (2.6)	75.8 (3.1)
12	P1	アクリル酸 エステル C18-C22	84.9 (130)	10.8 (13.4)	0 (0)	4.3 (2.6)	76.3 (3)
13	P1	コポリマー (2EHA/MA C12-C15)	77.7 (130)	8.6 (14)	0 (0)	13.7 (2)	91.5 (11)
14	P1	Veova10	86.6 (130)	9.5 (13.7)	0 (0)	3.9 (2.3)	78.6 (3.8)
15	P2	なし	87.5 (124)	12.5 (18)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
16	P2	2EHA	81.6 (124)	9.9 (15.3)	0 (0)	8.4 (2.7)	87.2 (7)
17	P2	2EHA	74.4 (124)	9.1 (15.3)	0 (0)	16.5 (2.7)	93.9 (15)
18	P2	2EHA	77.5 (124)	7.5 (12.2)	0 (0)	15 (5.8)	85.7 (5.9)
19	P2	2EHA	80.5 (124)	7.8 (12.2)	0 (0)	11.7 (5.8)	81.3 (3.3)

10

20

30

40

$$x = x_1 + x_2$$

50

【 0 1 3 0 】

p 1 値は、D の Q 1 (重合度) に対応する。

【 0 1 3 1 】

サンプル 1 及び 1 5 は、試験した E V A の重合度、つまり p 1 又は p 2 望ましい参照サンプルである。

【 0 1 3 2 】

サンプル 2 及び 3 は、同じ量のポリアクリレートを有するが、共役の数は同じではない。

【 0 1 3 3 】

サンプル 3 は、サンプル 2 の 4 倍の数の共役を有し、ポリアクリレートの含有量は同じであるため、共役は 4 倍短い。

【 0 1 3 4 】

共役した 2 E H A のサンプル 2 から 7 では、サンプル 4 及び 5 は、他のサンプルより 2 E H A ポリアクリレート含有量が少ない (D 欄のモル % 参照) 。

【 0 1 3 5 】

サンプル 8 から 1 2 は、異なったアルキル鎖を有するポリアクリレート同族体を有する。

【 0 1 3 6 】

サンプル 8 は、ポリ (ブチルアクリレート) の共役体を有する。

【 0 1 3 7 】

サンプル 9 は、ポリ (ラウリルアクリレート) の共役体を有する。

【 0 1 3 8 】

サンプル 1 0 は、[ポリ (ラウリルメタクリレート) (2 0 ~ 3 0 %) 、ポリ (トリデシルメタクリレート) (2 5 ~ 3 5 %) 、ポリ (テトラデシルメタクリレート) (2 5 ~ 3 5 %) 及びポリ (ペンタデシルメタクリレート) (1 5 ~ 2 5 %)] の混合物である共役体を有する。

【 0 1 3 9 】

サンプル 1 1 は、[ポリ (ステアリルメタクリレート) (6 0 ~ 7 5 %) 、ポリ (ヘキサデシルメタクリレート) (2 2 ~ 3 5 %) 及びポリ (エイコシルメタクリレート) (< 2 %)] の混合物である共役体を有する。

【 0 1 4 0 】

サンプル 1 2 は、[ポリ (ステアリルアクリレート) (4 0 ~ 4 6 %) 、ポリ (エイコシルアクリレート) (8 ~ 4 4 %) 及びポリ (ベヘニルアクリレート) (4 2 ~ 4 8 %)] の混合物である共役体を有する。

【 0 1 4 1 】

サンプル 1 3 は、2 E H A と混合された C 1 2 ~ C 1 5 メタクリレートの混合共役体を有し、前記混合された C 1 2 ~ C 1 5 メタクリレートは、[ポリ (ラウリルメタクリレート) (2 0 ~ 3 0 %) 、ポリ (トリデシルメタクリレート) (2 5 ~ 3 5 %) 、ポリ (テトラデシルメタクリレート) (2 5 ~ 3 5 %) 及びポリ (ペンタデシルメタクリレート) (1 5 ~ 2 5 %)] の混合物である。

【 0 1 4 2 】

サンプル 1 4 は、ネオデカン酸ビニルで共役されている。

【 0 1 4 3 】

サンプル 1 6 から 1 9 は、P 2 ポリマーの修飾に対応する。

【 0 1 4 4 】

サンプル 1 8 はサンプル 1 9 と同数の共役を有するが、サンプル 1 8 の方がサンプル 1 9 より多くのポリアクリレートを有するため、サンプル 1 8 の方が長い。

【 0 1 4 5 】

[結果]

それらの特性を表 2 に示した 2 種のタイプの燃料、G z 1 及び G z 2 に対して、L F T

10

20

30

40

50

、濾過性（F B T）及び粘度に関する効率試験を行った。

【 0 1 4 6 】

その構造のため、P 2 ポリマーは G z 1 についてより効果的で、P 1 ポリマーは G z 2 についてより効果的である。

【 0 1 4 7 】

【 表 2 】

参照	Gz1	Gz2
パラフィン含有量（L C / G C で測定）		
< C13	4.53	2.05
C13-C17	8.61	4.58
C18-C23	5.47	4.64
> C24	0.66	0.94
全 n - パラフィン（重量％）	19.27	12.21
L F T（℃）	-4	1
P T E（℃）流動点温度	-12	-6
P T（℃）曇り点	-4	2
M V 1 5	0.8327	0.8541
硫黄含有量（p p m）	39.8	930
4 0℃での粘度（mm ² /s）	2.725	2.6348
Ketane calculated D4737	50.1	44.8
芳香族物質含有量 IP391		
単環芳香族物質 %	22.7	26.6
2 環芳香族物質 %	6.2	9.1
多環芳香族物質 %	0.6	1.9
T C C（℃）結晶化開始温度.	-7/-6.2	-1.2
蒸留 D86（℃）		
初期ポイント	167.6	156.4
T 1 0	203	189.8
T 2 0	224.7	203.5
T 5 0	274.5	271.9
T 8 0	317.1	331.3
T 9 0	337.4	354.3
T 9 5	353.9	371.1
最終点	356	373.4

10

20

30

40

【 0 1 4 8 】

G z 1 は、硫黄含有量が 5 0 p p m 未満で、炭素数 2 4 超の n - パラフィン類を 0 . 7

50

重量%未満含み、C 1 8 ~ C 2 3 のパラフィン濃度が 5 % 超で、その T C C が - 5 未満の燃料である。

【 0 1 4 9 】

G z 2 は、硫黄含有量が 5 0 0 0 p p m 未満で、炭素数 2 4 超の n - パラフィン類を 0 . 7 重量%以上含み、その T C C が - 5 以上の燃料である。

【 0 1 5 0 】

L F T は、N F E N I 1 6 ノルムに規定されているように測定する。

【 0 1 5 1 】

ポリマー P 1 及び P 2 は、1 4 0 p p m (G z 2) 及び 2 1 0 p p m (G z 1) に近い濃度で、L F T 効率の急転を示す。修飾されたポリマーの L F T 性能をこれら 2 つの濃度で測定し、対応する出発ポリマーと比較した。 10

【 0 1 5 2 】

ポリマーの粘度を、溶媒トラップを有する、錐体面形状 (2 0 m m / 2 °) のチタンで抑制したレオメータを使用して、3 0 重量%のソバレックス 1 0 (芳香族石油留分) で希釈した溶液に関して測定した。

【 0 1 5 3 】

F B T (フィルタ閉塞傾向) を、燃料中の添加物の「溶解度測定」に等しい I P 3 8 7 法を使用して測定した。

【 0 1 5 4 】

I B T < 1 . 4 1 であると、添加物は、良好に溶解する。 20

【 0 1 5 5 】

結果を表 3 に示す。

【 0 1 5 6 】

【表 3】

参照	蒸留物	L F T (140ppm) (°C)	L F T (210ppm) (°C)	F B T	粘度 (10s-1) (Pa. s)
1	Gz1	-14	-16	10.05	5.9
2	Gz1	-17	-18	1.05	3.6
3	Gz1	-15	-16	1.05	0.98
4	Gz1	-14	-16	1.11	5
5	Gz1	-15	-16	1.06	2.5
6	Gz1	-17	-18	1.05	2
7	Gz1	-13	-18		
8	Gz1	-8	-13	1.18	3.7
9	Gz1	-12	-15	1.01	0.8
10	Gz1	-13	-14	1.03	
11	Gz1	-3	-3	1.02	12.4
12	Gz1	-3	-3	3.48	15.3
13	Gz1	-17	-16	1.01	
14	Gz1	-8	-12		10
15	Gz1	-14	-17	3.88	1.9
16	Gz1	-15	-17	1.06	2.5
17	Gz1	-13	-17	1.05	
18	Gz1	-8	-8	1.05	5
19	Gz1	-14	-14	1.05	1.9
1	Gz2	-11	-12		
2	Gz2	-13	-12		
3	Gz2	0	-2		
4	Gz2	-10	-10		
5	Gz2	-1	-10		
6	Gz2	-2	-10		
7	Gz2	0	-3		
9	Gz2	-3	-10		
13	Gz2	-9	-10		
14	Gz2	-6	-9		

【 0 1 5 7 】

サンプル 1 から 1 5 は、試験した E V A のグレード、つまり P 1 及び P 2 の両者用の参照サンプルである。

【 0 1 5 8 】

その特性から、L F T に関して、G z 2 は G z よりもその効果が「顕著」であることは注目すべきである。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 9 】

サンプル 2 及び 3 は、同じ量のポリアクリレートを有するが、共役の数は同じではない。

【 0 1 6 0 】

サンプル 3 は、サンプル 2 の 4 倍の数の共役を有し、ポリアクリレートの含有量は同じであるため、共役は 4 倍短い。

【 0 1 6 1 】

L F T に関しては、サンプル 2 は両者のタイプの蒸留物 (G z 1 及び G z 2) に関して効果的であるが、一方サンプル 3 は G z 1 でのみ効果的であることが分かる。

【 0 1 6 2 】

実際のところ、P 1 への共役度 (B > 7 . 5 モル %) が高過ぎると、出発ポリマーの初期構造を強く修飾して、G z 2 でより明確であるように、その効果を落とすことがある。

【 0 1 6 3 】

両者とも、高溶解性 (F B T < 1 . 4 1) である。

【 0 1 6 4 】

その多くの共役のため、サンプル 3 は、出発ポリマー P 1 より遥かに流動性が高いという利点がある。

【 0 1 6 5 】

共役した 2 E H A サンプル (2 から 7) のうち、サンプル 4 及び 5 は、他のサンプルよりポリアクリレートの含有量が小さい (D 欄のモル % 参照) が、ポリアクリレート含有量が小さくても、L F T、溶解性 (F B T < 1 . 4 1) 及び粘度に関して効果が観察される。

【 0 1 6 6 】

C 基の存在下で効果を調べると (両者は同じ量のポリアクリレートについて、同数の共役を有するため、サンプル 7 はサンプル 6 と比較できる)、C が存在すると、G z 1 中の L F T 効果が消滅し (サンプル 6 では 1 4 0 p p m 以上で効果があり、一方サンプル 7 では 2 1 0 p p m 未満で効果が観察できない)、より重要なことは、G z 2 で効果が落ちることである。

【 0 1 6 7 】

サンプル 8 から 1 2 は、異なったアルキル鎖を有するポリアクリレート共役体を具有している。

【 0 1 6 8 】

これらは、ポリ (2 - エチルヘキシルアクリレート) の共役体を有するサンプル 2 と比較できる。

【 0 1 6 9 】

サンプル 8 の L F T 効果は G z 1 では消滅し、サンプル 1 1 及び 1 2 は G z 1 では一切効果がないことが分かる。共役アクリル酸エステルのアルキル鎖が 1 5 個を超える炭素原子を有する前記サンプルは、「種付け」用としては機能せず、パラフィンを可溶化するという点で、曇り点用添加剤としてより活性である。

【 0 1 7 0 】

従って、L F T に関して最も効果的なサンプルは、アルキル鎖が C 6 から C 1 5 のポリ (アルキルメタクリレート) 共役体である。サンプル 1 2 は別にして、前記サンプルは全て良好に溶解する (F B T < 1 . 4 1)。共役ポリマーの粘度は、2 - エチルヘキシルポリアクリレート及びラウリルポリアクリレートの共役体で最小である。結晶性のより高い n - アルキルポリ (メタ) アクリレートを含むサンプル 1 1 及び 1 2 は、より粘性が高い。C 1 6 から C 2 2 のポリ (メタ) アクリレートを共役化しても、出発ポリマーの粘度は減少しない。

【 0 1 7 1 】

サンプル 1 3 は、G z 1 及び G z 2 で L F T に関して、高い効果がある (F B T < 1 . 4 1)。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 2 】

サンプル 1 4 は、ビニルネオデカノエートで共役化する、その L F T 効果は $G \geq 1$ で消滅するが、 $G \geq 2$ では良好に機能する。一方、それは P 1 より粘度が高い。

【 0 1 7 3 】

サンプル 1 6 から 1 9 のうち、サンプル 1 8 のみは L F T に関して機能しない。サンプル 1 9 と比較すると、サンプル 1 8 は同数の共役を有するが、鎖が長い（サンプル 1 8 は、サンプル 1 9 より、多くのポリアクリレートを含むから）。従って所定数の共役を超えられない（つまりポリアクリレートの最大量）共役サイズがある。

【 0 1 7 4 】

全てのサンプルは可溶性（ $F B T < 1 . 4 1$ ）であるが、P 2 に関しては粘度の改良は見られない。

10

【 0 1 7 5 】

粘度の改良は、 $10 / s$ 未満のせん断力でのみ見られ、例えば揺変性である P 2 と異なりニュートン挙動を示すサンプル 1 9 で見られる。P 1 ポリマーは揺変性が小さいことに注意すべきである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/001119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F255/02 C08L51/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C08L C09D C10L C10M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 202 845 A (CHANG EUGENE Y C [US] ET AL) 13 May 1980 (1980-05-13) column 2, lines 30-39 column 2, line 64 - column 3, line 7 column 3, lines 16-24,56; examples column 1, lines 27-44	1,17
X	US 2007/157509 A1 (SIGGELKOW ET AL) 12 July 2007 (2007-07-12) abstract paragraphs [0015] - [0017]; claims 1,4-10,22,17-21 paragraphs [0020] - [0030] paragraphs [0043] - [0091] -/--	1,3-9, 17-30
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 mars 2009		Date of mailing of the international search report 25/03/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hammond, Andrew

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/001119

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 674 554 A (CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 28 June 2006 (2006-06-28) abstract; claims 1,8,9 paragraphs [0012] - [0075]	1,3-9, 17-30
A	US 6 106 584 A (MORE IAIN [GB]) 22 August 2000 (2000-08-22) column 6, line 1 - column 7, line 7; claims 1-4 column 10, line 60 - column 12, line 7	1-30
A	US 2004/226216 A1 (KRULL ET AL) 18 November 2004 (2004-11-18) claims 1-30 abstract	1-30
A	US 3 911 053 A (WIEST HUBERT ET AL) 7 October 1975 (1975-10-07) abstract; claims 1-4	1-30
A	US 4 161 452 A (GALLUCCIO RICHARD A [US] ET AL) 17 July 1979 (1979-07-17) claim 9	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/001119

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4202845	A	13-05-1980	NONE	
US 2007157509	A1	12-07-2007	CA 2573577 A1 DE 102006001381 A1 EP 1808449 A1 ES 2314814 T3 JP 2007186700 A KR 20070075310 A	11-07-2007 12-07-2007 18-07-2007 16-03-2009 26-07-2007 18-07-2007
EP 1674554	A	28-06-2006	CA 2531639 A1 JP 2006183051 A US 2006137242 A1	24-06-2006 13-07-2006 29-06-2006
US 6106584	A	22-08-2000	AU 9072498 A AU 9258398 A CA 2294236 A1 CA 2294246 A1 DE 69802197 D1 DE 69802197 T2 DE 69802198 D1 DE 69802198 T2 WO 9907809 A1 WO 9907810 A1 EP 1007605 A1 EP 1007606 A1 JP 2001512780 T JP 2001512781 T US 6238447 B1	01-03-1999 01-03-1999 18-02-1999 18-02-1999 29-11-2001 04-07-2002 29-11-2001 04-07-2002 18-02-1999 18-02-1999 14-06-2000 14-06-2000 28-08-2001 28-08-2001 29-05-2001
US 2004226216	A1	18-11-2004	CA 2453966 A1 DE 10260714 A1 EP 1433836 A1 JP 2004204222 A KR 20040057957 A	23-06-2004 08-07-2004 30-06-2004 22-07-2004 02-07-2004
US 3911053	A	07-10-1975	AT 326797 B BE 806725 A1 CA 1019491 A1 CH 552023 A DD 109642 A5 DE 2253245 A1 ES 420051 A1 FR 2204670 A1 GB 1438993 A IT 997707 B JP 898549 C JP 49097842 A JP 52022647 B NL 7314774 A	29-12-1975 30-04-1974 18-10-1977 31-07-1974 12-11-1974 02-05-1974 01-07-1976 24-05-1974 09-06-1976 30-12-1975 25-02-1978 17-09-1974 18-06-1977 02-05-1974
US 4161452	A	17-07-1979	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001119

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F255/02 C08L51/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F C08L C09D C10L C10M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 202 845 A (CHANG EUGENE Y C [US] ET AL) 13 mai 1980 (1980-05-13) colonne 2, ligne 30-39 colonne 2, ligne 64 - colonne 3, ligne 7 colonne 3, ligne 16-24,56; exemples colonne 1, ligne 27-44	1,17
X	US 2007/157509 A1 (SIGGELKOW ET AL) 12 juillet 2007 (2007-07-12) abrégé alinéas [0015] - [0017]; revendications 1,4-10,22,17-21 alinéas [0020] - [0030] alinéas [0043] - [0091]	1,3-9, 17-30
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
17 mars 2009		25/03/2009
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé
		Hammond, Andrew

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001119

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4202845	A	13-05-1980	AUCUN	
US 2007157509	A1	12-07-2007	CA 2573577 A1	11-07-2007
			DE 102006001381 A1	12-07-2007
			EP 1808449 A1	18-07-2007
			ES 2314814 T3	16-03-2009
			JP 2007186700 A	26-07-2007
			KR 20070075310 A	18-07-2007
EP 1674554	A	28-06-2006	CA 2531639 A1	24-06-2006
			JP 2006183051 A	13-07-2006
			US 2006137242 A1	29-06-2006
US 6106584	A	22-08-2000	AU 9072498 A	01-03-1999
			AU 9258398 A	01-03-1999
			CA 2294236 A1	18-02-1999
			CA 2294246 A1	18-02-1999
			DE 69802197 D1	29-11-2001
			DE 69802197 T2	04-07-2002
			DE 69802198 D1	29-11-2001
			DE 69802198 T2	04-07-2002
			WO 9907809 A1	18-02-1999
			WO 9907810 A1	18-02-1999
			EP 1007605 A1	14-06-2000
			EP 1007606 A1	14-06-2000
			JP 2001512780 T	28-08-2001
			JP 2001512781 T	28-08-2001
			US 6238447 B1	29-05-2001
US 2004226216	A1	18-11-2004	CA 2453966 A1	23-06-2004
			DE 10260714 A1	08-07-2004
			EP 1433836 A1	30-06-2004
			JP 2004204222 A	22-07-2004
			KR 20040057957 A	02-07-2004
US 3911053	A	07-10-1975	AT 326797 B	29-12-1975
			BE 806725 A1	30-04-1974
			CA 1019491 A1	18-10-1977
			CH 552023 A	31-07-1974
			DD 109642 A5	12-11-1974
			DE 2253245 A1	02-05-1974
			ES 420051 A1	01-07-1976
			FR 2204670 A1	24-05-1974
			GB 1438993 A	09-06-1976
			IT 997707 B	30-12-1975
			JP 898549 C	25-02-1978
			JP 49097842 A	17-09-1977
			JP 52022647 B	18-06-1977
			NL 7314774 A	02-05-1974
US 4161452	A	17-07-1979	AUCUN	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001119

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 674 554 A (CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 28 juin 2006 (2006-06-28) abrégé; revendications 1,8,9 alinéas [0012] - [0075] -----	1, 3-9, 17-30
A	US 6 106 584 A (MORE IAIN [GB]) 22 août 2000 (2000-08-22) colonne 6, ligne 1 - colonne 7, ligne 7; revendications 1-4 colonne 10, ligne 60 - colonne 12, ligne 7 -----	1-30
A	US 2004/226216 A1 (KRULL ET AL) 18 novembre 2004 (2004-11-18) revendications 1-30 abrégé -----	1-30
A	US 3 911 053 A (WIEST HUBERT ET AL) 7 octobre 1975 (1975-10-07) abrégé; revendications 1-4 -----	1-30
A	US 4 161 452 A (GALLUCCIO RICHARD A [US] ET AL) 17 juillet 1979 (1979-07-17) revendication 9 -----	1-30

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ジェラルディン パパン

フランス国 6 9 0 0 7 リヨン リュ シェブルイユ 7 1

(72)発明者 ヴァレリー エログエ

フランス国 3 3 7 0 0 メリニャック アレ デ パニヨー 7

Fターム(参考) 4H013 CC01

4J026 AA12 AA30 AA38 AC03 AC04 AC23 AC25 BA27 CA03 CA06
DB19 DB23 DB24