

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5800410号
(P5800410)

(45) 発行日 平成27年10月28日(2015.10.28)

(24) 登録日 平成27年9月4日(2015.9.4)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O L 1/197 (2006.01)
 C 1 O L 1/196 (2006.01)
 C 1 O L 1/222 (2006.01)
 C 1 O L 1/198 (2006.01)
 C 1 O L 1/04 (2006.01)

C 1 O L 1/197
 C 1 O L 1/196
 C 1 O L 1/222
 C 1 O L 1/198
 C 1 O L 1/04

請求項の数 30 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-512592 (P2010-512592)
 (86) (22) 出願日 平成20年6月17日(2008.6.17)
 (65) 公表番号 特表2010-530453 (P2010-530453A)
 (43) 公表日 平成22年9月9日(2010.9.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/004852
 (87) 国際公開番号 W02008/155090
 (87) 国際公開日 平成20年12月24日(2008.12.24)
 審査請求日 平成23年6月16日(2011.6.16)
 (31) 優先権主張番号 102007028306.9
 (32) 優先日 平成19年6月20日(2007.6.20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 398056207
 クラリアント・ファイナンス・(ビーブイ
 アイ)・リミテッド
 イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、
 ロード・タウン、ウィックハムズ・ケイ、
 シトコ ビルディング(番地なし)
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄用添加剤を含む向上された低温流動性を有する鉱油

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン及び少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸エステル5～10.5モル%から成るコポリマーから選択される、パラフィン結晶化用の核生成剤として作用する、少なくとも一種の油溶性化合物B)の、少なくとも1種の灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤A)を含む中間留分中における、該B)とは異なる、鉱油低温流動性改善剤C)の応答挙動を向上するための使用であって、ここで、前記洗浄用添加剤A)は、2個以上の窒素原子を含む極性基に結合した、10～500個のC原子をもつ少なくとも1つのアルキル残基またはアルケニル残基を含有する油溶性の両親媒性化合物であり、そして、低温流動性改善剤C)として、式 $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ で表される化合物と、少なくとも1つのアシル基を含む化合物の反応生成物である、油溶性の極性窒素化合物が使用される、[式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一または異なることができ、それらの基の少なくとも1つは $\text{C}_8\sim\text{C}_{36}$ アルキル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{36}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_8\sim\text{C}_{36}$ アルケニルを表し、残りの基が水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{36}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{36}$ アルケニル、シクロヘキシルまたは式 $-(\text{A}-\text{O})_x-\text{E}$ または $-(\text{CH}_2)_n-\text{NYZ}$ の基(但し、Aはエチル基またはプロピル基を示し、xは1～50の数、 $\text{E}=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ アルキル、 $\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ アリール、および $n=2, 3$ または4を意味し、YおよびZは、互いに独立して、 H 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ -アルキルまたは $-(\text{A}-\text{O})_x$ を意味する。)意味する。]、上記使用。

【請求項 2】

10

20

R^6 、 R^7 および R^8 の基の少なくとも 1 つが $C_{12} \sim C_{24}$ アルキル、 $C_{12} \sim C_{24}$ アルケニルまたはシクロヘキシルを表す、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

前記窒素含有洗浄用添加剤 A) の重量部を基準として 0.01 ~ 10 重量部のパラフィン結晶化用の核生成剤として作用する前記油溶性化合物 B) が使用される、請求項 1 または 2 に記載の使用。

【請求項 4】

前記中間留分が、灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤 A) を 10 ~ 10,000 ppm 含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の使用。

【請求項 5】

前記灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤 A) が 15 ~ 500 個の C 原子をもつアルキル残基を有している、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 6】

前記アルキル残基が 3 ~ 6 個の C 原子をもつ低級オレフィンのオリゴマーまたはそれらの混合物から誘導されたものである、請求項 5 に記載の使用。

【請求項 7】

2 - メチル - 2 - ブテン、2, 3 - ジメチル - 2 - ブテンおよび / またはイソブテンを 70 モル % 超含む、3 ~ 6 個の C 原子をもつ低級オレフィンのオリゴマーの混合物が使用される、請求項 6 に記載の使用。

【請求項 8】

前記灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤 A) が、ポリ(イソブチレン)、ポリ(2 - ブテン)、ポリ(2 - メチル - 2 - ブテン)、ポリ(2, 3 - ジメチル - 2 - ブテン)、ポリ(エチレン - コ - イソブチレン) およびアタクチック・ポリ(プロピレン) から選択され、末端二重結合を少なくとも 75 モル % の割合で含む高反応性の低分子量ポリオレフィンを使用して製造されたものである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 9】

前記灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤 A) が、次式で表されるポリアミンから誘導された極性部分を有している、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の使用。



[式中、それぞれの R^9 は、互いに独立して、水素、24 個までの C 原子を含むアルキル残基もしくはヒドロキシアルキル残基、ポリオキシアルキレン残基 - $(A - O)_r$ - またはポリイミノアルキレン残基 - $[A - N(R^9)]_s - (R^9)$ (但し、少なくとも 1 つの R^9 は水素を示し、q は 1 ~ 19 の整数であり、A は 1 ~ 6 個の C 原子をもつアルキレン残基を示し、r および s は、互いに独立して、1 ~ 50 の整数を表す) を示す。]

【請求項 10】

R^9 が水素を表し、q が少なくとも 3 の値を取る、請求項 9 に記載の使用。

【請求項 11】

前記灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤 A) が油溶性アルキル残基および極性キャップ基を有しており、そして前記油溶性アルキル残基と前記極性キャップ基が、C - N - 結合を介して、またはエステル結合、アミド結合もしくはイミド結合を介して互いに結合している、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 12】

前記灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤 A) が、蒸気圧浸透測定法によって測定された 800 g / モル超の平均分子量を有している、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 13】

低温流動性改善剤 C) として、エチレンと、ビニルエステル、アクリルエステル、メタクリルエステル、アルキルビニルエーテルおよびアルケンからなる群から選択された一種又は二種以上の 8 ~ 21 モル % のオレフィン性不飽和化合物とから成るコポリマーが追加的に使用され、ここで、前記化合物はヒドロキシ基で置換されることができ、これらコモ

10

20

30

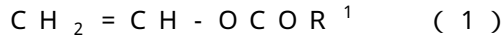
40

50

ノマーのうちの1種または複数がポリマー中に含まれることができ、前記低温流動性改善剤C)は前記グループB)の核生成剤より少なくとも1モル%高いコモノマー含有量を有している、請求項1～12のいずれか一項に記載の使用。

【請求項14】

低温流動性改善剤C)として、エチレンと次式1で表されるビニルエステル8～21モル%とから成るコポリマーが追加的に使用される、請求項13に記載の使用。



[式中、 R^1 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキルを意味し、そして前記アルキル基は1個または複数個のヒドロキシル基で置換されることができる。]

【請求項15】

R^1 が、7～11個の炭素原子をもつ分枝状のアルキル残基またはネオアルキル残基を表す、請求項14に記載の使用。

【請求項16】

前記エチレン-コポリマーが、酢酸ビニルと、前記式1で表される少なくとも1種の別のビニルエステルとを含んでおり、その際、 R^1 が $\text{C}_4 \sim \text{C}_{30}$ アルキルである、請求項14または15に記載の使用。

【請求項17】

低温流動性改善剤C)として、OH基に対してオルト位および/またはパラ位に1個または2個のアルキル残基をもつアルキルフェノールと、1～12個の炭素原子をもつアルデヒドとの縮合生成物であるアルキルフェノール-アルデヒド樹脂が追加的に使用される、請求項1～16のいずれか一項に記載の使用。

【請求項18】

前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルが、ビニルアルコールの $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ カルボン酸とのエステルである、請求項1～17のいずれか一項に記載の使用。

【請求項19】

前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルが、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ペンタン酸ビニル、ピバル酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、n-オクタン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、ネオノナン酸ビニル、イソデカン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、ネオウンデカン酸ビニルおよびイソトリデシル酸ビニルから選択される、請求項18に記載の使用。

【請求項20】

前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルが、不飽和カルボン酸の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコールとのエステルである、請求項1～17のいずれか一つに記載の使用。

【請求項21】

前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルが、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸プロピルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、アクリル酸ラウリル、およびメタクリル酸の対応するエステルから選択される、請求項20に記載の使用。

【請求項22】

エチレンとエチレン性不飽和カルボン酸エステルとから成る前記コポリマーが、総コモノマー含有量が最大で10.5モル%であることを条件として、3～8個のC原子をもつオレフィンから誘導された構造単位を3モル%までの量で含んでいる、請求項1～21のいずれか一項に記載の使用。

【請求項23】

前記パラフィン結晶化用の核生成剤として作用するエチレン-コポリマーB)の140で測定した熔融粘度が100～5,000mPa・sの範囲内にある、請求項1～22のいずれか一項に記載の使用。

【請求項24】

添加された油における、洗浄用添加剤A)とパラフィン結晶化用の核生成剤として作用するエチレン-コポリマーB)の量比が、それぞれ作用物質に基づいて、洗浄用添加剤1

10

20

30

40

50

重量部当たり核生成剤 0.01 ~ 10 重量部である、請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 25】

a) 2 個以上の窒素原子を含む極性基に結合した、10 ~ 500 個の C 原子をもつ少なくとも 1 つのアルキル残基またはアルケニル残基を含有する、油溶性の両親媒性化合物である、少なくとも 1 種の灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤 A)、

b) エチレンと少なくとも 1 種のエチレン性不飽和カルボン酸エステル 5 ~ 10.5 モル%とから成るコポリマーの中から選択された、パラフィン結晶化用の核生成剤として作用する少なくとも 1 種の油溶性化合物 B)、および

B) とは異なる鉱油流動性改善剤 C) であって、ここで該鉱油流動性改善剤 C) として、式 $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ [式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一または異なることができ、それらの基の少なくとも 1 つは $\text{C}_8 \sim \text{C}_{36}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{36}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_8 \sim \text{C}_{36}$ アルケニルを表し、残りの基が水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{36}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{36}$ アルケニル、シクロヘキシルまたは式 $-(\text{A}-\text{O})_x-\text{E}$ または $-(\text{CH}_2)_n-\text{NYZ}$ の基 (但し、A はエチル基またはプロピル基を示し、x は 1 ~ 50 の数、E = H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリール、および $n = 2, 3$ または 4 を意味し、Y および Z は、互いに独立して、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ - アルキルまたは $-(\text{A}-\text{O})_x$ を意味する。) 意味する。] で表される化合物と、少なくとも 1 つのアシル基を含む化合物の反応生成物である、油溶性の極性窒素化合物を含む添加剤。

【請求項 26】

R^6 、 R^7 および R^8 の基の少なくとも 1 つが $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{24}$ アルキル、 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{24}$ アルケニルまたはシクロヘキシルを表す、請求項 25 に記載の添加剤。

【請求項 27】

請求項 13 ~ 17 のいずれか一項に記載の化合物から選択される鉱油低温流動性改善剤 C) を追加的に含有する、請求項 25 または 26 に記載の添加剤。

【請求項 28】

a) 2 個以上の窒素原子を含む極性基に結合した、10 ~ 500 個の C 原子をもつ少なくとも 1 つのアルキル残基またはアルケニル残基を含有する、油溶性の両親媒性化合物である、少なくとも 1 種の灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤 A)、

b) エチレンと少なくとも 1 種のエチレン性不飽和カルボン酸エステル 5 ~ 10.5 モル%とから成るコポリマーの中から選択された、パラフィン結晶化用の核生成剤として作用する少なくとも 1 種の油溶性化合物 B)、及び

c) B) とは異なる少なくとも 1 種の鉱油低温流動性改善剤 C)、を含む、硫黄含有量が 100 ppm 未満および 90% 蒸留点が 360 未満である中間留分であって、ここで該鉱油流動性改善剤 C) として、式 $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ で表される化合物と、少なくとも 1 つのアシル基を含む化合物の反応生成物である、油溶性の極性窒素化合物が使用される、[式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一または異なることができ、それらの基の少なくとも 1 つは $\text{C}_8 \sim \text{C}_{36}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{36}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_8 \sim \text{C}_{36}$ アルケニルを表し、残りの基が水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{36}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{36}$ アルケニル、シクロヘキシルまたは式 $-(\text{A}-\text{O})_x-\text{E}$ または $-(\text{CH}_2)_n-\text{NYZ}$ の基 (但し、A はエチル基またはプロピル基を示し、x は 1 ~ 50 の数、E = H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリール、および $n = 2, 3$ または 4 を意味し、Y および Z は、互いに独立して、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ - アルキルまたは $-(\text{A}-\text{O})_x$ を意味する。) 意味する。]、上記の中間留分。

【請求項 29】

R^6 、 R^7 および R^8 の基の少なくとも 1 つが $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{24}$ アルキル、 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{24}$ アルケニルまたはシクロヘキシルを表す、請求項 28 に記載の中間留分。

【請求項 30】

10 ~ 24 個の C 原子をもつ脂肪酸のトリグリセリド、あるいはメタノールまたはエタ

10

20

30

40

50

ノールのエステル化によって得られる脂肪酸エステルである、動物由来および/または植物由来の油を40体積%まで含む、請求項28または29に記載の中間留分。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、洗浄用添加剤を含む鉱油留分の低温流動性を向上させる目的での核生成剤の使用、およびそれが添加された鉱油留分に関する。

【背景技術】

【0002】

環境保護法規がますます厳しくなり、規定の放出限界値を遵守させるためにエンジン技術に対する要求がますます高まっている。しかしその一方で、例えばバルブなどのエンジン部品が燃焼残渣で覆われるとエンジン特性に変化が生じ、放出量および消費量を共に高める結果になる。したがって、そのような堆積物を除去し、またはそのような生成を阻止する洗浄用添加剤がエンジン燃料に加えられている。それは、一般的に、温度安定な油性の疎水性残基のほかに極性のキャップ基を含む油性の両親媒性物質である。

【0003】

他方、世界の石油備蓄量が低下していく中で、ますます重質に傾斜した、つまりはパラフィン量の多い原油が採掘および加工されており、その結果、燃料油のパラフィン含量も高まっている。特に中間留分に含まれるパラフィンは、油温低下時には晶出し、一部油を封入した状態で凝集することがある。殊に冬季では、この結晶化および凝集によりエンジンおよび燃焼装置のフィルタが詰まり、そのため燃料の確実な配量が阻止され、状況によっては燃料供給の完全遮断が起こりかねない。加えて、環境保護の理由から燃料油の硫黄含有量を引き下げる目的で行われる水素化脱硫の増加が、低温リスクを伴うパラフィン成分の燃料油に占める割合を高める結果となり、パラフィン問題を悪化させている。

【0004】

中間留分には、低温流動特性の向上のために、沈殿するパラフィンの結晶構造および凝集傾向を変更させる化学添加剤、いわゆる低温流動性改善剤あるいは流動性改善剤がしばしば添加されるが、それらが添加された油は添加されていない油に比べてしばしば20超も低い温度でもポンピングおよび使用可能である。低温流動性改善剤としては、通常、エチレンおよび不飽和エステルから成る油性コポリマー、油性の極性窒素化合物および/または櫛形ポリマーが使用される。しかし、それらに加えて、また別の添加物も提案されている。

【0005】

エンジン技術に対する要求がますます強まり、燃料油およびその燃焼生成物の環境調和性要求がますます高まる中で、ますます効果の高い洗浄用添加剤が開発されている。しかも、それらは非常に高い配量率で使用されることが多い。それにより、例えばディーゼル燃料の場合では消費量が減少する、つまりエンジン性能が高められるとの報告がなされている。しかし、この添加剤は中間留分の低温流動性に対して、特に公知の低温流動性改善剤の効果に対して、しばしば良くない影響を及ぼしている。特に、終留点が低く、同時に芳香族炭化水素の含有量が少ない中間留分の場合、最新の洗浄用添加剤の存在下では従来の流動性改善剤によって満足のいく低温流動性に調節するのはしばしば困難であるか、またはそれどころか不可能である。つまり、洗浄用添加剤の添加によって、添加された低温流動性改善剤の効果に対する拮抗作用がしばしば観察される。その場合、パラフィン分散剤によって調節された中間留分のパラフィン分散性が損なわれ、それはパラフィン分散剤の用量を高めても回復させることができない。CFPPとして測定される、低温流動性改善剤が添加された油の濾過性も低温ではしばしば明らかに後退し、これは、流動性改善剤の配量を著しく高めることでしか補償できない。

【0006】

その場合に特に問題なのは、とりわけ、高級ポリアミンから誘導された洗浄用添加剤や、例えばこれらのポリアミンに対する何回かのアルキル化および/またはアシル化により

10

20

30

40

50

非常に高い分子量をもつに到った洗浄用添加剤である。また、疎水性残基が、強い立体障害のあるオレフィンから、および/または比較的分子量の大きな高分子ポリ(オレフィン)および/または何回も官能化されたポリ(オレフィン)から誘導された洗浄用添加剤も同様に特に問題である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第4211534号

【特許文献2】欧州特許第0398101号

【特許文献3】欧州特許出願公開第0154177号

【特許文献4】欧州特許第0777712号

【特許文献5】欧州特許第0413279号

【特許文献6】欧州特許出願公開第0606055号

【特許文献7】国際公開第96/28523号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明の課題は、洗浄用添加剤を含む中間留分における低温流動性改善剤の応答挙動を向上させることであつた。本発明のもう1つの課題は、低温流動性改善剤の応答挙動を損なわない、従来技術に比して向上された洗浄用添加剤を提供することであつた。

【課題を解決するための手段】

【0009】

驚くべきことに、パラフィン結晶化用の核生成剤として作用する特定の油溶性化合物は、窒素含有洗浄用添加剤による常用の低温流動性改善剤効果の阻害に対抗する、あるいはこの阻害を解消することを見出すに到つた。

【0010】

したがって、本発明の対象は、2個以上の窒素原子を含む極性基に結合した、10~500個のC原子をもつ少なくとも1つのアルキル残基またはアルケニル残基を含有する油溶性の両親媒性化合物である、少なくとも1種の灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤A)を含む中間留分中における、エチレンと少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸エステル2~10.5モル%とから成るコポリマーの中から選択された、パラフィン結晶化用の核生成剤として作用する少なくとも1種の油溶性化合物B)を、B)とは異なる鉱油低温流動性改善剤C)の応答挙動の向上のために使用することである。

【0011】

本発明のもう1つの対象は、C)とは異なり、エチレンと少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸エステル2~10.5モル%とから成るコポリマーの中から選択された、パラフィン結晶化用の核生成剤として作用する少なくとも1種の油溶性化合物B)を油に添加することによる、2個以上の窒素原子を含む極性基に結合した、10~500個のC原子をもつ少なくとも1つのアルキル残基またはアルケニル残基を含有する油溶性の両親媒性化合物である、灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤A)を含む中間留分における鉱油低温流動性改善剤C)の応答挙動を向上する方法である。

【0012】

本発明のさらなる対象は、

a) 2個以上の窒素原子を含む極性基に結合した、10~500個のC原子をもつ少なくとも1つのアルキル残基またはアルケニル残基を含有する油溶性の両親媒性化合物である、少なくとも1種の灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤A)、

b) エチレンと2~10.5モル%の少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸エステルとから成るコポリマーの中から選択された、パラフィン結晶化用の核生成剤として作用する、少なくとも1種の油溶性化合物B)、および

10

20

30

40

50

さらに、場合によっては

c) B)とは異なる鉱油低温流動性改善剤C)、
を含む添加剤である。

【0013】

好ましい一実施形態では、上記添加剤は、成分A)およびB)のほかに、B)とは異なる鉱油低温流動性改善剤C)を含んでいる。

【0014】

A)とB)との組合せを、以下では「本発明による添加剤」とも称する。

【0015】

本発明のさらなる対象は、

a) 2個以上の窒素原子を含む極性基に結合した、10～500個のC原子をもつ少なくとも1つのアルキル残基またはアルケニル残基を含有する油溶性の両親媒性化合物である、少なくとも1種の灰分を含まず窒素を含有する洗浄用添加剤A)、
b) エチレンと少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸エステル2～10.5モル%とから成るコポリマーの中から選択された、パラフィン結晶化用の核生成剤として作用する、少なくとも1種の油溶性化合物B)、および
c) B)とは異なる、少なくとも1種の鉱油低温流動性改善剤C)、
を含む、硫黄含有量が100ppm未満で90%蒸留点が360 未満の中間留分である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

低温流動性改善剤C)の応答挙動の向上とは、本発明によれば、低温流動性改善剤C)によって調節されるまたは調節可能な、かつ洗浄用添加剤A)の添加によって損なわれる中間留分の少なくとも1つの低温特性がパラフィン結晶化用の核生成剤として作用する化合物B)の添加によって向上されることと理解される。特に、核生成剤B)の添加によって、洗浄用添加剤A)の存在しない場合に、低温流動性改善剤C)によって調節されるまたは調節可能な低温特性が達成される。その場合、低温特性とは、中間留分の凝固点(Pour Point; 流動点)、低温濾過性(Cold Filter Plugging Point; 目詰まり点)、低温流動性(Low Temperature Flow)およびパラフィン分散性のそれぞれまたはそれらの組合せと理解される。

【0017】

中間留分中での流動性改善剤の応答挙動は、中間留分に10ppm超の窒素含有洗浄用添加剤A)が含まれている場合、特に20ppm超、とりわけ40ppm超、例えば50～2,000ppmの窒素含有洗浄用添加剤A)が含まれている場合に特に損なわれる。

【0018】

本発明による添加剤は、好ましくは、窒素含有洗浄用添加剤A)の重量部を基準として0.01～10重量部、特に0.05～5重量部、例えば0.1～3重量部のパラフィン結晶化用の核生成剤として作用する油溶性化合物B)を含んでいる。

【0019】

灰分を含まないとは、当該の添加剤が実質上、燃焼時にガス状の反応生成物を形成する元素だけで構成されているという意味である。添加剤は実質上、炭素、水素、酸素および窒素の諸元素だけで構成されているのが好ましい。特に、灰分を含まない添加剤は、金属および金属塩を実質上含んでいない。

【0020】

核生成剤とは、パラフィン含有油の冷却時にパラフィンの結晶化を開始させる化合物と理解される。したがって、核生成剤は、それらが添加された油のパラフィン結晶化の開始をより高い温度へと移行させ、例えば曇点または蠟発現温度(WAT)の測定によって決定することができる。核生成剤は、曇点を越える温度で油に溶解、パラフィン飽和温度を越えるか越えないところで晶出し始め、やがてパラフィン結晶化用のシードとして作用する化合物である。したがって、核生成剤はパラフィンによる油の過飽和を防止し、飽和濃

10

20

30

40

50

度近くで結晶化の方へ誘導する。その結果、同じサイズの多数の小さなパラフィン結晶が形成される。したがって、核生成剤の存在下ではそれが添加されていない油の場合より高い温度でパラフィン結晶化が始まる。これは、油の緩慢な冷却、例えば - 2 K / 分での冷却における示差熱分析 (D S C = 示差走査測熱) での W A T の測定によって確認することができる。

【 0 0 2 1 】

好ましくは、中間留分には、10 ~ 10 , 0 0 0 p p m、特に50 ~ 3 , 0 0 0 p p mの窒素含有洗浄用添加剤 A) が添加される。

【 0 0 2 2 】

好ましくは、アルキル残基またはアルケニル残基が洗浄用添加剤に油溶性を付与する。

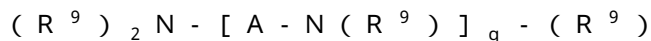
【 0 0 2 3 】

特に問題なのは、そのアルキル残基が15 ~ 500個のC原子、特に20 ~ 350個のC原子、例えば50 ~ 200個のC原子をもつ洗浄用添加剤である。このアルキル残基は直鎖状でも分枝状でもよいが、特に分枝状で存在する。好ましい一実施形態では、アルキル残基はプロペン、ブテン、ペンテン、ヘキセンおよびそれらの混合物など3 ~ 6個のC原子をもつ低級オレフィンのオリゴマーから誘導されるものである。これらオレフィンの好ましい異性体は、イソブテン、2 - ブテン、1 - ブテン、2 - メチル - 2 - ブテン、2 , 3 - ジメチル - 2 - ブテン、1 - ペンテン、2 - ペンテン、イソペンテンおよびそれらの混合物である。特に好ましいのは、プロペン、イソブテン、2 - ブテン、2 - メチル - 2 - ブテン、2 , 3 - ジメチル - 2 - ブテンおよびそれらの混合物である。とりわけ好ましいのは、70モル%超、特に80モル%超、例えば90モル%超または95モル%超の、2 - メチル - 2 - ブテン、2 , 3 - ジメチル - 2 - ブテンおよび/またはイソブテンを含むオレフィン混合物である。この種の洗浄用添加剤の製造に特に適しているのは、末端二重結合の割合が少なくとも75モル%、特に、少なくとも85%、とりわけ、少なくとも90%、例えば、少なくとも95%の、高反応性で低分子量のポリオレフィンである。低分子量のポリオレフィンとして特に好ましいのは、ポリ(イソブチレン)、ポリ(2 - ブテン)、ポリ(2 - メチル - 2 - ブテン)、ポリ(2 , 3 - ジメチル - 2 - ブテン)、ポリ(エチレン - コ - イソブチレン)およびアタクチック・ポリ(プロピレン)である。特に好ましいポリオレフィンの分子量は500 ~ 3 , 000 g / モルである。低級オレフィンのこの種オリゴマーは、例えば、B F ₃ や A l C l ₃ などのルイス酸、チーグラ触媒および特にメタロセン触媒を用いた重合によって得ることができる。

【 0 0 2 4 】

公知の低温添加剤の応答挙動にとって特に問題となる洗浄用添加剤の極性成分は、2 ~ 20個のN原子をもつポリアミンから誘導されたものである。この種のポリアミンは、例えば次式に相当する。

【 0 0 2 5 】



【 0 0 2 6 】

[式中、それぞれの R ⁹ は、互いに独立して、水素、24個までのC原子を含むアルキル残基もしくはヒドロキシアルキル残基、ポリオキシアルキレン残基 - (A - O) _r - またはポリイミノアルキレン残基 - [A - N (R ⁹)] _s - (R ⁹) (但し、少なくとも1つの R ⁹ は水素を示し、q は1 ~ 19の整数であり、A は1 ~ 6個のC原子をもつアルキレン残基を示し、r および s は、互いに独立して、1 ~ 50の整数を表す) を示す。]

【 0 0 2 7 】

通常、これはポリアミンの混合物、特にポリ(エチレンジアミン)および/またはポリ(プロピレンジアミン)の混合物である。その例として、エチレンジアミン、1 , 2 - プロピレンジアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン(D E T A)、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン(T E T A)、トリプロピレントトラミン、テトラエチレンペンタミン(T E P A)、テトラプロピレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン(P E H A)、ペンタプロピレンヘキサミンおよび重質ポリアミンが挙げ

10

20

30

40

50

られる。重質ポリアミンとは、一般に、微量のTEPAおよびPEHAのほか、主成分として、7個以上の窒素原子をもち、そのうちの2個以上が第一アミノ基の形態を取るオリゴマーを含むポリアルキレンポリアミンの混合物と理解される。このポリアミンは、しばしば、第三アミノ基を介して分枝した構造要素も含んでいる。

【0028】

他の適したアミンとしては、ピペラジンから誘導された環状構造単位を含むものがある。その場合、ピペラジン単位は、好ましくは、一方または両方の窒素原子に水素、24個までのC原子をもつアルキル残基もしくはヒドロキシアルキル残基、またはポリイミノアルキレン残基 - $[A - N(R^9)]_s - (R^9)$ (式中、A、 R^9 およびsは前述の意味を有する) を担持することができる。

10

【0029】

他の適したアミンとして、さらに、1,4-ジ(アミノメチル)-シクロヘキサンなどの脂肪族環式ジアミン、イミダゾリンなどの複素環式窒素化合物、および例えばN-(2-アミノエチル)ピペラジンなどのN-アミノアルキルピペラジンがある。

【0030】

その極性部分がヒドロキシル基を担持するポリアミン、複素環で置換されたポリアミン、および芳香族ポリアミンから誘導される洗浄用添加剤も問題である。その例として、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N¹-ビス-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(3-ヒドロキシブチル)テトラメチレンジアミン、N-2-アミノエチルピペラジン、N-2-アミノプロピルモルフォリン、N-3-アミノプロピルモルフォリン、N-3-(ジメチルアミノ)プロピルピペラジン、2-ヘプチル-3-(2-アミノプロピル)イミダゾリン、1,4-ビス(2-アミノエチル)ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、ならびにフェニレンジアミンおよびナフタリレンジアミンの様々な異性体、さらにこれらアミンの混合物が挙げられる。

20

【0031】

中間留分への低温用添加剤に関して特に重大な問題となるのは、前記式において R^9 が水素を表し、qが少なくとも3、特に、少なくとも4、例えば5、6または7の値を取る重質ポリアミンをベースとする洗浄用添加剤である。種々のポリアミンから成る混合物の場合、qが4以上の値、特にqが5以上の値、とりわけqが6以上の値のアミンの割合が使用されるアミンの総量に対して10重量%超、特に20重量%超、とりわけ50重量%超になれば特に重大な問題になることが判明している。

30

【0032】

洗浄用添加剤の油溶性アルキル残基と極性キャップ基は、直接C-N結合によって、またはエステル結合、アミド結合もしくはイミド結合を介して互いに結合することができる。したがって、洗浄用添加剤として好ましいのは、アルキルポリ(アミン)、マンニヒ反応生成物、炭化水素で置換されたコハク酸アミドおよびコハク酸イミド、ならびにこれらの物質クラスの混合物である。

【0033】

C-N結合を介して結合している洗浄用添加剤は、好ましくは、例えば、ポリイソブレンのポリアミンとの反応によって、例えばヒドロホルミル化およびそれに続く上記ポリアミンによる還元アミノ化によって得られるアルキルポリ(アミン)である。その場合、ポリアミンには1個または複数個のアルキル残基を結合させることができる。低温用添加剤にとって特に重大な問題になるのは、4個超のN原子をもつ、例えば5、6または7個のN原子をもつ高級ポリアミンをベースとする洗浄用添加剤である。

40

【0034】

アミド結合またはイミド結合を含む洗浄用添加剤は、例えばアルケニルコハク酸無水物のポリアミンとの反応によって得られる。その場合、アルケニルコハク酸無水物とポリアミンは、好ましくは約1:0.5~約1:1のモル比で反応させる。ベースとなるアルケニルコハク酸無水物の製造は、慣習どおり、エチレン性不飽和ポリオレフィンまたは塩素化ポリオレフィンをエチレン性不飽和ジカルボン酸に付加することによって行う。

50

【 0 0 3 5 】

アルケニルコハク酸無水物は、例えば、塩素化ポリオレフィンの無水マレイン酸との反応によって製造することができる。それに代わり、「エン反応」におけるポリオレフィンの無水マレイン酸への熱付加によっても製造可能である。その場合、ポリオレフィンにおけるオレフィンの総数に対して、末端二重結合を有する異性体が例えば75%超、特に85モル%超の高い割合を占める、高反応性のオレフィンが特に適している。末端に配置される二重結合は、ビニリデン二重結合 $[-CH_2-C(=CH_2)-CH_3]$ でもビニル二重結合 $[-CH=CH-CH_2-]$ でもよい。

【 0 0 3 6 】

アルケニルコハク酸無水物の製造における無水マレイン酸とポリオレフィンの反応では、両反応物のモル比は広い限界内で変わり得る。このモル比は、好ましくは10:1~1:5の間にすることができ、特に好ましいのは6:1~1:1である。無水マレイン酸は化学量論的に過剰に使用することが好ましく、例えば、1モルのポリオレフィンに対して1.1~3モルの無水マレイン酸とする。過剰の無水マレイン酸は、例えば蒸留によって反応液から取り除くことができる。

【 0 0 3 7 】

特にエン反応によって一次的に生成された付加体もオレフィン二重結合を含んでいるので、反応誘導が適切であれば、いわゆるビスマレイナートの生成下で不飽和ジカルボン酸のさらなる付加が可能である。その際に得られる反応生成物は、不飽和カルボン酸と反応したポリ(オレフィン)成分を基準として、アルキル残基1個につき平均で1超、好ましくは約1.01~2.0、特に1.1~1.8のジカルボン酸単位に当るマレイン化度を示す。上記アミンとの反応によって、洗浄用添加剤として明らかに効果の向上した生成物が得られる。他方、マレイン化度の上昇と共に低温流動性改善剤の効果の阻害も増大する。

【 0 0 3 8 】

アルケニルコハク酸無水物のポリアミンとの反応から、ポリアミン1個につき1個または複数個のアミド結合および/またはイミド結合を、およびアルキル残基1個につきマレイン化度に応じて1個または2個のポリアミンを担持し得る生成物が導き出される。この反応には、1モルのポリアミンにつき1.0~1.7、特に1.1~1.5モルのアルケニルコハク酸無水物が優先的に使用されるので、生成物中には遊離した第一アミノ基が残留する。また別の好ましい実施形態では、アルケニルコハク酸無水物とポリアミンが等分子で置換される。アルキル残基1個につき1.1以上の無水物基、例えばアルキル残基1個につき1.3以上の無水物基という高いアシル化度でのポリアミンのアルケニルコハク酸無水物との反応の場合では、低温用添加物の応答挙動にとって非常に問題のあるポリマーも生成される。

【 0 0 3 9 】

典型的な、特に好ましいアシル化窒素化合物は、アルキル残基1個当たり平均約1.2~1.5の無水物基をもち、そのアルキレン残基が50~400個のC原子を担持している、ポリ(イソブチレン)コハク酸無水物、ポリ(2-ブテニル)コハク酸無水物、ポリ(2-メチル-2-ブテニル)コハク酸無水物、ポリ(2,3-ジメチル-2-ブテニル)コハク酸無水物またはポリ(プロペニル)コハク酸無水物を約3~7個の窒素原子および約1~6のエチレン単位をもつポリ(エチレンアミン)の混合物と反応させることによって得られる。

【 0 0 4 0 】

ポリオレフィンで置換されたフェノールおよびポリアミンをベースとする油溶性のマニヒヒ反応生成物も、慣習的な低温流動性改善剤の効果の阻害する。この種のマニヒヒ塩基は公知の方法によって、例えば、フェノールおよび/またはサリチル酸を上記のポリオレフィン、例えばポリ(イソブチレン)、ポリ(2-ブテン)、ポリ(2-メチル-2-ブテン)、ポリ(2,3-ジメチル-2ブテン)あるいはアタクチック・ポリ(プロピレン)でアルキル化し、続いてアルキルフェノールを例えばホルムアルデヒドなど1~6

10

20

30

40

50

個のC原子をもつアルデヒドあるいはホルマリンまたはパラホルムアルデヒドなどその反応性等価物、例えばTEPA、PEHAなど上記ポリアミンまたは重質ポリアミンと縮合させることにより製造可能である。

【0041】

特に高い効率を示すが、同時に中間留分の低温用添加剤にとっては非常に重大な問題を含む洗浄用添加剤の平均分子量は、蒸気圧浸透測定法によれば、800g/mol超、特に2,000g/mol超、例えば3,000g/mol超である。上記洗浄用添加剤の平均分子量を、架橋反応剤によって高め、それによって使用目的に適合させることもできる。

【0042】

適した架橋反応剤としては、例えば、グルタルジアルデヒドなどのジアルデヒド、例えばビスフェノールAから誘導されたビスエポキシド、ジカルボン酸、および例えば無水マレイン酸やアルケニルコハク酸無水物などその反応誘導体、高級多価カルボン酸、および例えばトリメリット酸、トリメリット酸無水物およびピロメリット酸二無水物などその誘導体がある。

【0043】

パラフィン結晶化用の核生成剤として作用する好ましいエチレンのコポリマーB)は、少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸エステルから誘導された構造単位を、好ましくは4~10mol%、特に好ましくは4.5~9mol%、とりわけ5~7.9mol%含んでいる。エチレン性不飽和カルボン酸エステルとして適しているのは、一つにはビニルアルコールのC₁~C₂₀カルボン酸とのエステルである。酢酸ビニルの他に、特に、ビニルアルコールのC₄~C₁₄カルボン酸とのエステルが好ましい。特に好ましいのは、それぞれのアルキル残基またはアルケニル残基が直鎖状、およびとりわけ分枝状でよい脂肪族カルボン酸のエステルである。分枝状アルキル残基の中では、その分枝がカルボキシル基に対して1位にあるものが特に好ましい。特に好ましいのは、そのアルキル残基の第3C原子がカルボキシル基に結合しているネオカルボン酸である。適したビニルエステルの例は、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ペンタン酸ビニル、ピバル酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、n-オクタン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、ネオノナン酸ビニル、イソデカン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、ネオウンデカン酸ビニルおよびイソトリデシル酸ビニルである。

【0044】

アクリル酸およびメタクリル酸などの不飽和カルボン酸のC₁~C₂₀アルコール、特にC₄~C₁₄アルコールとのエステルも同様に、エチレン性不飽和カルボン酸エステルとして適している。脂肪アルコールとしては、直鎖状および分枝状の飽和のものが好ましい。特に適しているのは、分枝が、好ましくは、OH基に対して2位にある分枝状脂肪アルコールのエステルである。エチレン性不飽和カルボン酸エステルとして適しているのは、例えばアクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸プロピルエステル、アクリル酸n-ブチルエステル、アクリル酸イソブチルエステル、アクリル酸tert-ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、アクリル酸ラウリル、ならびにメタクリル酸のこれらに対応するエステルである。

【0045】

特に好ましい一実施形態では、パラフィン結晶化用の核生成剤として作用するコポリマーB)は、エチレンから誘導された構造単位のほかに、少なくとも2種のエチレン性不飽和カルボン酸エステルから誘導された構造単位も含んでいる。その場合特に、ビニルアルコールのC₁~C₄カルボン酸とのエステル、およびビニルアルコールのC₅~C₁₆カルボン酸とのエステルから誘導された構造単位を含むコポリマーが有効であることが実証された。この場合やはり、5~16個のC原子をもつ上記の分枝状カルボン酸が好ましい。この種のコポリマーB)の例は、エチレン、酢酸ビニルおよびネオノナン酸ビニルエステルから成るターポリマー、エチレン、酢酸ビニルおよびネオデカン酸ビニルエステルから成るターポリマー、エチレン、酢酸ビニルおよびネオウンデカン酸ビニルエステルから成るターポリマー、ならびにエチレン、酢酸ビニルおよび2-エチルヘキシルビニルエス

10

20

30

40

50

テルから成るターポリマーである。さらに、エチレンから誘導された構造単位のほかにビニルアルコールの $C_1 \sim C_4$ カルボン酸とのエステル、およびアクリル酸またはメタクリル酸の $C_5 \sim C_{20}$ アルコールとのエステルから誘導された構造単位をも含むコポリマーが有効であることが実証されている。このようなコポリマーB)の例は、エチレン、酢酸ビニルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルから成るターポリマー、エチレン、酢酸ビニルおよびアクリル酸オクチルから成るターポリマー、エチレン、酢酸ビニルおよびアクリル酸イソトリデシルから成るターポリマー、ならびにエチレン、酢酸ビニルおよびアクリル酸ステアリルから成るターポリマーである。その場合、短鎖エステルと長鎖エステルの比は広い範囲で変わり得る。その比は、好ましくは1:10~10:1、特に1:5~5:1、例えば1:3~3:1の範囲である。

10

【0046】

エチレンとエチレン性不飽和カルボン酸エステルとから成るコポリマーは、さらに、低級オレフィンから誘導された構造単位を僅かな量で含むことができる。好ましいオレフィンは、プロペン、n-ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘキセン、4-メチルペンテンおよびジイソブチレンなど、特に3~8個のC原子をもつものである。この種のターポリマーまたはより高級なポリマーは、総モノマー含有量が最大で10.5モル%、好ましくは最大で9.0、特に最大で7.9モル%であることを条件として、3モル%までの低級オレフィンを含むことができる。

【0047】

溶剤を含まないポリマーの140で測定した溶融粘度は、好ましくは100~5,000mPas、特に150~2,000mPas、例えば200~1,000mPasである。

20

【0048】

添加剤を含む油中の洗浄用添加剤A)と核生成剤B)の量比は広い限界内で変わり得る。洗浄用添加剤1重量部に対する核生成剤の使用量は、それぞれ作用物質に基づいて0.01~10重量部、特に0.05~5重量部、例えば0.1~3重量部が有効であることが特に実証されている。

【0049】

本発明に従って中間留分に使用される流動性改善剤C)としては、特に下記の物質クラスIII~VII中の1種または複数種が考慮されるが、好ましくはエチレン-コポリマー(成分III)またはそれと成分IV~VIIのうちの1種または複数種との混合物が使用される。その中で、エチレン-コポリマー(成分III)とアルキルフェノール-アルデヒド樹脂(成分V)の混合物およびエチレン-コポリマー(成分III)と櫛形ポリマー(成分VI)の混合物が有効であることが特に実証されている。パラフィンの分散には、特に、エチレン-コポリマー(成分III)と成分IVおよびV、または成分IVおよびVIの混合物が有効であることが実証されている。

30

【0050】

成分IIIとしての好ましい低温流動性改善剤は、エチレンとオレフィン性不飽和化合物とから成るコポリマーである。エチレン-コポリマーとしては、エチレンのほかにモノマーとして8~21モル%、特に10~18モル%のオレフィン性不飽和化合物を含むものが特に適している。但し、グループB)の核生成剤と組み合わせる場合、モノマーの含有量をグループB)の核生成剤より少なくとも1モル%、好ましくは少なくとも2モル%多くする。

40

【0051】

オレフィン性不飽和化合物として好ましいのは、ビニルエステル、アクリルエステル、メタクリルエステル、アルキルビニルエーテルおよび/またはアルケンであり、これら列挙した化合物はヒドロキシル基で置換することができる。ポリマー中には1個または複数個のモノマーを含有させることができる。

【0052】

ビニルエステルでは次式1のものが好ましい。

50

【 0 0 5 3 】



【 0 0 5 4 】

[式中、 R^1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル、好ましくは $\text{C}_4 \sim \text{C}_{16}$ アルキル、特に好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アルキルを意味する。] 別の実施形態では、上記のアルキル基を 1 個または複数個のヒドロキシル基で置換されることができる。

【 0 0 5 5 】

さらなる好ましい一実施形態では、 R^1 は 7 ~ 11 個の炭素原子、特に 8 個、9 個または 10 個の炭素原子をもつ分枝状アルキル残基またはネオアルキル残基を表している。特に好ましいビニルエステルは、その分枝がカルボニル基に対してアルファ位にある第二カルボン酸および特に第三カルボン酸から誘導されたものである。適したビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、ヘプタン酸ビニル、オクタン酸ビニル、ピバリン酸ビニルエステル、2 - エチルヘキサン酸ビニルエステル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニルおよびネオノナン酸ビニルエステル、ネオデカン酸ビニルエステル、ネオウンデカン酸ビニルエステルなどのパーサチック酸エステルがある。

【 0 0 5 6 】

さらなる好ましい一実施形態では、上記のエチレン - コポリマーは、酢酸ビニルと、上記の式 1 で表され、 R^1 が $\text{C}_4 \sim \text{C}_{30}$ アルキル、好ましくは $\text{C}_4 \sim \text{C}_{16}$ アルキル、特に好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アルキルである、少なくとも 1 種の別のビニルエステルとを含んでいる。

【 0 0 5 7 】

次式 2 で表されるものがアクリルエステルには好ましい。

【 0 0 5 8 】



【 0 0 5 9 】

[式中、 R^2 は水素またはメチル、および R^3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル、好ましくは $\text{C}_4 \sim \text{C}_{16}$ アルキル、特に $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アルキルを意味する。] 適したアクリルエステルは、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*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレートおよびこれらモノマーの混合物を包含する。別の一実施形態では、上記のアルキル基は 1 個または複数個のヒドロキシル基で置換されることができる。そのようなアクリルエステルの一例はヒドロキシエチルメタクリレートである。

【 0 0 6 0 】

次式 3 で表されるものがアルキルビニルエーテルには好ましい。

【 0 0 6 1 】



【 0 0 6 2 】

[式中、 R^4 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル、好ましくは $\text{C}_4 \sim \text{C}_{16}$ アルキル、特に $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アルキルを意味する。] 例としてメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソ - ブチルビニルエーテルが挙げられる。別の一実施形態では、上記のアルキル基は 1 個または複数個のヒドロキシル基で置換されることができる。

【 0 0 6 3 】

アルケン、好ましくは 3 ~ 30 個の炭素原子、より好ましくは 4 ~ 16 個の炭素原子、特に好ましくは 5 ~ 12 個の炭素原子をもつ単純な不飽和炭化水素である。適したアルケンとしては、プロペン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、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、ならびにメチルノルボルネン、ビ

10

20

30

40

50

ニルノルボルネンなどその誘導体がある。別の一実施形態では、上記アルキル基は1個または複数個のヒドロキシル基で置換することができる。

【0064】

特に好ましいのは、エチレンのほかに3.5～20モル%、特に8～15モル%の酢酸ビニルと、例えば2-エチルヘキサン酸ビニルエステル、ネオノナン酸ビニルエステルまたはネオデカン酸ビニルエステルなど、鎖状の、好ましくは分枝された0.1～12モル%、特に0.2～5モル%の少なくとも1つのビニルエステルとを含むターポリマーである。その場合、ターポリマーのコモノマー総含有量は、好ましくは8～21モル%、特に好ましくは12～18モル%である。他の特に好ましいコポリマーは、エチレンと8～18モル%の $C_{2} \sim C_{12}$ カルボン酸からのビニルエステルのほか、さらに0.5～10モル%の、プロペン、ブテン、イソブチレン、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などのオレフィンを含んでいる。

10

【0065】

これらエチレン-コポリマーおよびターポリマーの140における溶融粘度は、好ましくは20～10,000mPa s、より好ましくは30～5,000mPa s、特に好ましくは50～2,000mPa sである。 1H -NMR分光測定法によって測定された分枝度は、コモノマーに由来するものを除外して、好ましくは1～9 CH_3 /100 CH_2 基、特に好ましくは2～6 CH_3 /100 CH_2 基である。

【0066】

2種以上の上記のエチレン-コポリマーの混合物を使用することが好ましい。混合物のベースとなるポリマーは、少なくとも1つの特性が互いに相違していることが特に好ましい。例えば、ポリマーは互いに異なるコモノマーを含むものでよく、互いに異なるコモノマー含有量、分子量および/または分枝度を有するものでもよい。

20

【0067】

本発明による添加剤と成分IIIとしてのエチレン-コポリマーとの混合比は、使用状況に応じて広い限界内で変わり得るが、エチレン-コポリマーIIIがより大きな割合を占めることが多い。そのような添加剤と油の混合物は、本発明による添加剤の組合せ1重量部当たり、0.1～25、好ましくは0.5～10重量部のエチレン-コポリマーを含むことが好ましい。

【0068】

30

さらなる低温流動性改善剤として、油溶性の極性窒素化合物(成分IV)も適している。これは、好ましくは、脂肪アミンとアシル基を含む化合物の反応生成物である。好ましいアミンは、式 $NR^6R^7R^8$ で表される化合物である。式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一または異なることができ、これらの基の少なくとも1つは $C_8 \sim C_{36}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{36}$ シクロアルキル、 $C_8 \sim C_{36}$ アルケニル、特に $C_{12} \sim C_{24}$ アルキル、 $C_{12} \sim C_{24}$ アルケニルまたはシクロヘキシルを表し、残りの基は水素、 $C_1 \sim C_{36}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{36}$ アルケニル、シクロヘキシルまたは式 $-(A-O)_x-E$ もしくは $-(CH_2)_n-NYZ$ の基(但し、Aはエチル基またはプロピル基を表し、xは数1～50、E=H、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{30}$ アリール、およびn=2、3または4を意味し、YおよびZは、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルまたは $-(A-O)_x$ を意味する)を表す。式 $-[N-(CH_2)_n]_m-NR^6R^7$ のポリアミンも脂肪アミンとして適している。但し、mは1～20の数を表し、n、 R^6 および R^7 は上記の意味を有する。アルキル残基およびアルケニル残基は直鎖状のもので分枝状のものでよく、二重結合を2個まで含むことができる。それらは直鎖状で大方飽和されていることが好ましい。すなわち、ヨウ素価が75g l_2 /g未満、好ましくは60g l_2 /g未満、特に好ましくは1～10g l_2 /gである。特に好ましいのは、基 R^6 、 R^7 および R^8 のうちの2つが $C_8 \sim C_{36}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{36}$ シクロアルキル、 $C_8 \sim C_{36}$ アルケニル、特に $C_{12} \sim C_{24}$ アルキル、 $C_{12} \sim C_{24}$ アルケニルまたはシクロヘキシルを表す、第二脂肪族アミンである。適した脂肪アミンとしては、例えばオクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシ

40

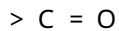
50

ルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、エイコシルアミン、ベヘニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジオクタデシルアミン、ジエイコシルアミン、ジベヘニルアミンおよびこれらの混合物がある。特別な例では、これらのアミンは、例えばココアミン、獣脂アミン、水素化獣脂アミン、ジココアミン、ジ獣脂アミンおよびジ（水素化獣脂アミン）など天然原料ベースの鎖切片（Kettenschritte）を含んでいる。特に好ましいアミン誘導体は、アミン塩、イミドおよび／またはアミド、例えば第二脂肪アミン、特にジココアミン、ジ獣脂アミンおよびジステアリルアミンのアミド・アンモニウム塩である。

【0069】

ここではアシル基とは、次式で表される官能基であると理解される。

【0070】



【0071】

アミンとの反応に適したカルボニル化合物は、モノマー、ポリマーを問わず、1個または複数個のカルボキシル基をもつ化合物である。モノマーのカルボニル化合物では2個、3個または4個のカルボニル基をもつものが好ましい。それらは酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含んでもよい。適したカルボン酸は、例えばマレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、コハク酸、 $C_1 \sim C_{40}$ アルケニルコハク酸、アジピン酸、グルタル酸、セバシン酸、マロン酸、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸およびそれらの反応誘導体、例えばエステル、無水物および酸ハロゲン化物である。ポリマーのカルボニル化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸など、特にエチレン性不飽和酸のコポリマーが有効であることが実証されており、特に好ましいのは無水マレイン酸のコポリマーである。コモノマーとしては、コポリマーに油性を付与するものが適している。油性とは、ここでは、コポリマーが脂肪アミンとの反応後に、現場で適用される配量率で投入先の間留分中に残滓なく溶けることと理解される。適したコモノマーは、例えば、アルキル残基に2～75個、好ましくは4～40個、特に好ましくは8～20個の炭素原子をもつオレフィン、アクリル酸およびメタクリル酸のアルキルエステル、アルキルビニルエステルおよびアルキルビニルエーテルである。オレフィンの場合、炭素数は二重結合に結び付いたアルキル残基に関係する。ポリマーのカルボニル化合物の分子量は、好ましくは400～20,000、特に好ましくは500～10,000、例えば1,000～5,000である。

【0072】

脂肪族アミンまたは芳香族アミンのうち、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カルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸もしくはテトラカルボン酸またはそれらの無水物との反応によって得られる油性の極性窒素化合物が特に有効なことが実証されている（米国特許第4211534号（特許文献1）参照）。同様に、油性の極性窒素化合物としての第二アミンをもつ、ニトリロトリ酢酸またはエチレンジアミンテトラ酢酸のようなアミノアルキレンポリカルボン酸のアミドおよびアンモニウム塩も適している（欧州特許第0398101号（特許文献2）参照）。その他の油性極性窒素化合物としては、無水マレイン酸と、場合によっては第一モノアルキルアミンおよび／または脂肪族アルコールと反応させることができる、不飽和化合物とのコポリマー（欧州特許出願公開第0154177号（特許文献3）、欧州特許第0777712号（特許文献4）参照）、アルケニルスピロビスラクトンのアミンとの反応生成物（欧州特許第0413279号（特許文献5）参照）および欧州特許出願公開第0606055号（特許文献6）に従う、不飽和無水ジカルボン酸、不飽和化合物をベースとするターポリマーおよび不飽和低級アルコールのポリオキシアルキレンエーテルの反応生成物がある。

【0073】

本発明によるエチレン・コポリマーⅠⅠⅠと、成分ⅠⅤとしての油性極性窒素化合物

10

20

30

40

50

との混合比は、使用状況に応じて変わり得る。そのような添加剤混合物は、本発明による添加剤の組合せ 1 重量部当たり、作用物質に基づき 0 . 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0 . 2 ~ 5 重量部の少なくとも 1 種の油溶性極性窒素化合物を含んでいることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

それ以外に、流動性改善剤としては、成分 V としてのアルキルフェノール - アルデヒド樹脂が適している。それに当るのは、特に、OH 基に対してオルト位および / またはパラ位に 1 個または 2 個のアルキル残基をもつアルキルフェノールから誘導されたアルキルフェノール - アルデヒド樹脂である。出発材料として特に好ましいのは、アルデヒドとの縮合能を有する少なくとも 2 個の水素原子を芳香族化合物 (A r o m a t e n) 上に担持するアルキルフェノール、特にモノアルキル化されたフェノールである。アルキル残基はフェノールの OH 基に対してパラ位にあることが特に好ましい。アルキル残基 (これは、成分 V については下記の定義に従い一般には炭化水素残基であると理解される) は、本発明による方法において使用できるアルキルフェノール - アルデヒド樹脂の場合、同一または異なることができ、飽和または不飽和であることができ、好ましくは 1 ~ 2 0 個、特に 4 ~ 1 6 個、例えば 6 ~ 1 2 個の炭素原子を有し ; 好ましくは、n - ブチル - 、イソブチル - 、t e r t - ブチル - 、n - ペンチル - 、イソペンチル - 、n - ヘキシル - 、イソヘキシル - 、n - オクチル - 、イソオクチル - 、n - ノニル - 、イソノニル - 、n - デシル - 、イソデシル - 、n - ドデシル - 、イソドデシル - 、テトラデシル - 、ヘキサデシル - 、オクタデシル - 、トリプロペニル - 、テトラプロペニル - 、ポリ (プロペニル) - およびポリ (イソブテニル) - 残基が挙げられる。好ましい一実施形態では、アルキルフェノール樹脂の製造に、様々なアルキル残基をもつアルキルフェノールの混合物が使用される。例えば、一方ではブチルフェノールを、および他方ではオクチルフェノール、ノニルフェノールおよび / またはドデシルフェノールを、モル比 1 : 1 0 ~ 1 0 : 1 でベースとする樹脂が有効であることが特に実証されている。

【 0 0 7 5 】

適したアルキルフェノール樹脂は、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸など他のフェノール類似体の構造単位およびエステル、アミドおよび塩などそれらの誘導体を含むことも、あるいはそれらから構成することも可能である。

【 0 0 7 6 】

アルキルフェノール - アルデヒド樹脂に適したアルデヒドは、1 ~ 1 2 個の炭素原子を有し、そしてとりわけ 1 ~ 4 個の炭素原子を有する、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、2 - エチルヘキサナール、ベンズアルデヒド、グリオキサル酸およびパラホルムアルデヒドおよびトリオキサンのようなこれらの反応性等価物などである。特に好ましいのは、パラホルムアルデヒド、特にホルマリンの形態のホルムアルデヒドである。

【 0 0 7 7 】

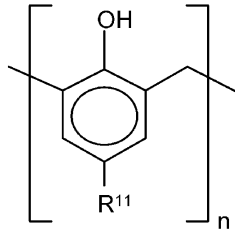
ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて、THF 中でポリ (スチレン) 標準試料に対して測定したアルキルフェノール - アルデヒド樹脂の分子量は、好ましくは 5 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0 g / モル、特に好ましくは 8 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 g / モル、就中 1 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 g / モル、例えば 1 , 5 0 0 ~ 3 , 0 0 0 g / モルである。この場合、アルキルフェノール - アルデヒド樹脂が少なくとも使用上重要な 0 . 0 0 1 ~ 1 重量 % の濃度で油溶性であることが前提となる。

【 0 0 7 8 】

本発明の好ましい一実施形態においては、次式で表される繰返し構造単位を有する、オリゴマーまたはポリマーを含むアルキルフェノール - ホルムアルデヒド樹脂である。

【 0 0 7 9 】

【化 1】



【 0 0 8 0 】

[式中、 R^{11} は $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルまたは - アルケニル、 $O - R^{10}$ または $O - C(O) - R^{10}$ を示し、 R^{10} は $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルまたは - アルケニルを示し、 n は 2 ~ 100 の数を示す。] R^{10} は、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルまたは - アルケニル、特に $C_4 \sim C_{16}$ - アルキルまたは - アルケニル、例えば $C_6 \sim C_{12}$ - アルキルまたは - アルケニルである。特に好ましくは、 R^{11} は $C_1 \sim C_{20}$ - アルキルまたは - アルケニル、特に $C_4 \sim C_{16}$ - アルキルまたは - アルケニル、例えば $C_6 \sim C_{12}$ - アルキルまたは - アルケニルを示す。好ましくは、 n は 2 ~ 50 の数、特に 3 ~ 25 の数、例えば 5 ~ 15 の数を示す。

10

【 0 0 8 1 】

これらのアルキルフェノール - アルデヒド樹脂は、公知の方法に従い、例えば対応するアルキルフェノールをホルムアルデヒドと、すなわち、アルキルフェノール 1 モル当り 0 . 5 ~ 1 . 5 モル、好ましくは 0 . 8 ~ 1 . 2 モルのホルムアルデヒドと縮合させることによって得ることができる。この縮合は溶剤なしで行うことができるが、鉱油、アルコール、エーテルなどのような、水とは全く、あるいはごく一部しか混合し得ない不活性有機溶剤の存在下で行うことが好ましい。特に好ましいのは、水と共に共沸混合物を生成し得る溶剤である。そのような溶剤としては、特に、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼンなどの芳香族化合物、および Shell sol (登録商標) AB など商業用のより高沸点溶剤混合物およびソルベントナフサが使用される。脂肪酸およびそれらの誘導体、例えばエタノールおよび特にメタノールなどの、1 ~ 5 個の C 原子をもつ低級アルコールとのエステル類もまた溶剤として適している。縮合は、好ましくは 70 ~ 200 °C、例えば 90 ~ 160 °C で行う。これらは、通常、0 . 05 ~ 5 重量%の塩基、あるいは、好ましくは 0 . 05 ~ 5 重量%の酸によって触媒作用を及ぼされる。酸性触媒としては、酢酸およびシュウ酸のようなカルボン酸のほか、特に、塩酸、リン酸および硫酸などの強い鉱酸並びにスルホン酸が常用される触媒である。特に適した触媒は、少なくとも 1 つのスルホン酸基、および 1 ~ 40 個の C 原子、好ましくは 3 ~ 24 個の C 原子をもつ、少なくとも 1 つの飽和または不飽和の、直鎖状、分枝状および / または環状の炭化水素残基を含むスルホン酸である。特に好ましいのは芳香族スルホン酸、とりわけ 1 個または複数個の $C_1 \sim C_{28}$ アルキル残基、特に $C_3 \sim C_{22}$ アルキル残基をもつアルキル芳香族モノスルホン酸である。適している例は、メタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、2 - メシチレンスルホン酸、4 - エチルベンゼンスルホン酸、イソプロピルベンゼンスルホン酸、4 - プチルベンゼンスルホン酸、4 - オクチルベンゼンスルホン酸；ドデシルベンゼンスルホン酸、ジドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸である。これらのスルホン酸の混合物も適している。通常、これらは反応終了後に、それら自体の形態または中和された形態で生成物中に残る。中和のために、アミンおよび / または芳香族塩基が生成物中に残ることができることから、それらを使用するのが好ましい；金属イオンを含み、そのため灰分を生成する塩は、通常分離される。

20

30

40

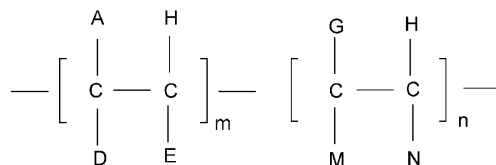
【 0 0 8 2 】

同様に流動性改善剤として適している櫛形ポリマー (成分 VI) は、例えば次式で説明することができる。

【 0 0 8 3 】

50

【化 2】



【0084】

式中の記号は次の意味である。

- A R'、COOR'、OCOR'、R''-COOR'、OR'；
 D H、CH₃、AまたはR''；
 E H、A；
 G H、R''、R''-COOR'、アリール残基または複素環残基；
 M H、COOR''、OCOR''、OR''、COOH；
 N H、R''、COOR''、OCOR、アリール残基；
 R' 8～20個、好ましくは10～18個の炭素原子をもつ炭化水素鎖；
 R'' 1～10個の炭素原子をもつ炭化水素鎖；
 m 0.4～1.0の数；および
 n 0～0.6の数。

10

【0085】

適した櫛形ポリマーは、例えば、マレイン酸またはフマル酸のようなエチレン性不飽和ジカルボン酸と、オレフィンのような別のエチレン性不飽和モノマーとの、または例えば酢酸ビニルなどのビニルエステルとのコポリマーである。その場合特に適したオレフィン

20

【0086】

例えば、末端二重結合の高い割合を有するポリ（イソブチレン）のような、オリゴマー化されたC₂～C₆-オレフィンをベースとする長鎖オレフィンもまた、コモノマーとして適している。通常、これらのコポリマーは、少なくともその50%までが、10～20個、特に12～18個のC原子をもつアルコールでエステル化される。適したアルコール

30

【0087】

流動性改善剤としては、そのほかに、油溶性のポリオキシアルキレン化合物（成分V I I）、例えば、12～30個のC原子をもつ少なくとも1つのアルキル残基を担持するポリオール

40

【0088】

本発明に特に適したポリオールは、分子量が約100～約5,000g/mol、好ましくは200～2,000g/molのポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール

50

、ポリブチレングリコールおよびそれらの混合重合物である。特に好ましい一実施形態では、油溶性ポリオキシアルキレン化合物は、3個以上のOH基をもつポリオール、好ましくは3～約50個のOH基、例えば4～10個のOH基をもつポリオール、特にネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビタン、ペンタエリトリト(Pentaerythrit)から誘導される、並びに縮合によってこれらから得られるオリゴマー、例えばポリグリセリンなど2～10個のモノマー単位をもつものから誘導される。高級ポリオール、例えばソルビトール、サッカロース、グルコース、フルクトース、並びにそれらのオリゴマー、例えばシクロデキストリンもまた、それらのエステル化またはエーテル化されたアルコキシレートが少なくとも使用上重要な量で油溶性である限り、ポリオールとして適している。従って、ポリオキシアルキレン化合物は、油溶性を付与する複数のアルキル残基に結合された分枝状のポリオキシアルキレン核を有することが好ましい。

10

【0089】

ポリオールは、一般的に、ポリオールのヒドロキシル基1個当り3～70モルのアルキレンオキシド、好ましくは4～50モル、特に5～20モルのアルキレンオキシドで転化される。好ましいアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシドである。アルコキシル化は公知の方法によって行う。

【0090】

アルコキシル化されたポリオールのエステル化に適した脂肪酸は、好ましくは12～30個、特に好ましくは16～26個のC原子を有する。適した脂肪酸は、例えばラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エルカ酸、パルミトオレイン酸、ミリストオレイン酸、リシノール酸、ならびに天然油脂から得られる脂肪酸混合物である。好ましい脂肪酸混合物は、少なくとも20個のC原子をもつ脂肪酸を50モル%超含んでいる。エステル化に使用される脂肪酸の50モル%未満、より好ましくは10モル%未満が二重結合を含むことが好ましく；特に、その大方は飽和されている。エステル化は、低級アルコールを含むエステル(例えば、メチルエステルまたはエチルエステル)などの脂肪酸の反応性誘導体または無水物から出発して行うこともできる。

20

【0091】

本発明において大方に飽和されているとは、使用された脂肪酸または脂肪アルコールのヨウ素価が、脂肪酸または脂肪アルコール100g当たり5gIまでであると理解される。

30

【0092】

アルコキシル化されたポリオールのエステル化には、上記脂肪酸と油溶性の多価カルボン酸との混合物も使用することができる。適した多価カルボン酸の例は、二量体脂肪酸、アルケニルコハク酸、芳香族ポリカルボン酸、並びに無水物およびC₁～C₅エステルなどそれらの誘導体である。好ましいのは、8～200個、特に10～50個のC原子をもつアルキル残基を有するアルケニルコハク酸およびそれらの誘導体である。例えば、ドデセニルコハク酸無水物、オクタデセニルコハク酸無水物およびポリ(イソブテニル)コハク酸無水物である。その際、多価カルボン酸は30モル%まで、好ましくは1～20モル%、特に2～10モル%の僅かな割合で使用することが好ましい。

40

【0093】

エステルと脂肪酸は、一方ではヒドロキシル基の含有量について、他方ではカルボキシル基の含有量について、1.5:1～1:1.5の比で、好ましくは1.1:1～1:1.1の比で、特に好ましくは等モル量でエステル化に使用される。生成されたエステルの酸価は、一般的に15mg KOH/g未満、好ましくは10mg KOH/g未満、特に5mg KOH/g未満である。エステルのOH価は、好ましくは20mg KOH/g未満、特に好ましくは10mg KOH/g未満である。

【0094】

好ましい一実施形態では、末端ヒドロキシル基は、ポリオールのアルコキシル化の後に

50

、例えば酸化によって、またはジカルボン酸との反応によって末端カルボキシル基に転化される。本発明によるポリオキシアルキレンエステルは、8～50個、特に12～30個、とりわけ16～26個のC原子をもつ脂肪アルコールとの反応によっても同様に得ることができる。好ましい脂肪アルコールまたは脂肪アルコール混合物は、少なくとも20個のC原子をもつ脂肪アルコールを50モル%超含んでいる。エステル化に使用される脂肪アルコールのうち二重結合を含むものの割合は、好ましくは50モル%未満、特に10モル%未満であり、特に好ましくは、大方飽和されている。上記の割合のポリ(アルキレンオキシド)を含み、その脂肪アルコールおよび脂肪酸が上記のアルキル鎖長および飽和度を有している、アルコキシ化された脂肪アルコールの脂肪酸とのエステルも本発明によれば適している。

10

【0095】

さらに、上記のアルコキシ化されたポリオールは、8～50個、特に12～30個、とりわけ16～26個のC原子をもつ脂肪アルコールとのエーテル化によって、本発明に適したポリオキシアルキレン化合物に転化することができる。この目的に好ましい脂肪アルコールは直鎖状で、大方が飽和されている。エーテル化は完全に、あるいは少なくとも大方行うことが好ましい。エーテル化は公知の方法に従って行う。

【0096】

特に好ましいポリオキシアルキレン化合物は、3個、4個および5個のOH基をもつポリオールから誘導されたものであり、それらはポリオールのヒドロキシル基1個当り約5～10モルのエチレンオキシド由来の構造単位を担持し、かつ、大方飽和されたC₁₇～C₂₄の脂肪酸により大方エステル化されている。他の特に好ましいポリオキシアルキレン化合物としては、大方飽和されたC₁₇～C₂₄の脂肪酸によってエステル化された分子量約350～1,000g/molのポリエチレングリコールがある。特に適しているポリオキシアルキレン化合物の例としては、以下に挙げるように、ステアリン酸および特にベヘン酸によってエステル化された分子量350～800g/molのポリエチレングリコールがある。ジステアリン酸ネオペンチルグリコール-14-エチレンオキシド(14モルのエチレンオキシドによってアルコキシ化され、続いて2モルのステアリン酸によってエステル化されたネオペンチルグリコール)、および特にジベヘン酸ネオペンチルグリコール-14-エチレンオキシド、トリステアリン酸グリセリン-20-エチレンオキシド、ジベヘン酸グリセリン-20-エチレンオキシドおよび特にトリベヘン酸グリセリン-20-エチレンオキシド、トリベヘン酸トリメチロールプロパン-22-エチレンオキシド、トリステアリン酸ソルビタン-25-エチレンオキシド、テトラステアリン酸ソルビタン-25-エチレンオキシド、トリベヘン酸ソルビタン-25-エチレンオキシドおよび特にテトラベヘン酸ソルビタン-25-エチレンオキシド、トリベヘン酸ペンタエリトリトール-30-エチレンオキシド、テトラステアリン酸ペンタエリトリトール-30-エチレンオキシドおよび特にテトラベヘン酸ペンタエリトリトール-20-エチレンオキシド-10-プロピレンオキシド。

20

30

【0097】

本発明による添加剤と、他の成分V、VIおよびVIIとの混合比は、一般的に、それぞれ1:10～10:1、好ましくは1:5～5:1である。

40

【0098】

洗浄用添加剤A)と核生成剤B)とだけを含む本発明による添加剤は、好ましくは10～90重量%、特に20～80重量%、例えば30～70重量%の洗浄用添加剤A)と、10～90重量%、特に20～80重量%、例えば30～70重量%の核生成剤B)とを含む。他の低温流動性改善剤C)も添加される場合、添加剤は、好ましくは15～80重量%、より好ましくは20～70重量%の洗浄用添加剤A)、2～40重量%、好ましくは5～25重量%の核生成剤B)、および15～80重量%、好ましくは20～70重量%の低温流動性改善剤C)を含む。

【0099】

50

本発明による添加剤は、取り扱いを容易にする目的で、10～95重量%、好ましくは20～80重量%、例えば25～60重量%の溶剤を含む濃縮物として使用することが好ましい。好ましい溶剤は高沸点の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エステル、エーテルおよびそれらの混合物である。そのような濃縮物は、洗浄用添加剤A) 1重量部当たり、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、例えば0.1～3重量部の核生成剤として作用する化合物B)を含んでいることが好ましい。

【0100】

本発明による核生成剤B)は、慣習的な流動性改善剤のための洗浄用添加剤を含む、灯油、ジェット燃料、ディーゼルおよび燃料油などの中間留分に対し、流動点およびCFPP値の低下、ならびにパラフィン分散性の向上に関して、その応答挙動を向上させる。

10

【0101】

鉱油留分で特に好ましいのは中間留分である。中間留分とは、特に、原油の蒸留によって得られる、約150～450の範囲、特に約170～390の範囲で沸騰する鉱油、例えば灯油、ジェット燃料、ディーゼルおよび燃料油のことである。通常、中間留分には約5～50重量%、例えば約10～35重量%のn-パラフィンが含まれており、そのうちの長鎖成分が冷却時に晶出して中間留分の流動性が損なわれることがある。芳香族炭化水素含有量が21重量%未満、例えば19重量%未満と低い値である、本発明による組成物が中間留分中では特に有利である。本発明による組成物は、そのほかに、低い終留点をもつ、すなわち、90%蒸留点が360未満、特に350未満、特別な例では340未満である中間留分中においても、さらに、20～90%蒸留体積の沸点範囲が120未満、特に110未満である中間留分中においても特に有利である。芳香族化合物とは、単環式、二環式および多環式の芳香族化合物の総称であると理解され、これはDIN EN 12916(2001年発行版)に従ってHPLCを用いて測定することができる。中間留分は、例えば脂肪酸メチルエステルなどの、下記で詳述する動物由来および/または植物由来の油もまた、僅かな量、例えば40体積%まで、好ましくは1～20体積%、特に好ましくは2～15体積%、例えば3～10体積%の量で含むこともできる。

20

【0102】

本発明による組成物は、再生性のある原料(バイオ燃料)をベースとする洗浄用添加剤含有燃料の低温特性を向上させるのにもまた適している。バイオ燃料とは、動物性原料、および好ましくは植物性原料または両方から得られる油、および燃料として、特にディーゼルまたは燃料油として使用できるそれらの誘導体であると理解される。それらに相当するのは、特に、10～24個のC原子をもつ脂肪酸のトリグリセリド、並びにメタノールまたはエタノールなどの低級アルコールの、それらのエステル化によって得られる脂肪酸エステルである。

30

【0103】

適したバイオ燃料は、例えば菜種油、コリアンダー油、大豆油、綿実油、ヒマワリ油、ひまし油、オリーブ油、落花生油、コーン油、アーモンド油、パーム核油、ココヤシ油、からし種子油、牛脂、骨油、魚油および使い古しの食用油である。その他の例としては、小麦、ジュート、ゴマ、シアバター樹の木の実(Scheabbaumnuss)、落花生油および亜麻仁油から誘導された油も挙げられる。バイオディーゼルとも称される脂肪酸アルキルエステルは、従来技術において公知の方法によりこれらの油から誘導することができる。グリセリンでエステル化した脂肪酸の混合物である菜種油は、多量に、しかも菜種の圧搾により簡単に製出することができるので好まれる。そのほかでは、同様に広く普及しているヒマワリ油、パーム油、大豆油およびそれらと菜種油との混合物も好ましい。

40

【0104】

バイオ燃料として特に適しているのは、脂肪酸の低級アルキルエステルである。ここでは、例えば、14～22個の炭素原子をもつ脂肪酸、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトール酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコサン酸、ガドレイン酸、ドコサン酸またはエルカ酸などのエチルエステル、プロピルエステル、ブチ

50

ルエステル、特にメチルエステルの商業上慣習的な混合物が考慮される。好ましいエステルは50～150、特に90～125のヨウ素価を有している。特に有利な特性を示す混合物は、主として、すなわち少なくとも50重量%までの割合で、16～22個の炭素原子および1個、2個または3個の二重結合をもつ脂肪酸のメチルエステルを含んでいる。脂肪酸の好ましい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。

【0105】

上記添加剤は単独で、あるいは他の添加剤、例えば別の流動点降下剤 (Stocpunkterniedrigger) または脱蠟剤、別の洗浄剤、酸化防止剤、セタン価改善剤、曇り防止剤、乳化破壊剤、分散剤、消泡剤、染料、防腐剤、潤滑助剤、スラッジ防止剤、香料および/または曇点降下剤と組み合わせても使用することができる。

10

【実施例】

【0106】

例

中間留分の低温流動性の向上

中間留分の低温流動特性に対する本発明による添加剤の効果を評価するために、洗浄用添加剤 (A) を、様々な核生成剤 (B) および下記の特性をもつ他の流動性改善剤 (C) と共に使用した。

【0107】

洗浄用添加剤の、鉱油および鉱油留分用の公知の低温流動性改善剤に対する否定的な作用を、核生成剤によって抑制させることについて、CFPPテスト (EN116に従ったCold Filter Plugging Test) に基づいて説明する。

20

【0108】

さらに、中間留分中におけるパラフィン分散性は次のように短い沈殿テストで測定される。

【0109】

表に示された添加剤成分を加えた150mlの中間留分を200mlのメスシリンダに仕込み、冷却棚に置いて-2 / 時間の割合で-13 に冷却し、この温度で16時間放置し。続いて、沈殿したパラフィン相、ならびにその上澄みの油相について、体積および外観を視覚的に測定して評価する。僅かな沈殿量と混濁した油相がパラフィンの良好な分散性を指し示している。

30

【0110】

加えて、低温貯蔵の直後に、下部の20体積%を分離し、IP3015に従って曇点を決定する。油のブランク値からの下方相の曇点 (C_{PKS}) の偏差が僅かしかない場合、良好なパラフィン分散性であることを示している。

【表 1】

表 1:試験油の特性評価

試験油として、ヨーロッパの諸精油所からの現物の中間留分を利用した。CFPP値の測定はEN116に従って、曇点の測定はISO3015に従って行った。芳香族炭化水素基の測定はDIN EN12916(2001年11月発行版)に従って行った。

	試験油 1	試験油 2	試験油 3
蒸留			
初留点 [°C]	192	186	165
20% [°C]	250	222	228
90% [°C]	322	324	335
(90-20)% [°C]	72	102	107
終留点 [°C]	347	352	359
曇点 [°C]	-8.0	-8.9	-4.4
目詰まり点 [°C]	-10	-10	-5
15°Cでの密度 [g/cm ³]	0.835	0.8307	0.8273
硫黄含量 [ppm]	< 10	< 10	15
芳香族炭化水素含有量 [重量%]	19.6	18.8	22.8
内訳 単量体 [重量%]	18.0	18.2	20.6
二量体 [重量%]	1.6	0.6	2.1
重合体 [重量%]	< 0.1	< 0.1	0.1

【0 1 1 1】

次の添加剤を使用した。

【0 1 1 2】

(A) 使用した洗浄用添加剤の特性評価

洗浄用添加剤 A としては、表 2 に記載の、高反応性ポリオレフィン（末端二重結合の割合 90%未満、マレイン化度約 1.2 ~ 1.3）をベースとするアルケニルコハク酸無水物（ASA）とポリアミンの様々な反応生成物を使用した。その場合、ポリアミン 1 モル当たり 1.0 ~ 1.5 モルのアルケニルコハク酸無水物のモル比でアルケニルコハク酸無水物とポリアミンを反応させた（表 2 参照）。配量性を向上するため、洗浄用添加剤は比較的沸点の高い芳香族系溶剤に溶解した 33%濃度溶液として使用した。表 2 ~ 4 に記載された洗浄用添加剤 A）および核生成剤 B）の配量率は使用された作用物質をベースにした値である。

【0 1 1 3】

(B) 使用した核生成剤の特性評価

B 1) 比較的高沸点の芳香族系溶剤中の 50%濃度の、エチレンと 9.3 モル%の酢酸ビニルのコポリマー。

B 2) 比較的高沸点の芳香族系溶剤中の 50%濃度の、エチレンと 7 モル%のネオデカン酸ビニルエステルのコポリマー。

B 3) 比較的高沸点の芳香族系溶剤中の 5 0 % 濃度の、エチレン、3 . 2 モル % の酢酸ビニルおよび 4 . 5 モル % のアクリル酸 2 - エチルヘキシルのターポリマー。

【 0 1 1 4 】

(C) 使用した他の流動性改善剤の特性評価

C 1) ケロシン中の 6 5 % 濃度の、1 4 0 で測定した熔融粘度 V_{140} が 9 5 m P a s である、エチレン、1 3 モル % の酢酸ビニルおよび 2 モル % のネオデカン酸ビニルエステルから成るターポリマー。

C 2) ケロシン中の 5 6 % 濃度の、C 1) と同じ割合の混合物、およびエチレンと 1 3 . 5 モル % の酢酸ビニルから成り、1 4 0 で測定した熔融粘度 V_{140} が 1 2 5 m P a s であるコポリマー。

10

C 3) 比較的高沸点の芳香族系溶剤中の 5 0 % 濃度の、C 1 4 / C 1 6 の - オレフィンと無水マレイン酸のコポリマーと、2 当量の水素化ジ獣脂アミンとの反応生成物 2 部と、ノニルフェノール - ホルムアルデヒド樹脂 1 部との混合物。

C 4) 比較的高沸点の芳香族系溶剤中の 5 0 % 濃度の、欧州特許第 0 3 9 8 1 0 1 号 (特許文献 2) に従って調製したエチレンジアミンテトラ酢酸と 4 当量のジ獣脂アミンとのアミド - アンモニウム塩への反応生成物。

C 5) 比較的高沸点の芳香族系溶剤中の 5 0 % 濃度の、無水フタル酸と 2 当量のジ (水素添加獣脂) アミンの反応生成物と、フマル酸ジテトラデシルエステルのコポリマーとのそれぞれ等量の混合物。

【 0 1 1 5 】

20

試験油 1 における C F P P 値の測定は、油に 2 0 0 p p m の C 2 および 1 5 0 p p m の C 3 を添加した後に行った。

【 0 1 1 6 】

表 3 および表 4 の例では、洗浄用添加剤 A 1 として、ポリ (イソブテニル) コハク酸無水物と、表 2 、例 4 のペンタエチレン - ヘキサミンの反応生成物を、洗浄用添加剤 A 2 として、ポリ (イソブテニル) コハク酸無水物と表 2 、例 1 3 のペンタエチレン - ヘキサミンの反応生成物を使用した。

【 0 1 1 7 】

【表 2】

表2:試験油1における、洗浄用添加剤に起因する拮抗作用に対する核生成剤の効果

例	洗浄用添加剤(DA)			ASA(モル)/ポリ アミン(モル)	DAの配量率、 単位ppm	試験油1のCFPP[°C]		
	ポリオレ フィン	ポリオレ フィンのMw	ポリアミン			DAなし	DAあり	DA+核生成剤
1	PIB	700	TEPA	1.0	150	-29	-25	50 ppm B2 -29
2	PIB	700	TEPA	1.4	150	-29	-26	50 ppm B2 -30
3	PIB	1000	PEHA	1.0	150	-29	-22	75 ppm B1 -28
4	PIB	1000	PEHA	1.5	150	-29	-21	75 ppm B3 -29
5	PIB	1000	PAM	1.0	150	-29	-18	50 ppm B2 -27
6	PIB	1000	PAM	1.3	150	-29	-15	50 ppm B2 -29
7	PIB	1000	PAM	1.3	150	-29	-15	75 ppm B2 -30
8	PIB	1000	PAM	1.3	150	-29	-15	100 ppm B2 -29
9	APP	1150	PEHA	1.5	150	-29	-26	50 ppm B1 -30
10	APP	1150	PAM	1.0	150	-29	-20	50 ppm B1 -29
11	APP	1150	PAM	1.5	150	-29	-20	50 ppm B2 -28
12	P2B	1000	PAM	1.1	150	-29	-11	50 ppm B3 -29
13	P2B	1000	PAM	1.4	150	-29	-14	50 ppm B3 -28

DA=洗浄用添加剤、PIB=ポリ(イソブチレン)、APP=アタクチック-ポリ(プロピレン)、P2B=2-ブテンの割合が約80%の様々なブテン異性体の混合物からのポリ(ブテン)、TEPA=テトラエチレンペンタミン、PEHA=ペンタエチレン-ヘキサミン、PAM=重質ポリアミン

【表 3】

表3:試験油2における低温流動性の向上

	添加剤				試験油2
例	A	B	C		CFPP[°C]
14(比較例)	—	—	75 ppm C2	—	-14
15(比較例)	—	—	100 ppm C2	—	-19
16(比較例)	—	—	150 ppm C1	—	-20
17(比較例)	—	—	75 ppm C1	150 ppm C3	-21
18(比較例)	—	—	100 ppm C1	150 ppm C3	-29
19(比較例)	—	—	150 ppm C1	150 ppm C3	-31
20(比較例)	50 ppm A1	—	75 ppm C1	150 ppm C3	-14
21(比較例)	50 ppm A1	—	100 ppm C1	150 ppm C3	-19
22(比較例)	50 ppm A1	—	150 ppm C1	150 ppm C3	-20
23(比較例)	50 ppm A1	—	150 ppm C1	250 ppm C3	-20
24	50 ppm A1	25 ppm B2	75 ppm C1	150 ppm C3	-20
25	50 ppm A1	25 ppm B2	100 ppm C1	150 ppm C3	-30
26	50 ppm A1	25 ppm B1	100 ppm C1	150 ppm C3	-28
27(比較例)	50 ppm A2	—	75 ppm C1	150 ppm C4	-15
28(比較例)	50 ppm A2	—	100 ppm C1	150 ppm C4	-12
29(比較例)	50 ppm A2	—	150 ppm C1	150 ppm C4	-20
30(比較例)	50 ppm A2	—	150 ppm C1	250 ppm C4	-21
31	50 ppm A2	25 ppm B2	75 ppm C1	150 ppm C4	-21
32	50 ppm A2	25 ppm B2	100 ppm C1	150 ppm C4	-27
33	50 ppm A2	25 ppm B3	75 ppm C1	150 ppm C4	-19
34	50 ppm A2	25 ppm B3	100 ppm C1	150 ppm C4	-26

10

20

30

【表 4】

表4:試験油3における低温流動性の向上

例	添加剤[ppm]				試験油3(曇点-4.4℃)			
	A	B	C	D	CFPP [℃]	沈殿 [体積%]	油相の外観	下相の 曇点 [℃]
35 (比較例)	—	—	400 C2	200 C3	-20	2	不透明	-3.1
36 (比較例)	—	—	535 C2	265 C3	-22	2	不透明	-3.2
37 (比較例)	70 A2	—	400 C2	200 C3	-15	25	混濁	0.5
38 (比較例)	70 A2	—	535 C2	265 C3	-17	20	混濁	-0.5
39	70 A2	40 B1	400 C2	200 C3	-20	3	不透明	-2.9
40	70 A2	40 B1	535 C2	265 C3	-23	2	不透明	-3.1
41	70 A2	25 B2	400 C2	200 C3	-19	3	不透明	-2.8
42	70 A2	25 B2	535 C2	265 C3	-21	2	不透明	-3.0
43	70 A2	50 B2	400 C2	200 C3	-22	0	不透明	-3.0
44	70 A2	50 B2	535 C2	265 C3	-24	0	不透明	-3.3
45	—	—	400 C3	200 C5	-19	4	不透明	-2.8
46	50 A1	—	400 C3	200 C5	-15	30	ほぼ透明	0.8
47	50 A1	20 B3	400 C3	200 C5	-20	3	不透明	-2.6

10

20

【0118】

これらの試験が示しているように、流動性改善剤が添加された中間留分における、例えばCFPP値およびパラフィン分散性などの低温流動特性の損傷は、本発明による核生成剤を添加するだけで補償することができる。流動性改善剤の量を増やすだけでは、この結果は達成し得ない。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 0 L 1/19 (2006.01) C 1 0 L 1/19

(72)発明者 クルル・マティアス
ドイツ連邦共和国、5 5 2 9 6 ハルクスハイム、アム・ラインヘッセンブリック、2 7

(72)発明者 ヤンッセン・ローベルト
ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 2 パート・ゾーデン、アム・カールスバウム、8

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 特表平09-503530(JP,A)
特開昭54-155204(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 1 0 L 1 / 1 9 7
C 1 0 L 1 / 0 4
C 1 0 L 1 / 1 9
C 1 0 L 1 / 1 9 6
C 1 0 L 1 / 1 9 8
C 1 0 L 1 / 2 2 2