

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5631461号

(P5631461)

(45) 発行日 平成26年11月26日 (2014.11.26)

(24) 登録日 平成26年10月17日 (2014.10.17)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O L 1/08 (2006.01) C 1 O L 1/08
C 1 O L 1/196 (2006.01) C 1 O L 1/196
C 1 O L 10/14 (2006.01) C 1 O L 10/14

請求項の数 15 外国語出願 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-172103 (P2013-172103)	(73) 特許権者	597109656
(22) 出願日	平成25年8月22日 (2013.8.22)		クラリアント・プロダクテ・(ドイツユ ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ レンクテル・ハフツング
(62) 分割の表示	特願2003-403204 (P2003-403204) の分割		ドイツ連邦共和国、65929フランクフ ルト・アム・マイン、ブリューニングスト ラーセ、50
原出願日	平成15年12月2日 (2003.12.2)	(74) 代理人	100069556
(65) 公開番号	特開2014-12848 (P2014-12848A)		弁理士 江崎 光史
(43) 公開日	平成26年1月23日 (2014.1.23)	(74) 代理人	100111486
審査請求日	平成25年9月2日 (2013.9.2)		弁理士 鍛冶澤 實
(31) 優先権主張番号	10260714.1	(72) 発明者	マテイアス・クルル
(32) 優先日	平成14年12月23日 (2002.12.23)		ドイツ、ハルクスハイム、アム・ラインヘ ッセンブリック、27
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 向上した冷間流動性を有する燃料油

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

最高 350 ppm の硫黄含有量および最高 22 重量% の芳香族化合物含有量を有する中間留分が多い部分でありそしてエチレンとビニルエステルとのコポリマーの少なくとも 1 種類が 350 ~ 1,200 ppm である燃料油において、上記コポリマーが

a) 式 1

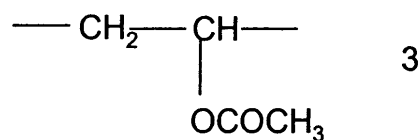


で表されるエチレンから誘導される二価の構造単位、

b) モノマーの、ピバリン酸ビニル、ネオノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニルおよび／またはネオウンデカン酸ビニルから誘導された二価の構造単位 5 ~ 12 モル%、および

c) 式 3

【化 1】



で表される二価の構造単位 4 ~ 10.8 モル% を有しそして b と式 3 の構造単位の合計モル割合が 12 ~ 16 モル% であり、そして該コポリマーが 63 ~ 194 mPa · s の溶融

粘度（140℃）を有することを特徴とする、上記燃料油。

【請求項2】

分岐したビニルエステルb)のモル割合が5～11モル%である、請求項1に記載の燃料油。

【請求項3】

酢酸ビニルc)のモル割合が4.6～9モル%である、請求項1または2に記載の燃料油。

【請求項4】

コポリマーが3,000～15,000g/モルの分子量（GPCによりポリスチレンを対照に測定）を有する請求項1～3のいずれか一つに記載の燃料油。

10

【請求項5】

NMRにより測定したコポリマー骨格の分岐度が2～9CH₃/100CH₂基であり、ただしコモノマーのメチル基を考慮にいない、請求項1～4のいずれか一つに記載の燃料油。

【請求項6】

中間留分中の芳香族化合物の総含有量が18重量%以下である、請求項1～5のいずれか一つに記載の燃料油。

【請求項7】

中間留分が、110℃より低い沸点範囲の留分を90～20%を有する、請求項1～6のいずれか一つに記載の燃料油。

20

【請求項8】

中間留分が、曇点より10℃低い温度で析出するパラフィン3重量%以上のパラフィン含有量（DSC）で有する、請求項1～7のいずれか一つに記載の燃料油。

【請求項9】

中間留分が0.840g/cm³以下の密度を有する、請求項1～8のいずれか一つに記載の燃料油。

【請求項10】

中間留分が追加的に少なくとも1種類の他のエチレンビニルエステルコポリマーを含有する、請求項1～9のいずれか一つに記載の燃料油。

【請求項11】

30

中間留分が追加的に少なくとも1種類の極性の窒素化合物を含有する、請求項1～9のいずれか一つに記載の燃料油。

【請求項12】

中間留分が追加的に少なくとも1種類のアルキルフェノールアルデヒド樹脂を含有する、請求項1～9のいずれか一つに記載の燃料油。

【請求項13】

中間留分が追加的に少なくとも1種類のくし形ポリマーを含有する、請求項1～9のいずれか一つに記載の燃料油。

【請求項14】

中間留分が追加的に少なくとも1種類のポリオキシアルキレン誘導体を含有する、請求項1～9のいずれか一つに記載の燃料油。

40

【請求項15】

最高350ppmの硫黄含有量および最高22重量%の芳香族化合物含有量を有する中間留分の冷間流動挙動を向上させるために、

a) 式1



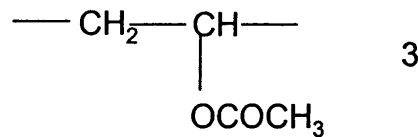
で表されるエチレンから誘導される二価の構造単位、

b) モノマーの、ピバリン酸ビニル、ネオノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニルおよび／またはネオウンデカン酸ビニルから誘導された二価の構造単位5～12モル%、および

c) 式3

50

【化 2】



で表される二価の構造単位 4～10.8 モル%を有しそして b と式 3 の構造単位の合計モル割合が 12～16 モル%である、エチレンとビニルエステルとのコポリマーであって、63～194 mPa・s の熔融粘度（140℃）を有する該コポリマーを 350～1,200 ppm の添加量で用いる方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は向上した冷間流動性を有する鉱油および中間留分および冷間流動性を改善するためのポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

原油の出所次第で、原油および原油から得られる中間留出物、例えば軽油、ディーゼル油および暖房用油は異なる量の n-パラフィン含有しており、この n-パラフィンは温度の低下時に小板状結晶として結晶化しそして一部は含有油と一緒に凝集する。この凝集によってこれらの油あるいは留分の流動性が悪化し、このことが鉱油および鉱油留分の精製、運搬、貯蔵および／または使用の過程で問題を引き起し得る。鉱油の場合には、パイプラインを通して搬送する時にこの結晶化現象が特に冬季にパイプ壁への沈着をもたらし得るし、また若干のケースでは例えばパイプラインの一時閉鎖、それどころか完全な閉塞をもたらし得る。鉱油を貯蔵および加工する時にもパラフィンの沈殿が問題になり得る。冬季には幾つかの状況では加熱されたタンク中に鉱油を貯蔵することが必要とされ得る。鉱油留分の場合には結晶化の結果としてディーゼルエンジンおよび暖房装置のフィルターの閉鎖を場合によってはもたらし、それによって燃料の確かな計量供給が阻害されそして幾つかの状況では燃料または加熱媒体の供給が完全に中断される。

20

30

【0003】

既に生じた沈殿物の除去だけに関係する結晶化パラフィンの旧来の（熱的、機械的または溶剤使用による）除去方法の他に、（流動性向上剤またはパラフィン抑制剤として知られる）化学添加剤が近年開発されてきた。これらのものは沈殿性のパラフィン結晶との物理的相互作用によって、該結晶の形状、大きさおよび接着性を変えるという変性をもたらす。この添加剤は追加的な結晶種子として機能しそしてその幾つかはパラフィンと一緒に晶出し、それによって変性された結晶形状を持つ沢山のより小さなパラフィン結晶がもたらされる。添加剤の幾つかの作用はパラフィン結晶の分散によっても説明される。変性されたパラフィン結晶は凝集傾向が小さく、この添加剤の混じった油は、添加剤無添加の油の場合よりもしばしば 20℃ 以上低い温度で既にポンプ搬送または加工ができる。

40

【0004】

鉱油および鉱油留分の流動性および低温挙動は曇り点（ISO 3015 に従い測定）、流動点（ISO 3016 に従い測定）および低温フィルター目詰点（CFPP; EN 116 に従って測定）を明記することによって説明される。これらのパラメータは℃で測定される。

【0005】

鉱油および中間留分の代表的な流動性向上剤はエチレン、とビニルアルコールの少なくとも 1 種類のカルボン酸エステルとのコポリマーである。特に臨界的配合条件の場合には、エチレンの他に短鎖およびまた長鎖の分岐したビニルエステルを含有するターポリマーが有用であることが実証されている。このものはエチレン-酢酸ビニル-コポリマーに比

50

較して中間留分への溶解性を改善する。

【0006】

欧州特許出願公開第0, 493, 769号明細書(特許文献1)には、エチレン、酢酸ビニルおよびネオノナン酸ビニルまたはネオデカン酸ビニルから製造されるターポリマーを開示しており、鉱油留分のための添加剤としてのその用途も開示している。

【0007】

欧州特許出願公開第0, 778, 875号明細書(特許文献2)には、短鎖ビニルエステルおよび炭素原子数7までの分岐したアルキルビニルエステル、または末端にないC₈~C₁₅-アルキルビニルエステルおよび6(CH₃)/100(CH₂基)より少ない分岐度を有する短鎖ビニルエステルおよび分岐アルキルビニルエステルを有するエチレンターポリマーを鉱油ディーゼルおよびバイオディーゼル油の流動性改善剤として開示している。その例には1.2~7.73モル%の酢酸ビニルおよび7.4~12.8モル%の2-エチルヘキサノン酸ビニルを有するエチレンターポリマーが記載されている。

10

【0008】

欧州特許出願公開第0, 890, 589号明細書(特許文献3)には、エチレン、と少なくとも3モル%(好ましくは15モル%まで)の炭素原子数6~16のネオカルボン酸のビニルエステルとのコポリマーが中間留分、特に低い硫黄含有量、曇り点および極限沸騰温度を有するかかる留分の流動性向上剤として開示されている。これらのコポリマーは4重量%(3.6モル%)までの酢酸ビニルまたは5モル%までの他のモノマーを場合によっては含有していてもよい。実施例には4.8~13.8モル%のビニルネオデカン酸ビニルエステルを有するコポリマーが開示されている。

20

【0009】

欧州特許出願公開第1, 007, 605号明細書(特許文献4)には、エチレン、2.5~4.5モル%の酢酸ビニルおよび9.5~14モル%の、炭素原子数15までの分岐したビニルエステルよりなるターポリマーが開示されている。このポリマーは3500~6000g/モルの平均分子量および2.2~3.6(CH₂)/100(CH₃基)の分岐度を有している。末端でないと分岐した脂肪酸のビニルエステルを使用するのが有利である。

【0010】

欧州特許出願公開第0, 931, 824号明細書(特許文献5)には、低い硫黄含有量および鎖長C₁₈のn-パラフィン含有量および少なくとも8重量%の更に長い鎖の含有量を有する燃料油用添加剤混合物が開示されており、該混合物はエチレン、1~10モル%のネオカルボン酸ビニルエステルおよび10モル%までの酢酸ビニルよりなるターポリマーを核化剤成分として含有していてもよい。

30

【0011】

欧州特許出願公開第0, 796, 306号明細書(特許文献6)には、中間留分のCFPPを安定化するための添加剤が開示されている。エチレン、酢酸ビニルおよびネオカルボン酸ビニルエステルよりなるターポリマーの他にこれらの添加剤は低い酢酸ビニル含有量のコポリマーをベースとする核化剤も含有している。提案されたこの混合物の欠点は、曇り点以上での、添加された油の濾過性に添加の過程で特に低い油一および/または添加温度で悪影響を及ぼす高結晶性コポリマーの割合にある。

40

【0012】

定常的に増加するエネルギー需要に関連する貯蔵原油の減少を考慮して、問題のある原油が常に採油されそして加工されている。更にそれから製造されるディーゼル油および暖房用油の様な燃料油への要求は立法上の要求の結果としていっそう厳しくなっている。その例には硫黄含有量の低減、極限沸騰温度の制限および中間留分の芳香族化合物含有量の制限がある。これらは精油所に対して加工技術的に一定に適合することを強制している。中間留分のこの向上は多くの場合にパラフィンの割合の増加、特にC₁₈~C₂₄-の鎖長範囲のパラフィンの割合の増加をもたらす、その結果これがこれらの燃料油の冷間流動性にマイナスの影響を及ぼしてきた。それ故に従来技術に比較して向上した性質を有しそ

50

してこれらの油中において広範な効果をも示す冷間流動性向上剤が望まれている。

【0013】

更に慣用の油中の25～35重量%の芳香族化合物の総含有量を水素化および／または水素化脱硫によって22重量%以下に、一部は18重量%以下に、そして特別な場合には15重量%以下に減少させる。これによって通常10～15モル%のビニルエステルを含有するエチレンコポリマーおよびターポリマーをベースとする現行の冷間流動性向上剤の溶解性がマイナスの影響を受ける。この悪い溶解性は第一に添加剤の効力を喪失させそして第二に、ポリマー分が不完全に溶解している結果として曇り点以上において、添加された燃料油の濾過に問題をもたらす。それ故に、芳香族化合物含有量の少ない脱硫された中間留分においては、従来技術公知のエチレン-酢酸ビニルコポリマーおよびエチレンと分岐したC₄～C₂₀-脂肪アルコールの不飽和エステルとのコポリマーおよびまたエチレンと少量の他のモノマーとのターポリマーも溶解性および効力に関して不満足であることが判っている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】欧州特許出願公開第0,493,769号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第0,778,875号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0,890,589号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第1,007,605号明細書

20

【特許文献5】欧州特許出願公開第0,931,824号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開第0,796,306号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第0,271,738号明細書

【特許文献8】欧州特許出願公開第0,922,716号明細書

【特許文献9】米国特許第4,211,534号明細書

【特許文献10】欧州特許出願公開第0,154,177号明細書

【特許文献11】欧州特許第0,413,279B1号明細書

【特許文献12】欧州特許出願公開第0,606,055A2号明細書

【特許文献13】欧州特許第0,153,176号明細書

【特許文献14】欧州特許第0,320,766号明細書

30

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】Roempp Chemie Lexikon, 9th edition, Thieme Verlag 1988-92, volume 4, p. 3351 ff.

【非特許文献2】Comb-like Polymers-Structure and Properties; N. A. Plate and V. P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff.

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

それ故に良好な性能を発揮しそして同時に、硫黄および芳香族化合物の含有量が少ない中間留分への低い混合温度でも良好に溶解する添加剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者は驚くべきことに、エチレン、酢酸ビニルおよび分岐したビニルエステルよりなるある種のコポリマーがこの課題を解決することを見出した。

【0018】

それ故に本発明は、最高350ppmの硫黄含有量および最高22重量%の芳香族化合

50

物含有量を有する中間留分が多い部分で、そしてエチレンとビニルエステルとのコポリマーの少なくとも 1 種類が少ない部分で含有する燃料油において、上記コポリマーが a) 式 1

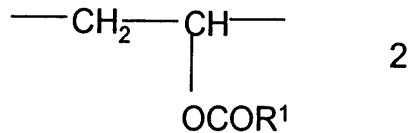


で表される、エチレンから誘導される二価の構造単位、

b) 式 2

【0019】

【化 1】



10

【0020】

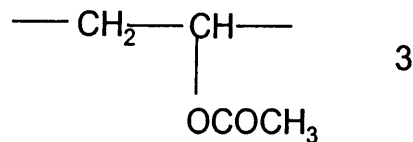
[式中、 R^1 は、分岐した飽和の $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ -アルキルである]

で表される二価の構造単位を 5～12 モル%および

c) 式 3

【0021】

【化 2】



20

【0022】

で表される二価の構造単位を 4～13 モル%有しそして式 2 と 3 の構造単位の合計モル割合が 12～16 モル%であることを特徴とする、上記燃料油に関する。

【0023】

本発明は更に上記のコポリマーにも関する。

【0024】

更に本発明は最高 350 ppm の硫黄含有量および最高 22 重量%の芳香族化合物含有量を有する中間留分の冷間流動挙動を向上させるために、上に規定したコポリマーを用いる方法に関する。

【0025】

本発明は更に最高 350 ppm の硫黄含有量および最高 22 重量%の芳香族化合物含有量を有する中間留分の冷間流動挙動を上記に規定したコポリマーを該中間留分に添加することによって向上させる方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

特に有利なモノマー b) は炭素原子数 5～15 個、好ましくは炭素原子数 7～15、特に好ましくは炭素原子数 9～12 の分岐したカルボン酸のビニルエステルである。分岐はアルキル基のあらゆる位置にあり得るが、2-または 3-位または酸基の鎖末端にあるのが好ましい。特に分岐が第三炭素原子であるのが好ましい。適するモノマーは例えばピバリン酸ビニルエステル、イソペンタン酸ビニルエステル、イソヘキサ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、イソノナン酸ビニルエステル、イソデカン酸ビニルエステルおよびイソトリデカン酸ビニルエステルおよび特に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および/またはネオウンデカン酸ビニルエステルが有利である。分岐したビニルエステル b) のモル比は好ましくは 5～11 モル%、特に 6.5～9.4 モル%である。酢酸ビニル c) のモル割合は好ましくは 4.6～9 モル%である。

40

50

【0027】

エチレン a) のモル割合は好ましくは 79～88 モル%、特に好ましくは 81～88 モル%、例えば 83～88 モル% および特に 84～88 モル% である。

【0028】

本発明のターポリマーは二次的な量の、例えば 5 モル% まで、特に 3 モル% までの他のモノマーを含有していてもよい。適する他のモノマーは特に炭素原子数 3～18 のオレフィン、例えばプロペン、n-ブテン、イソブテン、ペンテン、ヘキセン、イソヘキセン、オクテン、ジイソブチレン、デセン、ノルボルネン、アクリル酸またはメタクリル酸と C₁～C₁₈-アルコールとのエステルおよび C₁～C₁₈-アルキルビニルエーテルがある。

10

【0029】

本発明のターポリマーは 3,000～15,000 g/モルの分子量、特に 4,000～12,000 g/モルの (GPC によりポリスチレンを対照に測定) を有する。NMR によって測定されるポリマー主鎖の分岐度は好ましくは 2～9 (CH₃)/100 (CH₂ 基)、特に 2.5～5 (CH₃)/100 (CH₂ 基) である。この場合、モノマーのメチル基は考慮されない。

【0030】

コポリマーは 20～10,000 mPa・s、好ましくは 30～5,000 mPa・s、特に好ましくは 50～2,000 mPa・s の熔融粘度 (140℃) を有する。

【0031】

20

このコポリマーは、慣用の重合法、例えば懸濁重合、溶液重合、気相重合または高圧塊状重合によって製造できる。50～400 mPa、好ましくは 100～300 mPa の圧力および 50～350℃、特に 100～250℃ の温度で高圧塊状重合するのが有利である。モノマーの反応はラジカル形成開始剤 (ラジカル連鎖重合開始剤) によって開始される。これらの物質は例えば酸素、過酸化水素、過酸化物およびアゾ化合物、例えばクメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス (2-エチルヘキシル) ペルオキシドカルボナート、t-ブチルペルピバレート、t-ブチルペルマレート、t-ブチルペルベンゾエート、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ- (t-ブチル) ペルオキシド、2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) を包含する。開始剤は単独でまたは 2 種以上の物質の混合物として、モノマー混合物を基準として 0.01～20 重量%、好ましくは 0.05～10 重量% の量で使用される。

30

【0032】

所望の分子量を達成するために、必要な場合には重合調整剤をモノマー混合物に添加する。この調整剤の種類および意図する分子量次第で、濃度はモノマー混合物を基準として 0.05～20 重量%、好ましくは 0.1～10 重量% である。適する調整剤は例えば水素、飽和または不飽和の炭化水素、例えばプロパンまたはプロペン、アルデヒド類、例えばプロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒドまたはイソブチルアルデヒド、ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、またはアルコール類、例えばブタノールである。

40

【0033】

高圧塊状重合は公知の高圧反応器、例えばオートクレーブまたは管状反応器でバッチ式でまたは不連続的に実施しそして管状反応器が特に有用であることが判っている。溶剤、例えば脂肪族および/または芳香族炭化水素または炭化水素混合物、ベンゼンまたはトルエンが反応混合物中に存在していてもよい。溶剤を用いずに実施するのが有利である。重合の有利な実施態様においてはモノマー、開始剤および使用する場合には調整剤よりなる混合物を管式反応器に反応器入口を通して供給しそして一つ以上の側枝管を通して供給する。各モノマー流は異なる組成を有していてもよい (欧州特許出願公開第 0,271,738 号明細書 (特許文献 7) および同第 0,922,716 号明細書 (特許文献 8))。

50

【0034】

本発明の添加剤は鉱油または鉱油留分に溶液または分散物の状態で添加される。これらの溶液または分散物は好ましくは1～90重量%、特に好ましくは5～80重量%のコポリマーを含有している。適する溶剤または分散剤は脂肪族および／または芳香族炭化水素または炭化水素混合物、例えばベンジン留分、灯油、デカン、ペンタデカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンまたは市販の溶剤混合物、例えば、Solvent Naphtha、(登録商標) Schellsoil AB、(登録商標) Solvesso 150、(登録商標) Solvesso 200、(登録商標) Exxsol、(登録商標) ISOPARタイプおよび(登録商標) Shellsol Dタイプである。上記の溶剤混合物は異なった量の脂肪族および／または芳香族炭化水素を含有している。脂肪族化合物は直鎖状(n-パラフィン)でもまたは分岐状(イソパラフィン)でもよい。芳香族炭化水素は単環、二環または多環式でもよく、場合によっては1個以上の置換基を有していてもよい。場合によっては極性の可溶化剤、例えばブタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、イソデカノールまたはイソトリデカノール、安息香酸または高級な脂肪族およびまた芳香族エーテルおよび／またはエステルを添加してもよい。コポリマーによって改善された流動性を有する鉱油または鉱油留分は、該留分を基準として0.001～2重量%、好ましくは0.005～0.5重量%のコポリマーを含有している。

10

【0035】

中間留分は特に原油の蒸留の際に得られ、120～400℃の範囲内で沸騰する鉱油、例えば灯油、ジェット燃料、ディーゼル燃料および暖房油である。本発明の燃料油は350 ppmより少ない、好ましくは200 ppmより少ない、特に好ましくは50 ppmより少ない、中でも10 ppmより少ない硫黄含有量を有している。

20

【0036】

中間留分中の芳香族化合物の総含有量は22重量%以下に、好ましくは18重量%以下に、特に好ましくは15重量%以下に水素化および／または水素化脱硫によって減らされてきた。本発明の添加剤は90～20%が110℃より低い、特に100℃より低い沸点範囲を有する狭い中間留分において特に有利な結果を発揮する。曇り点より10℃下で沈殿するパラフィンをDSCによると3重量%より多く含有するパラフィンリッチの中間留分において使用するのが有利である。中間留分が0.840 g/cm³より低い、特に0.835 g/cm³より低い密度を有する中間留分において使用するのも有利である。

30

【0037】

これらの中間留分においては本発明の添加剤は、エチレンおよび長鎖の分岐したビニルエステルよりなる公知のコポリマーよりも多い、CFPP値の低下を、改善された溶解性と同時に示す。それ故にこれらは比較的低温ですらいかなる問題もなしに、添加されるべき油に添加することができる。これらは高い酢酸ビニル含有量を有しかつ同時に低い含有量で比較的長鎖のビニルエステルを含有するターポリマー(欧州特許出願公開第0,493,769号明細書(特許文献1)および同第1,007,605号明細書(特許文献4))および高重量割合の比較的長鎖の分岐したビニルエステルを有するもの(欧州特許出願公開第0,890,589号明細書(特許文献3))よりも優れている。場合によってはこのものは、優れた溶解性の結果として高パラフィンの油に500 ppmより多い、好ましくは1,000 ppmより多い、例えば、1,500～5,000 ppmの高用量で、添加された油の濾過性を曇り点以上で悪化させることなしに添加することができる。

40

【0038】

本発明の添加剤混合物はバイオディーゼル油の冷間流動性を向上させるのに同様に適している。バイオディーゼル油とは炭素原子数14～24の脂肪酸と炭素原子数1～4のアルコールとの脂肪酸アルキルエステルである。一般に脂肪酸の比較的が多い部分は1つ、2つまたは3つの二重結合を有している。この脂肪酸アルキルエステルは更に例えば、菜種油酸メチルエステルおよびそれと別の植物性油エステルとの混合物も有利である。本発明の添加剤は脂肪酸メチルエステルおよび鉱油ディーゼル油との混合物中で同様に有利に

50

使用できる。この種の混合物は25重量%まで、この10重量%まで、特に5重量%までの動物—または植物由来の燃料油を含有しているのが有利である。

【0039】

特別な問題の溶液のための添加剤パッケージを製造するためには、コポリマーは、原油、潤滑油または燃料油の冷間流動性それ自身を向上させる1種類以上の油溶性共添加剤と一緒に使用してもよい。かかる共添加剤の例には、エチレンとオレフィン性不飽和化合物との他のコポリマー、極性窒素化合物、アルキルフェノールアルデヒド樹脂、くし形ポリマー、オレフィンコポリマーおよびポリオキシアルキレン誘導体がある。

【0040】

本発明の添加剤、と60～90重量%のエチレンと10～40重量%の酢酸ビニルまたはプロピオン酸ビニルとを含有するコポリマーとの混合物が極めて有用であることが判っている。別の本発明の実施態様においては、本発明の添加剤は、2種類以上にビニルエステル、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルを含有するエチレン系ターポリマーとの混合状態で使用される。特に有用なターポリマーは、エチレンは別として10～35重量%の酢酸ビニルおよび1～25重量%のそれぞれの長鎖ビニルエステルを含有するエチレン／酢酸ビニル／2-エチルヘキサン酸ビニルエステルターポリマー、エチレン／酢酸ビニル／ネオノナン酸ビニルエステルターポリマーおよび／またはエチレン／酢酸ビニル／ネオデカン酸ビニルエステルターポリマーであることが判っている。別の有利なコポリマーは、エチレンおよび10～35重量%のビニルエステルの他に0.5～20重量%の炭素原子数3～10のオレフィン、例えばプロペン、ブテン、イソブチレン、ジイソブチレン、4-メチルペンテンまたはノルボルネンを含有している。

【0041】

本発明のポリマーは、析出するパラフィン結晶の大きさを更に小さくしそしてパラフィン粒子を沈殿させずかつ沈殿傾向が著しく低下したコロイド状で残留させる極性の窒素化合物と併用してもよい。有用なパラフィン分散剤はイオン性のまたは極性の基を有する油溶性極性化合物、例えば脂肪族または芳香族アミン、好ましくは長鎖脂肪族アミンと脂肪族または芳香族モノー、ジー、トリーまたはテトラカルボン酸またはそれらの酸無水物との反応によって得られるアミン塩および／またはアミド類であることが判っている（米国特許第4,211,534号明細書（特許文献9）参照）。パラフィン分散剤として同様に適するものはアミノアルキレンポリカルボン酸、例えばニトリロトリ酢酸またはエチレンジアミンテトラ酢酸と第二アミン類とのアミド類およびアンモニウム塩である。他のパラフィン分散剤は無水マレイン酸、および第一モノアルキルアミン類および／または脂肪族アルコールと場合によっては反応し得る α 、 β -不飽和化合物よりなるコポリマー（欧州特許出願公開第0,154,177号明細書（特許文献10）参照）、アルケニルスピロビスラクトン類とアミン類との反応生成物（欧州特許第0,413,279B1号明細書（特許文献11）参照）および欧州特許出願公開第0,606,055A2号明細書（特許文献12）に従う、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物、 α 、 β -不飽和化合物および低級不飽和アルコールのポリオキシアルキレンをベースとするターポリマーの反応生成物がある。特に有利なパラフィン分散剤は8～36個の炭素原子を持つ第二脂肪アミン、中でもジーココヤシ脂肪アミン、ジ獣脂アミンおよびジステアリルアミンとカルボン酸またはその酸無水物との反応生成物を含有している。

【0042】

例えば本発明の添加剤はアルキルフェノールアルデヒド樹脂の混合物で使うことができる。アルキルフェノールアルデヒド樹脂は、例えば、Roempp Chemie Lexikon, 9th edition, Thieme Verlag 1988-92, volume 4, p. 3351 ff.（非特許文献1）に開示されている。本発明に従う方法で使うことのできるアルキルフェノールアルデヒド樹脂中のo-またはp-アルキルフェノールのアルキル基は互いに同じでも異なってもよく、1～50、好ましくは1～20、特に好ましくは4～12個の炭素原子を有している。これらは好ましくはn-、イソ-および第三ブチル-、n-およびイソペンチル、n-

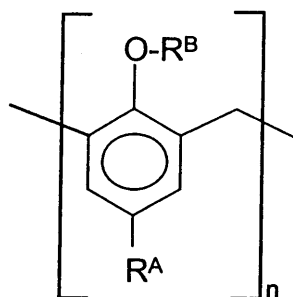
およびイソヘキシル、 n -およびイソオクチル、 n -およびイソノニル、 n -およびイソデシル、 n -およびイソドデシルおよびオクタデシルでもよい。アルキルフェノールアルデヒド樹脂中の脂肪族アルデヒドは好ましくは1～4個の炭素原子を有している。特に有利なアルデヒドはホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびブチルアルデヒド、特にホルムアルデヒドである。アルキルフェノールアルデヒド樹脂の分子量は400～10,000、好ましくは400～5,000 g/molである。この場合、樹脂が油溶性であることが前提となる。

【0043】

本発明の有利な実施態様においては、これらのアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂は式

【0044】

【化3】



【0045】

[式中、 R^A は $C_4 \sim C_{50}$ -アルキルまたは-アルケニルであり、 R^B は水素原子または式 $(A-O)_p-H$ で表されるポリアルキレン単位であり、その際にAは $C_2 \sim C_4$ -アルキレン基であり、 n は3～100、好ましくは4～20の数でありそして p は0～50の数である。]

で表される繰り返し単位を持つオリゴマーまたはポリマーである。

【0046】

最後に本発明の別の有利な実施態様においてはくし型ポリマーも併用する。これらは少なくとも8個、特に少なくとも10個の炭素原子を持つ炭化水素基がポリマー骨格に結合しているポリマーである。これらはそのアルキル側鎖が好ましくは少なくとも8個、好ましくは少なくとも10個の炭素原子を含有する単独重合体である。コポリマーの場合には少なくとも20%、好ましくは少なくとも30%のモノマーを側鎖が有している (Comb-like Polymers-Structure and Properties; N. A. Plate and V. P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff. (非特許文献2) 参照)。

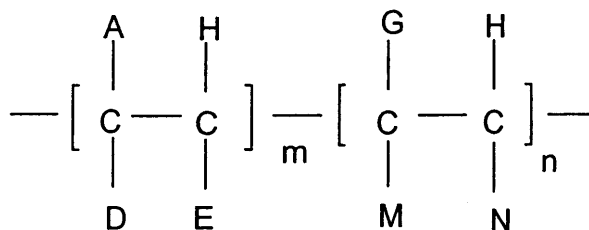
適するくし形ポリマーの例にはフマレート/酢酸ビニルコポリマー (欧州特許第0,153,176号明細書 (特許文献13) 参照)、 $C_6 \sim C_{24}$ - α -オレフィンおよび $N-C_6 \sim C_{22}$ -アルキルマレイ酸アミド (欧州特許第0,320,766号明細書 (特許文献14) 参照)、およびエステル化されたオレフィン/無水マレイン酸-コポリマー、 α -オレフィンのポリマーまたはコポリマーおよびスチレンと無水マレイン酸とのエステル化コポリマーである。

【0047】

くし形コポリマーは例えば式

【0048】

【化 4】



【0049】

10

「式中、

Aは、R'、COOR'、OCOR'、R''-COOR'またはOR'であり、

Dは、H、CH₃、AまたはRであり、

Eは、HまたはAであり、

Gは、H、R''、R''-COOR'、アリール基またはヘテロ環基であり、

Mは、H、COOR''、OCOR'、OR''またはCOOHであり、

Nは、H、R''、COOR''、OCOR, COOHまたはアリール基であり、

R'は、炭素原子数8～150の炭化水素鎖であり、

R''は、炭素原子数1～24の炭化水素鎖であり、

mは、0.4～1.0の数であり、そして

nは、0～0.6の数である。]

20

で表すことができる。

【0050】

他の冷間流動性向上剤として使用するのに同様に適するオレフィンコポリマーはモノエチレン性不飽和モノマーから直接誘導できるかまたは多重不飽和モノマー、例えばイソブレンまたはブタジエンから誘導されるポリマーの水素化によって間接的に製造することができる。エチレンの他に、有利なコポリマーは炭素原子数3～24のα-オレフィンから誘導される構造単位を含有しそして120,000までの分子量を有している。特に有利なα-オレフィンはプロピレン、ブテン、イソブテン、n-ヘキセン、イソヘキセン、n-オクテン、イソオクテン、n-デセン、イソデセンである。オレフィンのコモノマー含有量は好ましくは15～50モル%、特に好ましくは20～45モル%、中でも30～35モル%である。これらのコポリマーは少量の、例えば10モル%までの他のコモノマー、例えば末端に二重結合のないオレフィンまたは非共役オレフィンを含有していてもよい。エチレン-プロピレンコポリマーが有利である。

30

【0051】

オレフィンコポリマーは公知の方法で、例えば、チグラ-触媒またはメタロセン触媒によって製造できる。

【0052】

他の適する流動性向上剤にはポリオキシアルキレン化合物、例えば、炭素原子数12～30の少なくとも1つのアルキル基を持つエステル、エーテルおよびエーテル/エステルがある。アルキル基が酸から誘導される場合には、残りは多価アルコール（ポリオール）から誘導される。即ち、アルキル基が脂肪アルコールから由来する場合には、この化合物の残りはポリ酸から誘導される。

40

【0053】

適するポリオールはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールおよび約100～約5,000、好ましくは200～2,000の分子量を有するコポリマーである。ポリオールのアルコキシレート、例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコールおよびそれらから縮合によって得ることができ2～10個のモノマー単位を持つオリゴマー、例えばポリグリセロールも適している。有利なアルコキシレートはポリオール1モル当たり1～100モ

50

ル、好ましくは5～50モルのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドおよび／またはブチレンオキサイドを有するものである。エステルが特に有利である。

【0054】

炭素原子数12～26の脂肪酸はポリオールと反応してエステル添加剤を生成するのに有利に使用されるが、炭素原子数18～24の脂肪酸、特にステアリン酸およびベヘン酸を使用するのが特に有利である。エステルはポリオキシアルキル化アルコールのエステル化によっても製造することができる。150～2,000、好ましくは200～600の分子量を有する完全エステル化されたポリオキシアルキル化ポリオールが特に有利である。PEG-600-ジベヘナートおよびグリセロール-20-エチレングリコールトリベヘナートが特に適している。

10

【0055】

本発明の添加剤とエチレンコポリマー、極性窒素化合物、解乳化剤、消泡剤、アルキルフェノール-アルデヒド樹脂、くし形ポリマー、オレフィンコポリマーおよび／またはポリオキシアルキレン化合物との混合比（重量部）はいずれの場合にも1：10～20：1、好ましくは1：1～10：1である。

【0056】

添加剤混合物は単独でもまたは他の添加剤、例えば脱ロウ助剤、腐食抑制剤、酸化防止剤、潤滑助剤、曇り除去剤（dehazers）、導電性向上剤、セタン価向上剤またはスラッジ抑制剤と一緒にでも使用できる。

【実施例】

20

【0057】

実施例：

以下の添加剤を製造する。

【0058】

ポリマーは次の通り製造した：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（Veova）または2-エチルヘキサン酸ビニルエステル（EHV）を高圧オートクレーブ中で分子量調整剤（調整剤）としてのプロピオンアルデヒドの添加下に重合した。この目的のために、ホワイトスピリットに溶解したビス（2-エチルヘキシル）ペルオキシジカルボナート（15重量％溶液）が添加されているモノマー混合物を150MPaの反応圧のもとで表1aに記載の温度で反応器に供給した。オートクレーブ中の反応成分の滞留時間は約90秒である。表1aには重合条件がそして表1bには得られるターポリマーの性質が総括掲載してある。

30

【0059】

酢酸ビニル含有量はポリマーの熱分解によって測定した。この目的のために200mgの純ポリエチレンと一緒に100mgのポリマーを、熱分解用フラスコ中において、閉鎖系で450℃で減圧下に5分間、熱で解重合しそして解重合ガスを250mLの丸底フラスコに集める。解重合生成物の酢酸をNaI/KIO₃溶液と反応させそして放出されたヨウ素をNa₂S₂O₃溶液で滴定する。

【0060】

ポリマーの分岐度は¹H-NMRスペクトロスコピーによって測定した（333KでC₂D₂Cl₄中で分析；Bruker AM360スペクトロメーター）。この関係において分岐度は、ビニルエステルの酸残基に由来するメチル基を除いた、ポリエチレンの100個のCH₂基当たりのCH₃の数である。

40

【0061】

粘度は回転式粘度計（Haake RV 20）を用いてプレート&コーン（plate-and-cone）測定システムにより140℃においてISO 3219（B）に従って測定した。

【0062】

【表 1】

表 1 a : ターポリマーの製造

実施例	使用量 (重量%)			温度 (℃)	圧力 (MP a)
	エチレン	酢酸ビニル	分岐したモノマー		
P 1	5 0 . 5	1 2 . 0	3 7 . 5 (V e o V a)	1 9 0	1 6 0 0
P 2	5 1 . 3	1 1 . 1	3 7 . 6 (V e o V a)	1 9 0	1 7 5 0
P 3	5 0 . 5	1 2 . 2	3 7 . 3 (V e o V a)	1 9 0	1 6 0 0
P 4	5 1 . 2	1 1 . 2	3 7 . 6 (V e o V a)	1 6 0	1 7 5 0
P 5	4 8 . 1	1 4 . 5	3 7 . 4 (V e o V a)	1 9 0	1 6 0 0
P 6	4 6 . 1	1 0 . 6	4 3 . 3 (V e o V a)	2 2 0	1 5 5 0
P 7	4 5 . 1	1 7 . 4	3 7 . 5 (V e o V a)	1 9 0	1 6 0 0
P 8	4 2 . 5	2 0 . 2	3 7 . 3 (V e o V a)	1 9 0	1 6 0 0
P 9	4 9 . 6	2 9 . 4	2 1 . 0 (V e o V a)	1 6 0	1 7 5 0
P 10	4 7 . 2	3 0 . 9	2 1 . 9 (V e o V a)	2 2 0	1 5 2 5
P 11	4 8 . 0	1 8 . 4	3 3 . 6 (E H V)	1 9 0	1 5 5 0

【0 0 6 3】

【表 2】

表 1 b : ターポリマーの特徴

実施例 No.	酢酸ビニル (mol%)	分岐したモノマー (mol%)	Σ コモノマー		V ₁₄₀ (mPas)
			(mol%)	(重量%)	
P 1	4 . 8	7 . 6 (Veova10)	1 2 . 4	4 4 . 0	1 4 7
P 2	4 . 6	8 . 0 (Veova10)	1 2 . 6	4 4 . 8	1 9 4
P 3	4 . 7	7 . 7 (Veova10)	1 2 . 5	4 3 . 9	6 3
P 4	4 . 7	8 . 3 (Veova10)	1 3 . 0	4 5 . 7	1 7 1
P 5	5 . 7	7 . 8 (Veova10)	1 3 . 5	4 5 . 7	1 6 6
P 6	4 . 5	9 . 3 (Veova10)	1 3 . 9	4 8 . 1	1 6 7
P 7	7 . 0	7 . 9 (Veova10)	1 5 . 0	4 7 . 7	1 6 7
P 8	7 . 4	7 . 8 (Veova10)	1 5 . 2	4 7 . 8	1 8 6
P 9	1 0 . 8	5 . 1 (Veova10)	1 5 . 9	4 6 . 2	1 2 8
P10	1 1 . 2	4 . 6 (Veova10)	1 5 . 8	4 4 . 2	1 4 2
P11	7 . 2	7 . 3 (EHV)	1 4 . 5	4 3 . 8	1 3 2
P12比較例	8 . 7	1 . 6 (EHV)	1 0 . 3	2 8 . 8	1 6 8
P13比較例	2 . 9	7 . 0 (EHV)	9 . 9	3 0 . 0	2 1 8
P14比較例	1 3 . 7	1 . 4 (Veova10)	1 5 . 1	3 7 . 8	9 7
P15比較例	1 3 . 3	—	1 3 . 3	3 2 . 0	1 4 0
P16比較例	—	7 . 5 (Veova10)	7 . 5	3 6 . 4	1 7 6

【0064】

比較例として種々の市販のエチレン／酢酸ビニルおよびエチレン／Veova-コポリマー、種々のエチレン-酢酸ビニル-Veova-コポリマーおよびエチレン／酢酸ビニル／2-エチルヘキサン酸ビニルエステル (EHV) -ターポリマーの効力を報告する。

【0065】

試験用油の特性：

沸騰性状パラメータはASTM D-86に従って測定し、CFPP値はEN 116

10

20

30

40

50

に従ってそして曇り点は I S O 3 0 1 5 に従って測定した。沸騰分析は A S T M D 8 6 に従って測定した。

【 0 0 6 6 】

【表 3】

表 2：試験用油のパラメータ

	試験油 1	試験油 2	試験油 3	試験油 4 比較
蒸留				
初留点 (℃)	202	170	191	169
2 0 % (℃)	257	190	223	219
9 0 % (℃)	346	297	319	339
終点 (℃)	376	328	339	369
曇り点 (℃)	-9.8	-22.2	-10.0	-9.3
C F P P (℃)	-14	-27	-11	-14
曇り点下 1 0 ° のパラフィン (DSC)	4.2%	3.6%	4.5%	2.7%
1 5 ° C での密度 (g / c m ³)	0.828	0.831	0.828	0.842
硫黄含有量 (p p m)	8	26	9	420
下記芳香族化合物含有量	14.3	18.3	16.7	24.6
モノ芳香族化合物 (重量%)	12.6	15.7	15.1	20.6
ジ 芳香族化合物 (重量%)	1.5	2.2	1.2	3.4
ポリ芳香族化合物 重量%)	0.2	0.3	0.4	0.6

【 0 0 6 7 】

添加物の溶解性：

中間留分への添加剤の溶解性を試験するために、5 0 0 m L の油を 2 5 ° C で、試験すべき添加剤の 6 5 % 濃度懸濁液の 5 0 0 p p m と混合する (2 5 ° C) 。この混合物を 3 0 秒間激しく混合し、次いで 8 0 0 m b a r の減圧下に膜フィルター (セルロースニトレート、孔径 0 . 8 μ m 、 φ = 4 7 m m) に通す。1 2 0 秒以上の濾過時間は濾過できないと見なされる。この場合濾過時間内に得られる濾過液容積を添加剤の溶解性の追加的目安とする。

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

【表 4】

表 3：添加剤含有の芳香族化合物低含有量の間留分の濾過性

実施例	添加剤	試験油	油温度	時間（秒）	容量（mL）
1	P 1	1	2 5℃	6 5	5 0 0
2	P 2	1	2 5℃	7 1	5 0 0
3	P 3	1	2 5℃	6 9	5 0 0
4	P 4	1	2 5℃	6 4	5 0 0
5	P 5	1	2 5℃	6 7	5 0 0
6	P 6	1	2 5℃	6 4	5 0 0
7	P 7	1	2 5℃	6 3	5 0 0
8	P 8	1	2 5℃	6 6	5 0 0
9	P 9	1	2 5℃	7 8	5 0 0
1 0	P 1 0	1	2 5℃	6 8	5 0 0
1 1	P 1 1	1	2 5℃	8 2	5 0 0
1 2（比較例）	P 1 2	1	2 5℃	> 1 2 0	約 4 0 0
1 3（比較例）					
1 4（比較例）	P 1 4	1	2 5℃	1 1 5	5 0 0
1 5（比較例）	P 1 5	1	2 5℃	> 1 2 0	約 1 8 0
1 6（比較例）	P 1 6	1	2 5℃	不溶	
1 7（比較例）	—	1	2 5℃	6 0	5 0 0 m l

【0 0 6 9】

【表 5】

表 3：添加剤含有の芳香族化合物高含有量の間留分の濾過性（比較実験）

実施例	添加剤	試験油	油温度	時間（秒）	容量（mL）
18（比較例）	P1	4	25℃	56	500mL
19（比較例）	P3	4	25℃	59	500mL
20（比較例）	P8	4	25℃	51	500mL
21（比較例）	P12	4	25℃	115	500mL
22（比較例）	P14	4	25℃	56	500mL
23（比較例）	P15	4	25℃	110	500mL
24（比較例）	—	4	25℃	47	500mL

10

20

【0070】

表3に示された、試験油1についての結果を、試験油4についての結果と比較すると、本発明のコポリマーが本発明に従い規定された燃料油中において特別な効果を確実に発揮するが、一方、課題に従って解決すべき濾過問題は、特性が本発明に規定する範囲外の燃料油においては生じないことが明らかである。

冷間流動性向上剤としてのターポリマーの効力：

表4～6は、上記製造例に従って得られたエチレン／酢酸ビニル－VeoVa－ターポリマーおよびエチレン／酢酸ビニル／2－エチレンヘキサン酸ビニルエステル－ターポリマーの、鉱油および鉱油留分の添加剤としての効力をCFPP試験（EN116に従う冷間フィルター目詰り試験）によって実証している。これらの添加剤は灯油中に懸濁された65%の懸濁液として使用する。

30

【0071】

【表 6】

表 4 : 試験油 1 における C F P P 効力

実施例 N o .	ターポリマー	4 0 0 p p m	8 0 0 p p m	1 2 0 0 p p m
2 5	P 1	- 2 3	- 2 5	- 2 8
2 6	P 2	- 2 2	- 2 7	- 2 9
2 7	P 4	- 2 3	- 2 4	- 2 7
2 8	P 6	- 2 2	- 2 6	- 2 8
2 9	P 7	- 2 2	- 2 5	- 2 7
3 0	P 9	- 2 2	- 2 6	- 2 7
3 1	P 1 0	- 2 1	- 2 5	- 2 8
3 2	P 1 1	- 2 0	- 2 6	- 2 8
3 3 (比較例)	P 1 2	- 2 0	- 2 3	- 2 5
3 4 (比較例)	P 1 3	- 2 1	- 2 3	- 2 5
3 5 (比較例)	P 1 4	- 2 2	- 2 6	- 2 6
3 6 (比較例)	P 1 5	- 2 4	- 2 5	- 2 6

【 0 0 7 2 】

【表 7】

表 5 : 試験油 2 における C F P P 効力

実施例 N o .	ターポリマー	3 5 0 p p m	7 0 0 p p m	1 0 0 0 p p m
3 7	P 1	- 3 0	- 3 2	- 3 8
3 8	P 2	- 2 9	- 3 2	- 3 7
3 9	P 3	- 2 9	- 3 4	- 3 5
4 0	P 4	- 3 0	- 3 2	- 3 7
4 1	P 5	- 2 8	- 3 7	- 4 0
4 2	P 6	- 3 0	- 3 4	- 3 9
4 3	P 7	- 3 1	- 3 8	- 3 8
4 4	P 8	- 2 9	- 4 0	- 4 2
4 5	P 9	- 3 0	- 3 5	- 3 8
4 6	P 1 0	- 3 0	- 3 4	- 3 6
4 7	P 1 1	- 2 8	- 3 1	- 3 2
4 8 (比較例)	P 1 3	- 2 3	- 2 6	- 2 8
4 9 (比較例)	P 1 4	- 2 2	- 2 3	- 2 2
5 0 (比較例)	P 1 5	- 2 2	- 2 3	- 2 6
5 1 (比較例)	P 1 6	- 2 2	- 2 2	- 2 3

【表 8】

表 6 : 試験油 3 における C F P P 効力

実施例 N o .	ターポリマー	800 p p m	1200 p p m
5 2	P 2	- 2 4	- 2 6
5 3	P 3	- 2 5	- 2 7
5 4	P 5	- 2 3	- 2 5
5 5	P 8	- 2 4	- 2 6
5 6	P 9	- 2 2	- 2 3
5 7	P 1 0	- 2 3	- 2 4
5 8 (比較例)	P 1 1	- 1 8	- 2 1
5 9 (比較例)	P 1 2	- 2 1	- 2 1
6 0 (比較例)	P 1 3	- 2 1	- 2 2
6 1 (比較例)	P 1 4	- 2 0	- 2 1

【 0 0 7 4 】

使用した商標名のリスト：

S o l v e n t N a p h t h a

1 8 0 ℃ ～ 2 1 0 ℃ の沸点範囲の芳香族化合物溶剤混合物

(登録商標) S h e l l s o l A B

(登録商標) S o l v e s s o 1 5 0

(登録商標) S o l v e s s o 2 0 0

2 3 0 ～ 2 8 7 ℃ の沸点範囲の芳香族化合物溶剤混合物

(登録商標) E x x s o l

様々な沸点範囲内の脱芳香族化合物溶剤、例えば、(登録商標) E x x s o l D 6 0 : 1 8 7 ～ 2 1 5 ℃

(登録商標) I S O P A R (E x x o n)

様々な沸点範囲内のイソパラフィン性溶剤の混合物、例えば、(登録商標) I S O P A R L : 1 9 0 ～ 2 1 0 ℃

(登録商標) S h e l l s o l D

様々な沸点範囲の主として脂肪族溶剤の混合物

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 マルクス・クベツツ
ドイツ、デインスラーケン、シュテルクラーダー・ストラーセ、169
(72)発明者 ライムント・ヴァルトフアング
ドイツ、オーバーハウゼン、ハンスーザックスーストラーセ、24

審査官 森 健一

- (56)参考文献 特表2001-512780 (JP, A)
特表2001-512781 (JP, A)
特表平10-506134 (JP, A)
特表平11-504060 (JP, A)
特開2001-247882 (JP, A)
特開平11-286690 (JP, A)
特開平11-71485 (JP, A)
特開平11-256171 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10L 1/00- 1/32