

(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2007-509211

(P2007-509211A)

(43) 公表日 平成19年4月12日(2007.4.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C10L 1/192 (2006.01)	C10L 1/192	4H013
C08G 81/02 (2006.01)	C08G 81/02	4J031
C10L 1/196 (2006.01)	C10L 1/196	
C10L 1/197 (2006.01)	C10L 1/197	
C10L 1/234 (2006.01)	C10L 1/234	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-535937 (P2006-535937)	(71) 出願人	506138317
(86) (22) 出願日	平成16年10月15日 (2004.10.15)		ロイナ ポリマー ゲーエムベーハー
(85) 翻訳文提出日	平成18年6月21日 (2006.6.21)		LEUNA POLYMER GMBH
(86) 国際出願番号	PCT/DE2004/002315		ドイツ連邦共和国 O6237 ロイナ,
(87) 国際公開番号	W02005/040234		アム ハオプトア, パオ 6310
(87) 国際公開日	平成17年5月6日 (2005.5.6)		Am Haupttor, Bau 631
(31) 優先権主張番号	10349862.1		O, O6237 Leuna (DE)
(32) 優先日	平成15年10月22日 (2003.10.22)	(74) 代理人	100074332
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 藤本 昇
(31) 優先権主張番号	10349858.3	(74) 代理人	100114421
(32) 優先日	平成15年10月22日 (2003.10.22)		弁理士 葉丸 誠一
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100114432
			弁理士 中谷 寛昭
		(74) 代理人	100117204
			弁理士 岩田 徳哉
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉱物油組成物の成分としての添加物

(57) 【要約】

添加剤成分として、

a) 3000～50000の重量平均分子量および50～90質量%のエチレン部分を有する、ヒドロキシ基またはグリシジル基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー、
および

b) 部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー、

のいずれかに基づくエステル結合を含む櫛型ポリマーであり、

a) および b) に基づく櫛型ポリマー中の該変性されたエチレンービニルエステルコポリマー成分が、エステル結合によって、該部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー成分と連結された櫛型ポリマー、
または、

c) 3000～50000の重量平均分子量および50～90質量%のエチレン部分を有する、酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー、
および

d) C₁₂～C₄₀モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコール、
に基づくエステル結合を含む櫛型ポリマーであり、

c) および d) に基づく櫛型ポリマー中の該酸および／または酸無水物基で変性されたエ

10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微量部分の添加剤を含む鉱物油組成物の成分としての添加剤であり、該添加剤が、

a) 3000～50000の重量平均分子量および50～90質量%のエチレン部分を有する、ヒドロキシ基またはグリシジル基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー、

および

b) 部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー、

のいずれかに基づくエステル結合を含む櫛型ポリマーであり、

a) および b) に基づく櫛型ポリマー中の該変性されたエチレンービニルエステルコポリマー成分が、エステル結合によって、該部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー成分と連結された櫛型ポリマー、

または、

c) 3000～50000の重量平均分子量および50～90質量%のエチレン部分を有する、酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー、

および

d) $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコール、に基づくエステル結合を含む櫛型ポリマーであり、

c) および d) に基づく櫛型ポリマー中の該酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマーが、エステル結合によって、該 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコールと連結された櫛型ポリマー、

であり、鉱物油中の櫛型ポリマーの含有量が0.005～1質量%であり、

成分 a および b に基づくセグメントの質量比 櫛型ポリマーセグメント a / 櫛型ポリマーセグメント b、または成分 c および d に基づくセグメントの質量比 (Mass ever h a l t n i s) 櫛型ポリマーセグメント c / 櫛型ポリマーセグメント d は、それぞれ 10 : 90 ~ 90 : 10 である、

微量部分の添加剤を含む鉱物油組成物の成分としての添加剤。

【請求項 2】

a) および b) に基づく櫛型ポリマー中のヒドロキシ基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマーが、800～5000の数平均分子量および10～150 mg KOH / g の OH 価を有する酸化されたエチレンー酢酸ビニルコポリマー、または800～5000の数平均分子量を有し、酢酸ビニル単位の3～30モル%がケン化されている部分的にケン化されたエチレンー酢酸ビニルコポリマー、またはエチレンービニルエステルービニルアルコールコポリマーとブチルアルデヒドとのヘミアセタールである、請求項 1 に記載の添加剤。

【請求項 3】

a) および b) に基づく櫛型ポリマー中のヒドロキシ基またはグリシジル基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマーが、3～20質量%のヒドロキシ- $C_2 \sim C_{24}$ アルキル (メタ) アクリルエステルまたはグリシジル (メタ) アクリルエステル型の極性不飽和モノマーを、コモノマー成分としてエチレンービニルエステルコポリマー中に含んでなるか、またはエチレンービニルエステルコポリマーにグラフトされてなる、請求項 1 に記載の添加剤。

【請求項 4】

a) および b) に基づく櫛型ポリマー中に含まれ、エステル結合によって連結された部分的にイミド化された無水マレイン酸コポリマーが、 $C_6 \sim C_{24}$ モノアルキルアミンで部分的にイミド化された無水マレイン酸- α -メチルスチレンコポリマーであり、コポリマー内の無水物基のコポリマー内の結合した $C_6 \sim C_{24}$ モノアルキルアミンに対するモル比が4 : 1 ~ 1.1 : 1 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つまたはいくつかに記載の添加

10

20

30

40

50

剤。

【請求項 5】

c) および d) に基づく櫛型ポリマーにおいて、酸基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマーが、800～5000の数平均分子量および5～40 mg KOH/gの酸価を有する酸化されたエチレンービニルエステルコポリマーである、請求項 1 に記載の添加剤。

【請求項 6】

c) および d) に基づく櫛型ポリマーにおける酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマーが、エチレン、ビニルエステルと1～20質量%の不飽和カルボン酸および／またはカルボン酸無水物、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸および／または無水マレイン酸とのコポリマーであるか、または1～20質量%の不飽和カルボン酸および／またはカルボン酸無水物、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸および／または無水マレイン酸でグラフトされたエチレンービニルエステルコポリマーである、請求項 1 に記載の添加剤。

【請求項 7】

c) および d) に基づく櫛型ポリマーにおいて、 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコールが、不飽和 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸のグリセリンエステルであり、 $C_{16} \sim C_{24}$ モノカルボン酸の全質量に対する C_{22} モノカルボン酸含有量が45～52質量%である、請求項 1、5 および 6 のいずれか 1 つまたはいくつかに記載の添加剤。

【請求項 8】

鉱物油が、原油または硫黄分が0.05重量%未満の中間留分由来の燃料油であり、好ましくは、暖房用油、軽油またはディーゼル油である、請求項 1～7 のいずれか 1 つまたはいくつかに記載の鉱物油組成物。

【請求項 9】

鉱物油が、櫛型ポリマーに関して合計0～200質量%までの他の添加剤成分、脂肪酸混合物、極性窒素化合物、好ましくは、ポリアミン、エーテルアミン、アミノアルコール、多価カルボン酸のアミン塩、アミドまたはイミド；エチレン性不飽和 $C_4 \sim C_{20}$ ジカルボン酸無水物の変性コポリマー、非変性エチレンービニルエステルコポリマー、 $C_7 \sim C_{30}$ アルコール、ポリアルキレングリコール、ポリオキシアルキレン化合物のエステルまたはエーテル、 $C_2 \sim C_6$ オキシアルキル架橋 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸、好ましくは、 $C_{16} \sim C_{24}$ モノカルボン酸の全質量 (Gesamtmasse) に対する C_{22} モノカルボン酸含有量が45～52質量%である $C_3 \sim C_4$ オキシアルキル架橋不飽和 $C_{16} \sim C_{24}$ モノカルボン酸、炭化水素ポリマー、アルキルフェノールーアルデヒドコポリマー、 $C_8 \sim C_{100}$ アルキル置換基を有する芳香族化合物、カルボキシル化ポリアミン、界面活性剤 (Detergentien)、腐食防止剤、乳化破壊剤、金属不活性化剤、セタン価向上剤、消泡剤および／または共溶媒を含んでなる、請求項 1～8 のいずれか 1 つまたはいくつかに記載の鉱物油組成物。

【請求項 10】

添加剤として、

a) 3000～50000の重量平均分子量および50～90質量%のエチレン部分を有する、ヒドロキシ基またはグリシジル基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー、

および

b) 部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー、

のいずれかに基づいたエステル結合を含む櫛型ポリマーであり、

a) および b) に基づく櫛型ポリマー中の該変性されたエチレンービニルエステルコポリマー成分が、エステル結合によって、該部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー成分と連結された櫛型ポリマー、

または、

c) 3000～50000の重量平均分子量および50～90質量%のエチレン部分を有する、酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー、
および

d) $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコール、
に基づくエステル結合を含む櫛型ポリマーであり、

c) および d) に基づく櫛型ポリマー中の該酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマーが、エステル結合によって、該 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコールと連結された櫛型ポリマー、
を含み、かつ

鉱物油中の櫛型ポリマーの含有量が0.005～1質量%であり、成分aおよびbに基づくセグメントの質量比 櫛型ポリマーセグメントa／櫛型ポリマーセグメントb、または成分cおよびdに基づくセグメントの質量比 櫛型ポリマーセグメントc／櫛型ポリマーセグメントdは、それぞれ10：90～90：10である、鉱物油組成物を、

－第1プロセス工程において、中間留分鉱物油中に添加剤成分を1～60質量%含む溶液を20～90℃で製造し、および

－第2プロセス工程において、該添加剤成分を含む溶液を主成分としての鉱物油と均質化し、

第1または第2プロセス工程において、櫛型ポリマーに対して合計0～200質量%の他の添加剤成分を鉱物油に添加する、予備均質（Vorhomogenisierungsverfahren）プロセスで製造する、微量部分の添加剤を含む鉱物油組成物の製造方法。

【請求項11】

低温で輸送されるべき流動媒体として、および高い潤滑性と流動性とを有する鉱物油燃料としての、請求項1～9のいずれか1つまたはいくつかに記載の鉱物油組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微量部分の添加剤を含む鉱物油組成物の成分としての添加剤および該添加剤を含む鉱物油組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

主成分としての鉱物油と通常の変性エチレンー酢酸ビニルコポリマー、炭化水素ポリマー、エステル化無水マレイン酸ーオレフィンコポリマー、極性窒素化合物、例えば、多価カルボン酸のアミン塩などおよびエステル化ポリオキシアルキレンで構成される微量部分の添加剤混合物の組成物は公知である（WO 94/10 267 A1、WO 95/33 012 A1、EP 0 921 183 A1、WO 93/14 178 A1、EP 0 889 323 A1）。

【0003】

不都合点としては、これらの鉱物油組成物の低温での保存時、鉱物油成分が0.005重量%未満の硫黄分を有する場合の不十分な流動性および安定性が挙げられる。

【発明の開示】

【0004】

本発明の目的は、低温での保存時における改善された流動性および改善された安定性を有する、主成分としての鉱物油および微量部分の添加剤を含む鉱物油組成物用の成分としての添加剤を提供することである。改善された流動挙動は、これらの配合物が輸送される際に通過するポンプセットにおけるエネルギー節約をもたらすことになる。これらの添加剤は、汚染物質排出に関して改善された環境適合性を有する燃料を製造するために非常に低い硫黄分を有する鉱物油が使用されることを考慮して開発されるべきである。

10

20

30

40

50

【0005】

本発明の目的は、微量部分の添加剤を含む鉱物油組成物の成分としての添加剤によって達成され、本発明による添加剤が、

a) 3000～50000の重量平均分子量および50～90質量%のエチレン部分を有する、ヒドロキシ基またはグリシジル基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー、

および

b) 部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー、

のいずれかに基づくエステル結合を含む櫛型ポリマーであり、

10

a) またはb) に基づく櫛型ポリマー中の該変性されたエチレンービニルエステルコポリマー成分が、エステル結合によって、部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー成分と連結された櫛型ポリマー、

または、

c) 3000～50000の重量平均分子量および50～90質量%のエチレン部分を有する、酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー、

および

d) $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコール、に基づくエステル結合を含む櫛型ポリマーであり、

20

c) およびd) に基づく櫛型ポリマー中の酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー成分が、エステル結合によって、 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコール成分と連結された櫛型ポリマー、であり、

ここで、鉱物油中の櫛型ポリマーの含有量が0.005～1質量%であり、

成分aおよびbに基づくセグメントの質量比 櫛型ポリマーセグメントa／櫛型ポリマーセグメントb、または成分cおよびdに基づくセグメントの質量比 櫛型ポリマーセグメントc／櫛型ポリマーセグメントdは、それぞれ10：90～90：10である。

【0006】

ヒドロキシ基またはグリシジル基により、あるいは酸および／または酸無水物基により変性されたエチレンービニルエステルコポリマーにおいて櫛型ポリマーの基本として含まれてもよいビニルエステル成分の例は、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、2-エチルヘキシルビニルエステル、ラウリン酸ビニル、2-ヒドロキシエチルビニルエステルおよび4-ヒドロキシブチルビニルエステルである。

30

【0007】

櫛型ポリマーの基本としてのヒドロキシ基またはグリシジル基により、あるいは酸および／または酸無水物基により、変性されたエチレンービニルエステルコポリマーは、ビニルエステルに対して、1～30質量%の他の不飽和エステル組成物、例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、エチレングリコールジメタクリレートもしくはメタクリル酸ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル、および／またはオクチルビニルエーテルもしくはヘキサンジオールモノビニルエーテルなどのビニルエーテルなどを含んでもよい。

40

【0008】

12～50質量%の酢酸ビニル含有量を有する、櫛型ポリマー変性エチレンー酢酸ビニルコポリマーの基本として、ヒドロキシ基またはグリシジル基により、あるいは酸および／または酸無水物基により変性されたエチレンービニルエステルコポリマーが好ましい。

【0009】

a) およびb) に基づく櫛型ポリマー中のヒドロキシ基により変性されたエチレンービニルエステルコポリマーは、800～5000の数平均分子量および10～150mg

50

KOH/gのOH価を有する酸化されたエチレン-酢酸ビニルコポリマー、または800～5000の数平均分子量を有し、酢酸ビニル単位の3～30モル%がケン化されている部分的にケン化されたエチレン-酢酸ビニルコポリマー、またはエチレン-ビニルエステル-ビニルアルコールコポリマーとブチルアルデヒドとのヘミアセタールが好ましい。

【0010】

エチレン-ビニルエステル-ビニルアルコールコポリマーとブチルアルデヒドとのヘミアセタールの例は、DD 295 507 A7に記載のような、不均一相においてブチルアルデヒドと反応させたエチレン-酢酸ビニル-ビニルアルコールコポリマーのヘミアセタールである。

【0011】

また、a)およびb)に基づく櫛型ポリマー中のヒドロキシ基またはグリシジル基により変性されたエチレン-ビニルエステルコポリマーは、3～20質量%のヒドロキシ-C₂～C₂₄アルキル(メタ)アクリルエステルまたはグリシジル(メタ)アクリルエステル型の極性不飽和モノマーを、コモノマー成分としてエチレン-ビニルエステルコポリマー中に含むものか、またはエチレン-ビニルエステルコポリマーにグラフトされたものが好ましい。

【0012】

グラフトされたエチレン-ビニルエステルコポリマーは、不飽和モノマーと押出機内(DD 282 462 B5)または攪拌反応槽内(DD 293 125 B5)で、熱崩壊性ラジカル生成物質の存在下で反応させることにより製造され得る。また、低圧セパレータまたは排出押出機内で投入量のモノマーをポリマー溶融物に添加することによる高圧プロセスにしたがってコポリマーの製造中に変性を行なうことも可能である。

【0013】

鉱物油組成物中の櫛型ポリマーは、35質量%までのポリ-C₆～C₃₆アルキル(メタ)アクリレートを含んでもよい。

【0014】

a)およびb)に基づく櫛型ポリマー中の酸成分として部分的にイミド化されたまたは部分的にエステル化された存在する無水マレイン酸コポリマーの例は、無水マレイン酸およびコモノマー成分C₂～C₂₀オレフィン、C₈～C₂₀ビニル芳香族、C₄～C₂₁アクリル酸エステル、C₅～C₂₂メタクリル酸エステル、C₅～C₁₄ビニルシラン、C₆～C₁₅アクリレートシラン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルニトリル、ビニルピリジン、ビニルオキサゾリン、イソプロペニルオキサゾリン、ビニルピロリドン、アミノ-C₁～C₈アルキル(メタ)アクリレート、C₃～C₂₀ビニルエステル、C₃～C₂₀ビニルエーテルおよび/またはヒドロキシ-C₁～C₈アルキル(メタ)アクリレートのコポリマーである。特に好ましいコモノマー成分は、イソブチレン、ジイソブチレン、オクタデセン、酢酸ビニル、スチレンおよびα-メチルスチレンである。

【0015】

a)およびb)に基づく櫛型ポリマー中の酸成分b)としての無水マレイン酸コポリマーは、好ましくは、コモノマーに対する無水マレイン酸のモル比が1:1～1:9、および5000～500000の重量平均分子量を有する。部分的イミド化は、アンモニア、C₁～C₂₄モノアルキルアミン、C₆～C₁₈芳香族モノアミン、C₂～C₁₈モノアミノアルコール、分子量400～3000のモノアミン化ポリ(C₂～C₄アルキレン)オキシド、および/または分子量100～10000のモノエーテル化ポリ(C₂～C₄アルキレン)オキシドを用いて行なわれ得、コポリマーの無水物基/アンモニア、C₁～C₂₄モノアルキルアミン、C₆～C₁₈芳香族モノアミン、C₂～C₁₈モノアミノアルコールまたはモノアミン化ポリ(C₂～C₄アルキレン)オキシドのそれぞれのアミノ基、および/またはポリ(C₂～C₄アルキレン)オキシドのヒドロキシル基のモル比は、それぞれ、1:1～20:1である。

【0016】

a)およびb)に基づく櫛型ポリマー中の酸成分b)としての無水マレイン酸コポリマ

10

20

30

40

50

ーが部分的にイミド化される適したアミンの例は、オレイルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミンもしくはエイコシルアミンなどのモノアルキルアミン；例えば、N-ドデシル-1, 3-ジアミノプロパン、N-オクタドデシル-1, 3-ジアミノプロパンもしくはN-オクタデシルプロピレントリアミンなどの一置換ジアミン；またはアミノデカン-10-オール、またはアミノヘキサデカン-16-オールなどのアミノアルコールである。

【0017】

a) および b) に基づく櫛型ポリマー中の酸成分 b) としての無水マレイン酸コポリマーが部分的にエステル化される適したアルコールの例は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコール、例えば、メタノール、エタノール、エチルヘキサノールまたはステアシルアルコールである。

10

【0018】

a) および b) に基づく櫛型ポリマー中に成分 b) として含まれ、エステル結合によって連結された部分的にイミド化された無水マレイン酸コポリマーは、 $C_6 \sim C_{24}$ モノアルキルアミンで部分的にイミド化された無水マレイン酸- α -メチルスチレンコポリマーであり、コポリマー内の無水物基のコポリマー内の結合した $C_6 \sim C_{24}$ モノアルキルアミンに対するモル比は 4 : 1 ~ 1 : 1 であるものが好ましい。

【0019】

変性されたエチレン-ビニルエステルコポリマー成分 a) が、部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー成分 b) とエステル結合によって連結された、a) および b) に基づく櫛型ポリマーの適切な製造方法は、ヒドロキシ基またはグリシジル基により変性されたエチレン-ビニルエステルコポリマーと、部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマーとの、溶融状態で、好ましくは連続ニードー内で 50 ~ 135 °C の温度での真空脱気下、または、溶液中、好ましくは芳香族溶媒中での 85 ~ 140 °C での反応である。

20

【0020】

c) および d) に基づく櫛型ポリマーにおいて、酸基で変性されたエチレン-ビニルエステルコポリマーは、800 ~ 5000 の数平均分子量および 5 ~ 40 mg KOH / g の酸価を有する酸化されたエチレン-酢酸ビニルコポリマーが好ましい。

【0021】

c) および d) に基づく櫛型ポリマーにおける他の好ましい酸および／または酸無水物基で変性されたエチレン-ビニルエステルコポリマーは、エチレン、ビニルエステルと 1 ~ 20 質量% の不飽和カルボン酸および／またはカルボン酸無水物、特にアクリル酸、メタクリル酸および／または無水マレイン酸とのコポリマーであるか、または 1 ~ 20 質量% の不飽和カルボン酸および／またはカルボン酸無水物、特に、アクリル酸、メタクリル酸および／または無水マレイン酸でグラフトされたエチレン-ビニルエステルコポリマーである。

30

【0022】

櫛型ポリマー成分 c) のエチレン、ビニルエステルと 1 ~ 20 質量% の不飽和カルボン酸のコポリマー内に第 3 成分として含まれ得、グラフトされたエチレン-ビニルエステルコポリマー内にグラフトされ得る不飽和カルボン酸無水物の例は、アコニット酸、アクリル酸およびメタクリル酸である。

40

【0023】

櫛型ポリマー成分 c) のエチレン、ビニルエステルと 3 ~ 20 質量% の不飽和カルボン酸のコポリマー内に第 3 成分として含まれてもよく、グラフトされたエチレン-ビニルエステルコポリマーにグラフトされてもよい不飽和カルボン酸無水物の例は、アリルコハク酸無水物、ビシクロヘプテンジカルボン酸無水物、ビシクロオクテンジカルボン酸無水物、カルボメトキシ無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、シクロヘキセンジカルボン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水メサコン酸、メチルビシクロヘプテンジカルボン酸無水物および／またはメチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物である。

50

【0024】

添加剤成分c)のエチレン、ビニルエステルと3～20質量%の不飽和カルボン酸のコポリマー内に第3成分として含まれてもよく、グラフトされたエチレンービニルエステルコポリマーにグラフトされてもよい不飽和カルボン酸および／またはカルボン酸無水物は、アクリル酸、メタクリル酸および無水マレイン酸である。

【0025】

グラフトされたエチレンービニルエステルコポリマーは、酸または酸無水物基を含む不飽和モノマーと押出機内(DD 282 462 B5)または攪拌反応槽内(DD 293 125 B5)で、熱崩壊性ラジカル生成物質の存在下で反応させることにより製造され得る。また、低圧セパレータまたは排出押出機内で投入量のモノマーをポリマー溶液物に添加することによる高圧プロセスにしたがってコポリマーの製造中に変性を行なうことも可能である。

【0026】

添加剤混合物における櫛型ポリマー成分d)の $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコール中にアルコール成分として含まれる多価アルコールの例は、エチレングリコール、グリセリン、1, 1, 1-トリス-(ヒドロキシメチル)プロパン、ペンタエリスリトール(Pentaerythrit)およびソルバイト、ならびに500～5000の分子量を有するポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびエチレンオキシド-プロピレンオキシドコポリマーである。

【0027】

櫛型ポリマー成分d)の $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコール中にカルボン酸成分として含まれる $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸の例は、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、リノール酸、リノレン酸およびエルカ酸、またはオレイン酸もしくはリノレン酸系のダイマー酸である。

【0028】

また、櫛型ポリマー成分d)としての $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコールとして、多価アルコールが $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸の混合物で部分的にエステル化された、多価アルコールの混合エステルが好ましい。かかる混合エステルの特別な例は、エチレングリコールと C_{36} ダイマー酸であるジリノレン酸とのモノエステル、プロピレングリコールとオレイン酸とのモノエステル、ペンタエリスリトールとステアリン酸とのジエステルである。

【0029】

c)およびd)に基づく櫛型ポリマーにおける $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコールは、好ましくは、不飽和 $C_{16} \sim C_{24}$ モノカルボン酸の総質量に対する C_{22} モノカルボン酸が45～52質量%である、不飽和 $C_{16} \sim C_{24}$ モノカルボン酸のグリセリンエステルである。

【0030】

c)およびd)に基づく櫛型ポリマーであって、酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー成分が、 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコール成分とエステル結合によって連結された該櫛型ポリマーの適切な製造方法は、酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマーと、 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコールとの、熔融状態で、好ましくは連続ニーダー内で50～135℃の温度での真空脱気下、または、溶液中、好ましくは芳香族溶媒中での85～140℃での反応である。

【0031】

鉱物油組成物において主成分を構成する鉱物油の例は、原油、ならびに潤滑油、灯油、ディーゼル油、暖房用油、重油燃料、石油、トラクター燃料、分解ガソリンなどの100～500℃の蒸留範囲の石油留分である。また、鉱物油は、30質量%までのフィッシャ

10

20

30

40

50

ー・トロプッシュ法による合成炭化水素、20質量%までの、ヒマワリ油、大豆油、菜種油系の改質植物油、もしくは動物油、バイオディーゼル、および／またはメタノールもしくはエタノールなどの10質量%までのアルコールを含んでもよい。

【0032】

鉱物油組成物は、鉱物油として、好ましくは、原油、または硫黄分が0.05質量%未満の中間留分由来の燃料油を含み、特に、燃料油、軽油またはディーゼル油を含む。

【0033】

鉱物油の組成物は、楕型ポリマーに対して合計200質量%までの、脂肪酸混合物、極性窒素化合物、好ましくは、ポリアミン、エーテルアミン、アミノアルコール、多価カルボン酸のアミン塩、アミドまたはイミド；エチレン性不飽和 $C_4 \sim C_{20}$ ジカルボン酸無水物の変性コポリマー、非変性エチレンービニルエステルコポリマー、 $C_7 \sim C_{30}$ アルコール、ポリアルキレングリコール、ポリオキシアルキレン化合物のエステルまたはエーテル、 $C_2 \sim C_6$ オキシアルキル架橋 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸、好ましくは、 $C_{16} \sim C_{24}$ モノカルボン酸の全重量に対する C_{22} モノカルボン酸の含有量が45～52質量%である $C_3 \sim C_4$ オキシアルキル架橋不飽和 $C_{16} \sim C_{24}$ モノカルボン酸、炭化水素ポリマー、アルキルフェノールーアルデヒドコポリマー、 $C_8 \sim C_{100}$ アルキル置換基を有する芳香族化合物、カルボキシル化ポリアミン、界面活性剤、腐食防止剤、乳化破壊剤、金属不活性化剤、セタン価向上剤、消泡剤および／または共溶媒の型の他の添加剤成分を含んでもよい。

【0034】

鉱物油組成物中に他の添加剤成分として含まれる脂肪酸混合物の例は、ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸、ダイマー脂肪酸およびアルケニルコハク酸などの、飽和および／または不飽和 $C_6 \sim C_{40}$ カルボン酸の混合物である。

【0035】

鉱物油組成物中に他の添加剤成分として含まれるポリアミン型の極性窒素化合物の例は、N-ヘキサデシル-1, 3-ジアミノプロパン、N-オクタデシルジプロピレントリアミン、N-ドデシル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジドデシル-1, 3-ジアミノプロパンおよびN, N'-ジオクタデシルジプロピレントリアミンである。

【0036】

鉱物油組成物中に他の添加剤成分として含まれるエーテルアミン型の極性窒素化合物の例は、3-メトキシプロピルアミン、3-N-オクチルオキシプロピル-1, 3-ジアミノプロパンおよび3-N-(2, 4, 6-トリメチルデシルオキシプロピル)-1, 3-ジアミノプロパンである。

【0037】

鉱物油組成物中に他の添加剤成分として含まれるアミノアルコール型の極性窒素化合物の例は、アミノペンタン-5-オール、アミノウンデカン-11-オール、および2-アミノ-2-メチルプロパノールである。

【0038】

多価カルボン酸のアミン塩、アミドまたはイミド型の極性窒素化合物に基づくアミンの例は、水和トールアミン(hydriertes Tallamin)、テトラデシルアミン、エイコシルアミン、ジオクタデシルアミン、メチルベヘニルアミン、N-オレイル-1, 3-ジアミノプロパン、N-ステアリル-1-メチル-1, 3-ジアミノプロパンまたはN-オレイルジプロピレントリアミンなどの $C_8 \sim C_{40}$ アミンである。

【0039】

多価カルボン酸のアミン塩またはアミド型の極性窒素化合物の原料となる多価カルボン酸の例は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸およびシクロヘキサンジカルボン酸である。

【0040】

鉱物油組成物中に他の添加剤成分として含まれるアミン塩型の極性窒素化合物の特定の例は、N-メチルトリエタノールアンモニウムジステアリルエステルクロリドおよびN-メチルトリエタノールアンモニウムジステアリルエステルメトスルフェートである。

10

20

30

40

50

【0041】

鉱物油組成物中に他の添加剤成分として含まれ得る $C_7 \sim C_{30}$ アルコールの例は、ドデカノール、ステアリルアルコールおよびセリルアルコールである。

【0042】

鉱物油組成物中に他の添加剤成分として含まれ得るポリアルキレングリコールの例は、500～5000の分子量を有するポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびエチレンオキシド-プロピレンオキシドコポリマーである。

【0043】

他の添加剤成分としてのエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_{20}$ ジカルボン酸無水物の変性コポリマー中にモノマー成分として含まれ得るエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_{20}$ ジカルボン酸無水物の例は、アリルコハク酸無水物、ビシクロヘプテンジカルボン酸無水物、ビシクロオクテンジカルボン酸無水物、カルボメトキシ無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、シクロヘキセンジカルボン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水メサコン酸、メチルビシクロヘプテンジカルボン酸無水物および／またはメチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物であり、無水マレイン酸および／または無水イタコン酸が好ましい。

10

【0044】

他の添加剤成分としてのエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_{20}$ ジカルボン酸無水物の変性コポリマー中にモノマー成分として含まれてもよいエチレン性不飽和 $C_4 \sim C_{20}$ ジカルボン酸無水物に適切なモノマーの例は、 $C_2 \sim C_{20}$ オレフィン、 $C_8 \sim C_{20}$ ビニル芳香族、 $C_4 \sim C_{21}$ アクリル酸エステル、 $C_5 \sim C_{22}$ メタクリル酸エステル、 $C_5 \sim C_{14}$ ビニルシラン、 $C_6 \sim C_{15}$ アクリルシラン (Acrylate silane)、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルニトリル、ビニルピリジン、ビニルオキサゾリン、イソプロペニルオキサゾリン、ビニルピロリドン、アミノ- $C_1 \sim C_8$ アルキル- (メタ) アクリレート、 $C_3 \sim C_{20}$ ビニルエステル、 $C_3 \sim C_{20}$ ビニルエーテルおよび／またはヒドロキシ- $C_1 \sim C_8$ アクリレートなどのエチレン性不飽和モノマーである。特に好ましいエチレン性不飽和モノマーは、イソブチレン、ジイソブチレン、酢酸ビニル、スチレンおよび α -メチルスチレンである。

20

【0045】

変性されたコポリマーとしては、 $C_4 \sim C_{20}$ エチレン性不飽和酸無水物とエチレン性不飽和モノマーが1:1～1:9のモル比、および5000～500000の重量平均分子量を有するコポリマーであって、アンモニア、 $C_1 \sim C_{24}$ モノアルキルアミン、 $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族モノアミン、 $C_2 \sim C_{18}$ モノアミノアルコール、分子量400～3000のモノアミン化ポリ ($C_2 \sim C_4$ アルキレン) オキシド、および／または分子量100～10000のモノエーテル化ポリ ($C_2 \sim C_4$ アルキレン) オキシドと反応させた、コポリマーの無水物基／アンモニア、 $C_1 \sim C_{24}$ モノアルキルアミン、 $C_6 \sim C_{18}$ 芳香族モノアミン、 $C_2 \sim C_{18}$ モノアミノアルコールまたはモノアミン化ポリ ($C_2 \sim C_4$ アルキレン) オキシドのそれぞれのアミノ基のモル比が1:1～20:1であるコポリマーが特に好ましい。

30

【0046】

エチレン性不飽和 $C_4 \sim C_{20}$ ジカルボン酸無水物の変性コポリマーの形態の他の添加剤成分として特に適したものは、例えば、オレイルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミンもしくはエイコシルアミンなどの $C_{12} \sim C_{24}$ モノアルキルアミン、例えば、N-ドデシル-1, 3-ジアミノプロパン、N-オクタドデシル-1, 3-ジアミノプロパンもしくはN-オクタデシルプロピレントリアミンなどの一置換ジアミン、または、例えば、アミノデカン-10-オール、またはアミノヘキサデカン-16-オールなどのアミノアルコールでイミド化された無水マレイン酸コポリマーである。

40

【0047】

鉱物油組成物中に他の添加剤成分として含まれてもよい $C_2 \sim C_6$ オキシアルキル架橋 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸は、 $C_2 \sim C_6$ 多価アルコール成分と $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸成分とからなる。

50

【0048】

$C_2 \sim C_6$ オキシアルキル架橋 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸においてアルコール成分として含まれてもよい多価アルコールの例は、エチレングリコール、ポリアルキレングリコール、グリセリン、1, 1, 1-トリスー（ヒドロキシメチル）-プロパン、ペンタエリスリトールおよびソルバイトである。

【0049】

$C_2 \sim C_6$ オキシアルキル架橋 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸においてカルボン酸成分として含まれてもよい $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸の例は、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、リノール酸、リノレン酸およびエルカ酸、またはオレイン酸もしくはリノレン酸系のダイマー酸である。

10

【0050】

微量部分の添加剤を含む鉱物油組成物は、本発明にしたがって、添加剤として、

a) 3000～50000の重量平均分子量および50～90質量%のエチレン部分を有する、ヒドロキシ基またはグリシジル基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー、
および

b) 部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー、

のいずれかに基づくエステル結合を含む櫛型ポリマーであり、

a) および b) に基づく櫛型ポリマー中の該変性されたエチレンービニルエステルコポリマー成分が、エステル結合によって、部分的にイミド化されたおよび／または部分的にエステル化された無水マレイン酸コポリマー成分と連結された櫛型ポリマー、
または、

20

c) 3000～50000の重量平均分子量および50～90質量%のエチレン部分を有する、酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマー、
および

d) $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコール、
に基づくエステル結合を含む櫛型ポリマーであり、

c) および d) に基づく櫛型ポリマー中の該酸および／または酸無水物基で変性されたエチレンービニルエステルコポリマーが、エステル結合によって、該 $C_{12} \sim C_{40}$ モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコールと連結された櫛型ポリマー、
を含み、かつ、

30

鉱物油中の櫛型ポリマーの含有量が0.005～1質量%であり、

成分 a および b に基づくセグメントの質量比 櫛型ポリマーセグメント a / 櫛型ポリマーセグメント b、または成分 c および d に基づくセグメントの質量比 櫛型ポリマーセグメント c / 櫛型ポリマーセグメント d は、それぞれ 10 : 90～90 : 10 である、

鉱物油組成物が、

—第1プロセス工程において、中間留分鉱物油中に添加剤成分を1～60質量%含む溶液を20～90℃で製造する、および

40

—第2プロセス工程において、該添加剤成分を含む溶液を主成分としての鉱物油と均質化し、

第1または第2プロセス工程のいずれかにおいて、櫛型ポリマーに対して合計0～200質量%の他の添加剤成分を鉱物油に添加する予備均質プロセスで製造する、方法を用いて製造される。

【0051】

微量の添加剤部分を有する鉱物油組成物は、低温で輸送されるべき流動媒体として、および高い潤滑性と流動性とを有する鉱物油燃料として特に適する。

【0052】

本発明を以下の実施例により、より詳細に説明する。

50

【0053】

実施例

特性値を、以下の試験方法にしたがって測定した。

曇り点 (C P) : D I N E N 23 015

低温フィルター目詰まり点 (C F P P) : E N 116

蒸留分析 : E N I S O 3405、A S T M D 86

I B P : 初期沸点

F B P : 最終沸点

【0054】

酢酸ビニル含有量 : I S O 8995、D I N 16778 パート2にに従う改良法 10

2 g 試料を0.001 gの精度で正確に秤量し、70 mlの蒸留キシレンおよび2個の沸石 (b o i l i n g b e a d) を入れた300 ml容三角フラスコ内で、還流下、約15分間溶解させる。次いで、約30 mlのエタノールをゆっくりと還流冷却器により添加し、三角フラスコを加熱用プレートから外し、30 mlのエタノール、ビュレットから0.5 N (n) K O H、および2個の沸石を添加し、試料を1時間還流する。再度、試料を還流から外し、30 mlのメタノール性0.5 N (n) H C l 水溶液および2個の沸石と混合し、さらに15分間還流させる。2~3滴のフェノールフタレイン溶液 (エタノール中1質量%) を添加した後、試料を1滴ずつ、振とう下、エタノール性0.5 N (n) K O Hで、色が赤に変化するまで滴定する。ブランク値を同時に測定すべきである 20。

【0055】

【数1】

$$\text{酢酸ビニル含有量 質量\%} = \frac{(V - BV) \times F \times 43}{10 \times E}$$

【0056】

E = 元の試料の重量 g

F = エタノール性0.5 N K O Hの係数 30

V = 試料に関する0.5 N エタノール性K O Hの消費量 m l

B = ブランク値に関する0.5 N (n) エタノール性K O Hの消費量 m l

【0057】

短時間沈降試験：

鉱物油中での再結晶化パラフィンの沈降傾向を試験するため、500 mlの試料をメスシリンダー内に16時間保存し、次いで、試料の上部80容量%を抜き取り、廃棄する。試料の残りの20容量% (100 ml) を40℃で均質化し、次いで、曇り点 (C P) をD I N E N 23 015にしたがって測定する。

【0058】

S E D A B 濾過試験：

500 mlの鉱物油試料を上下に20回振り、10℃で16時間維持し、上下に10回振り、吸引キャップ上に置いた硝酸セルロースのフィルター (直径50 mm、孔径0.8 μm) で、約200 h P aの真空により全試料をいっきに濾過する。試料がフィルターを通過する時間を測定する。S E D A B 濾過試験は、試料がフィルターを<120秒の時間で通過したとき合格とする。 40

【0059】

実施例1

1. 1 出発物質

1. 1. 1 添加剤を含まないディーゼル

バッチ : 16080601 試験 D F 1 50

特性：

曇り点（C P）：+ 6 °C；

低温フィルター目詰まり点（C F P P）：+ 2 °C

蒸留分析：

【0060】

【表1】

蒸留量（容量％）／温度（°C）										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

10

【0061】

1. 1. 2 添加剤：a）およびb）に基づく櫛型ポリマー

メタクリル酸ヒドロキシエチル－グラフト化エチレン－酢酸ビニルコポリマーワックス a）（酢酸ビニル含有量32質量％、メタクリル酸ヒドロキシエチル含有量4質量％、重量平均分子量4500 g／mol）と、C₁₆～C₁₈脂肪族アミンで部分的にイミド化されたα－メチルスチレン－無水マレイン酸コポリマーb）の櫛型ポリマー（モル比1. 3：1. 0、酸価27、数平均分子量9500）

【0062】

櫛型ポリマー成分a）としてのグラフトされたコポリマーワックスの合成

0. 2質量％のタルクとともに粉末化したエチレン－酢酸ビニルコポリマーワックス（LEUNA Polymer GmbH製、酢酸ビニル含有量32質量％、重量平均分子量2300 g／mol）を、DD 282 462 A5にしたがって、90°Cで押出機内で、アゾイソ酪酸ジニトリルを含む2質量％の投入量のメタクリル酸ヒドロキシエチルを添加することによりグラフトさせる。グラフトされたコポリマーの溶融物を、冷却コンベアを備えたブリケットプレス内に入れ、芳香錠に成形し、0. 2質量％のタルクとともに粉末化する。

【0063】

a）およびb）由来の櫛型ポリマーの製造

C₁₆～C₁₈脂肪族アミンで部分的にイミド化されたα－メチルスチレン－無水マレイン酸コポリマーb）（モル比1. 3：1. 0、酸価27、数平均分子量9500）を、ベルト式計量連続はかりを介して、L／D比 48、液体媒体用側方流投入ユニットと2つの真空脱気ゾーンとを備えるWerner & Pfleiderer ZSK 30 二軸押出機のフィードスクリー内に3. 0 kg／hで投入し、95°Cでの加熱により溶解させる。メタクリル酸ヒドロキシエチルでグラフトされたエチレン－酢酸ビニルコポリマーワックスa）（酢酸ビニル含有量32質量％、メタクリル酸ヒドロキシエチル含有量4質量％、重量平均分子量4500 g／mol）を溶融物に、2. 1 kg／hで、側方流投入ユニットを介して、115°Cに加熱した保存槽から添加し、溶融物を、第1反応ゾーン（滞留時間4. 5分）内で120°Cで反応させ、脱気し、第2反応ゾーン内で130°Cで反応させ（滞留時間3. 5分）、脱気し、100°Cでセルフクリーニング溶融物フィルター内に溶融物ギアポンプ（extrex SP、Maag pump systems）を用いて搬送し、冷却コンベアを備えたブリケットプレスにて芳香錠に成形する。

【0064】

得られた櫛型ポリマーは、3. 5の酸価および72～79°Cの融解範囲を有する。

【0065】

1. 1. 3 他の添加剤成分

アクリル酸エチル－アクリル酸オクタデシルコポリマー（モル比2：1、数平均分子量7500）

【0066】

50

1. 2 中間留分鉱物油中に添加剤成分を含む溶液の製造

芳香族炭化水素混合物（S o l v e s s o）中にa）およびb）に基づく櫛型ポリマー50%の溶液50kg、25kgの他の添加剤成分のグリセリンジオレイルエステル、およびトルエン中に別の他の添加剤成分のアクリル酸エチル-アクリル酸オクタデシルコポリマー20%溶液15kgを、攪拌反応槽内で120分間65℃で攪拌し、混合物を保存槽に移す。

【0067】

1. 3 鉱物油組成物の製造

1. 2による添加剤溶液を、0.48kg/分で、添加剤を含まないディーゼル、バッチ16080601の800kg/分で流動する生成物流内に注入し、混合物を保存槽に移す。 10

【0068】

鉱物油配合物を低温抵抗性について試験すると、-16℃のCFPP値が示された。短時間沈降試験のCP値は+6℃である。SEDA B濾過試験は合格とする（88秒で500ml）。

【0069】

非変性エチレン-酢酸ビニルコポリマーワックスのみを添加剤として含む鉱物油配合物を同じ条件下で製造すると、CFPP値は-3℃である。短時間沈降試験のCP値は+10℃である。SEDA B濾過試験は不合格とする（>120秒で471ml）。 20

【0070】

実施例 2

2. 1 出発物質

2. 1. 1 添加剤を含まないディーゼル

バッチ：030210 試験DF 2

特性：

曇り点（CP）：+7℃；

低温フィルター目詰まり点（CFPP）：+2℃

蒸留分析：

【0071】

【表 2】

30

蒸留量（容量%）／温度（℃）

IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
235	266	279	291	301	310	320	337	342	357	374

【0072】

2. 1. 2 添加剤：a）およびb）に基づく櫛型ポリマーとコポリマーワックスとの混合物

15質量%のエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス（LEUNA Polymer Gmb H製、酢酸ビニル含有量29.5質量%、数平均分子量2015g/mol）および85質量%の酸化されたエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックスa）の櫛型ポリマー（重量平均分子量1150g/mol、酸価6mg KOH/g、OH価32mg KOH/g）と、ドデシルアルコールで部分的にエステル化された無水マレイン酸-オクタデセンコポリマーb）（モル比1.6：1、酸価32、融点49～52℃）との混合物 40

【0073】

a）およびb）に基づく櫛型ポリマーの製造

ドデシルアルコールで部分的にエステル化された無水マレイン酸-オクタデセンコポリマーb）（モル比1.6：1、酸価32、融点49～52℃）を、ベルト式計量連続はかりを介して、L/D比 48、液体媒体用側方流投入ユニットと2つの真空脱気ゾーンと 50

を備えるWerner & Pfleiderer ZSK 30 二軸押出機のフィードスクリー内に3.2kg/hで投入し、85℃で熔融させる。酸化されたエチレン酢酸ビニルコポリマーワックスa) (重量平均分子量1150g/mol、酸価6mg KOH/g、OH価32mg KOH/g)を、2.85kg/hで、側方流投入ユニットを介して、105℃に加熱した保存槽から熔融物に添加し、該熔融物を、第1反応ゾーン(滞留時間4.5分)内で120℃で反応させ、脱気し、第2反応ゾーン内で130℃で反応させ(滞留時間3.5分)、脱気し、100℃でセルフクリーニング熔融物フィルター内に熔融物ギアポンプ(extrex SP、Maag pump systems)を用いて搬送し、冷却コンベアを備えたブリケットプレスにて芳香錠に成形する。

【0074】

10

得られた櫛型ポリマーは、2.5の酸価および58~66℃の融解範囲を有する。

【0075】

2. 1. 3 他の添加剤成分

ペンタエリスリトールトリエルカ酸エステル

アクリル酸エチルーアクリル酸オクタデシルコポリマー(モル比2:1、数平均分子量13500)

【0076】

2. 2 中間留分鉱物油中に添加剤成分を含む溶液の製造

C₈~C₉ディーゼル芳香族留分中にa)およびb)に基づく櫛型ポリマーとコポリマーワックスとの混合物の60% 溶液 25kg、10kgの他の添加剤成分のペンタエリスリトールトリエルカ酸エステル、およびトルエン中に別の他の添加剤成分のアクリル酸エチルーアクリル酸オクタデシルコポリマー20% 溶液 7kgを、攪拌反応槽内で120分間65℃で混合し、混合物を保存槽に移す。

20

【0077】

2. 3 鉱物油組成物の製造

2.2による添加剤溶液を、添加剤を含まないディーゼル、バッチ030210の800kg/分で流動する生成物流内、0.12kg/分で注入し、混合物を保存槽に移す。

【0078】

鉱物油配合物を低温抵抗性について試験すると、-8℃のCFPP値が示された。短時間沈降試験のCP値は+7℃である。SEDA B濾過試験は合格とする(85秒で500ml)。

30

【0079】

コポリマーワックスのみを添加剤として含む鉱物油配合物を同じ条件下で製造すると、CFPP値は-5℃である。短時間沈降試験のCP値は+12℃である。SEDA B濾過試験は不合格とする(>120秒で468ml)。

【0080】

実施例3

3. 1 出発物質

3. 1. 1 添加剤を含まない暖房用油

40

バッチ: 030225 試験HEL 1

特性:

曇り点(CP): +1℃;

低温フィルター目詰まり点(CFPP): -1℃

蒸留分析:

【0081】

【表 3】

蒸留量 (容量%) / 温度 (°C)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
165	196	213	230	249	269	290	310	327	344	363

【0082】

3. 1. 2 添加剤：a) および b) に基づく櫛型ポリマーとコポリマーワックスとの混合物

他の添加剤成分としての25質量%のエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス (CW 2) (LEUNA Polymer GmbH製、酢酸ビニル含有量32質量%、重量平均分子量2300 g/mol) および75質量%の部分的にケン化されたエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス a3) の櫛型ポリマー (重量平均分子量850 g/mol、OH価16) と、C₁₆~C₁₈脂肪族アミンで部分的にイミド化された無水マレイン酸-スチレンコポリマー b) (モル比1:2、酸価19、融点55~59°C) との混合物 10

【0083】

a) および b) 由来の櫛型ポリマーの製造

C₁₆~C₁₈脂肪族アミンで部分的にイミド化された無水マレイン酸-スチレンコポリマー (モル比1:2、酸価19、融点55~59°C) を、ベルト式計量連続はかりを介して、L/D比 48、液体媒体用側方流投入ユニットと2つの真空脱気ゾーンとを備えるW 20
erner & Pfleiderer ZSK 30 二軸押出機のフィードスクリュ
ー内に4.2 kg/hで投入し、90°Cでの加熱により溶解させる。部分的にケン化され
たエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス a) (重量平均分子量850 g/mol、O
H価16) を溶融物に、側方流投入ユニットを介して、105°Cに加熱した保存槽から、
3.15 kg/hで添加し、溶融物を、第1反応ゾーン (滞留時間4.5分) 内で120
°Cで反応させ、脱気し、第2反応ゾーン内で130°Cで反応させ (滞留時間3.5分)、
脱気し、100°Cでセルフクリーニング溶融物フィルター内に溶融物ギアポンプ (ext
rex SP、Maag pump systems) を用いて搬送し、冷却コンベアを
備えたブリケットプレスにて芳香錠に成形する。

【0084】

得られた櫛型ポリマーは、2.0の酸価および65~74°Cの融解範囲を有する。 30

【0085】

3. 1. 3 他の添加剤成分

エチレングリコールジオリックエステル

ポリエチレングリコール、分子量1500

【0086】

3. 2 中間留分鉱物油中に添加剤成分を含む溶液の製造

C₈~C₉ディーゼル芳香族留分中にa) および b) に基づく櫛型ポリマーとコポリマー
ワックスとの混合物60%の溶液25 kg、他の添加剤成分のエチレングリコールジオリ
ックエステル9 kg、および4 kgの別の他の添加剤成分のポリエチレングリコール (分 40
子量1500) を、攪拌反応槽内で120分間65°Cで混合し、混合物を保存槽に移す。

【0087】

3. 3 鉱物油組成物の製造

3. 2による添加剤溶液を、0.24 kg/分で、添加剤を含まない暖房用油、バッチ
030225の800 kg/分で流動する生成物流内に注入し、混合物を保存槽に移す。

【0088】

鉱物油配合物を低温抵抗性について試験すると、-15°CのCFPP値が示された。

【0089】

非変性コポリマーワックスのみを添加剤として含む鉱物油配合物を同じ条件下で製造す
ると、CFPP値は-12°Cである。

【0090】

実施例 4

4. 1 出発物質

4. 1. 1 添加剤を含まないディーゼル

バッチ：16080601 試験 D F 1

特性：

曇り点 (C P) : + 6 °C ;

低温フィルター目詰まり点 (C F P P) : + 2 °C ;

蒸留分析：

【0091】

【表 4】

10

蒸留量 (容量%) / 温度 (°C)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

【0092】

4. 1. 2 添加剤：a) および b) に基づく櫛型ポリマーとコポリマーワックスとの混合物

25 質量%のエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス (L E U N A P o l y m e r G m b H 製、酢酸ビニル含有量 32 質量%、重量平均分子量 2300 g / m o l) および 75 質量%のエチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジルターポリマーワックス a) の櫛型ポリマー (酢酸ビニル含有量 28 質量%、メタクリル酸グリシジル含有量 3.5 質量%、重量平均分子量 4200 g / m o l) と、C₁₆~C₁₈ 脂肪族アミンで部分的にイミド化されたオクタデセン-無水マレイン酸コポリマー b) (モル比 1 : 1.5、酸価 25、重量平均分子量 1800) との混合物

【0093】

a) および b) 由来の櫛型ポリマーの製造

C₁₆~C₁₈ 脂肪族アミンで部分的にイミド化されたオクタデセン-無水マレイン酸コポリマー b) (モル比 1 : 1.5、酸価 25、数平均分子量 1800) を、2.9 kg / h で、ベルト式計量連続はかりを介して、L / D 比 48、液体媒体用側方流投入ユニットと 2 つの真空脱気ゾーンとを備える W e r n e r & P f l e i d e r e r Z S K 30 二軸押出機のフィードスクリュウ内に投入し、95 °C での加熱により溶解させる。エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジルターポリマーワックス a) (酢酸ビニル含有量 28 質量%、メタクリル酸グリシジル含有量 3.5 質量%、重量平均分子量 4200 g / m o l) を溶融物に、側方流投入ユニットを介して、100 °C に加熱した保存槽から、3.0 kg / h で添加し、該溶融物を、第 1 反応ゾーン (滞留時間 4.5 分) 内で 115 °C で反応させ、脱気し、第 2 反応ゾーン内で 130 °C で反応させ (滞留時間 3.5 分)、脱気し、90 °C でセルフクリーニング溶融物フィルター内に溶融物ギアポンプ (e x t r e x S P、M a a g p u m p s y s t e m s) を用いて搬送し、冷却コンベアを備えたブリケットプレスにて芳香錠に成形する。

【0094】

得られた櫛型ポリマーは、2.2 の酸価および 64 ~ 72 °C の融解範囲を有する。

【0095】

4. 1. 3 他の添加剤成分

グリセリンジオレイルエステル

塩化ポリエチレンワックスとナフタレンとのフリーデル・クラフト縮合物、重量平均分子量 850

【0096】

4. 2 中間留分鉱物油中に添加剤成分を含む溶液の製造

50

芳香族炭化水素混合物（Solivesso）中にa）およびb）に基づく櫛型ポリマーとコポリマーワックスとの混合物の50%溶液 25kg、10kgの他の添加剤成分のグリセリンジオレイルエステル、およびC₈～C₉ディーゼル芳香族留分中に他の添加剤成分の塩化ポリエチレンワックスとナフタレンとのフリーデル・クラフト縮合物10%溶液1kgを、攪拌反応槽内で120分間65℃で攪拌し、混合物を保存槽に移す。

【0097】

4.3 鉱物油組成物の製造

4.2による添加剤溶液を、0.48kg/分で、添加剤を含まないディーゼル、バッチ16080601の800kg/分で流動する生成物流内に注入し、混合物を保存槽に移す。

10

【0098】

鉱物油配合物を低温抵抗性について試験すると、-10℃のCFPP値が示された。

【0099】

非変性エチレン-酢酸ビニルコポリマーワックスのみを添加剤として含む鉱物油配合物を同じ条件下で製造すると、CFPP値は-3℃である。

【0100】

実施例5

5.1 出発物質

5.1.1 添加剤を含まないディーゼル

バッチ：16080601 試験DF 1

20

曇り点（CP）：+6℃；

低温フィルター目詰まり点（CFPP）：+2℃；

潤滑性試験：563μm

蒸留分析：

【0101】

【表5】

蒸留量（容量%）／温度（℃）										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

30

【0102】

5.1.2 添加剤：c）およびd）に基づく櫛型ポリマー

無水マレイン酸でグラフトされたエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックスの櫛型ポリマーc）（酢酸ビニル含有量32質量%、無水マレイン酸含有量3.2質量%、重量平均分子量3500g/mol）、およびグリセリンとエルカ酸／オレイン酸／リノール酸／リノレン酸混合物とのエステルd）（モル比6：1：1：1、エステル化度74mol%）

【0103】

無水マレイン酸でグラフトされたコポリマーワックスの櫛型ポリマーc）の製造：

40

0.2質量%のタルクとともに粉末化したエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス（LEUNA Polymer GmbH製、酢酸ビニル含有量32質量%、重量平均分子量2300g/mol）を、DD 282 462 A5にしたがって、80℃で押出機内で、1質量%のアゾイソ酪酸ジニトリルと30質量%の無水マレイン酸とを含むアセトンの溶液中に投入し、グラフトされたコポリマーの溶融物を、冷却コンベアを備えたブリケットプレス内に入れ、芳香錠に成形し、0.2質量%のタルクとともに粉末化する。

【0104】

c）およびd）由来の櫛型ポリマーの製造

無水マレイン酸でグラフトされたエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックスc）を、ベルト式計量連続はかりを介して、L/D比 48、液体媒体用側方流投入ユニットと2つ

50

の真空脱気ゾーンとを備えるWerner & Pfleiderer ZSK 30 二軸押出機のフィードスクリー内に4.2 kg/hで投入し、75℃での加熱により溶解させる。グリセリンとエルカ酸／オレイン酸／リノール酸／リノレン酸の混合物とのエステルd) (モル比6:1:1:1)を、100℃に加熱した保存槽から側方流投入ユニットを介して1.2 kg/hで溶融物に添加し、該溶融物を、第1反応ゾーン(滞留時間4.5分)内で115℃で反応させ、脱気し、第2反応ゾーン内で130℃で反応させ(滞留時間3.5分)、脱気し、100℃でセルフクリーニング溶融物フィルター内に溶融物ギアポンプ(extrex SP、Maag pump systems)を用いて搬送し、冷却コンベアを備えたブリケットプレスにて芳香錠に成形する。

【0105】

10

得られた櫛型ポリマーは、69の酸価および72～81℃の融解範囲を有する。

【0106】

5. 1. 3 他の添加剤成分

C₁₆～C₁₈脂肪族アミンで部分的にイミド化されたスチレンー無水マレイン酸コポリマー、数平均分子量11500 g/mol、酸価35

アクリル酸エチルーアクリル酸オクタデシルコポリマー(モル比1:2、数平均分子量13500)

【0107】

5. 2 中間留分鉱物油中に添加剤成分を含む溶液の製造

C₈～C₉ディーゼル芳香族留分中に他の添加剤成分のC₁₆～C₁₈脂肪族アミンで部分的にイミド化されたスチレンー無水マレイン酸コポリマー(数平均分子量11500 g/mol、酸価35)の40%溶液25 kg、芳香族炭化水素混合物(Solvents)中にc)およびd)に基づく櫛型ポリマーの50%溶液50 kg、およびトルエン中に別の他の添加剤成分のアクリル酸エチルーアクリル酸オクタデシルコポリマー20%の溶液15 kgを、攪拌反応槽内で90分間65℃で混合し、混合物を保存槽に移す。

20

【0108】

5. 3 添加物を含む鉱物油の製造

5. 2による添加剤溶液を、0.48 kg/分で、添加剤を含まないディーゼル、バッチ16080601の800 kg/分で流動する生成物流内に注入し、混合物を保存槽に移す。

30

【0109】

鉱物油配合物を低温抵抗性について試験すると、-15℃のCFPP値が示された。潤滑性試験は、405 μmの「磨耗痕径」を示す。

【0110】

非変性エチレンー酢酸ビニルコポリマーワックスのみを添加剤として含む鉱物油配合物を同じ条件下で製造すると、CFPP値は-3℃であり、潤滑性試験は、520 μmの「磨耗痕径」を示す。

【0111】

実施例6

6. 1 出発物質

40

6. 1. 1 添加剤を含まないディーゼル

バッチ: 030210 DGO

特性:

曇り点(CP): +7℃;

低温フィルター目詰まり点(CFPP): +2℃

潤滑性試験: 556 μm

蒸留分析:

【0112】

【表 6】

蒸留量 (容量%) / 温度 (°C)										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
253	266	279	291	301	310	320	337	342	357	374

【0113】

6. 1. 2 添加剤：コポリマーワックスと c) および d) に基づく櫛型ポリマーとの混合物

15 質量%のエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス (LEUNA Polymer GmbH 製、酢酸ビニル含有量 32 質量%、重量平均分子量 2300 g/mol) および 85 質量%の酸化されたエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス c) の櫛型ポリマー (重量平均分子量 950 g/mol、酸価 27 mg KOH/g) と、グリセリンとエルカ酸/オレイン酸混合物とのエステル d) (モル比 1:1、エステル化度 82 mol%) との混合物

【0114】

c) および d) に基づく櫛型ポリマーの製造

酸化されたエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス c) (重量平均分子量 950 g/mol、酸価 27 mg KOH/g) を、ベルト式計量連続はかりを介して、L/D 比 48、液体媒体用側方流投入ユニットと 2 つの真空脱気ゾーンとを備える Werner & Pfleiderer ZSK 30 二軸押出機のフィードスクリュウ内に 3.0 kg/h で投入し、80°C で加熱により溶解させる。グリセリンとエルカ酸およびオレイン酸の混合物とのエステル d) (モル比 1:1、エステル化度 82 mol%) を、側方流投入ユニットを介して、2.4 kg/h で溶融物に添加し、該溶融物を、第 1 反応ゾーン (滞留時間 4.5 分) 内で 115°C で反応させ、脱気し、第 2 反応ゾーン内で 130°C で反応させ (滞留時間 4.5 分)、脱気し、100°C でセルフクリーニング溶融物フィルター内に溶融物ギアポンプ (extrex SP, Maag pump systems) を用いて搬送し、冷却コンベアを備えたブリケットプレスにて芳香錠に成形する。

【0115】

得られた櫛型ポリマーは、7.5 の酸価および 64~72°C の融解範囲を有する。

【0116】

6. 1. 3 他の添加剤成分

C₁₆~C₁₈ 脂肪族アミンで部分的にイミド化されたスチレン-無水マレイン酸コポリマー、数平均分子量 10500 g/mol、酸価 45

アクリル酸エチル-アクリル酸ブチルコポリマー (モル比 1:2、数平均分子量 13500)

【0117】

6. 2 中間留分鉱物油中に添加剤成分を含む溶液の製造

C₈~C₉ ディーゼル芳香族留分中に他の添加剤成分の C₁₆~C₁₈ 脂肪族アミンで部分的にイミド化されたスチレン-無水マレイン酸コポリマー 40% の溶液 25 kg、C₈~C₉ ディーゼル芳香族留分中にコポリマーワックスと c) および d) に基づく櫛型ポリマーとの混合物 60% の溶液 50 kg、およびトルエン中にさらに別の添加剤成分のアクリル酸エチル-アクリル酸ブチルコポリマー 20% の溶液 15 kg を、攪拌反応槽内で 90 分間 65°C で混合し、混合物を保存槽に移す。

【0118】

6. 3 添加剤を含む鉱物油の製造

6. 2 による添加剤溶液を、0.12 kg/分で、添加剤を含まないディーゼル、バッチ 030210 の 800 kg/分で流動する生成物流内に入し、混合物を保存槽に移す。

【0119】

鉱物油配合物を低温抵抗性について試験すると、 -9°C のCFPP値が示された。潤滑性試験は、 $392\text{ }\mu\text{m}$ の「磨耗痕径」を示す。

【0120】

コポリマーワックスのみを添加剤として含む鉱物油配合物を同じ条件下で製造すると、CFPP値は -5°C であり、潤滑性試験は、 $528\text{ }\mu\text{m}$ の「磨耗痕径」を示す。

【0121】

実施例7

7.1 出発物質

7.1.1 添加剤を含まない暖房用油

バッチ：030225 試験HEL 1

特性：

曇り点(CP)： $+1^{\circ}\text{C}$ ；

低温フィルター目詰まり点(CFPP)： -1°C

蒸留分析：

【0122】

【表7】

蒸留量 (容量%) / 温度 ($^{\circ}\text{C}$)										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
165	196	213	230	249	269	290	310	327	344	363

【0123】

7.1.2 添加剤：コポリマーワックスとc) およびd) に基づく櫛型ポリマーとの混合物

25質量%のエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス (LEUNA Polymer GmbH製、酢酸ビニル含有量32質量%、重量平均分子量 2300 g/mol) および75質量%のエチレン-酢酸ビニル-アクリル酸ブチル-アクリル酸コポリマーc) の櫛型ポリマー (重量平均分子量 1500 g/mol 、酸価35) と、グリセリンジオレイルエステルd) との混合物

【0124】

c) およびd) に基づく櫛型ポリマーの製造

エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸ブチル-アクリル酸コポリマーc) (重量平均分子量 1500 g/mol 、酸価35) を、ベルト式計量連続はかりを介して、L/D比 48、液体媒体用側方流投入ユニットと2つの真空脱気ゾーンとを備えるWerner & Pfleiderer ZSK 30 二軸押出機のフィードスクリュウ内に 4.5 kg/h で投入し、 95°C での加熱により溶解させる。グリセリンジオレイルエステルd) を溶融物に、 100°C に加熱した保存槽から側方流投入ユニットを介して、 1.6 kg/h で添加し、溶融物を、第1反応ゾーン (滞留時間4.5分) 内で 105°C で反応させ、脱気し、第2反応ゾーン内で 130°C で反応させ (滞留時間4.0分)、脱気し、 100°C でセルフクリーニング溶融物フィルター内に溶融物ギアポンプ (extrex SP、Maag pump systems) を用いて搬送し、冷却コンベアを備えたブリケットプレスにて芳香錠に成形する。

【0125】

得られた櫛型ポリマーは、4.5の酸価および $57\sim 65^{\circ}\text{C}$ の融解範囲を有する。

【0126】

7.1.3 他の添加剤成分

$\text{C}_{16}\sim\text{C}_{18}$ 脂肪族アミンで部分的にイミド化されたオクタデセン-無水マレイン酸コポリマー、数平均分子量 3700 g/mol 、酸価22

ポリエチレングリコール、分子量650

【0127】

10

20

30

40

50

7. 2 中間留分鉱物油中に添加剤成分を含む溶液の製造

C₈～C₉ディーゼル芳香族留分中に他の添加剤成分のオクタデセン-無水マレイン酸コポリマーの40%溶液 25 kg、C₈～C₉ディーゼル芳香族留分中にc) およびd) に基づく櫛型ポリマーの60%溶液 50 kg、および別の他の添加剤成分のポリエチレングリコール3 kgを、攪拌反応槽内に導入し、90分間65℃で攪拌し、混合物を保存槽に移す。

【0128】

7. 3 添加剤を含む鉱物油の製造

7. 2による添加剤溶液を、添加剤を含まない暖房用油、バッチ030225の800 kg/分で流動する生成物流内に0. 24 kg/分で注入し、混合物を保存槽に移す。 10

【0129】

鉱物油配合物を低温抵抗性について試験すると、-15℃のCFPP値が示された。

【0130】

コポリマーワックスのみを添加剤として含む鉱物油配合物を同じ条件下で製造すると、CFPP値は-12℃である。

【0131】

実施例8

8. 1 出発物質

8. 1. 1 添加剤を含まない暖房用油

バッチ 030218 試験HEL 2 20

特性：

曇り点(CP)：+2℃；

低温フィルター目詰まり点(CFPP)：-1℃

蒸留分析：

【0132】

【表8】

蒸留量(容量%) / 温度(℃)										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
173	194	207	225	247	273	299	320	337	355	379

30

【0133】

8. 1. 2 添加剤：c) およびd) に基づく櫛型ポリマーとコポリマーワックスとの混合物

25質量%のエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス(LEUNA Polymer GmbH製、酢酸ビニル含有量32質量%、重量平均分子量2300 g/mol) および75質量%のメタクリル酸でグラフトされたエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックスc) の櫛型ポリマー(酢酸ビニル含有量28質量%、重量平均分子量3200 g/mol) と、グリセリンエルカ酸エステルd) との混合物

【0134】

メタクリル酸でグラフトされたコポリマーワックスc) の製造

0. 2質量%のタルクとともに粉末化したエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス(LEUNA Polymer GmbH製、酢酸ビニル含有量32質量%、重量平均分子量2300 g/mol) を、DD 282 462 B5にしたがって、80℃で押出機内で、0. 5質量%のアゾイソ酪酸ジニトリルと50質量%のメタクリル酸とを含むアセトンの溶液中に投入し、グラフトされたコポリマーの熔融物を、冷却コンベアを備えたブリケットプレス内に入れ、芳香錠に成形し、0. 2質量%のタルクとともに粉末化する。

【0135】

c) およびd) に基づく櫛型ポリマーの製造

メタクリル酸でグラフトされたエチレン-酢酸ビニルコポリマーワックスc) (酢酸ビ 50

40

ニル含有量 28 質量%、メタクリル酸含有量 4.5 質量%、重量平均分子量 3200 g/mol) を、ベルト式計量連続はかりを介して、L/D 比 48、液体媒体用側方流投入ユニットと 2 つの真空脱気ゾーンとを備える Werner & Pfleiderer ZSK 30 二軸押出機のフィードスクリー内に 3.5 kg/h で投入し、95℃での加熱により溶解させる。グリセリンエルカ酸ジエステル d) を、100℃に加熱した保存槽から溶融物に側方流投入ユニットを介して、1.45 kg/h で添加し、溶融物を、第 1 反応ゾーン（滞留時間 4.5 分）内で 125℃で反応させ、脱気し、第 2 反応ゾーン内で 135℃で反応させ（滞留時間 3.5 分）、脱気し、100℃でセルフクリーニング溶融物フィルター内に溶融物ギアポンプ (extrex SP, Maag pump systems) を用いて搬送し、冷却コンベアを備えたブリケットプレスにて芳香錠に成形する。 10

【0136】

得られた楕型ポリマーは、4.5 の酸価および 55～63℃の融解範囲を有する。

【0137】

8. 1. 3 他の添加剤成分

塩化ポリエチレンワックスとナフタレンとのフリーデル・クラフト縮合物、重量平均分子量 850

【0138】

8. 2 中間留分鉱物油中に添加剤成分を含む溶液の製造

C₈～C₉ディーゼル芳香族留分中に他の添加剤成分の塩化ポリエチレンワックスとナフタレンとのフリーデル・クラフト縮合物の 10% 溶液 1.2 kg を、C₈～C₉ディーゼル芳香族留分中に c) および d) に基づく楕型ポリマー 60% の溶液 2 kg (65℃) を含む攪拌反応槽内に導入し、混合物を 120 分間攪拌し、保存槽に移す。 20

【0139】

8. 3 添加剤を含む鉱物油の製造

8. 2 による添加剤溶液を、0.28 kg/分で、添加剤を含まない暖房用油、バッチ 030218 の 800 kg/分で流動する生成物流内に入し、混合物を保存槽に移す。

【0140】

鉱物油配合物を低温抵抗性について試験すると、-15℃の CFPP 値が示された。

【0141】

非変性エチレン-酢酸ビニルコポリマーワックス (CW3) のみを添加剤として含む鉱物油配合物を同じ条件下で製造すると、CFPP 値は -1℃である。 30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT						International Application No PCT/DE2004/002315
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
IPC 7	C08F8/14	C08F8/00	C08G81/02	C10L1/18	C10L1/22	
	C10M145/10	C10M149/06	C10L1/14	F15D1/06	F17D1/16	
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)						
IPC 7	C08F	C10L	C10M	C08G		
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						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.	
A	EP 0 485 774 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 May 1992 (1992-05-20) page 4, line 40 - page 5, line 5; claims 1,5-8 page 6, line 43 - page 7, line 4				1,8-11	
A	EP 0 485 773 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 May 1992 (1992-05-20) page 5, line 49 - page 6, line 32; claims 1,4-8				1,8-11	
A	US 4 608 411 A (MEUNIER ET AL) 26 August 1986 (1986-08-26) claims 1-3,9-11,14-16				1,9-11	
A	US 3 491 047 A (BRUCE W. HOTTEN) 20 January 1970 (1970-01-20) claims 1-4,6,7,9				1,2	
-/-						
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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				Date of mailing of the international search report		
17 March 2005				05/04/2005		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016				Authorized officer de La Morinerie, B		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE2004/002315

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1985-058959 XP002321595 -& JP 60 015409 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 26 January 1985 (1985-01-26) & JP60015409 abstract	1,6
A	DD 228 288 A1 (VEB LEUNA-WERKE;"WALTER ULBRICHT";,DD) 9 October 1985 (1985-10-09) claim 1; example 2	1,2,4
A	EP 0 320 766 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 21 June 1989 (1989-06-21) claims 1-6	1,8,11
A	EP 0 903 396 A (BAKER HUGHES INCORPORATED) 24 March 1999 (1999-03-24) claims 1-13	1,8,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

 International Application No
 PCT/DE2004/002315

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0485774	A	20-05-1992	DE 4036226 A1	21-05-1992
			AT 101640 T	15-03-1994
			CA 2055417 A1	15-05-1992
			DE 59101025 D1	24-03-1994
			EP 0485774 A1	20-05-1992
			ES 2049072 T3	01-04-1994
			FI 915127 A	15-05-1992
			NO 914444 A	15-05-1992
EP 0485773	A	20-05-1992	DE 4036225 A1	21-05-1992
			AT 101639 T	15-03-1994
			CA 2055416 A1	15-05-1992
			DE 59101024 D1	24-03-1994
			EP 0485773 A1	20-05-1992
			ES 2049071 T3	01-04-1994
			FI 915128 A	15-05-1992
			NO 914445 A	15-05-1992
US 4608411	A	26-08-1986	FR 2572410 A1	02-05-1986
			AR 243909 A1	30-09-1993
			CN 85109012 A ,B	05-11-1986
			IN 164275 A1	11-02-1989
			OA 8126 A	31-03-1987
			SU 1660588 A3	30-06-1991
US 3491047	A	20-01-1970	NONE	
JP 60015409	A	26-01-1985	JP 1490965 C	07-04-1989
			JP 63036603 B	21-07-1988
DD 228288	A1	09-10-1985	NONE	
EP 0320766	A	21-06-1989	DE 3742630 A1	29-06-1989
			CA 1337888 C	02-01-1996
			DE 3887115 D1	24-02-1994
			EP 0320766 A2	21-06-1989
			ES 2061616 T3	16-12-1994
			FI 885781 A ,B,	17-06-1989
			JP 1201348 A	14-08-1989
			JP 2777810 B2	23-07-1998
			NO 885579 A ,B,	19-06-1989
			US 4985048 A	15-01-1991
EP 0903396	A	24-03-1999	US 5772706 A	30-06-1998
			AU 8303398 A	25-03-1999
			EP 0903396 A1	24-03-1999
			US 5857287 A	12-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002315

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C08F8/14	C08F8/00	C08G81/02	C10L1/18	C10L1/22
	C10M145/10	C10M149/06	C10L1/14	F15D1/06	F17D1/16
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)					
IPK 7 C08F C10L C10M C08G					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
EPO-Internal					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 485 774 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20. Mai 1992 (1992-05-20) Seite 4, Zeile 40 - Seite 5, Zeile 5; Ansprüche 1,5-8 Seite 6, Zeile 43 - Seite 7, Zeile 4				1,8-11
A	EP 0 485 773 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20. Mai 1992 (1992-05-20) Seite 5, Zeile 49 - Seite 6, Zeile 32; Ansprüche 1,4-8				1,8-11
A	US 4 608 411 A (MEUNIER ET AL) 26. August 1986 (1986-08-26) Ansprüche 1-3,9-11,14-16				1,9-11
A	US 3 491 047 A (BRUCE W. HOTTEN) 20. Januar 1970 (1970-01-20) Ansprüche 1-4,6,7,9				1,2
-/-					
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Abenddatum des internationalen Recherchenberichts		
17. März 2005			05/04/2005		
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter de La Morinerie, B		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002315

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1985-058959 XP002321595 -& JP 60 015409 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 26. Januar 1985 (1985-01-26) & JP60015409 Zusammenfassung -----	1,6
A	DD 228 288 A1 (VEB LEUNA-WERKE;"WALTER ULBRICHT";;,DD) 9. Oktober 1985 (1985-10-09) Anspruch 1; Beispiel 2 -----	1,2,4
A	EP 0 320 766 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 21. Juni 1989 (1989-06-21) Ansprüche 1-6 -----	1,8,11
A	EP 0 903 396 A (BAKER HUGHES INCORPORATED) 24. März 1999 (1999-03-24) Ansprüche 1-13 -----	1,8,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Alkenzeichen

PCT/DE2004/002315

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0485774 A	20-05-1992	DE 4036226 A1	21-05-1992
		AT 101640 T	15-03-1994
		CA 2055417 A1	15-05-1992
		DE 59101025 D1	24-03-1994
		EP 0485774 A1	20-05-1992
		ES 2049072 T3	01-04-1994
		FI 915127 A	15-05-1992
		NO 914444 A	15-05-1992
EP 0485773 A	20-05-1992	DE 4036225 A1	21-05-1992
		AT 101639 T	15-03-1994
		CA 2055416 A1	15-05-1992
		DE 59101024 D1	24-03-1994
		EP 0485773 A1	20-05-1992
		ES 2049071 T3	01-04-1994
		FI 915128 A	15-05-1992
		NO 914445 A	15-05-1992
US 4608411 A	26-08-1986	US 5178641 A	12-01-1993
		FR 2572410 A1	02-05-1986
		AR 243909 A1	30-09-1993
		CN 85109012 A ,B	05-11-1986
		IN 164275 A1	11-02-1989
		OA 8126 A	31-03-1987
		SU 1660588 A3	30-06-1991
		KEINE	
JP 60015409 A	26-01-1985	JP - 1490965 C	07-04-1989
		JP 63036603 B	21-07-1988
DD 228288 A1	09-10-1985	KEINE	
EP 0320766 A	21-06-1989	DE 3742630 A1	29-06-1989
		CA 1337888 C	02-01-1996
		DE 3887115 D1	24-02-1994
		EP 0320766 A2	21-06-1989
		ES 2061616 T3	16-12-1994
		FI 885781 A ,B,	17-06-1989
		JP 1201348 A	14-08-1989
		JP 2777810 B2	23-07-1998
		NO 885579 A ,B,	19-06-1989
		US 4985048 A	15-01-1991
EP 0903396 A	24-03-1999	US 5772706 A	30-06-1998
		AU 8303398 A	25-03-1999
		EP 0903396 A1	24-03-1999
		US 5857287 A	12-01-1999

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 1 0 L 1/188 (2006.01) C 1 0 L 1/188

(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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 テウベルト, ヒルトルト
 ドイツ連邦共和国 0 6 6 6 7 ライスリング, ルトヴィクスレーデ 2 1

(72)発明者 ハオボルト, ヴォルフガング
 ドイツ連邦共和国 0 6 2 1 7 メルゼブルク, ラウホステッター シュトラッセ 4 3

(72)発明者 ビューラー, コンラット
 ドイツ連邦共和国 0 6 6 1 8 ペデリスト, ドルフシュトラッセ 2 1

(72)発明者 マイヤー, トルステン
 ドイツ連邦共和国 0 9 1 1 3 ヘムニッツ, インゼルシュトラッセ 1 4

Fターム(参考) 4H013 CC01 CE00 CE02
 4J031 AA12 AA17 AA24 AB02 AC03 AF30

【要約の続き】

チレンービニルエステルコポリマーが、エステル結合によって、該C₁₂～C₄₀モノカルボン酸で部分的にエステル化された多価アルコールと連結された櫛型ポリマー、
 を含む、微量部分の添加剤を含む鉱物油組成物。
 前記鉱物油組成物は、低温で輸送されるべき流動媒体として、および高い潤滑性と流動性とを有する鉱物油燃料として好適である。