

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6021825号
(P6021825)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 O G	29/22	(2006.01)	C 1 O G 29/22
C O 8 L	33/06	(2006.01)	C O 8 L 33/06
C O 8 F	220/18	(2006.01)	C O 8 F 220/18
C 1 O G	73/02	(2006.01)	C 1 O G 73/02

請求項の数 12 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-552918 (P2013-552918)	(73) 特許権者	312017709
(86) (22) 出願日	平成24年2月6日(2012.2.6)		エボニック オイル アディティブス ゲ
(65) 公表番号	特表2014-509338 (P2014-509338A)		ゼルシャフト ミット ベシュレンクテル
(43) 公表日	平成26年4月17日(2014.4.17)		ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/051911		Evonik Oil Additive
(87) 国際公開番号	W02012/107372		s GmbH
(87) 国際公開日	平成24年8月16日(2012.8.16)		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
審査請求日	平成27年1月5日(2015.1.5)		ルシェンアレー (番地なし)
(31) 優先権主張番号	102011003855.8		Kirschenallee, D-642
(32) 優先日	平成23年2月9日(2011.2.9)		93 Darmstadt, German
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100114890
			弁理士 アイゼル・フェリックス=ライ
			ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉱油組成物の脱パラフィン化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させる方法であって、鉱油組成物に脱パラフィン化助剤(脱ろう助剤)が供され、冷却されてパラフィン沈殿物が形成され、そして生じたパラフィン沈殿物が少なくとも部分的に分離される前記方法において、

脱パラフィン化助剤として、少なくとも4つのコポリマーを有するコポリマー混合物が使用され、

該コポリマーが繰り返し単位の組成で区別されており、かつ16~18個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートに由来する繰り返し単位および19~22個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位を含んでおり、

該コポリマー混合物が少なくとも1つのアクリレートおよび少なくとも1つのメタクリレートからなるモノマー混合物の共重合により1つの重合工程において製造されていることを特徴とする前記方法。

【請求項2】

前記コポリマー混合物のコポリマーが、16~18個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートに由来する繰り返し単位および19~22個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位を少なくとも70質量%有していることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記コポリマー混合物が、繰り返し単位の組成で区別される、少なくとも5つのコポリ

マーを含んでいることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記コポリマーの少なくとも 3 つのコポリマーが、16 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートおよび 19 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する、少なくとも 2 つの異なる繰り返し単位を含んでいて、ここで、前記少なくとも 3 つのコポリマーが、アルキル基中に 19 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位を、前記コポリマーの他の少なくとも 2 つのコポリマーよりも高い割合で有している少なくとも 1 つの第一コポリマー；アルキル基中に 16 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルメタアクリレートに由来する繰り返し単位を、前記コポリマーの他の少なくとも 2 つのコポリマーよりも高い割合で有している少なくとも 1 つの第二コ 10
ポリマー；および、アルキル基中に 19 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位と、アルキル基中に 16 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルメタアクリレートに由来する繰り返し単位とを有している少なくとも 1 つの第三コポリマーを含んでおり、第三コポリマーの、アルキル基中に 19 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位の割合が、第一コポリマー中の該繰り返し単位の割合よりも少なく、かつ第三コポリマーの、アルキル基中に 16 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルメタアクリレートに由来する繰り返し単位の割合が、第二コポリマー中の該繰り返し単位の割合よりも少ないことを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記コポリマー混合物中の 1 つのコポリマーの割合が、多くても 50 質量%であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記コポリマー混合物が、結晶転移点を 30 ~ 50 の範囲に有することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記コポリマー混合物が、結晶転移点を有していて、該結晶転移点の半値幅が少なくとも 8 であることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

16 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートに由来する繰り返し単位と、 30
19 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位とを有する 1 つのコポリマーが、19 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位を少なくとも 30 質量%有していることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記コポリマー混合物が、分子量の重量平均を 200000 ~ 500000 g/mol の範囲に有していることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記方法が、溶剤の存在下に実施されることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

アルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位を有するコポリマーを含んでいる、鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させるための脱パラフィン化助剤(脱ろう助剤)であって、該脱パラフィン化助剤が、少なくとも 4 つのコポリマーを有するコポリマー混合物を含んでいて、ここで、該コポリマーが繰り返し単位の組成で区別されていて、かつ 16 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートに由来する繰り返し単位および 19 ~ 22 個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位を含んでおり、 50
該コポリマー混合物が少なくとも 1 つのアクリレートおよび少なくとも 1 つのメタクリレ

ートからなるモノマー混合物の共重合により1つの重合工程において製造されていることを特徴とする前記脱パラフィン化助剤。

【請求項12】

前記コポリマー混合物が、結晶転移点を有していて、該結晶転移点の半値幅が少なくとも8であることを特徴とする、請求項11に記載の脱パラフィン化助剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉱油組成物の脱パラフィン化方法に関する。

【0002】

潤滑油の製造のためには、通常使用される原油は、多様な原油品質を使用者の要求に合わせるため、費用のかかる精製プロセスにかけられる。多くの場合、原油の真空蒸留からの洗浄留出物から、まず溶剤抽出により芳香族化合物および複素環式化合物が除去される。

【0003】

しかし、ラフィネートは、通常、大量のパラフィンワックスを含んでいるため、油の凝固点が相応して高い。したがって、パラフィンの割合を溶剤脱パラフィン化により低下させる。

【0004】

前記脱パラフィン化プロセス(脱ろう)の一般的な記述は、(Sequeira, A. Jr., Lubricant Base Oil and Wax Processing, 1994)に見ることができる。

【0005】

前記脱パラフィン化プロセスの最適化は、ポリマーの脱パラフィン化助剤、いわゆる Dewaxing Aid (脱ろう助剤) (DWA) の使用により達成することができる。このようなDWAは、パラフィン結晶の大きさおよび形状に影響を及ぼすため、多孔性で、溶剤/油混合物を透過させるフィルターケーキを形成するコンパクトな構造が生じる。したがって、ろ過速度および油収率は著しく高められうる。

【0006】

US - P 4, 451, 353には、脱ろう助剤としてポリ-C₁₀~C₂₈-アルキルアクリレートとポリ-n-アルキルメタクリレート(C₁₀~C₂₀)とからの混合物が記載されている。ただし、混合成分として直鎖状のポリアルキルメタクリレートを使用することしか指摘されていない。

【0007】

DE - A - 3933376では、アルキル基の高い分岐度を有するポリアルキルメタクリレート混合成分の使用時に、直鎖状の系を有するものよりも優れた有効性および顕著な相乗効果が得られることが示された。

【0008】

Tanasescuら(Rev. Chim. (Bucharest) 1998, 49(9), 593~597)では、メチルエチルケトン/トルエン混合物中での脱ろう助剤としてのC₁₀~C₁₈-メタクリレートとスチレンとからのコポリマーの評価が述べられている。

【0009】

さらに、WO 03/074578では、脱ろう添加剤として、C₁₂~C₄₀-アルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位を含んでいるコポリマーが記載されている。さらに、前記コポリマーは、通常、高い割合の短鎖のアルキル(メタ)アクリレートおよび/またはスチレンを有している。3つ以上のコポリマーを有する特異的な混合物は、WO 03/074578では詳述されていない。

【0010】

前記公知の潤滑剤は、有効な特性プロフィールを有している。ただし、改善された特性

10

20

30

40

50

プロフィールを有する鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させる方法を提供することは、持続的な課題である。

【0011】

したがって、技術水準にかんがみて、本発明の課題は、改善された特性プロフィールを有する鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させる方法を提供することである。

【0012】

したがって、本発明の課題は、特に、可能な限り経済的に、かつ公知の設備の使用下に実施できる鉱油組成物の脱パラフィン化方法を提供することであった。さらに、この方法は、パラフィンの分離に関して高い能力を有しているのが望ましい。特に、分離装置、例えばフィルターは、長時間にわたり間断なく稼働できるものが望ましい。さらに、前記分離装置、例えばフィルターの維持管理費用は、可能な限り少ないのが望ましい。

10

【0013】

さらに、前記方法は、様々な方法パラメーターを費用をかけて適合させる必要なしに、多数の異なる鉱油組成物を精製するために使用できるのが望ましい。さらに、精製された鉱油の収率は、可能な限り高いのが望ましい。

【0014】

さらに、前記方法の実施、特に分離されるパラフィンの結晶化は、比較的高い速度で行われるのが望ましい。

【0015】

前記課題、ならびにさらなる明確に記載されていないが、本願中で導入的に議論された関連性から難なく導き出されうる、または推論しうる課題は、請求項1のあらゆる特徴を有する、鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させる方法によって解決される。本発明による燃料組成の好適な変化は、請求項1に関する従属請求項において保護される。

20

【0016】

それに応じて、本発明の対象は、鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させる方法であって、鉱油組成物に脱パラフィン化助剤（脱ろう助剤）を供し、冷却してパラフィン沈殿物を形成させ、そして生じたパラフィン沈殿物を少なくとも部分的に分離する前記方法において、脱パラフィン化助剤として、少なくとも4つのコポリマーを有するコポリマー混合物が使用され、前記コポリマーが、繰り返し単位の組成で区別されることを特徴とする前記方法である。

30

【0017】

これにより、予見できない方法で、改善された特性プロフィールを有する鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させる方法を提供できるようになる。

【0018】

特に、前記方法は、パラフィンの分離に関して高い能力を有している。それに応じて、比較的大量の処理された鉱油組成物からパラフィン含有沈殿物を除去することができる。さらに、分離装置は、長時間にわたり間断なく稼働することができる。さらに、この分離装置の維持管理費用は非常に低い。

【0019】

さらに、前記方法は、様々な方法パラメーターを適合させる必要なしに、多くの異なる鉱油組成物を精製するために使用することができる。さらに、精製された鉱油の収率は非常に高く、この改善は多数の異なる出発物質の場合に達成される。

40

【0020】

さらに、前記方法の実施、特に分離されるパラフィンの結晶化は、比較的高い速度で実施することができる。

【0021】

驚くべきことに、本方法の前述の特性を達成するために特に好ましいポリアルキル（メタ）アクリレートベースとするコポリマー混合物は、非常に経済的に製造することができる。

【0022】

50

本発明は、鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させる方法を記述している。本発明の範囲において精製されうる鉱油組成物は、特別な制限を受けない。一般に、これらの炭化水素組成物は、蒸留および/または精製、ならびに場合によりさらなる洗浄方法および精製方法により精製することができる石油または原油をベースとしており、鉱油という概念には、特に、原油または石油のより高沸性の成分が含まれる。一般に、鉱油の凝固点は、5000 Paにて200 よりも高く、好ましくは300 よりも高い(1.01325 barで300 ~ 600)。頁岩油の乾留、石炭のコークス化、褐炭の空気遮断下での蒸留、ならびに石炭または褐炭の水素添加により製造することも同じく可能である。それに応じて、鉱油組成物は、起源によって多様な割合の芳香族炭化水素、環状炭化水素、分岐状炭化水素および直鎖状炭化水素を有している。

10

【0023】

本方法により、使用される鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させることができる。本発明の範囲におけるパラフィンは、多数の炭素原子を有する、特に一般的な組成式 $C_n H_{2n+2}$ のアルカンである。nの数は、好ましくは少なくとも16、特に好ましくは少なくとも25であってよい。通常、分離されるアルカンが望ましからざる常温流動性(Kal t f l i e s s f a e h i g k e i t)をもたらすため、鉱油は、比較的高い温度で凝固する。炭化水素の熔融温度は、アルカンの分岐度によるため、多数の炭素原子を有する直鎖状アルカンは、分岐状アルカンよりも不利な低温挙動をもたらす。したがって、分離されるパラフィンは、少なくとも25、特に好ましくは少なくとも10の熔融温度を有しているのが好ましい。

20

【0024】

本発明による方法を実施するためには、脱パラフィン化助剤(脱ろう助剤とも呼ばれる)を使用する。この助剤は、本発明の範囲において、少なくとも4つのコポリマーを有するコポリマー混合物であり、これらのコポリマーは、繰り返し単位の組成で区別されるものである。脱ろう助剤として、ポリアルキル(メタ)アクリレートが使用されるのが好ましい。

【0025】

ポリアルキル(メタ)アクリレートは、アルキル(メタ)アクリレートの重合により得ることができるポリマーである。(メタ)アクリレートという表現には、メタクリレートおよびアクリレート、ならびに前記両方からの混合物が含まれる。これらのモノマーは、一般に公知である。

30

【0026】

ポリアルキル(メタ)アクリレートは、アルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位を好ましくは少なくとも40質量%、特に好ましくは少なくとも60質量%、特に好ましくは少なくとも80質量%、および殊に好ましくは少なくとも90質量%含んでいる。

【0027】

特に関心が持たれているのは、好ましくは、重量平均分子量 M_w を5000~5000000 g/mol、好ましくは10000~2000000 g/mol、特に好ましくは50000~1000000 g/mol、および殊に好ましくは200000~500000 g/molの範囲に有している、とりわけコポリマー、特にポリアルキル(メタ)アクリレートである。

40

【0028】

数平均分子量 M_n は、好ましくは、3000~5000000 g/mol、好ましくは5000~2000000 g/mol、特に好ましくは20000~1000000 g/mol、殊に好ましくは30000~500000 g/molの範囲にあってよい。

【0029】

さらに、多分散指数 M_w/M_n が、好ましくは、1.0~25.0の範囲に、特に1.2~20.0の範囲に、特に好ましくは1.2~17.0の範囲に、殊に好ましくは1.5~15.0の範囲にあるコポリマー、特にポリアルキル(メタ)アクリレートが好適であ

50

る。特別な実施態様によれば、多分散指数 M_w / M_n は、好ましくは少なくとも 2、特に好ましくは少なくとも 5 であってよい。数平均分子量および重量平均分子量は、公知の方法、例えばゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、好ましくは PMMA 標準の使用下に測定することができる。

【0030】

好ましくは前記コポリマー混合物の様々なコポリマーは、これらの値に従うため、前記コポリマー混合物は、好ましくは、前記コポリマーのために詳述された分子量値および多分散指数値を有している。

【0031】

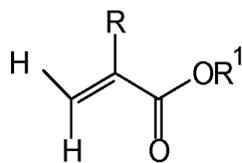
好ましいコポリマー混合物には、少なくとも 4 つ、特に好ましくは少なくとも 5 つのコ

10

ポリマーが含まれており、これらのコポリマーは、それぞれ

a) 一般式 (I)

【化 1】



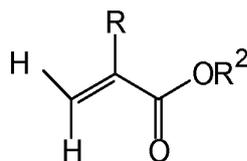
(I),

[式中、R は水素またはメチルを表し、R¹ は 1 ~ 11 個の炭素原子を有するアルキル基を意味する] の (メタ) アクリレートに由来する繰り返し単位を 0 ~ 50 質量%、好ましくは 0 ~ 25 質量%、

20

b) 一般式 (II)

【化 2】



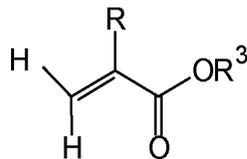
(II),

[式中、R は水素またはメチルを表し、R² は 12 ~ 15 個の炭素原子を有するアルキル基を意味する] の (メタ) アクリレートに由来する繰り返し単位を 0 ~ 100 質量%、好ましくは 0.1 ~ 90 質量%、および

30

c) 一般式 (III)

【化 3】



(III),

[式中、R は水素またはメチルを表し、R³ は 16 ~ 40 個の炭素原子を有するアルキル基を意味する] の (メタ) アクリレートに由来する繰り返し単位を 0 ~ 100 質量%、好ましくは 40 ~ 100 質量%、特に好ましくは 60 ~ 99 質量% 含んでいる。

40

【0032】

前記ポリマー、好ましくはポリアルキル (メタ) アクリレートは、好ましくはラジカル重合により得ることができる。それに応じて、前記ポリマーが有しているそれぞれの繰り返し単位の質量割合は、相応のモノマーの前記ポリマーを製造するために使用される質量割合から明らかである。

50

【 0 0 3 3 】

少なくとも4つ、特に好ましくは少なくとも5つのコポリマーを含んでいる本発明によるコポリマー混合物は、好ましくは、少なくとも1つのアクリレートおよび少なくとも1つのメタクリレートからなるモノマー混合物の共重合により1つの重合工程において製造される。

【 0 0 3 4 】

一般式(I)の(メタ)アクリレートの例は、とりわけ、飽和アルコールに由来する直鎖状および分岐状の(メタ)アクリレートであって、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、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-tert-ブチルヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、3-イソプロピルヘプチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、およびウンデシル(メタ)アクリレート；ならびにシクロアルキル(メタ)アクリレート、例えばシクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、3-ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレートである。

10

【 0 0 3 5 】

一般式(II)の(メタ)アクリレートには、特に、飽和アルコールに由来する直鎖状および分岐状の(メタ)アクリレート、例えば5-メチルウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-メチルドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、5-メチルトリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート；不飽和アルコールに由来する(メタ)アクリレート、例えばオレイル(メタ)アクリレート；シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば、2,4-ジ-tert-ブチル-シクロヘキシル(メタ)アクリレートが含まれる。

20

【 0 0 3 6 】

一般式(III)のモノマーの例は、とりわけ、飽和アルコールに由来する直鎖状および分岐状の(メタ)アクリレートであり、例えばヘキサデシル(メタ)アクリレート、2-メチルヘキサデシル(メタ)アクリレート、2-メチルペンタデシル(メタ)アクリレート、2-エチルテトラデシル(メタ)アクリレート、2-プロピルトリデシル(メタ)アクリレート、2-ブチルドデシル(メタ)アクリレート、2-メチルヘキサデシル(メタ)アクリレート、2-ペンチルドデシル(メタ)アクリレート、2-ヘキシルデシル(メタ)アクリレート、2-ヘキシルウンデシル(メタ)アクリレート、n-ヘプタデシル(メタ)アクリレート、5-イソプロピルヘプタデシル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルオクタデシル(メタ)アクリレート、5-エチルオクタデシル(メタ)アクリレート、3-イソプロピルオクタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、セチルエイコシル(メタ)アクリレート、ステアリルエイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレート、および/またはエイコシルテトラトリアコンチル(メタ)アクリレート；シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば2,4,5-トリ-tert-ブチル-3-ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2,3,4,5-テトラ-tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートである。

30

40

【 0 0 3 7 】

長鎖のアルコール基を有するアルキル(メタ)アクリレート、特に成分(II)および成分(III)は、例えば(メタ)アクリレートおよび/または相応の酸と長鎖の脂肪アルコールとの反応により得ることができ、一般に、エステルの混合物、例えば種々の長鎖

50

のアルコール基を有する(メタ)アクリレートが生じる。これらの脂肪アルコールには、とりわけOxo Alcohol(登録商標)7911、Oxo Alcohol(登録商標)7900、Oxo Alcohol(登録商標)1100;Alfol(登録商標)610、Alfol(登録商標)810、Lial(登録商標)125およびNafol(登録商標)タイプ(Sasol);Alphanol(登録商標)79(ICI);Epal(登録商標)610およびEpal(登録商標)810(Afton);Linevol(登録商標)79、Linevol(登録商標)911およびNeodol(登録商標)25E(Shell);Dehydad(登録商標)、Hydrenol(登録商標)タイプおよびLorol(登録商標)タイプ(Cognis);Acropol(登録商標)35およびExxal(登録商標)10(Exxon Chemicals);Kalcop(登録商標)2465(Kao Chemicals)が含まれる。

10

【0038】

一般式(II)および一般式(III)によるアルキル(メタ)アクリレートが使用される場合、これらのモノマーの重量比は、広い範囲にあってよい。好ましくは、アルコール基中に12~15個の炭素原子を有している一般式(II)のモノマーの、アルコール基中に16~40個の炭素原子を有している一般式(III)のモノマーに対する比率は、5:1~1:100の範囲に、特に好ましくは1:1~1:50の範囲に、特に好ましくは1:2~1:10の範囲にある。

【0039】

特別な実施態様によれば、前記コポリマー混合物は、16~18個の炭素原子を有するモノマーと19~40個の炭素原子を有するモノマーとに由来するコポリマーを有している。アルコール基中に16~18個の炭素原子を有しているモノマーのアルキル(メタ)アクリレートの、アルコール基中に19~40個の炭素原子を有するモノマーに対する重量比は、好ましくは100:1~1:100の範囲に、特に好ましくは50:1~1:50の範囲に、とりわけ好ましくは10:1~1:10にあってよい。

20

【0040】

さらに、本発明により使用されるコポリマー、特にポリアルキル(メタ)アクリレートを製造するためのモノマー混合物は、一般式(I)、一般式(II)および/または一般式(III)の(メタ)アクリレートと共重合することができるモノマーを含んでいてよい。これには、とりわけ、アリール(メタ)アクリレート、例えばベンジルメタクリレートまたはフェニルメタクリレートが含まれ、アリール基は、それぞれ置換されてよい、または4回まで置換されてよい;

30

スチレン、側鎖にアルキル置換基を有する置換されたスチレン、例えば、 α -メチルスチレンおよび β -エチルスチレン、環上にアルキル置換基を有する置換されたスチレン、例えばビニルトルエンおよびp-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリブロモスチレンおよびテトラブロモスチレン;

マレイン酸およびマレイン酸誘導体、例えばマレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、マレインイミド、メチルマレインイミド;

イタコン酸およびイタコン酸誘導体、例えばイタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステルおよび無水イタコン酸;

40

フマル酸およびフマル酸誘導体、例えばフマル酸モノエステル、フマル酸ジエステルおよび無水フマル酸が含まれる。

【0041】

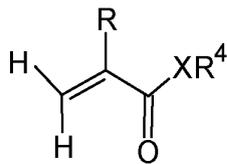
特別な実施態様によれば、特に分散モノマー(dispersierende Monomere)を使用してよい。

【0042】

分散モノマーは、ずっと以前から潤滑油中のポリマー添加剤の機能化のために使用されており、したがって当業者に公知である(R.M.Mortier, S.T.Orszulik(eds.): "Chemistry and Technology of L

50

ubricants", Blackie Academic & Professional
al, London, 2nd ed. 1997を参照)。好適には、特に、一般式(IV)
【化4】



(IV),

[式中、Rは水素またはメチルを表し、Xは酸素、硫黄または一般式-NH-または-NR^a-のアミノ基(ここで、R^aは1~10個、好ましくは1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、R⁴は、少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つのヘテロ原子を有する、2~50個、特に2~30個、好ましくは2~20個の炭素原子を含んでいる基である)を表す]の複素環式ビニル化合物および/またはエチレン性不飽和、極性エステル化合物またはアミド化合物を、分散モノマーとして使用してよい。

10

【0043】

一般式(IV)の分散モノマーの例は、とりわけアミノアルキル(メタ)アクリレート、アミノアルキル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、複素環式(メタ)アクリレートおよび/またはカルボニル含有(メタ)アクリレートである。

20

【0044】

前記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートには、とりわけ
2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、
3,4-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、
2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、
3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、
2,5-ジメチル-1,6-ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、および
1,10-デカンジオール(メタ)アクリレート
が含まれる。

【0045】

カルボニル含有(メタ)アクリレートには、例えば
2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、
カルボキシメチル(メタ)アクリレート、
N-(メタクリロイルオキシ)ホルムアミド、
アセトニル(メタ)アクリレート、
コハク酸モノ2-(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、
N-(メタ)アクリロイルモルホリン、
N-(メタ)アクリロイル-2-ピロリジノン
N-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2-ピロリジノン、
N-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2-ピロリジノン、
N-(2-(メタ)アクリロイルオキシペンタデシル)-2-ピロリジノン、
N-(3-(メタ)アクリロイルオキシヘプタデシル)-2-ピロリジノン、および
N-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)エチレン尿素。
2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート
が含まれている。

30

40

【0046】

前記複素環式(メタ)アクリレートには、とりわけ
2-(1-イミダゾリル)エチル(メタ)アクリレート、
オキサゾリジニルエチル(メタ)アクリレート、
2-(4-モルホリニル)エチル(メタ)アクリレート、

50

1 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - ピロリドン、
 N - メタクリロイルモルホリン、
 N - メタクリロイル - 2 - ピロリジノン、
 N - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - ピロリジノン、
 N - (3 - メタクリロイルオキシプロピル) - 2 - ピロリジノン
 が含まれる。

【0047】

前記アミノアルキル(メタ)アクリレートには、特に、
 N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、
 N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、
 N, N - ジエチルアミノペンチル(メタ)アクリレート、
 N, N - ジブチルアミノヘキサデシル(メタ)アクリレート
 が含まれる。

10

【0048】

さらに、アミノアルキル(メタ)アクリルアミドは、分散モノマーとして使用してよく、例えば

N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド
 である。

【0049】

さらに、リン酸含有(メタ)アクリレート、ホウ素含有(メタ)アクリレート、および
 /またはケイ素含有(メタ)アクリレートを分散モノマーとして使用してよく、例えば

20

2 - (ジメチルホスフェート)プロピル(メタ)アクリレート、
 2 - (エチレンホスファイト)プロピル(メタ)アクリレート、
 ジメチルホスフィノメチル(メタ)アクリレート、

ジメチルホスホノエチル(メタ)アクリレート、

ジエチル(メタ)アクリロイルホスホネート、

ジプロピル(メタ)アクリロイルホスフェート、2 - (ジブチルホスフォノ)エチル(メ
 タ)アクリレート、

2, 3 - ブチレン(メタ)アクリロイルエチルボラート、

メチルジエトキシ(メタ)アクリロイルエトキシシラン、

ジエチルホスフェートエチル(メタ)アクリレート

30

である。

【0050】

好ましい複素環式ビニル化合物には、とりわけ2 - ビニルピリジン、3 - ビニルピリジ
 ン、4 - ビニルピリジン、2 - メチル - 5 - ビニルピリジン、3 - エチル - 4 - ビニルピ
 リジン、2, 3 - ジメチル - 5 - ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルピペリジン
 、9 - ビニルカルバゾール、3 - ビニルカルバゾール、4 - ビニルカルバゾール、1 - ビ
 ニルイミダゾール、N - ビニルイミダゾール、2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、N
 - ビニルピロリドン、2 - ビニルピロリドン、N - ビニルピロリジン、3 - ビニルピロリ
 ジン、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルブチロラクタム、ビニルオキサラン、ビニ
 ルフラン、ビニルチオフェン、ビニルチオラン、ビニルチアゾールおよび水素添加された
 ビニルチアゾール、ビニルオキサゾール、および水素添加されたビニルオキサゾールが
 含まれる。

40

【0051】

特に好ましい分散モノマーには、特に、少なくとも1個の窒素原子を含んでいるエチレ
 ン性不飽和化合物が含まれる、これらの化合物は、特に好ましくは、前述の複素環式ビ
 ニル化合物および/またはアミノアルキル(メタ)アクリレート、アミノアルキル(メタ)
 アクリルアミドおよび/または複素環式(メタ)アクリレートから選択される。

【0052】

コモノマーの割合は、前記ポリマーの使用目的および特性プロフィールに応じて変化し

50

てよい。一般に、この割合は、0～30質量%の範囲に、好ましくは0.01～20質量%、特に好ましくは0.1～10質量%であってよい。

【0053】

特に好ましくは、脱ろう助剤として、少なくとも4つ、好ましくは少なくとも5つ、特に少なくとも6つの、繰り返し単位の組成で区別されるコポリマーを含むコポリマー混合物を使用してよい。コポリマーが繰り返し単位の組成の連続的なバリエーションにより特徴付けられているコポリマー混合物が使用されるのが、特に好ましい。

【0054】

バッチ法 (Chargenverfahren) でのコポリマーの製造でも、個々のコポリマー (einzelnen Copolymeren) の組成は、重合方法の継続時間にわたってわずかに変化することがある。しかし、これらのコポリマーは、通常の方法では、個々のコポリマーと呼ばれる、それというのは、このコポリマー組成が繰り返し単位に関して一定であり、種々のコポリマーが一般に多くの場合、わずかなバリエーションしか有していないからである。明確化のために、本発明の範囲においては、「個々のコポリマー」として、組成が繰り返し単位に関して最大2質量%、好ましくは最大1質量%の差があるポリマー化合物をまとめており、複数のコポリマーの少なくとも1つのコポリマー中で少なくとも2質量%の質量割合を有している、最大差異を有する繰り返し単位を基礎としている。アルキル(メタ)アクリレートに由来する前述の繰り返し単位では、分岐は考慮されないため、アルキル(メタ)アクリレートに由来する、同数の炭素原子を有する繰り返し単位も同じものと見なされる。同じことが、アルコールまたはエステルに由来する別のモノマー、例えばマレイン酸誘導体に当てはまる。

【0055】

前記コポリマー混合物の少なくとも4つ、特に好ましくは少なくとも5つのコポリマーが、繰り返し単位の組成において、比較的高い割合の相応の繰り返し単位を有するコポリマー中のそれぞれの繰り返し単位の質量割合に対して、それぞれ少なくとも3質量%、好ましくは少なくとも5質量%、特に好ましくは少なくとも10質量%の差があるのが好ましい。2つのコポリマーの差異は、前記コポリマーの総質量に対して、前記複数のコポリマーの少なくとも1つのコポリマー中の質量割合を少なくとも2質量%、好ましくは少なくとも4質量%有している、最大差異を有する繰り返し単位の質量割合の差により示される。この定義は、少なくとも4つ、好ましくは少なくとも5つの異なるコポリマーのそれぞれの組み合わせの場合に示されるものであり、差を特定するために考慮に入れられる繰り返し単位はそれぞれ変化してよい。

【0056】

好ましくは、前記コポリマー混合物中の個々のコポリマーの割合は、多くても70質量%、好ましくは多くても50質量%、特に好ましくは多くても30質量%である。

【0057】

驚くべき利点は、特に、幅広い結晶転移点を有しているコポリマー混合物により達成される。本発明の特別な実施態様によれば、好ましいコポリマー混合物は、少なくとも5、好ましくは少なくとも8、殊に好ましくは少なくとも10の半値幅を有する結晶転移点を示す。ここで、半値幅は、最大熱流温度と結晶化開始温度(オンセット温度)との差に対するものである。好ましくは、前記コポリマー混合物は、結晶転移点を20～55の範囲に、特に好ましくは30～50の範囲に有してよい。結晶転移点は、1分あたり2の冷却率の第二冷却曲線をもとに示差走査熱量測定(DSC)を用いて測定することができる。

【0058】

特に好ましくは、前記コポリマー混合物のコポリマーは、好ましくは少なくとも50質量%、特に少なくとも70質量%、殊に好ましくは少なくとも90質量%の、アルキル基中に12～40個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位を有してよい。前記コポリマー混合物における、アルキル基中に12～40個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位を有するコポリ

10

20

30

40

50

マーの割合は、好ましくは少なくとも30質量%、特に好ましくは少なくとも60質量%、殊に好ましくは少なくとも90質量%であってよい。それに応じて、殊に好ましいコポリマー混合物は、アルキル基中に12~40個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位を少なくとも70質量%、殊に好ましくは少なくとも90質量%有しているコポリマーを、少なくとも60質量%有している。

【0059】

特に関心が持たれているのは、特に、前記複数のコポリマーの少なくとも2つ、好ましくは少なくとも3つ、特に少なくとも4つ、および特に好ましくは少なくとも5つのコポリマーが、アルキル基中に12~40個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する、少なくとも2つの異なる繰り返し単位を含んでいる脱ろう助剤であって、前記コポリマーは、アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基中の炭素原子数の数平均で区別されていて、数平均の差は、炭素原子が少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個であるが、これによって制限はされない。

10

【0060】

さらに、少なくとも4つ、好ましくは5つの個々のコポリマーを有するコポリマー混合物が好ましく、そのコポリマーは、アルキルアクリレートに由来する繰り返し単位、およびアルキルメタアクリレートに由来する繰り返し単位をそれぞれ有している。繰り返し単位として、特に16~18個の炭素原子を有するアルキルメタアクリレートに由来する単位、および19~22個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する単位が好ましい。驚くべき利点は、特にコポリマー混合物によって得られ、このコポリマー混合物においては、少なくとも1つの個々のコポリマーが、19~22個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位を少なくとも20質量%、特に好ましくは少なくとも30質量%、特に好ましくは少なくとも40質量%有しているのが好ましい。前記混合物中では、1つの個々のコポリマーが、16~18個の炭素原子を有するアルキルメタアクリレートに由来する繰り返し単位を少なくとも40質量%、特に好ましくは少なくとも60質量%有しているのが好ましい。

20

【0061】

さらなる実施態様によれば、前記コポリマー混合物は、16~18個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位、および19~22個の炭素原子を有するアルキルメタアクリレートからの繰り返し単位を有するコポリマーを含んでいてよい。ここで、好ましくは少なくとも1つの個々のコポリマーが、19~22個の炭素原子を有するアルキルメタアクリレートに由来する繰り返し単位を、少なくとも20質量%、特に好ましくは少なくとも30質量%、特に好ましくは少なくとも40質量%有しているコポリマー混合物が好ましい。前記混合物中で、1つの個々のコポリマーが、16~18個の炭素原子を有するアルキルアクリレートに由来する繰り返し単位を、少なくとも40質量%、特に好ましくは少なくとも60質量%有しているのが好ましい。

30

【0062】

本発明の特別な実施態様によれば、アルキル基中に12~40個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する、少なくとも2つの異なる繰り返し単位を有する少なくとも3つのコポリマーを含んでいるコポリマー混合物を使用してよく、ここで、前記少なくとも3つのコポリマーが、アルキル基中に19~22個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位を、前記さらなるコポリマーの少なくとも2つのコポリマーよりも高い割合で有している少なくとも1つの第一コポリマー；アルキル基中に12~18個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位を、前記さらなるコポリマーの少なくとも2つのコポリマーよりも高い割合で有している少なくとも1つの第二コポリマー；および、アルキル基中に19~22個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位と、アルキル基中に12~18個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位とを有している少なくとも1つの第三コポリマーを含んでおり、第三コポリマーの、アルキル基中に19~22個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来す

40

50

る繰り返し単位の割合は、第一コポリマー中の前記繰り返し単位の割合よりも少なく、かつ第三コポリマーの、アルキル基中に12～18個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来する繰り返し単位の割合は、第二コポリマー中の前記繰り返し単位の割合よりも少ない。

【0063】

前述のコポリマー混合物は、新規のものであり、同じく本発明の対象である。

【0064】

本発明により脱パラフィン化助剤として使用されるコポリマー混合物は、少なくとも4つ、好ましくは少なくとも5つの、異なるコポリマーを別個に重合することにより得ることができる。

10

【0065】

例えば、これらのポリマーは、特に、ラジカル重合ならびに類似の方法、例えばATRP(=Atom Transfer Radical Polymerisation(原子移動ラジカル重合))またはRAFT(=Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer(可逆的付加開裂連鎖移動重合))により得ることができる。

【0066】

通常の遊離ラジカル重合は、とりわけ、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(第6版)に示されている。そのためには、一般に重合開始剤、ならびに連鎖移動剤が使用される。使用可能な開始剤には、とりわけ、当業者に広く公知のアゾ開始剤、例えばAIBNおよび1,1-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、ならびにペルオキシ化合物、例えばメチルエチルケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、tert-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート、ケトンペルオキシド、tert-ブチルペルオクトエート、メチルイソブチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、過酸化ジクミル、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、クミルヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、上記化合物の互いに2つ以上の混合物、ならびに同様にラジカルを形成できる、列挙されていない化合物と上記化合物との混合物である。連鎖移動剤として、特に油性メルカプタン、例えばn-ドデシルメルカプタンもしくは2-メルカプトエタノール、またはテルペンのクラスからの連鎖移動剤、例えばテルピノールも好適である。

20

30

【0067】

ATRP法は、自体公知である。これは、「リビング」ラジカル重合であり、機構を記載することによって制限されないものと仮定する。前記方法においては、遷移金属化合物と、移動可能な原子団を有している化合物とが反応する。ここで、移動可能な原子団は遷移金属化合物に移され、それにより金属が酸化する。この反応では、エチレン基を付加するラジカルが形成される。しかし、遷移金属化合物への原子団の移動は可逆的であるため、原子団は、成長するポリマー鎖に再度移され、それによりコントロールされた重合系が形成される。それに応じて、ポリマーの構造、分子量および分子量分布を制御することができる。この反応操作は、例えばJ-S. Wangら(J. Am. Chem. Soc., vol. 117, 5614~5615ページ(1995))、Matyjaszewski(Macromolecules, vol. 28, 7901~7910ページ(1995))によって記述されている。さらに、特許出願WO96/30421、WO97/47661、WO97/18247、WO98/40415およびWO99/10387は

40

50

、前述の A T R P の別形を開示している。

【 0 0 6 8 】

さらに、本発明によるポリマーは、例えば R A F T 法によっても得ることができる。この方法は、例えば W O 9 8 / 0 1 4 7 8 および W O 2 0 0 4 / 0 8 3 1 6 9 で詳細に示されており、本開示の目的のために明確に引用する。さらに、本発明によるポリマーは、とりわけ U S 4 5 8 1 4 2 9 に記載されている N M P 法 (n i t r o x i d e m e d i a t e d p o l y m e r i z a t i o n (ニトロキシド媒介重合)) により得られる。前記方法は、特にさらなる参照文献を含めて、とりわけ K . M a t y j a s z e w s k i , T . P . D a v i s (H a n d b o o k o f R a d i c a l P o l y m e r i z a t i o n , W i l e y I n t e r s c i e n c e , H o b o k e n 2 0 0 2) に示されており、本開示の目的のために明確に引用する。

10

【 0 0 6 9 】

特に好ましくは、モノマー組成物が、段階的または連続的に重合の進行にわたって変化する方法で前記ポリマーを製造することである。これにより、脱ろう助剤として使用することができるコポリマー混合物を直接得ることができる。このような方法は、刊行物 W O 2 0 0 9 / 0 0 7 1 5 5 (2 0 0 8 年 5 月 9 日 欧州特許庁出願、出願番号 P C T / E P 2 0 0 8 / 0 5 5 7 2 7)、および U S 6 , 1 4 0 , 4 3 1 (1 9 9 8 年 2 月 1 2 日 米国特許商標庁 (U S P T O) 出願、出願番号 0 9 / 0 2 3 , 1 4 9) に詳細に示されており、前記刊行物に記載された方法ならびにそこで示されたコポリマーなどは、本開示の目的のために本願に援用する。

20

【 0 0 7 0 】

さらに、前記示されたコポリマー混合物は、アクリレートとメタクリレートとの共重合により得ることができる、それというのは、異なる共重合パラメーターが、コポリマー組成の連続的な変化をもたらすからである。

【 0 0 7 1 】

重合は、溶剤を使用して実施してよい、または溶剤を使用せずに実施してよい。溶剤の概念は、ここで広く理解されうる。使用される溶剤には、炭化水素溶剤、例えば、芳香族溶剤、例えばトルエン、ベンゼンおよびキシレン、不飽和炭化水素、例えば分岐状であってもよいシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカンが含まれる。これらの溶剤は、単独で、ならびに混合物として使用してよい。特に好ましい溶剤は、鉱油、天然油、および合成油、ならびにそれらの混合物である。

30

【 0 0 7 2 】

重合は、常圧、低圧または超過圧力で実施してよい。重合温度も、重要ではない。しかし、重合温度は、一般に - 2 0 ~ 2 0 0 、好ましくは 0 ~ 1 3 0 、特に好ましくは 6 0 ~ 1 2 0 の範囲にある。

【 0 0 7 3 】

鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させるための好ましい方法は、この方法が、溶剤の存在下に実施されることにより際立っている。好ましくは脱パラフィン化のために使用される溶剤には、とりわけ、常圧で好ましくは最大で 1 5 0 の低い沸点を有する脂肪族炭化水素が含まれ、その中には自冷式ガス、例えばプロパン、プロピレン、ブタン、ペンタン、さらにイソオクタンがある。好ましくはパラフィンの割合の低下のために使用される溶剤のさらなる群は、芳香族炭化水素、例えばトルエン、キシレン、カルボニル化合物、特にケトン、例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、およびハロゲン化炭化水素、例えばメチレンクロリド、ジクロロエタンまたは N - アルキルピロリドン、例えば N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドンである。

40

【 0 0 7 4 】

特別な利点は、特に、カルボニル化合物および/または芳香族炭化水素の使用により得ることができる。

【 0 0 7 5 】

50

溶剤の混合物、例えばケトンと芳香族炭化水素との混合物、例えばメチルエチルケトン／トルエン、またはメチルイソブチルケトン／トルエンも有利である。

【0076】

前記溶剤は、冷却される、溶剤と混合された鉱油組成物に対して、有利には、5～95質量%、好ましくは20～90質量%、特に好ましくは50～85質量%の量で使用してよい。

【0077】

鉱油組成物のパラフィンの割合を低下させる方法は、さらに技術水準から公知の工程を含んでいる。例えば、まず、精製する鉱油組成物に脱パラフィン化助剤（脱ろう助剤）を供し、冷却してパラフィン沈殿物を形成させ、そして生じたパラフィン沈殿物を少なくとも部分的に分離する。

10

【0078】

精製された鉱油組成物と脱パラフィン化助剤との混合は、それぞれ通常の温度で行ってよく、この温度は、好ましくは、-100～150の範囲に、特に-50～90の範囲に、特に好ましくは-40～80の範囲にある。ここで、使用される温度は、前記溶剤の種類により、低い温度は、特に、溶剤として低い沸点を有するプロパン、プロペン、ブタン、ブテンまたは別の化合物での脱パラフィン化の場合に適用される。これらの低沸性溶剤は、多くの場合、圧力により液状に保たれる。驚くべき利点は、とりわけ、脱パラフィン化助剤と混合された鉱油組成物が、EN23015に準拠する曇り点を上回る温度に加熱されることにより得られる。

20

【0079】

前記脱パラフィン化助剤と鉱油組成物とを混合した後、得られた混合物を冷却してパラフィン沈殿物が形成される。冷却速度および最終温度は、特別な条件を必要とせず、急速な冷却および高い最終温度は経済的な理由から有効でありうるが、しかし、得られたパラフィン沈殿物の分離性および精製された鉱油の品質に不利な影響を及ぼすことがある。他方で、緩やかな冷却および低い最終温度は、生成されたパラフィン沈殿物の優れた分離挙動をもたらす。

【0080】

驚くべき利点は、特に、1分あたり0.1～100の範囲、特に好ましくは2～40の範囲の冷却速度で得られる。好ましくは、最終温度は-60～10の範囲、特に好ましくは-40～-10の範囲にある。

30

【0081】

前記組成物からのパラフィン沈殿物の分離は、それぞれ公知の分離法、例えば沈降、デカンテーション、遠心分離、およびろ過によって固体・液体混合物の分離を行うことができる。

【0082】

驚くべき利点は、特に、ろ過によって得られ、好ましくはドラムフィルターを使用してよい。

【0083】

本発明による方法は、特に有効であり、精製された鉱油の収率は卓越している。さらに、非常に高いろ過容積が短時間で達成され、フィルターケーキが自動的にフィルターから除去される場合、フィルターを長期間、連続的に稼働させることができる。

40

【0084】

以下において、本発明を例および比較例をもとに詳細に説明するが、本発明はこれにより制限されない。

【0085】

例と比較例

ポリマーの一般的な製造規定

サーベル攪拌機（Saebelruehrer）、冷却装置、PT100付温度調節器、シリンジポンプおよびN₂導管を備える装置一式の反応フラスコ2Lに、モノマー85

50

0.0 g、100 N油 143.6 g、およびドデシルメルカプタン 1.0 g を秤量導入した。前記装置一式を不活性化し、110 に加熱した。さらに100 N油 6.4 g と、tert-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート 2.1 g とを混合した。前記反応フラスコ内の混合物が110 の温度に達した後、油ノ開始剤混合物の供給をポンプを用いて開始した。

【0086】

前記添加を、3時間にわたって110 にて行った。ここで、最初の1時間に前記溶液の5%を計量供給し、次の1時間に前記混合物の25%を、最後の1時間に前記混合物の70%を計量供給した。供給し終えてから2時間後に、再度tert-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート 1.7 g を添加し、110 にて1時間攪拌した。85.0%の澄
10
明な溶液もしくは無色のろう質の固体が得られた(例1および例2ならびに比較例1および比較例2)。

【0087】

前述の方法により、表1に示されたモノマー混合物を重合した。アクリレートおよびメ
タクリレートの使用では、コポリマー混合物が得られ、その個々のコポリマーは、繰り返
し単位に関して連続的に可変の組成によって特徴付けられていた。

【0088】

【表1】

表1

	BehA [質量%]	SMA [質量%]	DPMA [質量%]	スチレン [質量%]
例1	68,0	32,0	-	-
例2	60,0	40,0	-	-
比較例1	90,0	-	-	10,0
比較例2	100,0	-	-	-
比較例3	-	30,0	70,0	-
比較例4	-	90,0	-	10,0
比較例5	-	100,0	-	-

BehA: ベヘニルアクリレート(アルキル基中に18~22個の炭素原子を有するアクリレート、
平均20個の炭素原子)

SMA: ステアリルメタクリレート(アルキル基中に16~18個の炭素原子を有する
メタクリレート、平均17.3個の炭素原子)

DPMA: ドデシルペンタデシルメタクリレート(アルコール: Neodol 25)

【0089】

前記得られたポリマーから、さらに、表2に示された混合物を作った。パーセント表示
は、得られたポリマーに対するものである。

【0090】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	混合物の製造のために使用されたポリマー		
比較例 6	55 質量% 比較例 2	45 質量% 比較例 3	
比較例 7	60 質量% 比較例 3	20 質量% 比較例 1	20 質量% 比較例 4
比較例 8	60 質量% 比較例 2	40 質量% 比較例 5	

10

【0091】

前記製造された脱パラフィン化助剤の能力を識別するために、油収率およびろ過速度を測定することができる実験室ろ過試験を使用した。特に、後者では、前記例において大きな差異を明らかにすることができた。

【0092】

ろ過試験の実施

ろ過装置は、蓋および冷却ジャケットを有する鋼製フィルターからなっていて、クライオスタットを用いて循環で冷却した。製油所の脱パラフィン化装置からの通常のフィルタークロスを使用した。ろ過容積は、100mlであった。フィルターは、二方活栓を有するガラス枝付管 (G l a s a u f s a t z) を介してメスシリンダーと接続した。油回転翼型ポンプ、減圧弁、およびマンومترを用いて、ろ過装置に定義された真空をかけることができた。脱パラフィン化する鉱油留出物を、熱の中で典型的に70にて、しかしいずれの場合も曇り点を上回って、脱パラフィン化溶剤ならびに脱ろう助剤と混合し、澄明な溶液が生じるまで攪拌した。その後、温度制御によって、定義された速度で所望のろ過温度まで冷却した。フィルターをこの温度まで予備冷却した。

20

【0093】

あらゆるろ過条件、例えば溶剤、装入物質比率、溶剤混合物を使用する場合の溶剤の比率、冷却率およびろ過温度は、それぞれの製油所で適用される条件に相応した。

30

【0094】

ろ過温度に達した後、前記混合物を前記予備冷却したフィルターに移し、真空にした。典型的に、300~700mbarの低圧で実施した。その後、ろ過容積を時間によって測定した。液体がフィルタークロスを通らなくなった時点でろ過を終了した。

【0095】

すべてのろ過試験では、ポリマーに対して350ppmの添加率 (A d d i t i v i e r u n g s r a t e) を適用した。

【0096】

適用実施例 1

個々の脱パラフィン化助剤の能力を測定するために、東ヨーロッパの精製所の650Nの装入物質を使用し、ろ過容積 (ml) を表3に示された時間毎に測定した。

40

【0097】

溶剤系：メチルエチルケトン45% / トルエン55%
 装入物質：溶剤の比率 = 1 : 4.65
 実施：1) 70にて混合、2) 25にて浴中に30分、3) - 25にて浴中に60分、ろ過温度：- 25。

【0098】

【表 3 - 1】

表 3

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]			
	添加剤なし	例 1	比較例 1	比較例 2
5	4	13	5	4
10	7	19	8	8
15	9	24	10	10
20	11	28	12	11
25	12	32	13	13
30	13	35	15	15
35	15	38	16	16
40	16	41	17	17
45	17	44	18	18
50	18	47	19	19
55	19	50	20	20
60	20	52	21	21
65	21	54	22	22
70	22	57	23	23
75	22,5	59	24	23,5
80	23	61	25	24
85	24	63	26	25
90	24,5	65	27	26
100	25,5	69	28	27
110	27	71	30	29
120	28	72	31	30
130	29,5	73	33	32
140	31	73	34	33
150	32		35	34
160	33		37	35

10

20

30

40

【表 3 - 2】

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]			
	添加剤なし	例 1	比較例 1	比較例 2
170	34		38	37
180	35		39	38
190	36		40	39
200	37,5		42	40
240	42		46	44
270	44		49	47
300	47		52	50
360	52		57	55
420	57		62	59
480	61		66	63
540	65		70	67
600	68			70
660	70			72
720	71			

10

20

【表 3 - 3】

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]		
	比較例 6	比較例 7	比較例 8
5	3	5	5
10	8	9	9
15	12	12	13
20	14	14	16
25	17	16	18
30	19	18	20
35	21	20	22
40	23	21	24
45	25	23	26
50	26,5	24	27
55	28	25	29
60	29,5	27	30
65	31	28	32
70	32,5	30	33
75	34	31	34
80	35	32	36
85	36,5	34	37
90	38	35	38
100	40,5	37	40
110	43	39	43
120	45	41	45
130	48	43	47
140	50	45	50
150	52	47	52
160	54	48	54
170	56	50	56
180	57	52	58

10

20

30

40

【表 3 - 4】

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]		
	比較例 6	比較例 7	比較例 8
190	59	54	60
200	61	55	62
240	67	61	69
270	72	65	73
300	74	67	73
360	76		
420			

10

【 0 0 9 9 】

適用実施例 2

個々の脱パラフィン化助剤の能力を測定するために、南西ヨーロッパの精製所の 5 0 0 S N の装入物質を使用し、ろ過容積 (m l) を表 4 に示された時間毎に測定した。

20

【 0 1 0 0 】

溶剤系：メチルエチルケトン 5 0 % / トルエン 5 0 %

装入物質：溶剤の比率 = 1 : 2 . 9 1

実施 = 1) 6 0 にて混合、 2) 2 0 にて浴中に 1 5 分、 3) - 2 2 にて浴中に 6 0 分、ろ過温度： - 2 2 。

【 0 1 0 1 】

【表 4 - 1】

表 4

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]				
	添加剤なし	例 1	比較例 1	比較例 3	比較例 4
5	4	13	13	6	5
10	8	23	21	11	8
15	11	28	28	15	12
20	13	34	35	18	14
25	15	39	39	20	15
30	17	43	43	23	17
35	19	47	47	25	18
40	20	51	50	27	21
45	22	54	53	29	22
50	23	58	57	31	23
55	25	61	60	33	25
60	26,5	64	63	34	26
65	28	67	66	36	27
70	29	71	68	37	28
75	31	72	70	38	30
80	32	72	71	40	31
85	33	73	72	42	32
90	34	73	73	43	33
100	36	74	74	45	35
110	39	74		48	37
120	41			50	39
130	42,5			53	41
140	45			55	42

10

20

30

【表 4 - 2】

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]				
	添加剤なし	例 1	比較例 1	比較例 3	比較例 4
150	47			58	44
160	49			60	46
170	51			62	47
180	52			64	49
190	54			66	51
200	56			68	52
240	62			74	58
270	65			75	62
300	67				66
360					71

10

20

【 0 1 0 2 】

適用実施例 3

個々の脱パラフィン化助剤の能力を測定するために、南ヨーロッパの精製所のブライトストックを使用し、ろ過容積 (ml) を表 5 に示された時間毎に測定した。

【 0 1 0 3 】

溶剤系：メチルエチルケトン 50% / トルエン 50%

装入物質：溶剤の比率 = 1 : 3 . 8 0

実施：1) 5 2 で混合、2) 5 にて浴中に 3 0 分、3) - 1 8 にて浴中に 6 0 分、ろ過温度：- 1 8 。

【 0 1 0 4 】

30

【表 5 - 1】

表 5

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]					
	添加剤なし	例 1	例 2	比較例 1	比較例 3	比較例 4
5	6	11	14	8	9	5
10	9	24	26	14	14	8
15	12	35	36	18	19	11
20	15	43	44	24	23	13
25	17	51	52	26	26	15
30	19	59	58	29	30	17
35	21	65	65	31	33	19
40	22	71	72	33	36	20
45	24	76	77	35	39	21,5
50	26	79	80	37	41	23
55	27	80	81	39	43	24,5
60	28	80	81	41	45	26
65	30			42	48	27
70	31			44	50	28
75	32			45	52	29
80	34			47	54	30
85	36			49	56	31
90	37			51	58	32
100	39			53	61	34
110	41			56	64	36
120	43			59	67	38
130	46			61	71	40
140	48			63	74	42
150	50			66	76	43
160	52			68	79	45
170	54			71	80	47

10

20

30

40

【表 5 - 2】

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]					
	添加剤なし	例 1	例 2	比較例 1	比較例 3	比較例 4
180	56			72	81	49
190	57			74	81	50
200	59			79	82	52
240	66			80		57
270	70					61
300	72					65
360	75					70
420	76					71

10

【 0 1 0 5 】

適用実施例 4

個々の脱パラフィン化助剤の能力の測定のために、南ヨーロッパの精製所の 5 0 0 S N 20 のラフィネートを使用し、ろ過容積 (m l) を表 5 に示された時間毎に測定した。

【 0 1 0 6 】

溶剤系：メチルエチルケトン 4 5 % / トルエン 5 5 %

装入物質：溶剤の比率 = 1 : 2 . 3

実施：1) 2 5 にて混合、2) 5 で浴中に 3 0 分、3) - 1 9 で浴中に 6 0 分、ろ過温度：- 1 8 。

【 0 1 0 7 】

【表 5 - 3】

表 5

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]			
	添加剤なし	例 1	比較例 1	比較例 5
5	1	4	1	2
10	5	8	3	4
15	6	11	5	7
20	6,5	13	7	8
25	7	15	9	10
30	9	17	11	11
35	10	18	12	12
40	11	19	13	12,5
45	12	21	13,5	14
50	13	22	14	14,5
55	13,5	23	15	15,5
60	14	25	15,5	16,5
65	15	26	16	17
70	15,5	27	17	18
75	16	28	18	19
80	17	30	19	19,5
85	17,5	31	19,5	20
90	18	32	20	20,5
100	19	33	21	22
110	20	35	22	23
120	22	37	23	24
130	23	39	24	25,5
140	24	41	25	26,5
150	24,5	42	26	27,5
160	25	44	27	29
170	26	45	28	30

10

20

30

40

【表 5 - 4】

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]			
	添加剤なし	例 1	比較例 1	比較例 5
180	27	47	29	31
190	28	48	30	31,5
200	28,5	50	31	33
240	31	55	34	36
270	32,5	59	37	39
300	35	61	39,5	41
360	38	62	44	46
420	42		48	50
480	45		52	54
540	48		56	57
600	51		57	59
900	58		59	

10

20

【表 5 - 5】

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]		
	比較例 6	比較例 7	比較例 8
5	3	2	1
10	6	5	6
15	9	9	8
20	11	12	10
25	13	13	11,5
30	14	14	13
35	17	16	14,5
40	18	17	15,5
45	19	18	17
50	20	19,5	18
55	21	21	19
60	22	22	21
65	23	23	22
70	24	24	22,5
75	25	25	23
80	26	26	25
85	27	27	25,5
90	28	28	26
100	30,5	29	28
110	32	30	29
120	33	31	30,5
130	35	32,5	32
140	36,5	34	33
150	38	35	34
160	39	36	35,5
170	41	38	37

10

20

30

40

【表 5 - 6】

ろ過時間 [s]	ろ過容積 [ml]		
	比較例 6	比較例 7	比較例 8
180	42	39	38
190	43	40	39
200	44	42	40
240	49	45	44,5
270	53	48	47
300	56	53	50
360	58	57	55
420	61	60	59
480		62	60

10

【 0 1 0 8 】

20

前記ろ過試験では、本発明による例 1 および例 2 の使用下のろ過は、比較例の使用下のろ過よりも著しく早く終了していたことが明らかにわかる。驚くべきことに、ろ別された油の容積を高めることもできた。さらに、前記適用例は、本発明による脱ろう助剤は、多数の異なる出発組成物中でのろ過時間および精製された鉍油の得られた収率に関して卓越した効果をもって使用できることを示している。

フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (72)発明者 レネ コシャベック
ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ヘーベルシュトラッセ 6
- (72)発明者 トアステン シュテアー
ドイツ連邦共和国 フランクフルト ファレンティン - ゼンガー - シュトラッセ 29
- (72)発明者 マークス ヴェーバー
ドイツ連邦共和国 ブレンスバッハ フィンケンヴェーク 13
- (72)発明者 アンドレ ウングラート
ドイツ連邦共和国 フランクフルト メリ - ベーゼ - シュトラッセ 14
- (72)発明者 ヴォルフガング チェパート
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット アウフ デア ハート 65

審査官 久保田 葵

- (56)参考文献 特表2005-526873(JP,A)
特表2010-532807(JP,A)
特開2000-336377(JP,A)
特開平07-304803(JP,A)
特表2008-508410(JP,A)
米国特許出願公開第2005/0148749(US,A1)
米国特許第06228819(US,B1)
米国特許出願公開第2008/0132663(US,A1)
米国特許出願公開第2009/0048406(US,A1)
特開昭62-084186(JP,A)
米国特許第05593466(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00 - 99/00
C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08
C08F 2/00 - 2/60
C08F 6/00 - 246/00、301/00
C08J 3/00 - 3/28、99/00