

明 細 書

発明の名称：脱ろう助剤

技術分野

[0001] 本発明は、溶剤脱ろうにおける脱ろう助剤に関する。詳しくは、鉱物油などからろうを濾過除去する際の、濾過性を向上させる助剤に関する。

背景技術

[0002] 一般的に潤滑油組成物に用いられる潤滑油基油は、原油に対して蒸留処理を行った後、各種精製処理を施して、所望の物性を有するように製造されている。潤滑油基油の製造方法の多くの場合、蒸留処理を行った未精製の留出油は、多量のパラフィンワックス（以下、単に「ワックス分」ともいう）を含むため、流動点が高い。流動点の低い潤滑油基油とするため、留出油からワックス分を除去するための脱ろう処理が行われる。

[0003] 通常、脱ろう処理は、溶剤脱ろう装置を用いて、ワックス分を含む留出油である脱ろう原料に、メチルエチルケトン等の溶剤を加えて混合して混合油とした後、当該混合油を所望の流動点を下回る温度まで冷却して、ワックス分を析出させて行われる。そして、ワックス分を析出した混合油は、フィルターを通し、ワックス分と脱ろう油とに濾過分離する。

[0004] 近年、潤滑油基油の需要増加に伴い、脱ろう処理での処理量の増加が求められている。しかしながら、脱ろう原料の供給量を増加しても、フィルターでの濾過速度が遅いため処理量を十分に上げられないという問題が存在する。脱ろう処理におけるフィルター濾過性を向上させるために、各種ポリマーが脱ろう助剤として添加される場合がある。脱ろう助剤は析出するろうの結晶構造や凝集形態を制御することで濾過性を向上させる。例えば、特許文献1では、オレフィン-酢酸ビニル共重合体とポリアルキル（メタ）アクリレートの混合系が、特許文献2では、塩素化パラフィンとビフェニルとの縮合物が、特許文献3では、ポリアルキル（メタ）アクリレートからなる脱ろう助剤がそれぞれ開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭54-011104号公報
特許文献2：特開平04-077598号公報
特許文献3：特開2004-231928号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、これまでの脱ろう助剤では濾過性の向上効果が不十分であり、より向上効果の高いものが求められていた。

本発明の課題は、濾過性の向上に優れる脱ろう助剤を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、エチレンと特定の α -オレフィンから得られる特定のエチレン- α -オレフィン共重合体を含む脱ろう助剤が、濾過性の向上に優れることを見出した。

すなわち、本発明は以下の[1]～[2]を提供するものである。

[1] (a) エチレンおよび(b)炭素数3～12の α -オレフィンのモル比[(a)/(b)]が93/7～75/25であり、かつ重量平均分子量が10,000～500,000であるエチレン- α -オレフィン共重合体(A)を含むことを特徴とする脱ろう助剤。

[2] (c) エチレンおよび(d)エチルアクリレートのモル比[(c)/(d)]が98/2～80/20であり、かつ重量平均分子量が50,000～1,000,000であるエチレン-エチルアクリレート共重合体(B)と[1]記載の共重合体(A)を(A)/(B)=95/5～70/30(質量比)の割合で含有することを特徴とする脱ろう助剤。

発明の効果

- [0008] 本発明の脱ろう助剤は、鉍物油などから溶剤を用いてろうを濾過除去する

際の、濾過性の向上効果に優れる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の脱ろう助剤について説明する。なお、本明細書において記号「～」を用いて規定された数値範囲は「～」の両端（上限および下限）の数値を含むものとする。例えば「2～5」は2以上5以下を表す。

[0010] 本発明は、（a）エチレンおよび（b）炭素数3～12の α -オレフィンのモル比〔（a）／（b）〕が93／7～75／25であり、かつ重量平均分子量が10,000～500,000であるエチレン- α -オレフィン共重合体（A）を含むことを特徴とする脱ろう助剤である。

[0011] 本発明におけるエチレン- α -オレフィン共重合体（A）は、エチレンおよび炭素数3～12の α -オレフィンを重合して得られる共重合体である。

本発明における上記共重合体の原料には炭素数が3～12の α -オレフィンを用いる。濾過性の観点から、好ましくは炭素数4～8の α -オレフィンであり、さらに好ましくは炭素数4の α -オレフィンである。炭素数が3～12の α -オレフィンとは、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられる。

[0012] 本発明におけるエチレン- α -オレフィン共重合体（A）の重量平均分子量は10,000～500,000である。該重量平均分子量は、好ましくは30,000～300,000であり、より好ましくは40,000～200,000であり、さらに好ましくは50,000～150,000である。重量平均分子量が10,000未満である場合、濾過性が改善されない恐れがある。一方、500,000を超える場合、粘度が高くハンドリング性が悪化する恐れがある。なお、本発明における重量平均分子量は以下の条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定し、ポリスチレン換算で求めた値である。

[0013] <測定条件>

・装置：東ソー（株）社製、HLC-8220

- ・ カラム：s h o d e x 社製、L F - 8 0 4
- ・ 標準物質：ポリスチレン
- ・ 溶離液：T H F（テトラヒドロフラン）
- ・ 流量：1. 0 m l / m i n
- ・ 温度：4 0 °C
- ・ 検出器：R I（示差屈折率検出器）

[0014] 本発明におけるエチレン- α -オレフィン共重合体（A）は、（a）エチレンおよび（b）炭素数3～12の α -オレフィンのモル比が（a）／（b）＝93／7～75／25である。なお、（a）エチレンおよび（b）炭素数3～12の α -オレフィンのモル比とは、エチレン- α -オレフィン共重合体中に存在するエチレン由来の構成単位と、炭素数3～12の α -オレフィン由来の構成単位とのモル比を意味する。（a）エチレンおよび（b）炭素数3～12の α -オレフィンのモル比〔（a）／（b）〕は、好ましくは92／8～80／20であり、より好ましくは90／10～83／17であり、さらに好ましくは90／10～85／15である。（a）エチレンおよび（b）炭素数3～12の α -オレフィンのモル比が93／7～75／25を外れる場合、濾過性が改善されない恐れがある。

[0015] なお、本発明における「モル比」は、エチレン- α -オレフィン共重合体を重トルエンに溶解させて¹H NMRを測定することにより算出することができる。具体的には、 α -オレフィンの末端メチル由来のピーク（0. 40～0. 60 p p m）とエチレン由来のピークおよび α -オレフィンの末端メチル以外のアルキル由来のピーク（0. 85～1. 05 p p m）の積分値の比率からエチレンおよび α -オレフィンのモル比を算出することができる。

[0016] <測定条件>

- ・ 装置：日本電子（株）社製、J N M - A L
- ・ 周波数：4 0 0 M H z
- ・ 溶媒：重トルエン
- ・ 濃度：1 0 g / L

・温度：60℃

[0017] 本発明における脱ろう助剤に含まれるエチレン- α -オレフィン共重合体(A)は、モル比[(a)/(b)]が異なる2種以上のエチレン- α -オレフィン共重合体を併用することが好ましい。より詳細には、互いにモル比[(a)/(b)]が異なる、エチレン- α -オレフィン共重合体(A_H)、及びエチレン- α -オレフィン共重合体(A_L)の2種を併用することがより好ましい。(A_H)と(A_L)の混合比率に特に制限はないが、(A_H)/(A_L)の質量比が90/10~10/90であるものが好ましい。

(A_H)/(A_L)の質量比はより好ましくは75/25~25/75、さらに好ましくは60/40~40/60、特に好ましくは50/50である。90/10~10/90の範囲にあれば、濾過性の向上効果をさらに高めやすい。(A_H)と(A_L)を併用する場合は、下記の(A_H)、(A_L)を用いるのが好ましい。

[0018] (A_H)：(a)エチレンおよび(b)炭素数3~12の α -オレフィンのモル比[(a)/(b)]が93/7~87/13であり、重量平均分子量が10,000~500,000であるエチレン- α -オレフィン共重合体

[0019] (A_L)：(a)エチレンおよび(b)炭素数3~12の α -オレフィンのモル比[(a)/(b)]が87/13未満75/25以上であり、重量平均分子量が10,000~500,000であるエチレン- α -オレフィン共重合体

[0020] また、濾過性の観点から(A_H)と(A_L)の α -オレフィン含量は1モル%以上異なることが好ましく、2モル%以上異なることがより好ましい。

[0021] 本発明におけるエチレン- α -オレフィン共重合体(A)は、特定のエチレン-エチルアクリレートと併用することで濾過性の向上効果をさらに高めることができる。より詳細には、(c)エチレンおよび(d)エチルアクリレートのモル比[(c)/(d)]が98/2~80/20であり、かつ重量平均分子量が50,000~1,000,000であるエチレン-エチルアクリレート共重合体(B)を、(A)/(B)=95/5~70/30(

質量比)の割合で併用することで濾過性の向上効果をさらに高めることができる。

(A) / (B) の質量比はより好ましくは $90/10 \sim 75/25$ 、さらに好ましくは $85/15 \sim 75/25$ である。この範囲の割合で併用することで濾過性の向上効果をさらに高めることができる。

[0022] 前記エチレンーエチルアクリレート共重合体 (B) の重量平均分子量は $50,000 \sim 1,000,000$ である。該重量平均分子量は、好ましくは $60,000 \sim 800,000$ であり、より好ましくは $70,000 \sim 600,000$ であり、さらに好ましくは $75,000 \sim 500,000$ である。この範囲の重量平均分子量のエチレンーエチルアクリレート共重合体を併用することで濾過性の向上効果をさらに高めることができる。

[0023] 前記エチレンーエチルアクリレート共重合体 (B) は、(c) エチレンおよび (d) エチルアクリレートのモル比 [(c) / (d)] が $98/2 \sim 80/20$ である。なお、(c) エチレンおよび (d) エチルアクリレートのモル比とは、エチレンーエチルアクリレート共重合体中に存在するエチレン由来の構成単位と、エチルアクリレート由来の構成単位とのモル比を意味する。(c) エチレンおよび (d) エチルアクリレートのモル比 [(c) / (d)] は、好ましくは $98/2 \sim 82/18$ であり、より好ましくは $96/4 \sim 84/16$ であり、さらに好ましくは $92/8 \sim 86/14$ である。この範囲のモル比 [(c) / (d)] のエチレンーエチルアクリレート共重合体を併用することで濾過性の向上効果をさらに高めることができる。

なお、(c) エチレンおよび (d) エチルアクリレートの「モル比」は、エチレンーエチルアクリレート共重合体を重クロロホルムに溶解させて $^1\text{H NMR}$ を測定することにより算出することができる。具体的には、エチルアクリレートの $-\text{COOCH}_2-$ のアルキル由来のピーク ($4.00 \sim 4.20 \text{ ppm}$) とエチレン由来のピークおよび、エチルアクリレートの $-\text{COOCH}_2-$ のアルキル以外のアルキル由来のピーク ($0.70 \sim 1.70 \text{ ppm}$) の積分値の比率からエチレンおよびエチルアクリレートのモル比を算出するこ

とができる。

[0024] 脱ろう助剤は作業性の観点から、希釈剤で希釈して使用してもよい。希釈剤としては、原油を出発原料とする鉱物油や芳香族溶剤が挙げられ、例えば、灯油基材成分、軽油基材成分、トルエン、キシレンなどである。

[0025] 脱ろう助剤を希釈剤で希釈する場合は、希釈剤の配合量は、脱ろう助剤 1 質量部に対して、例えば 0.05～20 質量部であり、好ましくは 1～15 質量部であり、より好ましくは 2～10 質量部である。

[0026] 本発明の脱ろう助剤は、必要に応じて他の任意成分を含有することができる。任意成分としては、ポリアルキル（メタ）アクリレート、アルキル化芳香族化合物などが挙げられる。脱ろう助剤はこれら任意成分を本発明の目的が阻害されない範囲内の量で、所望により前記エチレン- α -オレフィン共重合体と適宜混合することにより調整してもよい。

また、上記したように、本発明の脱ろう助剤は、希釈剤により希釈して用いてもよい。なお、希釈剤は、脱ろう助剤に対して配合されるものであり、脱ろう助剤に含まれる成分以外の成分とする。

[0027] 本発明の脱ろう助剤は、鉱物油などから、ろうを濾過して除去するために好適に用いることができる。具体的には、本発明の脱ろう助剤は、石油留出油などのろう含有の炭化水素油に添加して、ろうを濾過し除去するために好適に用いられる。

[0028] 本発明の脱ろう助剤を、ろう含有の炭化水素油に対して添加する場合、その添加量については特に制限されないが、脱ろう助剤に含まれるエチレン- α -オレフィン共重合体の量が、ろう含有の炭化水素油に対し、例えば、10～3,000 ppm、好ましくは 50～500 ppm、より好ましくは 200～500 ppm となるように添加する。添加量が少なすぎる場合、十分な効果が得られず、一方で必要以上に添加しても効果は向上せずに、逆に低下する場合もある。

[0029] 脱ろう助剤の添加は、ろう含有の炭化水素油と溶剤とを混合した混合油に対して行うことが好ましい。ここで溶剤としては、例えば、メチルエチルケ

トン、アセトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、ブタン、ペンタンなどが挙げられ、溶剤は２種以上を混合して用いてもよい。ろう含有の炭化水素油と溶剤との質量比（ろう含有の炭化水素油／溶剤）は特に限定されないが、好ましくは５０／５０～５／９５、より好ましくは３０／７０～１０／９０である。脱ろう助剤を、上記混合油に対して添加した後、混合油を加熱して均一に溶解させた後、冷却してろうを析出させ、該析出したろうを濾過して除去する。加熱する際の加熱温度としては、好ましくは４０～９０℃であり、冷却する際の冷却温度としては、好ましくは－４０～－２０℃である。

本発明の脱ろう助剤は、ろうの濾過性に優れるため、ろうの除去を効率的に行うことが可能となる。

[0030] ろう含有の炭化水素油としては、例えば、石油留出油が挙げられ、本発明で用いる石油留出油は、例えば、パラフィン系原油、中間基系原油、ナフテン系原油等の原油を常圧蒸留もしくは減圧蒸留して得られる蒸留塔の塔底に蓄積する残渣油等が挙げられる。当該残渣油は、重量平均分子量が高く、脱ろう処理や各種精製処理を施して得られるブライトストックの原料となるものである。

[0031] 本発明の一態様で用いる石油留出油の重量平均分子量としては、９００以上であるが、好ましくは１０００以上、より好ましくは１１００以上、更に好ましくは１２００以上、より更に好ましくは１３００以上であり、また、通常３０００以下である。

[0032] 本発明の一態様で用いる石油留出油の１００℃における動粘度としては、好ましくは２０．０～６０．０ mm^2/s 、より好ましくは２３．０～５５．０ mm^2/s 、更に好ましくは２５．０～５０．０ mm^2/s である。なお、本明細における動粘度は、ＪＩＳ Ｋ２２８３：２０００に準拠して測定及び算出された値を意味する。

本発明の一態様で用いる石油留出油の引火点としては、好ましくは３００℃以上、より好ましくは３１０℃以上、更に好ましくは３２０℃以上であり

、また、通常350℃以下である。なお、本明細における引火点は、JIS K 2265-4に準拠し、クリーブランド開放式(COC)法により測定された値を意味する。

また、本発明の一態様で用いる石油留出油の流動点としては、通常40～50℃である。なお、本明細における流動点は、JIS K 2269:1987に準拠して測定された値を意味する。

実施例

[0033] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0034] [エチレン- α -オレフィン共重合体(A)]

(合成例1)

攪拌式オートクレーブ型連続反応器にエチレンと1-ブテンとの混合物を1-ブテンの割合が35モル% (エチレンと1-ブテンの合計量を100モル%とする) となるように連続的に供給し、メタロセン系触媒の存在下、圧力9.2 MPa、温度194℃にて重合反応を行い、重合物A_H-1を得た。メタロセン系触媒としては、ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ハフニウムジメチル/トリ(ペンタフルオロフェニル) ホウ素=1/2 (モル比) よりなる触媒を用いた。

なお、合成例1における1-ブテンの割合の変更や、1-ブテンを他の α -オレフィンに適宜変更し、合成例1に準じて操作を行うことにより表1の重合物A_H-2及びA_H-3、表2の重合物A_L-1及びA_L-2、表3の重合物A'-1及びA'-2を得た。

[0035] [エチレン-エチルアクリレート共重合体(B)]

(合成例2)

攪拌式オートクレーブ型連続反応器に有機過酸化物およびエチレンとエチルアクリレートの混合物をエチルアクリレートの割合が3モル% (エチレンとエチルアクリレートの合計量を100モル%とする) となるように連続的に供給し、圧力13.0 MPa、温度195℃にて重合反応を行い、表4の重

化合物 B 1 を得た。有機過酸化物としては、*t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエートを用いた。

なお、合成例 2 におけるエチルアクリレートの割合を変更し、合成例 2 に準じて操作を行うことにより表 4 の重合体 B 2 を得た。

[0036] (合成例 3)

温度計、窒素導入管、攪拌機及び加熱装置を取り付けた反応器に、トルエン／アルキルメタクリレート＝12／88（質量比）を仕込み、窒素雰囲気下、温度 80℃でアゾ系開始剤を徐々に加えながら重合反応を行った。反応後、減圧下、温度 120℃にてトルエンを除去し、重量平均分子量が 190,000 の重合体 C を得た。アルキルメタクリレートとしては C12～C22 のアルキルメタクリレート（C12／C14／C16／C18／C20／C22＝4／8／4／35／15／35，質量比）を用い、アゾ系開始剤としては、2,2-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルを用いた。なお、「C12」などはアルキル基の炭素数が 12であることを示す。

[0037] [表1]

表1

重合体	重合体の種類	α -オレフィンの種類		モル比 (a)／(b)	重量平均分子量
		化合物	炭素数		
A _H -1	エチレン- α -オレフィン 共重合体	1-ブテン	4	89/11	63,000
A _H -2	エチレン- α -オレフィン 共重合体	1-オクテン	8	87/13	71,000
A _H -3	エチレン- α -オレフィン 共重合体	1-ヘキセン	6	92/8	41,000

[0038] [表2]

表2

重合体	重合体の種類	α -オレフィンの種類		モル比 (a)／(b)	重量平均分子量
		化合物	炭素数		
A _L -1	エチレン- α -オレフィン 共重合体	1-ブテン	4	85/15	103,000
A _L -2	エチレン- α -オレフィン 共重合体	1-オクテン	8	78/22	137,000

[0039] [表3]

表3

重合物	重合物の種類	α -オレフィンの種類		モル比 (a)／(b)	重量平均分子量
		化合物	炭素数		
A'-1	エチレン- α -オレフィン 共重合体	1-ヘキセン	6	95/5	322,000
A'-2	エチレン- α -オレフィン 共重合体	1-オクテン	8	70/30	43,000

[0040] [表4]

表4

重合物	重合物の種類	モル比 (c)／(d)	重量平均分子量
B1	エチレン-エチルアクリレート 共重合体	88/12	145,000
B2	エチレン-エチルアクリレート 共重合体	96/4	301,000

[0041] (調製例1)

重合物A_H-1、重合物A_L-1、重合物B1を40：40：20（質量比）で仕込み、温度100℃で混合し、脱ろう助剤D1を調製した。

なお、調製例1における重合物を変更し、調製例1に準じて操作を行うことにより表5の脱ろう助剤D2、D3を調製した。

また、表5に記載の重合物を脱ろう助剤D4～D12とした。

[0042]

[表5]

表5

表5

脱ろう助剤		A					A'		B		C
		A _H			A _L						
		1	2	3	1	2	1	2	1	2	—
D1	質量部	40			40				20		
D2					80					20	
D3		50			50						
D4		100									
D5					100						
D6			100								
D7				100							
D8						100					
D9								100			
D10							100				
D11									100		
D12											100

[0043] <実施例 1>

脱ろう助剤 D 1 およびトルエン（希釈剤）を脱ろう助剤 D 1 /トルエン（希釈剤）＝2 / 8（質量比）で仕込み、温度 1 0 0℃で攪拌混合することで、脱ろう助剤の希釈液 E 1 を調製した。

ろう含有の炭化水素油 / メチルエチルケトン / トルエン＝1 / 2 / 2（質量比）にて調製した混合油 1 5 0 g に、別途調整した脱ろう助剤の希釈液 E 1 を 0. 2 3 g（重合物として 3 0 0 p p m）加え、温度 7 0℃に加熱して均一に溶解させた。混合油を試験容器に入れ、攪拌しながら 2℃ / 分の速度で温度－3 0℃まで冷却した。冷却後、ろうが析出したスラリーを吸引濾過器に入れ、温度－3 0℃、2 0 0 m m H g で減圧濾過を行った。スラリーを濾過器に入れた時間を 0 秒とし、濾液が 1 0 0 m L 流れた時間を計測した。1 0 0 m L 流れた時間を濾過時間とし、濾過時間が短いほど濾過性に優れることを示す。結果を表 6 に示した。

なお、評価は A＝濾過時間が 3 5 0 秒未満、B＝濾過時間が 3 5 0 秒以上かつ 6 0 0 秒未満、C＝濾過時間が 6 0 0 秒以上とした。

また、本試験で用いた濾材は通気量＝約 1 0 0 c m³ / c m²・s e c のものであり、「炭化水素油」は、原油を減圧蒸留した際に塔底に残存している

残渣油を水素化精製して得られた、ワックス分を含有する残渣油である。該残渣油の構造及び物性は次の通りである。重量平均分子量 (Mw) = 1440、100℃における動粘度 = 30 mm²/s、流動点 = 45℃、引火点 = 325℃。

[0044] <実施例 2～8、比較例 1～4>

実施例 1 で用いた脱ろう助剤を表 6 のとおり変更した以外は、実施例 1 と同様にして、濾過時間を測定した。結果を表 6 に示した。

[0045] <実施例 9>

脱ろう助剤の希釈液 E 1 の添加量を 0.11 g (重合物として 150 ppm) に変更する以外は、実施例 1 と同様の作業を行った。結果を表 7 に示した。

[0046] <実施例 10～12、比較例 5～6>

実施例 9 で用いた脱ろう助剤を表 7 のとおり変更した以外は、実施例 9 と同様にして、濾過時間を測定した。結果を表 7 に示した。

[0047]

[表6]

表6

	脱ろう助剤	評価結果[濾過時間(秒)]
実施例1	D1	A[150]
実施例2	D2	A[225]
実施例3	D3	A[250]
実施例4	D4	A[300]
実施例5	D5	A[325]
実施例6	D6	B[375]
実施例7	D7	B[450]
実施例8	D8	B[500]
比較例1	D9	C[850]
比較例2	D10	C[900]
比較例3	D11	C[625]
比較例4	D12	C[650]

[0048] [表7]

表7

	脱ろう助剤	評価結果[濾過時間(秒)]
実施例9	D1	A[200]
実施例10	D3	A[300]
実施例11	D4	B[400]
実施例12	D8	B[575]
比較例5	D10	C[995]
比較例6	D12	C[850]

[0049] 表 6、7 の結果から、本発明の脱ろう助剤を用いた実施例 1 ～ 12 は、比較例 1 ～ 6 と比較して濾過時間が短かった。よって、本発明の脱ろう助剤は比較例の脱ろう助剤と比べ、濾過性が著しく向上することが分かった。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明によれば、濾過性の向上に優れる脱ろう助剤を提供することができる。