(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5416083号
(P5416083)

(45)発行日　平成26年2月12日(2014.2.12)　(24)登録日　平成25年11月22日(2013.11.22)

(51)Int.Cl.		F I		
C10L 10/06	(2006.01)	C10L	10/06	ZAB
F01N 3/023	(2006.01)	F01N	3/02	321B
F01N 3/025	(2006.01)	B01J	23/74	301A
F01N 3/029	(2006.01)	C01G	49/02	Z
B01J 23/745	(2006.01)	C10L	1/30	Z

請求項の数 22　(全 35 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-500102 (P2010-500102)
(86)(22)出願日　平成20年3月7日 (2008.3.7)
(65)公表番号　特表2010-522782 (P2010-522782A)
(43)公表日　平成22年7月8日 (2010.7.8)
(86)国際出願番号　PCT/EP2008/001824
(87)国際公開番号　WO2008/116550
(87)国際公開日　平成20年10月2日 (2008.10.2)
審査請求日　平成23年1月20日 (2011.1.20)
(31)優先権主張番号　0705920.7
(32)優先日　平成19年3月28日 (2007.3.28)
(33)優先権主張国　英国 (GB)

(73)特許権者　500010875
インフィニューム　インターナショナル　リミテッド
イギリス　オックスフォードシャー　オーエックス１３　６ビービー　アービングドン　ミルトン　ヒル　ピーオーボックス　１
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤
(74)代理人　100093300
弁理士　浅井　賢治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ディーゼルエンジン排ガスの粒子トラップに鉄を供給する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ．分散媒中に分散した結晶形態の酸化鉄粒子からなるコロイドを調製する、またはその他の手法で得るステップであって、コロイド内の分散手段は、以降に定義されるような１種または複数種のカルボン酸化合物であるステップと、
ｂ．トラップ再生を促進するために望ましい燃料中鉄濃度を提供する量で、コロイドをディーゼル燃料に添加するステップと、
ｃ．ステップｂから生じる燃料組成物を、排気システムに粒子トラップを備えたディーゼルエンジン内で燃焼させるステップと、
ｄ．その後、粒子トラップ内で、エンジンにより排出される炭素質粒子状物質の少なくとも一部と作用して、燃焼から生じる鉄含有化合物を収集するステップと
を含む、トラップ再生の促進に好適な形態でディーゼルエンジン排ガスの粒子トラップに鉄を供給する方法であって、コロイド内の少なくとも１種のカルボン酸化合物は、８個から２００個の炭素原子を含有するヒドロカルビル置換ジカルボン酸であり、コロイド内の任意の追加のカルボン酸化合物は、８個から２００個の炭素原子を含有するヒドロカルビル置換ジカルボン酸、または８個から２０個の炭素原子を含有する脂肪族モノカルボン酸、またはこれらの混合物であり、コロイド中のカルボン酸：鉄（酸化合物の総重量：酸化鉄粒子内に含有される元素鉄の重量として測定される）の重量比が、６：１から１：４の範囲内である方法。
【請求項２】

コロイド内のカルボン酸：鉄の重量比が、４：１から１：２の範囲内であり、エンジンの燃料噴射器上への有害な堆積物の関連した増加なしに、鉄がトラップに供給される、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

ステップｃにおいて使用されるディーゼルエンジンが、一定の動作条件で、少なくとも１ｐｐｍ（燃料の重量あたりの重量ｐｐｍ）、好ましくは３ｐｐｍの元素亜鉛を燃料に提供するのに十分な量で１種または複数種の有機亜鉛塩を含有する燃料でエンジンが駆動されている際の、エンジントルクの低減により決定される、燃料中の有機金属塩の存在と関連した燃料噴射器の堆積物の形成に起因するエンジン性能の損失を示すエンジンである、請求項１または請求項２に記載の方法。

【請求項４】

コロイド内の酸化鉄粒子が、マグネタイトの結晶形態から本質的になる、請求項１から３のいずれかに記載の方法。

【請求項５】

コロイド内の分散手段が、８個から２００個の炭素原子を含有する１種または複数種のヒドロカルビル置換ジカルボン酸からなる、請求項１から４のいずれかに記載の方法。

【請求項６】

前記１種または各ジカルボン酸が、ヒドロカルビル置換コハク酸である、請求項５に記載の方法。

【請求項７】

コロイド内の分散手段が、８個から２０個の炭素原子を含有する１種または複数種のモノカルボン酸と組み合わせた、８個から２００個の炭素原子を含有する１種または複数種のヒドロカルビル置換ジカルボン酸からなる、請求項１から４のいずれかに記載の方法。

【請求項８】

前記分散手段が、１０個から１８個の炭素原子を含有する１種または複数種の脂肪族モノカルボン酸と組み合わせた、１種または複数種の脂肪族置換コハク酸からなる、請求項７に記載の方法。

【請求項９】

前記コロイド内の分散手段が、オレイン酸およびポリイソブテニルコハク酸を含み、そのポリイソブテニル基が、４５０から２３００の数平均分子量（ポリスチレン標準試料と比較したゲル透過クロマトグラフィーにより測定される）を有する、請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

コロイド中のカルボン酸：鉄の重量比が、２：１から１：２の範囲内である、請求項１から９のいずれかに記載の方法。

【請求項１１】

前記比が１．５：１から１：２である、請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

ステップｃにおいて燃料の燃焼から生じる鉄含有化合物が、酸化鉄を含み、粒子形態であり、またステップｄにおいてトラップに収集される炭素質粒子状物質内に取り込まれる、請求項１から１１のいずれかに記載の方法。

【請求項１３】

ステップｃにおける燃料の燃焼から生じる鉄含有化合物が、１つまたは複数の形態の酸化鉄から本質的になる、請求項１から１２のいずれかに記載の方法。

【請求項１４】

ステップｂが、ステップｃにおいて使用されるディーゼルエンジンが装着されたデバイスに搭載された状態で達成される、請求項１から１３のいずれかに記載の方法。

【請求項１５】

デバイスが、別個の貯蔵容器中に燃料およびコロイドを有する路上走行車であり、ステップｂが、注入装置を使用して、燃料タンク内または車両燃料経路内にコロイドを所望量

で注入することにより達成される、請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
注入装置の動作が、車両に搭載されたエンジン管理システムにより制御される、請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
ｉｉｉ）請求項１から１６のいずれかの方法に従い、トラップに鉄を供給するステップと、
ｉｖ）少なくとも周期的に、トラップに収集された炭素質粒子の少なくとも一部の燃焼をもたらす、または可能とするのに効果的な様式で、エンジンまたはトラップを動作させるステップと
を含む、ディーゼルエンジン駆動デバイスの排気システムに装着された粒子トラップの再生方法。
【請求項１８】
トラップ再生の促進に好適な形態でディーゼルエンジン排ガスの粒子トラップに鉄を供給するための手段としての、分散媒中に分散した結晶形態の酸化鉄粒子からなるコロイドの使用であって、コロイドは、燃料に添加され、燃焼後にトラップ再生の促進に好適な鉄含有化合物を提供し、コロイド内の分散手段は、８個から２００個の炭素原子を含有する少なくとも１種のヒドロカルビル置換ジカルボン酸からなり、コロイド内の任意の追加のカルボン酸化合物は、８個から２００個の炭素原子を含有するヒドロカルビル置換ジカルボン酸、または８個から２０個の炭素原子を含有する脂肪族モノカルボン酸、またはこれらの混合物であり、コロイド中のカルボン酸：鉄（酸化合物の重量：酸化鉄粒子内に含有される元素鉄の重量として測定される）の重量比が、６：１から１：４の範囲内である、使用。
【請求項１９】
その燃焼後にディーゼルエンジン排ガスにおける粒子トラップの再生を促進するためのディーゼル燃料用添加剤としての、請求項１８に記載の鉄コロイドの使用。
【請求項２０】
コロイドが、請求項２および４から１１のいずれかに記載のコロイドである、請求項１８または請求項１９に記載の使用。
【請求項２１】
コロイド内のカルボン酸：鉄の重量比が、４：１から１：２の範囲内であり、コロイドが、エンジンの燃料噴射器上への有害な堆積物の関連した増加なしに、粒子トラップに鉄を供給するための手段を提供する、請求項１８から２０のいずれかに記載の使用。
【請求項２２】
エンジンが、少なくとも１ｐｐｍ（燃料の重量あたりの重量ｐｐｍ）、好ましくは３ｐｐｍの元素亜鉛を燃料に提供するのに十分な量で１種または複数種の有機亜鉛塩を含有するディーゼル燃料でエンジンが駆動されている際の、エンジントルクの低減により決定される、燃料中の有機金属塩の存在と関連した噴射器の堆積物の形成に起因するエンジン性能の損失を示すエンジンである、請求項１８から２１のいずれかに記載の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、トラップ再生の促進に好適な形態で、燃料を介してディーゼルエンジン排ガスの粒子トラップに鉄を供給する方法に関する。
【０００２】
特に、この方法は、以降に定義されるような酸化鉄のコロイドの燃料への添加を含む。このコロイドの燃焼は、鉄含有化合物、特に酸化鉄を生成し、これは粒子トラップ内の炭素質粒子状物質と作用してそれを収集する。これらの鉄化合物は、周期的または連続的にこの炭素質材料の燃焼を促進し、いずれの場合もトラップ内に保持される粒子の量の低減へとつながり、長期間にわたりトラップの機能性を維持する。

【背景技術】
【０００３】
従来技術の材料と比較して、コロイドは、特に、燃料噴射器上への関連した堆積物の形成が従来技術の鉄添加剤よりも低いレベルである。したがって、この方法は、特に噴射器汚損問題を倍化させると思われる金属塩が燃料内に存在する場合に、燃料噴射器堆積物の影響を益々受けやすくなっている現代のエンジンに特に好適である。コロイドはまた、特にディーゼルエンジンに搭載された注入デバイスにおいて、燃料への添加剤としての使用に優れた適合性を提供する特性のバランスを示す。
【０００４】
鉱物（例えば石油）起源か生体（例えば動物および／または植物）起源かを問わず、炭素質燃料は、随所に見られるエネルギー源である。特に、世界の大部分は、車両の駆動、ならびに家庭および産業用の発電および暖房を、液体炭素質燃料に頼っている。そのような燃料内に含有されるエネルギーの効率的放出は、その効果的な燃焼に依存する。現代的な設計の燃焼デバイスであっても、燃焼の化学工程は、典型的に、完全には達成されず、ある割合の炭素質材料が、二酸化炭素としてではなく１種または複数種のより酸化度の低い種として排出される結果となる。特に、固体の炭素過剰な物質を含む粒子排出物が、不完全燃焼の周知の副生成物である。そのような排出物の少量の放出であっても、増加する環境上の精査の対象となっている。
【０００５】
ディーゼルエンジンは、とりわけ、路上走行車、列車、および船舶等の輸送機関の形態を含む、多くのデバイスの駆動のための一般的な選択肢となっている。エンジン効率に対する高まり続ける重要性は、ディーゼル駆動輸送デバイス、特に路上走行車に対する排出基準を益々厳しいものとした。今日、技術者は、典型的には、現代の法的および社会的排出目標を達成するために、様々な排出制御戦略を展開しなければならない。
【０００６】
ディーゼルエンジンからの粒子排出物の制御のための確立されている１つの戦略は、エンジンの排気システム内での粒子トラップ（粒子フィルタとしても知られる）の使用である。トラップは、典型的には、排気ガスの流通は概して許容するが、ディーゼル排出物の「粒子」成分を成す不完全燃焼材料の微小粒子は保持するように選択された細孔サイズを有する濾材を備える。このようにして、現代のディーゼルエンジンの自然の効率は、エンジンによりまだ生成される少量の粒子の大きな割合を捕集する、排気濾過工程により増大される。したがって、排気システムを出るガス（「排出ガス」）は、実質的に粒子を含まず、これにより技術者は非常に低い粒子排出目標を達成することができる。
【０００７】
粒子状物質の濾過除去における粒子トラップの作用は、時とともに濾材の閉塞につながる。対応がなされないままだと、大きな逆圧が排気システム中に蓄積してエンジンの動作に影響する程度まで、フィルタを通過するガス流が妨げられるようになる。加えて、さらなる粒子の効果的濾過が阻害される。これらの理由のため、濾材は、一方で、収集された粒子を取り除いて効率的な機能を維持しなければならない。この清浄化プロセスは、当技術分野において典型的に「再生」として知られている。
【０００８】
フィルタの再生は、それ自体燃焼行程を通して効果的に達成される。いくつかの代替の手法が開発されている。
【０００９】
いわゆる「能動的」システムは、収集された粒子の温度を、トラップ内でその自然発火が生じる点まで上昇させるために、外部エネルギー（熱等）の周期的印加に依存している。ディーゼルエンジンは、希薄な空気：燃料化学量論比で動作し、排気ガスは、発火した粒子をｉｎ　ｓｉｔｕで燃焼させるために利用可能な大量の酸素（吸気充填からの残余）を含有する。したがって、そのようなシステムにおいて、トラップは、周期的に第２の燃焼室となり、粒子は、排気管から出る前にガス状生成物までさらに燃焼される。

【００１０】
一方、「受動的」システムは、外部エネルギーに依存しないが、代わりに他の手法で、収集された粒子のｉｎ　ｓｉｔｕでの燃焼を促進する。これらのシステムのうち、触媒燃料添加剤の使用が、粒子トラップの再生を促進する実用的手法として認められてきている。より低いガス温度での粒子の発火を促進する触媒特性を有する金属をベースとした添加剤が、この目的のために商業的に使用されている。粒子の自然発火は、通常、約６００℃の温度でのみ生じる。そのような温度は、典型的には、エンジンの長期間の高速高負荷動作中の排気ガスによってのみ達する（補助なし）。触媒添加剤の存在は、その自然発火温度を大きく低下させ、より広範囲の典型的排気ガス温度にわたる発火を促進する。その結果、外部エネルギー源を必要とすることなく、より広いエンジン動作範囲（engine operating envelope）のもとで再生が達成される。発火促進の程度に依存して、捕集された粒子の発火および燃焼は、周期的（「確率的」）様式で、または連続的に生じ得る。
【００１１】
トラップ再生添加剤において、多くの金属が使用されているか、またはその使用が提案されている。これらの金属のうち、鉄が特に好適であることが判明している。一方、鉄は、触媒特性を有し、長期のトラップ動作を可能とするのに十分に再生を促進する。一方、鉄は、環境に優しい。燃焼中、鉄含有化合物中の鉄は、主として酸化鉄に変換されるが、これは燃焼室内での不完全燃焼により形成される粒子状物質中に取り込まれる。この粒子がその後濾材上に捕集されると、酸化鉄内の鉄は、発火される炭素質材料の中で理想的にｉｎ　ｓｉｔｕに位置付けられることにより、発火促進効果を可能とする。結果生じる排出ガスは、最終的には、天然に存在する物質である酸化鉄を大気中に放出する。
【００１２】
しかし、鉄含有再生添加剤の実用には問題が付随し、それでも鉄系添加剤の使用が制限されていた。
【００１３】
まず、鉄含有添加剤は、実際に燃焼室に到達するために、十分燃料に溶解または分散可能でなければならない。燃料分配ネットワークは、典型的には複雑であり、中間的な貯蔵所および燃料供給所での保存が関与する。燃料は、数日間、またはさらに数週間、そのような環境に留まる場合がある。同様に、車両またはその他の輸送デバイスに搭載された場合、添加剤は、燃料タンク内の燃料に均一に分布したままでなければならない。沈殿または堆積によりバルク燃料から失われた添加剤は、再生を達成することができず、また燃料システムにおけるフィルタの詰まりの原因ともなり得る。
【００１４】
時が経過しても添加剤が燃料内で良好な分布を保つ傾向は、以降、その「安定性」と呼ばれる。鉄の添加剤としての有益な特性をより良く利用するために、特に分配ネットワークおよび燃料タンク内での典型的な保存条件下で燃料中の高い安定性を示す鉄含有添加剤が必要である。
【００１５】
特に、再生添加剤を燃料から沈殿または堆積させることが知られている他の燃料成分の存在下でより大きな安定性を示す鉄含有添加剤が必要である。現代のディーゼル燃料に配合されているある種の潤滑添加剤は、（鉄を含む各種金属をベースとした）既知の再生添加剤の燃料からの沈殿または堆積を助長することが知られている。
【００１６】
トラップ再生添加剤は、分配ネットワークにおいてバルク燃料に添加される場合もあるが、「搭載型」添加剤注入システムにおける応用が徐々に見出されている。これらのシステムは、車両（またはその他のデバイス）に搭載された個別のタンクから燃料システムに添加剤を供給するデバイスを備え、さらに上流側で燃料に添加剤を添加する必要性を回避している。このようにして、特定のエンジンとトラップの組合せを、単一の所定の添加剤との併用のために最適化することができる。したがって、例えば、現在生産中のあるディーゼルエンジン車両に搭載型注入デバイスが装備され、それにより、車両に搭載された別

個の貯蔵タンク中に濃縮物形態で保持された添加剤が、好適な手段を介して、車両に搭載された燃料中に注入される。車両管理システムが注入量のレベルを制御し、システム動作を監視する。添加剤タンクは、長期間動作を可能とするのに十分な添加剤を含有し、必要に応じて補充することができる。

【００１７】

そのような搭載型注入システムは、同様に、バルク燃料中で安定な添加剤を必要とする。

【００１８】

しかし、さらに、搭載型の保存には、添加剤濃縮物が搭載型注入デバイスに適合するように十分低い粘度を有すること、および比較的少容量の濃縮物での長期間の動作を可能とするのに十分な添加剤濃度を保持することが必要である。現代の車両（またはその他の輸送デバイス）上の空間は極めて貴重であり、搭載型添加剤タンクおよび注入デバイスは、ともに小さくなければならない。さらに、複雑性は費用を増大させるため最小限に維持されなければならない。より高圧のデバイス（より粘凋性の液体の効果的注入に必要）も避けなければならない。

【００１９】

これらの望ましい物理的特性は、添加剤濃縮物に対する相反する要求を生み出し、実際には満足させることが困難であることが分かっている。より大きな安定性を得るために、鉄は、典型的には、長鎖有機種と作用させることにより安定化されていた。その際、全体の分子または錯体の分子量は増加し、濃縮物粘度がより高くなり、それに比例して鉄含量がより低くなることとなる。この粘度を管理可能なレベルまで低減するには、より高い希釈率をも必要とし、鉄濃度のレベルがより低くなることとなり、これはより大きな添加剤タンクを必要とする。

【００２０】

鉄の有益なトラップ再生特性を利用するために、より大きな安定性を示すだけでなく、高濃縮物形態においてより低い粘度を示し、搭載型注入システムの物理的制限をより満足させる鉄含有添加剤が必要である。本発明は、これらの様々な物理的要求をより満足させることが判明している特定のコロイドを含む方法（および使用）を提供する。

【００２１】

次に、ディーゼル燃料への鉄化合物の導入は、エンジンの燃料噴射器上への堆積物の形成と関連していた。ディーゼルエンジンの噴射器は、ディーゼル燃料の天然成分の酸化生成物から形成されると考えられる炭素質堆積物を生じやすいことが長年知られている。しかし、有機鉄塩の形態での鉄の使用は、さらなる堆積物問題を生じることが認められている。この堆積物形成のメカニズムは完全には理解されていないが、噴射器部品の巧妙に設計された表面上への堆積物の形成が関与する。結果として、噴射時の燃料の噴霧パターンが悪い方向に改変され、より不完全な燃焼となり、より低い排出性能、およびエンジン性能、特にエンジントルクの無視できない程の損失へとつながる。さらに、より高度なエンジンは、典型的には、（さらに厳しい排出基準に適合するために）より細かい許容差で作られた、より精巧に設計された噴射器を必要とし、さらに問題を生じやすいようである。

【００２２】

本明細書および特許請求の範囲内において、「有害な堆積物」という用語は、エンジンの動作中に燃料噴射器表面上に形成し、一定の一連の動作条件下での、エンジン性能の無視できない程の損失、特にエンジンにより生成されるトルクの無視できない程の損失をもたらす堆積物を表現するように使用される。

【００２３】

現代の燃料噴射器上への有害な堆積物の増加する発生率、およびこれを測定する方法は、技術文献において見出すことができる。

【００２４】

参照番号「２００４－０１－２９３５」の、２００４年にＳｏｃｉｅｔｙ　ｏｆ　Ａｕｔｏｍｏｔｉｖｅ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｓ（「ＳＡＥ」）により出版された、「Ｉｍｐａｃ

ｔ ｏｆ Ｆｕｅｌ Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ ｏｎ Ｄｉｅｓｅｌ Ｉｎｊｅｃｔｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｓ」という表題の論文において、著者ＧｒａｕｐｎｅｒおよびＫｌａｕａ（Ｓｉｅｍｅｎｓ ＧｍｂＨ）ならびにＬｅｅｄｈａｍおよびＣａｐｒｏｔｔｉ（Ｉｎｆｉｎｅｕｍ ＵＫ）は、排出に対する益々厳しい法的規制により推し進められている燃料噴射機器における現代の進歩について言及している。噴射器先端（流入燃料および燃焼行程の両方に曝されている）での増加した温度および圧力がそのような機器を特徴付けると言われており、これらの物理的要因が、増加する堆積物問題に寄与すると考えられる。さらに、著者らは、微量の金属汚染、特に亜鉛による汚染が、レベルの増加した堆積物の形成に寄与すると見られ、化学分析でも堆積物中の亜鉛の存在が示されている。論文では、そのような金属汚染の一因として、噴射システムにおけるその潤滑特性を改善するために現代の低硫黄ディーゼル燃料において使用されている酸性潤滑添加剤に関連した試験を行っている。また、この論文では、ディーゼルエンジンシステムにおいて歴史的に使用されている洗浄剤は、これらの種類の堆積物には比較的効果的ではないことが明らかであると述べられている。

【００２５】

参照番号２００５－０１－３９０１の、同じ著者（ただしＬｅｅｄｈａｍはここではＢｒｅａｋｓｐｅａｒと改名している）による追跡調査としての「Ｄｅｔｅｒｇｅｎｃｙ Ｒｅｑｕｉｒｅｍｅｎｔｓ ｏｆ Ｆｕｔｕｒｅ Ｄｉｅｓｅｌ Ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ Ｓｙｓｔｅｍｓ」という表題の２００５年ＳＡＥ論文は、以前産業に対し公開された試験プロトコルを使用して、それらの増加した堆積物の傾向を調査した。２００５年１月１２日および１３日のＴｅｃｈｎｉｓｃｈｅ Ａｋａｄｅｍｉｅ Ｅｓｓｌｉｎｇｅｎシンポジウムで「Ｉｎｊｅｃｔｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔ Ｔｅｓｔ Ｆｏｒ Ｍｏｄｅｒｎ Ｄｉｅｓｅｌ Ｅｎｇｉｎｅｓ」という表題で発表された（同じ著者による、Ａｕｔｏｍｏｂｉｌ Ｐｒｕｅｆｔｅｃｈｎｉｋ Ｌａｎｄａｕ ＧｍｂＨのＳｃｈｉｋおよびＲｏｕｆｆとの合同）試験自体は、基本的には、均熱期間を挟んだ２回の８時間の期間の所定のディーゼル燃料でのエンジン試験運転からなる。エンジンにより生成されるトルクは、試験中を通して監視され、得られる経時的トルクプロファイルは、燃料噴射器上への有害な堆積物の蓄積の指標として使用される。ＳＡＥ論文は、有害な堆積物の形成およびその結果のトルクの損失（および煙排出の増加）に対する亜鉛汚染の影響と、さらにそのような堆積物に対し将来の噴射器設計が益々影響を受けやすいことの両方を実証した。ここでも、既存の洗浄剤化学は、そのような堆積物に対する有効性が比較的低いと報告されている。

【００２６】

ＳＡＥ ２００４－０１－２９３５は、その検証実験において、現代の燃料システム材料中に存在し得る異なる種類の金属を「捕捉」する、酸性潤滑添加剤の能力に関して報告した。特に亜鉛および鉛が捕捉されやすく、一方鉄（燃料システムにおける別の一般的金属）が捕捉されにくいことが言及されている。しかし、そのような試験は、燃料システム基材からの鉄捕捉の可能性のみを考慮したものであり、他の性能関連の理由によりそのような鉄が意図的に添加されている燃料システムにおける鉄自体の効果について考慮するに至っていなかった。

【００２７】

ここで、本出願人らは、これまで当技術分野において知られている鉄添加剤の形態での、燃料への鉄の導入がまた、上記試験におけるエンジン性能の損失、特にエンジントルクの低減により決定される、燃料噴射器上への有害な堆積物の増加に関連することを見出した。この効果は、亜鉛について認められる効果と類似すると考えられ、鉄系再生添加剤により生じる実際の噴射器汚損問題の原因となるものである。

【００２８】

したがって、鉄の有益なトラップ再生特性をより良く利用するために、燃料噴射器汚損へのより低い傾向も示す鉄含有添加剤が必要である。特に、有害な堆積物の増加に関連せず、また、噴射器洗浄添加剤を必要とすることなくエンジンを効果的に機能させ、そのような洗浄剤の使用と関連したいかなる粘性増加も回避する添加剤が必要である。

【００２９】
さらに、噴射器汚損および相反する物理的特性の上記問題の両方に対応する上で、得られる鉄含有添加剤が、トラップ再生添加剤としての主機能における有効性を維持することも不可欠である。
【００３０】
本発明は、分散媒中に粒子を分散させる特定の手段と酸化鉄粒子を組み合わせた、特有の鉄含有コロイドの形態で、これらの問題に対する解決策を提供する。得られるコロイドは、管理可能な粘度のより濃縮された形態の調製を可能とし、使用者の相反する物理的要件により良く適合する。コロイドはまた、燃料中で優れた安定性を示し、洗浄添加剤がなくても、使用中に燃料噴射器上に形成する有害な堆積物との関連性がより低いことを実証している。
【００３１】
ＷＯ－Ａ－２００３／０５３５６０は、鉄粒子の有機コロイド分散液、およびトラップ再生用燃料添加剤としてのその使用について記載している。ＷＯ－Ａ－２００３／０５３５６０は、その発明の本質的特徴として、コロイド内の鉄が本来非晶性であることを必要としている。非晶性という用語は、Ｘ線回折パターンの参照により定義され、そのパターンにおいてコロイドが大きなピークを示さないことが必要である。ＷＯ－Ａ－２００３／０５３５６０は、概して、コロイドを安定化させる１つの可能な両親媒性物質として、１０個から５０個の炭素原子を含有するカルボン酸を開示しているが、本発明の特有の分散手段については記載していない。この文献では、噴射器汚損問題の認識または言及がなされていない。
【００３２】
ＥＰ－Ａ－１５１２７３６は、粒子トラップ再生に使用することができる、コロイド分散または可溶化された金属触媒化合物を含有するディーゼル燃料を記載している。実施例９は、再構成コロイドの形成を実証しており、従来技術のコロイドＥｏｌｙｓ（登録商標）１７６（セリウムおよび酸化鉄の混合コロイド分散液）は、安定剤Ａ（ポリイソブチレンコハク酸）を添加することにより安定化されている。実際、Ｅｏｌｙｓ（登録商標）１７６はまた、本来非晶性である（続く実施例におけるＸ線回折調査により示されている）。ＥＰ－Ａ－１５１２７３６は、概して、噴射器汚損問題に言及しておらず、また本発明のコロイドを具体的に開示していない。さらに、本文献に列挙されているコロイドの例は、すべて本質的にセリウムを含有する。
【００３３】
ＥＰ－Ａ－１３４４８０９は、金属（金属塩添加剤の形態）と油溶性の窒素含有無灰洗浄添加剤との組合せを含む、粒子トラップの動作を改善するディーゼル燃料組成物を記載している。添加剤の組合せは、安定な添加剤系であり、トラップの動作の改善に共同的効果を有することが報告されている。噴射器汚損性については述べられておらず、燃料内の鉄は、コロイド形態ではなく塩形態として存在する。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【００３４】
第１の態様において、本発明は、
ａ．分散媒中に分散した酸化鉄粒子からなるコロイドを調製する、またはその他の手法で得るステップであって、コロイド内の分散手段は、以降に定義されるような１種または複数種のカルボン酸化合物であるステップと、
ｂ．トラップ再生を促進するために望ましい燃料中鉄濃度を提供する量で、コロイドをディーゼル燃料に添加するステップと、
ｃ．ステップｂから生じる燃料組成物を、排気システムに粒子トラップを備えたディーゼルエンジン内で燃焼させるステップと、
ｄ．その後、粒子トラップ内で、エンジンにより排出される炭素質粒子状物質の少なくとも一部と作用して、燃焼から生じる鉄含有化合物を収集するステップと

を含む、トラップ再生の促進に好適な形態でディーゼルエンジン排ガスの粒子トラップに鉄を供給する方法を提供し、コロイド内の少なくとも１種のカルボン酸化合物は、８個から２００個の炭素原子を含有するヒドロカルビル置換ジカルボン酸であり、コロイド内の任意の追加のカルボン酸化合物は、８個から２００個の炭素を含有するヒドロカルビル置換ジカルボン酸、または８個から２０個の炭素原子を含有する脂肪族モノカルボン酸、またはこれらの混合物であり、コロイド中のカルボン酸（複数可）：鉄（酸化合物（複数可）の総重量：酸化鉄粒子内に含有される元素鉄の重量として測定される）の重量比が、６：１から１：４の範囲内である。

【００３５】

第２の態様において、本発明は、

ｉ）第１の態様の方法に従い、トラップに鉄を供給するステップと、

ｉｉ）少なくとも周期的に、トラップに収集された炭素質粒子の少なくとも一部の燃焼をもたらす、または可能とするのに効果的な様式で、エンジンまたはトラップを動作させるステップとを含む、ディーゼルエンジン駆動デバイスの排気システムに装着された粒子トラップの再生方法を提供する。

【００３６】

第３の態様において、本発明は、トラップ再生の促進に好適な形態でディーゼルエンジン排ガスの粒子トラップに鉄を供給するための手段としての、分散媒中に分散した酸化鉄粒子からなるコロイドの使用を提供し、コロイドは、燃料に添加され、燃焼後にトラップ再生の促進に好適な（また、好ましくは、エンジンの燃料噴射器上への有害な堆積物の増加と関連しない）鉄含有化合物を提供し、コロイド内の分散手段は、８個から２００個の炭素原子を含有する少なくとも１種のヒドロカルビル置換ジカルボン酸からなり、コロイド内の任意の追加のカルボン酸化合物は、８個から２００個の炭素原子を含有するヒドロカルビル置換ジカルボン酸、または８個から２０個の炭素原子を含有する脂肪族モノカルボン酸、またはこれらの混合物であり、コロイド中のカルボン酸（複数可）：鉄（酸化合物（複数可）の総重量：酸化鉄粒子内に含有される元素鉄の重量として測定される）の重量比が、６：１から１：４の範囲内である。

【図面の簡単な説明】

【００３７】

【図１】実施例６のコロイドのＸ線回折パターンを示す。

【図２】実施例６のコロイドの分散原液のＸ線回折パターンを示す。

【図３】実施例１４（Ｐ１（ｂ）で例示されるプロセスにより作製）のコロイドのＸ線回折パターンを示す。

【図４】Ｅｏｌｙｓ（登録商標）１７６のＸ線回折パターンを示す。

【図５】ＤＰＸ－１０のＸ線回折パターンを示す。

【発明を実施するための形態】

【００３８】

本発明の利点および特徴を、以下により詳細に説明する。

【００３９】

本発明の第１および第２の態様（方法）ならびに本発明の第３の態様（使用）に関連して、「トラップ再生の促進に好適な形態でディーゼルエンジン排ガスの粒子トラップに鉄を供給する」という用語は、例えば、鉄が作用して存在する際のトラップ内でのその発火温度の低下により測定されるような、エンジンにより排出された炭素質粒子状物質の発火を触媒するために好適な物理的および化学的形態での鉄の供給を意味すると理解されるべきである。

【００４０】

本発明の方法および使用に従うことにより、鉄系コロイドの添加は、特に、酸化鉄（複数可）の粒子を含む鉄含有化合物の燃焼室からの放出をもたらし、これはトラップに収集される粒子状物質内に取り込まれ、そのようにして必要な形態で鉄を提供する。しかし、燃焼行程はまた、ディーゼル燃料の硫黄含量に依存して、他の酸化鉄生成物だけでなく硫

酸鉄（複数可）も形成し得る。そのような追加の化合物をトラップに提供し、炭素質粒子と作用させて触媒的に機能させるように粒子形態の鉄も供給することも、上記用語の範囲に含まれる。

【００４１】

本発明の第１および第２の態様（方法）ならびに本発明の第３の態様（使用）は、燃料中の有機金属塩の存在と関連した燃料噴射器堆積物の形成に起因するエンジン性能の損失を示す、使用されているディーゼルエンジンに特に好適である。そのようなエンジンは、エンジンが金属系燃料添加剤（トラップ再生用またはその他の目的のもの）か、または、例えば添加剤として導入された、もしくは汚染物質として存在する酸性材料の作用により燃料分配システムから燃料中に浸出した金属に曝される現代の環境において、噴射器汚損を特に生じやすい。

【００４２】

有害な堆積物に対するこのエンジンの影響の受けやすさは、上記文献に詳述されるように、低レベルの亜鉛への感受性で特に実証される。したがって、好ましくは、燃料噴射器堆積物の形成に起因するエンジン性能の損失は、参照することにより本発明の開示の一部として本明細書に組み入れられる上記ＳＡＥ出版物２００５－０１－３９０１に詳述され、また付随する実施例Ｗ３、セクションａ）においてさらに詳述されるエンジン試験法に従って、少なくとも１ｐｐｍ（燃料の重量あたりの重量ｐｐｍ）、好ましくは３ｐｐｍの元素亜鉛を燃料に提供するのに十分な量で１種または複数種の有機亜鉛塩を含有する燃料でエンジンが駆動されている際の、エンジントルクの低減の測定により好ましくは決定することができる。

【００４３】

本発明の第１および第２の態様の方法（および第３の態様の使用）は、エンジンの燃料噴射器上への有害な堆積物のより低い増加と関連するように、また好ましくは有害な堆積物の関連した増加なしに、トラップ再生の促進に好適な形態で鉄をトラップに供給する効果および利点を有する。

【００４４】

本発明のすべての態様に関連して、コロイド内の粒子が酸化鉄からなることが不可欠である。続く実施例から、概して燃料噴射器上への有害な堆積物の影響を受けやすいエンジンであっても、トラップ再生の促進に通常望ましいレベルで本発明の酸化鉄コロイドを含有するディーゼル燃料で駆動された場合、性能を大きく損なわないことが明らかである。一方、異なる手段で分散された類似の鉄コロイド、およびその有機塩の形態での鉄は、両方とも、燃料に同じ濃度の元素鉄を提供するレベルで存在する場合、エンジン性能の損失の進行へとつながり、この性能の損失は、上で説明したような試験プロトコルを使用して、そのような鉄材料を含有する燃料でエンジンが駆動されている際のエンジントルクの低減により決定される。

【００４５】

コロイドの酸化鉄コアは、結晶性であっても非晶性であってもよいが、好ましくは結晶性である。本明細書および特許請求の範囲において、酸化鉄コアに関連して使用される「結晶性」および「非晶性」という用語は、明確な意味を有する。コロイドのＸ線回折において、そのコア内における明確な結晶構造または格子の存在に帰属され得る１つまたは複数の鋭いピークが観察される場合、コアは結晶性である。そのような帰属され得るピークが観察されない場合、コアは非晶性である。

【００４６】

コロイドの必要なＸ線回折を行うための好適なプロトコルは、まず、該当する液体（コロイド）をケイ素低バックグラウンド基板上に直接滴下して試料を乾燥させることにより、走査用の試料を調製することである。試料は、粘性のある粘着性フィルムを形成し、次いでこれを検査することができる。適したＸ線データは、Ｐｈｉｌｉｐｓ　ＰＷ１８００自動粉末Ｘ線回折装置により、４０ｋＶおよび５５ｍＡで生成された銅Ｋα線を使用して、１点あたり４秒の計数時間で２～７０度の２θから収集することができる。

【００４７】
添付の図は、それぞれ、上述の方法を適用することにより得られる、結晶性および非晶性の酸化鉄粒子のコロイドから生じる典型的なＸ線回折パターンを示している。図１の、結晶性の例に対するＸ線回折パターンにおいて、鋭いピーク（少量のゲーサイトを含むマグネタイトに対する標準ライブラリスペクトルとの比較により帰属される）が容易に認められる。図３は、非晶性酸化鉄コロイドに対するＸ線回折パターンを示しており、鋭いピークは観察されない。
【００４８】
酸化鉄自体は、その中の鉄の酸化状態（または酸化状態の混合）および曝されている条件に依存して、様々な形態で存在し得る。本明細書および特許請求の範囲において、「酸化鉄」という用語は、真の酸化鉄と、さらに当技術分野において「酸化鉄」という用語で一般に呼ばれる水酸化鉄および水酸化酸化鉄の双方を総称的に意味するように使用される。しかし、すべての場合において、酸化鉄内には鉄以外の金属は存在せず、したがって、コロイドコアは唯一の金属として鉄からなり、存在する酸化鉄の正確な形態（複数可）に依存して酸素および／または水素と組み合わされている。
【００４９】
コロイド内の酸化鉄粒子は、本質的に結晶性形態（複数可）の酸化鉄からなることが好ましい。そのような結晶性形態の酸化鉄は、具体的には、酸化物であるマグネタイト（Fe_3O_4）、ヘマタイト（α－Fe_2O_3）、およびマグヘマイト（γ－Fe_2O_3）、ならびに酸化鉄（ＩＩ）「ウスタイトＦｅＯ」等のその他の酸化鉄（ＩＩＩ）形態を含む。これらの真の酸化物のうち、マグネタイト、ヘマタイト、およびマグヘマイトが好ましく、マグネタイトが最も好ましい。特に、マグネタイトおよびヘマタイトは、原鉱の形態で大量に採鉱され得る。
【００５０】
水酸化鉄および水酸化酸化鉄の結晶性形態は、具体的には、ゲーサイト（α－ＦｅＯＯＨ）およびレピドクロサイト（γ－ＦｅＯＯＨ）、ならびにδ－ＦｅＯＯＨ（合成）およびδ’－ＦｅＯＯＨ（鉱物）形態、フェリハイドライトFe_5O_8・$4H_2O$、バーナライト$Fe(OH)_3$および$Fe(OH)_2$を含む。特にゲーサイトは熱力学的に安定な形態であり、岩石および黄土堆積物中に得ることができる。レピドクロサイトは、岩石および土壌中にあり、フェリハイドライトは自然表層環境において広範囲に及んでいる。水酸化鉄および水酸化酸化鉄のうち、ゲーサイトおよびレピドクロサイト形態が最も好ましい。
【００５１】
好ましくは、性能の観点から、コロイドの結晶性酸化鉄コアは、本質的に結晶性形態のマグネタイトからなり、任意選択でさらにより少量のヘマタイト、マグヘマイト、ゲーサイト、またはレピドクロサイト形態のうちの１種または複数種を組み込んでいる。本発明における使用には、マグネタイトからなるコアが最も好ましい結晶性酸化鉄の形態であり、任意選択でゲーサイトと組み合わされる。
【００５２】
酸化鉄コア（結晶性か非晶性かを問わない）は、１種または複数種のカルボン酸である分散手段により分散媒内に分散され、酸の少なくとも１種は、８個から２００個の炭素原子を含有するヒドロカルビル置換ジカルボン酸であり、任意の追加のカルボン酸は、８個から２０個の炭素原子を含有する脂肪族モノカルボン酸、または８個から２００個の炭素原子を含有するヒドロカルビル置換ジカルボン酸、またはこれらの混合物であり、コロイド中のカルボン酸（複数可）：鉄（酸化合物（複数可）の総重量：酸化鉄粒子内に含有される元素鉄の重量として測定される）の重量比が、６：１から１：４の範囲内である。
【００５３】
第１の好ましい実施形態において、コロイド内の分散手段は、８個から２００個の炭素原子を含有する１種または複数種のヒドロカルビル置換ジカルボン酸からなる。好ましくは、前記１種または各ヒドロカルビル置換ジカルボン酸は、ヒドロカルビル置換コハク酸、より好ましくはアルケニルまたはポリアルケニルコハク酸、好ましくはポリアルケニル

コハク酸である。

【００５４】

本明細書および特許請求の範囲内で使用される場合、「ヒドロカルビル置換基」という用語は、炭化水素の特徴を有し、炭素および水素原子（ならびに任意選択で、酸素、窒素および硫黄等のヘテロ原子、ただしそのようなヘテロ原子の存在は、置換基の炭化水素の特徴に影響しない）からなる一価の化学置換基を意味する。ジカルボン酸の好ましい実施形態のそれぞれにおいて、ヒドロカルビル置換基は炭素および水素原子（のみ）からなり、ヒドロカルビル置換基は、好ましくは一価飽和（すなわちアルキル）置換基、またはより好ましくは、モノもしくはポリ不飽和置換基、例えばアルケニルである。分岐鎖置換基が好ましい。

【００５５】

そのようなヒドロカルビル置換基の好ましい最大サイズは、１６０個の炭素原子、好ましくは８０個の炭素原子である。好ましくは、置換基は、少なくとも１２個の炭素原子、より好ましくは少なくとも１８個の炭素原子を含有する。１８個から８０個の炭素原子を含有する分岐鎖置換基、特にアルケニルまたはポリアルケニル置換基が、最も好ましい。

【００５６】

好ましくは、ヒドロカルビル置換ジカルボン酸の混合物が使用される。より好ましくは、混合物は、ジカルボン酸の混合物であり、各酸がアルケニル－またはポリアルケニル置換コハク酸であり、混合物は、好ましくは１８個から８０個の炭素原子を含有する、１つのみの分岐鎖ポリアルケニル置換基を有するコハク酸から本質的になる（より好ましくは該コハク酸からなる）のが好ましい。

【００５７】

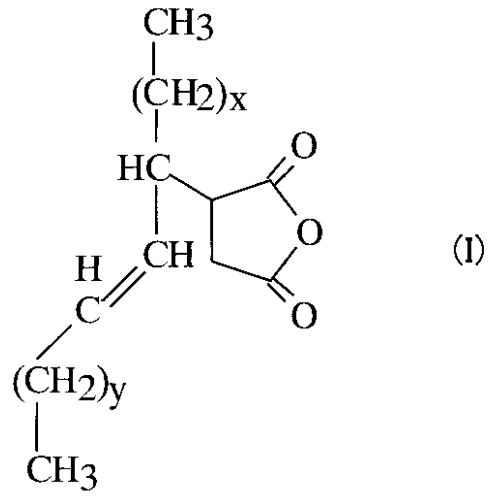
この後者の好ましい実施形態において、各コハク酸上の置換基は、重合オレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、または（好ましくは）、ポリイソブテン等のポリブチレンから得ることができる。好ましい置換基は、４５０から２２５０、好ましくは７５０から１３００の範囲内の数平均分子量（ポリスチレン標準試料と比較したゲル透過クロマトグラフィー（「ＧＰＣ」）により測定される）のポリイソブテンから得られる。そのようなポリイソブテンは、当技術分野において知られた従来の重合技術により作製することができ、その後周知の塩素化または熱反応経路により無水マレイン酸に結合させて好ましいポリイソブテニル－コハク酸（複数可）を生成することができる。

【００５８】

本発明のさらなる好ましい実施形態は、分散手段が、構造（Ｉ）：

【００５９】

【化１】



(I)

（式中、ｘおよびｙは、その和が９から２９、好ましくは１１から２１、より好ましくは１１または１３である独立した整数である）から得られる１種または複数種の脂肪族置換

コハク酸からなるものである。そのような材料の混合物もまた、異なる鎖長の内部オレフィンの混合物のマレイン化から、または同じ鎖長の内部オレフィンの異性体混合物のマレイン化から得ることができる。内部オレフィンは、無水マレイン酸との反応の前に、末端オレフィンの酸性触媒異性化によりｉｎ　ｓｉｔｕで生成することができる。

【００６０】

本発明の第２のより好ましい実施形態において、コロイド内の分散手段は、８個から２０個の炭素原子を含有する１種または複数種のモノカルボン酸と組み合わせた、８個から２００個の炭素原子を含有する１種または複数種のヒドロカルビル置換ジカルボン酸からなる。この実施形態において、ヒドロカルビル置換ジカルボン酸に関して前述した好ましい実施形態を、上述のモノカルボン酸のうちの１種または複数種と好適に組み合わせることができる。

【００６１】

したがって、８個から２０個の炭素原子を含有する１種または複数種のモノカルボン酸を、８個から２００個の炭素原子を含有する１種または複数種のヒドロカルビル置換ジカルボン酸と組み合わせることができ、前記１種または各ヒドロカルビル置換ジカルボン酸は、好ましくはヒドロカルビル置換コハク酸、より好ましくはアルケニルコハク酸、または最も好ましくはポリアルケニルコハク酸である。

【００６２】

そのような混合物において、そのようなヒドロカルビル置換基の好ましい最大サイズは、１６０個の炭素原子、好ましくは８０個の炭素原子である。好ましくは、置換基は、少なくとも１２個の炭素原子、より好ましくは少なくとも１８個の炭素原子を含有する。１８個から８０個の炭素原子を含有する分岐鎖置換基、特にアルケニルまたはポリアルケニル置換基が、最も好ましい。

【００６３】

好ましくは、そのような混合物において、ヒドロカルビル置換ジカルボン酸の混合物が使用される。より好ましくは、混合物中の各酸はアルケニル－またはポリアルケニル置換コハク酸であり、混合物は、好ましくは１８個から８０個の炭素原子を含有する、１つのみの分岐鎖ポリアルケニル置換基をそれぞれ有するコハク酸から本質的になる（より好ましくは該コハク酸からなる）。

【００６４】

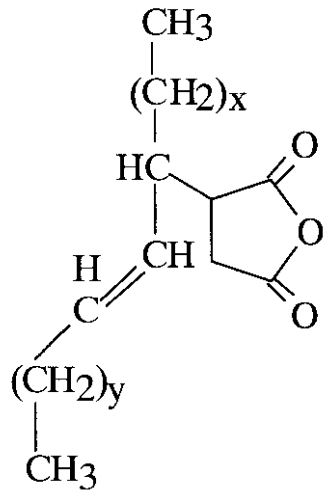
この後者の好ましい実施形態において、各コハク酸上の置換基は、重合オレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、または（好ましくは）、ポリイソブテン等のポリブチレンから得ることができる。好ましい置換基は、４５０から２２５０、好ましくは７５０から１３００の範囲内の数平均分子量（ポリスチレン標準試料と比較したゲル透過クロマトグラフィー（「ＧＰＣ」）により測定される）のポリイソブテンから得られる。そのようなポリイソブテンは、当技術分野において知られた従来の重合技術により作製することができ、その後周知の塩素化または熱反応経路により無水マレイン酸に結合させて好ましいポリイソブテニル－コハク酸（複数可）を生成することができる。

【００６５】

さらなる好ましい実施形態は、１種または複数種のカルボン酸と組み合わせて、構造（Ｉ）：

【００６６】

【化２】



(I)

（式中、ｘおよびｙは、その和が９から２９、好ましくは１１から２１、より好ましくは１１または１３である独立した整数である）から得られる１種または複数種の脂肪族置換コハク酸を使用することにより得られるものである。そのような材料の混合物もまた、異なる鎖長の内部オレフィンの混合物のマレイン化から、または同じ鎖長の内部オレフィンの異性体混合物のマレイン化から得ることができる。内部オレフィンは、無水マレイン酸との反応の前に、末端オレフィンの酸性触媒異性化によりｉｎ　ｓｉｔｕで生成することができる。

【００６７】

したがって、この実施形態において、コロイド内の分散手段は、好ましくは、１０個から１８個の炭素原子を含有する１種または複数種の脂肪族モノカルボン酸と組み合わせた、１種または複数種のポリアルケニル置換コハク酸からなる。

【００６８】

特に好ましい実施形態において、コロイド内の前記分散手段は、オレイン酸および１種または複数種のポリイソブテニルコハク酸からなり、そのポリイソブテニル基（複数可）が、４５０から２３００の数平均分子量（ポリスチレン標準試料と比較したゲル透過クロマトグラフィーにより測定される）を有する。

【００６９】

この第２の実施形態において、分散手段は、８個から２０個の炭素原子を含有する１種または複数種の脂肪族モノカルボン酸を追加で含有する。好ましくは、前記１種または各モノカルボン酸は、１０個から１８個の炭素原子を含有する。そのような酸は、直鎖酸であっても分岐鎖酸であってもよく、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、およびオクタデカン（ステアリン）酸、ならびにこれらの混合物等の飽和直鎖酸、ネオデカン酸およびイソステアリン酸等の飽和分岐鎖酸を含み、さらに、シス－９－ヘキサデセン（パルミトレイン）酸、シス－６－オクタデセン（ペトロセリン）酸、シス－９－オクタデセン（オレイン）酸、シス－１１－オクタデセン（シス－バクセン）酸、およびシス－１５－テトラデセン（ネルボン）酸等のモノ不飽和酸、ならびに９，１２－オクタデカジエン（リノール）酸、６，９，１２－オクタデカトリエン（γ－リノール）酸、および９，１２，１５－オクタデカトリエン（α－リノール）酸等のポリ不飽和脂肪酸を含む。

【００７０】

コロイドの分散手段として、これらの酸のうち不飽和酸が好ましく、オレイン酸自体、または本質的にオレイン酸からなる混合物が最も好ましい。

【００７１】

本発明の第２の実施形態において最も好ましくは、コロイド内の分散手段は、好ましくは、１０個から１８個の炭素原子を含有する１種または複数種の脂肪族モノカルボン酸と

組み合わせた、１種または複数種のポリイソブテニル置換コハク酸からなる。オレイン酸と、ポリイソブチレン置換基が７００から１３００の範囲、具体的には９００～１０００の範囲内の数平均分子量（ＧＰＣにより測定される）を有するポリイソブチレン置換コハク酸の混合物との組合せが最も好ましい。

【００７２】

第２の実施形態において、モノカルボン酸とヒドロカルビル置換ジカルボン酸の上記混合物は、結晶性形態（複数可）の酸化鉄から本質的になる、特にマグネタイトから本質的になる粒子の分散手段を形成することが特に好ましい。

【００７３】

本発明の方法および使用において、コロイド中のカルボン酸（複数可）：鉄（酸化合物（複数可）の重量：酸化鉄粒子内に含有される元素鉄の重量として測定される）の重量比は、６：１から１：４の範囲内である。好ましくは、この重量比は、４：１から１：２、より好ましくは２：１から１：２の範囲内である。最も好ましくは、この重量比は、１．５：１から１：２の範囲内である。

【００７４】

コロイド中のカルボン酸（複数可）：鉄の重量比は、コロイドの特性の制御、ひいては本発明の方法（第１および第２の態様）ならびに使用（第３の態様）における適合性に重要である。

【００７５】

特に、カルボン酸（複数可）：鉄の重量比が低下するとコロイドの粘度が低下する。したがって、２：１を下回る比率、例えば１．５：１から１：４の範囲は、本発明の方法および使用に好ましい粘度の特徴を有するコロイドを提供する。

【００７６】

しかし、ディーゼル燃料内のコロイドの安定性は、逆の傾向を辿る。したがって、コロイド中のカルボン酸（複数可）：鉄の重量比を増加させると、その安定性が改善される。逆に、この比率を低下させると安定性に悪影響を与え、本発明でのコロイドの配合にとって、燃料中におけるより望ましくない物理的挙動がもたらされる。特に、６：１から１：１の比率が、ベースとなるディーゼル燃料中の最適な安定性のために好ましい。しかし、以降の実施例が示すように、１：１から１：２の範囲内のより低い比率を有するコロイドは、燃料中の追加の不安定化成分（例えば不飽和酸ダイマーのエステル等の潤滑添加剤等）の存在に対しより耐性を有する。

【００７７】

本発明に対して定義された比率の範囲は、これらの特性の最適なバランスを提供する。６：１から１：４の広い範囲内において、当業者は、そこから所与の状況に合った最適なバランスを有する材料を選択することができる有用なコロイド組成物の大まかな範囲を得ることができる。

【００７８】

したがって、例えば、より厳しいベース燃料の安定性要件を有するエンジンシステムへの適用において、大まかな範囲内でより高い比率を有するコロイドを使用することができる。一方、潤滑添加剤の存在下での燃料安定性要件がより重要となるエンジンシステムに対しては、大まかな範囲内でより低い比率を有するコロイドを使用することができる。当然、必要な性能目標を特定し、例えば粘度および／または安定性の測定のための試験手順の使用により、それらの目標に対する最も適切なコロイドを特定することは、当業者の日常的技術の範囲内である。

【００７９】

しかし、カルボン酸（複数可）：鉄の重量比が４：１から１：２の好ましい範囲内、特に２：１から１：２のより好ましい範囲内、および特に１．５：１から１：２の最も好ましい範囲内であるコロイドは、一般的使用、特に、以降に説明される搭載型注入手段が装着された車両にコロイドが搭載されて保存される搭載型用途に最適とみなされる、物理的および噴射器汚損特性のバランスを提供する。

【００８０】
コロイド中、酸化鉄粒子は、添加剤としての使用に好適な濃縮形態を提供するように分散媒中に分散している。
【００８１】
コロイドは、精製所または燃料ターミナルでのバルク燃料製造またはブレンド操作における使用に好適な濃度レベルに作製することができる。そのような濃縮物において、コロイドは、典型的には、コロイドの重量あたり、３０重量％まで、好ましくは５重量％から２０重量％の間、より好ましくは１５重量％から２５重量％の鉄を含有する濃度で存在する。
【００８２】
さらに、本発明のコロイドは、搭載型注入システムにおける長期的使用に好適な高濃度レベルに作製することができる。上記で説明したように、そのような注入システムでは、トラップ再生システムの一貫した動作を可能とするために濃縮物が長期間均質性を保つことが必要である。そのような濃縮物において、ポリマーはまた、典型的には、濃縮物の重量あたり、４０重量％まで、好ましくは１０重量％から３０重量％の間、より好ましくは１５重量％から２５重量％の鉄を含有する濃度で存在する。
【００８３】
コロイドに好適な分散媒は、市販の混合芳香族溶媒ＳｏｌｖｅｓｓｏおよびＳｈｅｌｌｓｏｌ等の芳香族溶媒、ならびにＩｓｏｐａｒ　Ｌを含むイソアルカン等の脂肪族溶媒を含む。添加剤の技術分野において知られたその他の好適な溶媒、例えばＮｏｒｐａｒ（ペンタン）、Ｅｘｘｓｏｌ（脱芳香化炭化水素流体）、Ｎａｐｐａｒ（ナフテン酸）、Ｖａｒｓｏｌ（非脱芳香化炭化水素流体）、キシレン、およびＨＡＮ　８０８０（芳香族溶媒）等が使用されてもよい。
【００８４】
本発明のすべての態様において燃料中に配合される鉄コロイドの濃度は、トラップ再生の所望の程度を提供するために当業者が望む濃度である。一方、これは、問題となるエンジンシステム、および最適なトラップ動作のための製造者（または使用者）の推奨または説明に左右される。典型的には、推奨または説明は、トラップ内の鉄含有化合物の所望の蓄積率に対応する、燃料中の鉄のレベルを定める。このレベルは、典型的には、エンジンの粒子特性（particulate signature）、典型的な排気ガス温度の範囲、ならびに問題となるトラップ（および任意の付属的な再生補助装置）の特性により制御される。加えて、必要となる再生事象の予定の頻度または規模が、所望のレベルを決定する。しばしば、エンジンまたは排気システムの開発中、および最適化試験の結果、そのようなレベルが設定される。
【００８５】
しかし、本発明において、一般的な目的のためには、燃料中１ｐｐｍから３０ｐｐｍの間、好ましくは２ｐｐｍから１５ｐｐｍの間、より好ましくは３ｐｐｍから１２ｐｐｍの鉄を提供するのに十分な、燃料中コロイド濃度が有用である（ここで「ｐｐｍ」は、燃料の重量あたりの元素鉄の重量百万分率である）。４ｐｐｍから１０ｐｐｍのレベルが最も好ましい。
【００８６】
一般に、鉄のレベルが高いほど触媒活性がより高くなる（トラップ内の触媒濃度がより高いことにより）が、加えて鉄含有化合物（複数可）（または「灰」）の質量がより大きくなり、これはまた、炭素質粒子内に取り込まれた場合に、排ガス規制目的で測定される全体的な粒子質量に寄与する。したがって、特定のエンジンに対する最適鉄濃度は、典型的には、必要な触媒（トラップ再生）特性が得られる最低濃度である。鉄コロイドは、トラップ内で高い触媒活性を有する鉄含有化合物の形成をもたらし、したがってエンジンにより生成される粒子の質量に対する鉄の寄与の大きさを減少させる、燃料中のコロイド濃度の使用を可能とすることが、本発明のさらなる利点である。
【００８７】

コロイドで処理されるディーゼル燃料は、石油系ディーゼル燃料油であってもよい。そのようなディーゼル燃料油は、一般に、１１０℃から５００℃、例えば１５０℃から４００℃の範囲内で沸騰する。燃料油は、大気圧下蒸留物もしくは減圧蒸留物、分解ガスオイル、または、直留ならびに熱および／もしくは精製ストリーム、例えば接触分解および水素化分解蒸留物の任意の割合のブレンドを含み得る。

【００８８】

ディーゼル燃料油のその他の例は、フィッシャー－トロプシュ燃料を含む。ＦＴ燃料としても知られるフィッシャー－トロプシュ燃料は、ガス液化（ＧＴＬ）燃料、バイオマス液化（ＢＴＬ）燃料、および石炭転換燃料として説明されるものを含む。そのような燃料を作製するためには、まず合成ガス（$CO+H_2$）を生成してからフィッシャー－トロプシュ法によりノルマルパラフィンに転換する。次いでノルマルパラフィンを接触分解／改質または異性化、水素化分解および水素化異性化等の方法により改質し、イソ－パラフィン、シクロ－パラフィンおよび芳香族化合物等の各種炭化水素を生成することができる。得られるＦＴ燃料は、単独で、または他の燃料成分および燃料タイプと組み合わせて使用し、ディーゼル燃料としての使用に好適な燃料を達成することができる。

【００８９】

動物および／または植物の油または脂肪から得られるディーゼル燃料の好適な例は、菜種油、コリアンダー油、大豆油、綿実油、ヒマワリ油、ヒマシ油、オリーブ油、落花生油、トウモロコシ油、アーモンド油、パーム核油、ココナツ油、カラシ種油、ヤトロファ油、牛脂および魚油から得られるものである。さらなる例としては、コーン、ジュート、ゴマ、シアナッツ、挽いたナッツ、および亜麻仁油から得られる油が含まれ、それらは当技術分野で知られた方法により得ることができる。部分的にグリセロールでエステル化された脂肪酸の混合物である菜種油は、大量に利用可能であり、圧搾による単純な方法で菜種から得ることができる。使用済キッチンオイルなどの再生油もまた好適である。

【００９０】

また、動物および植物の油および脂肪の脂肪酸構成物質のアルキルエステル誘導体も好適である。そのようなエステルは、従来の手段で、例えばエステル交換により、または鹸化に次ぐ再エステル化により得ることができる。市販の混合物として、例えば、５０から１５０、特に９０から１２５のヨウ素価を有する、１２個から２２個の炭素原子を有する脂肪酸、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸（ｅｌａｅｏｓｔｅａｒｉｃ　ａｃｉｄ）、リノール酸、リノレン酸、エイコサン酸、ガドレイン酸、ドコサン酸、またはエルカ酸等の、エチル、プロピル、ブチル、および特にメチルエステルを考慮することができる。特に有利な特性を有する混合物は、主に、すなわち少なくとも５０ｗｔ％の、１６個から２２個の炭素原子、および１個、２個、または３個の二重結合を有する脂肪酸のメチルエステルを含有するものである。好ましい脂肪酸の低級アルキルエステルは、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、およびエルカ酸のメチルエステルである。

【００９１】

上記の種類の市販の混合物は、例えば、動物および植物の脂肪および油の、低級脂肪アルコールとのエステル交換による開裂およびエステル化により得られる。脂肪酸のアルキルエステルの生成には、２０％未満の低レベルの飽和酸を含有し、１３０未満のヨウ素価を有する脂肪および油から開始することが有利である。例えば、菜種油、ヒマワリ油、コリアンダー油、ヒマシ油、大豆油、落花生油、綿実油、牛脂等のエステルまたは油のブレンドが好適である。脂肪酸成分が、８０ｗｔ％を超える濃度まで１８個の炭素原子を有する不飽和脂肪酸から得られる、各種菜種油に基づく脂肪酸のアルキルエステルが好ましい。

【００９２】

上記油の多くを使用することができるが、好ましいのは植物油誘導体であり、そのうち特に好ましいバイオ燃料は、菜種油、綿実油、大豆油、ヒマワリ油、オリーブ油もしくは

パーム油のアルキルエステル誘導体であり、菜種油メチルエステルが特に好ましい。

【００９３】

現在、動物および／または植物の油または脂肪から得られる燃料は、最も一般的には石油由来燃料と組み合わされて使用される。本発明は、そのような燃料の任意の比率での混合物に適用される。例えば、少なくとも２重量％、好ましくは少なくとも５重量％、より好ましくは少なくとも２５重量％、例えば５０重量％を超えるこれらの燃料混合物を、植物源または動物源から得ることができる。

【００９４】

ディーゼル燃料は、路上走行車用の燃料であってもよい。そのような燃料は、典型的には、欧州において周知の各種業界標準により分類され、燃料の重量あたり、最大でも５０重量ｐｐｍの硫黄、またはさらに最大でも１０重量ｐｐｍの硫黄またはそれ以下といった、低いまたは非常に低い硫黄分を含有し得る。

【００９５】

代替として、燃料は、船舶用ディーゼル燃料、特に以下の特徴のうちの１つまたは複数を有するものであってもよい。

（ｉ）３３０℃を超える、好ましくは３６０℃を超える、より好ましくは４００℃を超える、最も好ましくは４３０℃を超える９５％蒸留点（ＡＳＴＭ　Ｄ８６）；

（ｉｉ）５５未満、例えば５３未満、好ましくは４９未満、より好ましくは４５未満、最も好ましくは４０未満のセタン価（ＡＳＴＭ　Ｄ６１３により測定）；

（ｉｉｉ）１５重量％を超える、好ましくは２５重量％を超える、より好ましくは４０重量％を超える芳香族含量；および

（ｉｖ）０．０１質量％を超える、好ましくは０．１５質量％を超える、より好ましくは０．３質量％を超える、例えば１質量％または５質量％、最も好ましくは１０質量％を超えるランスボトム残留炭素（ＡＳＴＭ　Ｄ　５２４による）。

【００９６】

そのようなディーゼル燃料（および特にそのような船舶用ディーゼル燃料）は、特に、流動式接触分解から生成されるストリーム（そのような材料は、通常、１５℃において８５０ｋｇ／m^3から９７０ｋｇ／m^3、例えば９００ｋｇ／m^3から９７０ｋｇ／m^3の密度を有し、典型的には１０以下から約３０から３５の範囲の低いセタン価の値で特徴付けられる）；熱分解法、例えばビスブレーキングおよびコーキング等から生成されるストリーム（そのようなストリームは、典型的には１５℃において８３０ｋｇ／m^3から９３０ｋｇ／m^3の密度範囲および２０から５０のセタン値を有する）；ならびに、過酷な条件、例えば４００℃を超える温度と１３０バール以上の圧力の組合せを使用する水素化分解から生成されるストリーム（４５から６０のセタン価で特徴付けられ、１５℃において８００ｋｇ／m^3から８６０ｋｇ／m^3の密度範囲を有するストリームを生成）等のストリームを含有し得る。

【００９７】

典型的には、船舶用燃料は、標準規格ＡＳＴＭ　Ｄ－２０６９に一致し、その規格内に記載されるような蒸留物または残留燃料であってよく、具体的には、特に残留燃料油の場合、０．０５重量％を超える、好ましくは０．１重量％を超える、より好ましくは０．２重量％を超える、特に１重量％またはさらに２重量％を超える硫黄含量、および４０℃で少なくとも１．４０の動粘度（ｃＳｔ）を有してもよい。

【００９８】

本発明の燃料組成物はまた、他の添加剤を含有することができる。本発明の組成物の具体的な利点は、燃料組成物が潤滑添加剤を追加で含む場合、特にそのような添加剤が、ポリカルボン酸のモノ－またはビス－グリコール（またはポリグリコール）エステル（および特にジカルボン酸のもの、例えばオレイン酸等の不飽和脂肪酸のダイマー等）である場合にコロイドが提供する、不安定化に対する耐性である。そのような組成物は、優れた安定性を示し、燃料の使用者に、上記の方法の態様におけるより信頼性のある操作を提供する。

【００９９】
潤滑添加剤は、典型的には、燃料の重量あたり、２５重量ｐｐｍから５００重量ｐｐｍ、好ましくは５０重量ｐｐｍから２５０重量ｐｐｍ、より好ましくは１００重量ｐｐｍから２００重量ｐｐｍの範囲内の量で存在する。
【０１００】
本発明による方法（および使用）では、ステップｃにおいて燃料の燃焼から生じる鉄含有化合物は、酸化鉄（複数可）を含み、粒子形態であり、またステップｄにおいてトラップに収集される炭素質粒子状物質内に取り込まれる。好ましい方法および好ましい使用では、ステップｃにおける燃料の燃焼から生じる鉄含有化合物は、１つまたは複数の形態の酸化鉄、およびさらに任意選択で硫酸鉄（複数可）から本質的になる。
【０１０１】
本発明による方法（および使用）は、粒子トラップが装着されたすべてのディーゼルエンジンに適用される。しかしながら、方法（および使用）は、使用中のディーゼルエンジンが装着されたデバイスに搭載されたディーゼル燃料にコロイドが添加される場合に特に好適である。
【０１０２】
デバイスは、ディーゼルエンジン出力を使用するいかなるデバイスであってもよい。したがって、そのようなデバイスは、とりわけ、路上走行車、列車、および船舶等の輸送機関の形態を含むが、デバイスはまた、発電器、ポンプ、および牽引機器等の定置エンジンデバイス、特に、鉱山および工場等の制約された、または極めて公害規制された環境において使用されるデバイスも含む。しかし、好ましくは、デバイスは路上走行車、列車、および船舶であり、特に、ディーゼルトラックおよびディーゼル乗用車等のディーゼルエンジン路上走行車である。
【０１０３】
保存および添加剤注入のための様々な搭載型手段が、当技術分野で知られている。そのような機器は、注入デバイスと流体連通した添加剤貯蔵容器を備え、一方注入デバイスは、エンジンの燃料システムと流体連通しており、燃料中への添加剤の注入を行うように機能する。注入デバイスは、例えば燃料経路内に連続的に添加剤を分注してもよく、または、例えば定期的な燃料補給事象時にエンジンの燃料タンク内に非連続的に分注してもよい。デバイスは、好適には、燃料に添加した時の添加剤の分散を改善するように適合され得る。注入の頻度、および注入される添加剤の測定量は、機械的手段により、または、好ましくは、車両に搭載された電子管理システムにより制御され得る。
【０１０４】
したがって、本発明の方法はまた、特に、別個の貯蔵容器中に燃料およびコロイドを有する路上走行車であるデバイスに関し、コロイドの添加（ステップｂ）は、注入装置を使用して、燃料タンク内または車両燃料経路内にコロイドを所望量で注入することにより達成される。
【０１０５】
本発明の方法および使用において、使用されるコロイドは、以下の方法のいずれかにより調製することができる。
【０１０６】
第１の方法では、適した酸化鉄（複数可）を、例えば粉砕またはボールミルプロセスで、分散媒中で微粉化酸化鉄（複数可）を分散手段と混合することにより、適した分散手段中に直接分散させることができる。
【０１０７】
ジカルボン酸安定化コロイド実施形態に好ましい第２の方法では、適したコロイドは、２段階プロセスにより調製することができ、第１段階は、オレイン酸等のモノカルボン酸により分散された選ばれた酸化鉄（複数可）の出発分散液（「分散原液」）を調製し、第２段階は、分散原液に対し、好ましい分散手段をコロイドに組み込むための反応を達成する。反応の化学量論に依存して、この組込みは、ある割合の初期の分散手段がコロイドか

ら置き換えられることにつながり得る。したがって、例えば、オレイン酸により分散された分散原液を、その後、１種または複数種のアルケニルコハク酸と反応させて、アルケニルコハク酸をコロイド内に組み込むことができ、分散手段としてのオレイン酸の一部またはすべてを置換することとなり得る。

【０１０８】

本質的に酸化鉄のマグネタイト結晶性形態からなる好ましい分散原液のために、マグネタイトをまず鉄（ＩＩ）塩および鉄（ＩＩＩ）塩の１：２の比率の混合物の水溶液から化学的に調製し、これに水酸化アンモニウムを添加して無機重縮合反応においてマグネタイトの裸のナノ粒子を形成させることができる。次いで、モノカルボン酸、例えばオレイン酸をこのナノ粒子分散液に撹拌および加熱しながら添加して、粒子を被覆させる（該粒子はフラスコ底部に沈降する）。これらの酸安定化粒子は、有機溶媒中に溶解または分散させることができる。水層の上澄みを取り除き、生成物中に残留した水を、例えば共沸蒸留により除去することができる。

【０１０９】

代替として、分散原液は、適した供給者から商品として入手することができる。

【０１１０】

この第２の方法において、組込み反応は、分散原液および好ましい分散手段を、好適なサイズの反応器中に装填することにより好適に行うことができる。反応器はその後窒素ガスでパージされて大気圧下で封止されてから、１００℃から１８０℃の間、好ましくは１３０℃から１６０℃の間、より好ましくは１４０℃から１５０℃の温度に、撹拌しながら加熱される。所望の温度に達したら、その温度下での撹拌を、１時間から１０時間、好ましくは２時間から６時間、より好ましくは３時間から４時間の反応期間継続する。このプロセスの間、反応器内にある程度の圧力上昇（約１４ｐｓｉ）が観察され得る。反応期間の後、反応混合物の温度は低下され、コロイド生成物が冷却後に反応器から排出される。濃縮された安定化コロイド分散液は、所望により、追加の分散媒で所望の％Ｆｅまで希釈されてもよい。置き換えられた分散手段は、用途に依存して、所望により除去しても、または最終製品内に残留させてもよい。

【０１１１】

本発明の第２の態様の方法において、第１の態様の方法によるトラップへの鉄の供給は、少なくとも周期的に、トラップに収集された煤粒子の少なくとも一部の燃焼をもたらす、または可能とするのに効果的な様式で、エンジンおよび／またはトラップを動作させることにより増大される。

【０１１２】

燃料に保持される触媒（鉄等）がトラップ再生プロセスを触媒する実際の効果は、一部は触媒の性質により、一部はエンジンおよび／またはトラップ動作条件により制御される。したがって、トラップ再生の促進に好適な形態でトラップに鉄を供給することが第１段階であり、これにより、触媒鉄種は、燃焼される炭素質粒子と作用してトラップ中に位置付けられ、このようにして、触媒の発火温度低下作用の実際の効果を生じさせるために必要な、反応物質と触媒の初期の組合せが形成される。しかし、再生を達成するためには、この初期の組合せに、酸化ガス（複数可）、および炭素質粒子の発火を開始させるために必要な熱エネルギーを提供するのに十分であるが、ただし鉄触媒がない場合に必要とされる温度より低い温度の温度レジームも供給しなければならない。

【０１１３】

酸化ガス（複数可）の提供は、典型的には、トラップを通したディーゼルエンジン排気ガスの自然の通過により達成される。ディーゼルエンジン排ガスは、特に、ディーゼルエンジンが機能するための希薄な空気：燃料化学量論比の結果として、過剰の酸素を含有する。したがって、排気ガスには未反応酸素が存在し、排気システムを通る通常の経路を辿りトラップ表面上に流入し、こうして収集された粒子および触媒と接触して酸化剤を提供する。

【０１１４】

炭素質粒子の触媒誘起発火を可能とするために必要な活性化エネルギーを提供するために必要な熱エネルギーは、典型的には、トラップ内の排気ガスの温度により提供される。

【０１１５】

変動する道路状況で動作するエンジンの場合、この排気ガス温度は、約２００℃（低速、都市部の交通）から５００℃超（高速、高負荷走行、例えばアウトバーンまたは高速道路上等）の間で変動し得る。その結果、人為的な制御または補助がない場合、トラップ内の温度は車両の動作とともに上下し、所与の触媒濃度での炭素質粒子の燃焼を可能とするのに必要な温度を周期的に超過する。結果として、トラップ内の粒子状物質は十分な排ガス温度のピーク中では燃焼するが、それより低い温度期間中は蓄積する、周期的または「確率的」再生となる。

【０１１６】

確率的生成は、ある特定のエンジン動作が必要な場合には十分な再生を提供することができる。しかし、より低い排ガス温度動作レジームを伴う都市部走行中のエンジンには特に、自発的な確率的再生の頻度が少ない可能性がある。これを考慮するために、本発明の第２の態様の方法での再生は、必要に応じて、（トラップ温度を局所的に上昇させるための）トラップ加熱器等の排気ガス温度を増加させる人為的手段により、または、燃焼後に燃焼チャンバもしくは排気システム内に少量の追加の燃料が注入され、そのより反応性および揮発性の成分が後に排気システム中で「燃焼」し（排気ガス中の過剰の酸素の結果）、排気ガス温度の局所的上昇をもたらす燃料のポスト噴射により、増大され得る。トラップ内の鉄の触媒効果が、収集された粒子のより低温での発火を確実とするため、そのような手段は、鉄触媒が存在しない場合よりも効率的に配備することができる。そのような再生への人為的補助の管理は、好ましくは車両の搭載型管理システムにより行われ、燃料中の鉄コロイドの所与の濃度に対して生産段階で車両中に設計することができ、または、以前そのようなシステムを備えていなかった旧型車両に適合する「据付型」アセンブリとして加えることができる。

【０１１７】

典型的には、そのような管理システムは、トラップ温度、トラップにわたる逆圧（トラップにおける粒子蓄積の程度に比例）、またはその両方を監視する１つまたは複数のセンサを備える。これらのセンサは、この情報をマイクロプロセッサに供給し、マイクロプロセッサは、人為的手段による排気ガス温度の上昇の瞬間的必要量を決定し、車両に装着された手段を必要な程度まで駆動させる。このようにして、触媒の効果は、トラップ内の再生の好ましい頻度および程度を提供するように最適化される。

【０１１８】

より高い排気温度動作条件の下では、第１の態様の方法によるトラップへの鉄の提供は、確率的、またはさらに真に連続的な再生をもたらすことができ、それにより粒子状物質は、トラップ上に蓄積すると連続的に燃焼される。

【０１１９】

したがって、第２の態様の好ましい実施形態において、本発明は、

ｉ）前記請求項のいずれかの方法に従い、トラップに鉄を供給するステップと、

ｉｉ）少なくとも周期的に、トラップに収集された炭素質粒子の少なくとも一部の燃焼をもたらす、または可能とするのに効果的な様式で、エンジンまたはトラップを動作させるステップと

を含む、ディーゼルエンジン駆動デバイスの排気システムに装着された粒子トラップの再生方法を提供し、

ステップｉｉ）において、トラップは、少なくとも周期的に、それに収集された少なくとも一部の炭素質粒子の燃焼を可能とするのに十分な排気ガス温度に曝されるか、または、それに収集された少なくとも一部の炭素質粒子の燃焼をもたらすのに十分な温度まで加熱される。

【０１２０】

それによりエンジンの動作中にトラップが加熱され得る手段は、当業者には既知である

。しかし、そのような手段の実例は、Ｌｕｄｅｒｓ、ＳｔｏｍｍｅｌおよびＢａｃｋｅｓによる、ＳＡＥ論文番号９７０４７０、表題「Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ ｆｏｒ ｔｈｅ Ｒｅｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ ｏｆ Ｄｉｅｓｅｌ Ｐａｒｔｉｃｕｌａｔｅ Ｔｒａｐｓ ｂｙ Ｃｏｍｂｉｎｉｎｇ Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔ Ｒｅｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ Ｓｙｓｔｅｍｓ」に記載の手段である。特に、この論文は、（１３２ページから１３４ページにおいて）好適な電気加熱器またはディーゼル燃料バーナーシステムの使用を記載しており、これは、低い排気ガス温度で触媒の再生効果を増大させることができ、したがって、特定の車両に採用されるトラップ再生レジーム（複数可）により大きな柔軟性をもたらす。

【実施例】

【０１２１】

以下の実施例により、その様々な態様における本発明を以降で説明する。

【０１２２】

調製例

Ｐ１－結晶性酸化鉄のコロイドの調製例

Ｐ２－さらなる実施例および比較例の調製

【０１２３】

実施例

Ｗ１－Ｘ線回折による鉄系添加剤の結晶化度の測定：

ａ）Ｘ線回折試験プロトコル

ｂ）鉄系添加剤の結晶化度の比較

Ｗ２－カルボン酸：鉄比のコロイド粘度および燃料安定性に対する効果

Ｗ３－噴射器汚損の実施例：

ａ）噴射器汚損試験－エンジン試験プロトコル

ｂ）コロイド分散手段および鉄形態の噴射器汚損性に対する効果

【０１２４】

実施例Ｐ１－本発明のコロイドの一般的調製

実施例Ｐ１（ａ）－結晶性酸化鉄のコロイドの調製

オレイン酸中の結晶性酸化鉄の第１のコロイドナノ分散液（「分散原液」）を調製した。この分散原液は、分散媒としてのＩｓｏｐａｒ－Ｌ中に分散させた、３０％Ｆｅ（コロイドの重量あたりの重量％）および１１重量％のオレイン酸を含んでいた。続いてこの分散原液を一連の組込み反応に使用して、続く実施例において列挙される本発明の一連のコロイドを形成した。酸化鉄コアは、マグネタイトおよびより少ない割合のゲーサイトの混合物からなっていた。

【０１２５】

分散原液内の酸：鉄の重量比は、１１：３０、すなわち１：２．７であった。

【０１２６】

調製の第２段階において、上記分散原液を、さらに組込み反応において一連の選択されたカルボン酸反応物質と反応させた。

【０１２７】

反応は、以下のコロイドの実施例番号７の調製に使用した以下の手順により例証される。６５０．０ｇのオレイン酸－酸化鉄分散原液（３０％ｗ／ｗＦｅ、Ｉｓｏｐａｒ－Ｌ溶媒中に分散）を、２５０．０ｇの「Ｇｌｉｓｓｏｐａｌ ＳＡ」ポリイソブチレン無水コハク酸（希釈剤中に７８％の有効成分を含有し、ポリイソブチレンは約１０００の数平均分子量を有する）、および無水物基のジカルボン酸へのｉｎ ｓｉｔｕ加水分解を達成するための３．４９ｇの脱イオン水とともに、２リットルのＰａｒｒ反応器に装填した。

【０１２８】

したがって、ジカルボン酸：鉄（重量：重量）の装填比は、効果的に１：１、すなわち１９５ｇのポリイソブチレン無水コハク酸（２５０ｇの７８％）：１９５ｇの鉄（６５０ｇの３０％）であった。他のカルボン酸を使用してオレイン酸を置き換える場合、酸の必

要量は、得られるコロイド中の酸：鉄の所望の比率、および使用されるカルボン酸生成物の有効成分レベルに基づき、同様に計算することができる。

【０１２９】

次いで反応器を窒素ガスでパージし、大気圧下で封止した。反応器を４０００ｒｐｍで撹拌しながら１４０℃に加熱した。所望の温度に達したら、その温度下での撹拌をさらに３時間継続した。このプロセス中、反応器内の圧力は最大１４ｐｓｉに達したことが確認された。３時間後、反応混合物の温度を低下させ（冷却水コイルを使用）、それが３０℃未満に冷却されたらコロイド生成物を反応器から排出した。

【０１３０】

得られた生成物は、所望のコロイドを含有し、ポリイソブチレンコハク酸が分散手段としてコロイドに組み込まれていた。分散原液から置き換えられたいかなるオレイン酸も生成物中に残留し、したがって生成物中の酸：鉄の最終重量比は１．４：１であった。

【０１３１】

上述のように調製された、濃縮された安定化コロイドは、追加の分散媒で所望の％Ｆｅレベルまで希釈されてもよい。

【０１３２】

実施例Ｐ１（ｂ）－非晶性酸化鉄のコロイドの調製

この材料は、非晶性鉄コロイドを調製するためのＷＯ－Ａ－２００３／０５３５６０において使用されたものと類似した以下の３段階法を使用して調製したが、本発明の分散手段、分離法として該文献で使用されている遠心分離の代わりに濾過、および乾燥した粉末水酸化鉄相の生成を促進するためにアセトンの使用を採用するように適合した。

【０１３３】

段階１：酢酸鉄溶液の調製

脱塩水（１１００ｍｌ）中に溶解した硝酸鉄九水和物（［$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$］、２５１ｇ、０．６２１モル）を、大型磁気撹拌棒を備えた２リットルビーカーに入れた。この橙色溶液の初期ｐＨは約０．９であった。水酸化アンモニウム水溶液（１０Ｍ、約４００ｍｌ）を、撹拌した混合物に室温で１．５～２時間かけて滴下により添加し、最終ｐＨ７を得た。塩基を添加すると、溶液は赤レンガ色の粘凋性懸濁液に変化した。混合物をさらに１時間室温で撹拌した。

【０１３４】

次いで混合物を濾過し、収集された沈殿物を２リットルビーカーに移し、脱塩水（約１４００ｍｌ）とともに１０分間撹拌した。混合物を濾過し、この洗浄手順をもう一度繰り返した。最後に、濾過され洗浄された沈殿物を２リットルビーカーに移し、脱塩水（１４００ｍｌ）を加えた。撹拌した混合物に氷酢酸（１０５ｍｌ、１．８３モル）を添加した。混合物を一晩室温で撹拌し続け、堆積物のない赤暗色溶液を得、次の段階に使用した。

【０１３５】

段階２：水酸化鉄の調製

段階１からの酢酸鉄溶液および水酸化アンモニウム水溶液（１０Ｍ）を、それぞれ別個に、３リットルビーカー内の撹拌した脱塩水（１リットル）に滴下により添加した。酢酸鉄溶液のｐＨは３．５であった。酢酸鉄溶液の流速を固定し、水酸化アンモニウム溶液の流速を、十分撹拌した混合物のｐＨが一定のｐＨ８を維持するように調節した（ｐＨ電極を使用）。

【０１３６】

約２時間後、酢酸鉄溶液約７００ｍｌおよび水酸化アンモニウム溶液１９３ｍｌを添加した。形成された赤褐色のスラリーをさらに３０分間撹拌してから濾過し、約８０％の水を含有する赤レンガ色／茶褐色の沈殿物２５３ｇを得た。湿潤した沈殿物をアセトンで完全に洗浄し、次いでフィルタ上で空気乾燥し、典型的に約４０％Ｆｅ（ＩＣＰ－ＡＥにより測定）を含有する茶褐色粉末を得、これを次の段階に直接使用した。

【０１３７】

段階３：コロイド非晶性酸化鉄誘導体の調製

段階２からの茶褐色沈殿物の一部を、実施例Ｐ１（ａ）で使用されたものと同じポリイソブチレンコハク酸無水物（希釈剤中に７８％の有効成分を含有し、ポリイソブチレンが約１０００の数平均分子量を有する、「Ｇｌｉｓｓｏｐａｌ　ＳＡ」ポリイソブチレンコハク酸無水物）を、重量として調製物中の鉄の重量と等しい量で（すなわち、１：１の酸：鉄比で）含有し、また無水物基のｉｎ　ｓｉｔｕ加水分解を達成するための１当量の水を含有するＩｓｏｐａｒ－Ｌ中に分散させた。反応混合物を、窒素下で撹拌しながら少なくとも５時間半９０℃で加熱してから、室温まで冷却した。混合物を濾過して不溶物を除去し、Ｆｅ含量について分析し、直接使用した。生成物溶液から過剰の水を共沸蒸留により除去した。

【０１３８】

実施例Ｐ２－さらなる実施例および比較例の調製

結晶性酸化鉄のコロイドのさらなる実施例および比較例

上記で例示された２段階法を使用して、一連の結晶性コロイドの実施例１から８を調製した。それぞれの場合において、同じ分散原液の出発材料（上記実施例Ｐ１（ａ）を参照）を使用したが、分散手段を変えた。

【０１３９】

ジカルボン酸反応物質を使用して一連のコロイドを調製したが、調製の第２段階において使用したジカルボン酸：使用した鉄の重量比は１：１であり、異なるアルケニルコハク酸の範囲を使用した。得られたコロイドは、以下の表に示される酸構成物質および鉄の含量（重量パーセント）を有していた。それぞれの調製において、無水物を二塩基酸前駆体として使用し、無水物基のｉｎ　ｓｉｔｕ加水分解を促進するために反応混合物に水を添加した。

【０１４０】

これらの実施例において、コロイド中の分散手段は、ある割合の残留オレイン酸（出発材料からの残り）、および調製の段階２の間に組み込まれたモノ－またはジ－カルボン酸からなっていた。したがって、生成物中のカルボン酸：鉄の全体的比率は、段階２において添加された酸の当該比率よりも約０．４の値だけ上回った。したがって、以下の実施例において、段階２で１：１の比率を使用し、各コロイド生成物中の最終的な比率を約１．４：１とした。

【０１４１】

一連の比較コロイド（実施例１Ｃから５Ｃ）を、モノカルボン酸反応物質を使用して調製したが、そのそれぞれにおいて、調製の第２段階において使用したモノカルボン酸：鉄の重量比は１：１であり、それぞれ、デカン酸、ネオデカン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、およびベヘン酸を使用した。得られたコロイドは、以下の表に示される鉄の含量（重量パーセント）を有していた。

【０１４２】

備考：１）下記表中、「ポリイソブチレン$_{x}$ＳＡ（Ｃ$_{y}$、分岐鎖）」という命名は、数平均分子量が「ｘ」（ポリスチレン標準試料と比較したＧＰＣにより測定される）のポリイソブチレンコハク酸を意味し、数平均分子量は、平均炭素数ｙに対応する。２）「比較」は、比較例を意味する。

【０１４３】

【表１】
結晶性コロイドの実施例１から８、および比較コロイド１Ｃから５Ｃ

コロイド	実施例番号	コロイド調製中に使用したカルボン酸	コロイドFe含量(重量%)
アルケニルコハク酸調製物	1	ドデセニルコハク酸 (C_{12}、分岐鎖)	26.4
	2	ヘキサデセニルコハク酸 (C_{16}、分岐鎖)	28.4
	3	オクタデセニルコハク酸 (C_{18}、分岐鎖)	27.4
	4	ポリイソブチレン$_{450}$SA (C_{32}、分岐鎖)	25.28
	5	ポリイソブチレン$_{700}$SA (C_{49}、分岐鎖)	25.66
	6	ポリイソブチレン$_{950}$SA (C_{67}、分岐鎖)	27.16
	7	ポリイソブチレン$_{1000}$SA (C_{70}、分岐鎖)	24.96
	8	ポリイソブチレン$_{2300}$SA (C_{161}、分岐鎖)	25.0
モノカルボン酸調製物	1C	デカン酸 (C_{10}、直鎖)	26.26
	2C	ネオデカン酸 (C_{10}、分岐鎖)	25.4
	3C	ステアリン酸 (C_{18}、直鎖)	26.41
	4C	イソステアリン酸 (C_{18}、分岐鎖)	25.3
	5C	ベヘン酸 (C_{22}、直鎖)	13.57

【０１４４】
非晶性酸化鉄のコロイドのさらなる実施例および比較例
ＷＯ－Ａ－２００３／０５３５６０から適応された、上で例示した３段階法を使用して（上記実施例Ｐ１（ｂ）を参照）、一連の非晶性コロイドの実施例９から１６を調製した。様々なモノカルボン酸により分散された一連の非晶性コロイドの比較例も調製した。
【０１４５】
この方法により調製された一連のコロイド（１：１の酸：鉄比を有する）を、以下の表に示す。
【０１４６】

【表２】
非晶性コロイドの実施例９から１６、および比較コロイド６Ｃから１０Ｃ

コロイド	実施例番号	コロイド調製中に使用したカルボン酸	コロイドFe含量(重量%)
アルケニルコハク酸調製物	9	ドデセニルコハク酸 (C_{12}、分岐鎖)	2.75
	10	ヘキサデセニルコハク酸 (C_{16}、分岐鎖)	2.40
	11	オクタデセニルコハク酸 (C_{18}、分岐鎖)	1.80
	12	ポリイソブチレン$_{450}$SA (C_{32}、分岐鎖)	1.40
	13	ポリイソブチレン$_{700}$SA (C_{49}、分岐鎖)	2.29
	14	ポリイソブチレン$_{950}$SA (C_{67}、分岐鎖)	2.37
	15	ポリイソブチレン$_{1000}$SA (C_{70}、分岐鎖)	3.51
	16	ポリイソブチレン$_{2300}$SA (C_{161}、分岐鎖)	2.36
モノカルボン酸調製物	6C	デカン酸 (C_{10}、直鎖)	2.59
	7C	ネオデカン酸 (C_{10}、分岐鎖)	3.16
	8C	ステアリン酸 (C_{18}、直鎖)	2.67
	9C	イソステアリン酸 (C_{18}、分岐鎖)	3.63
	10C	オレイン酸 (C_{18}、不飽和)	4.18

【０１４７】
非晶性コロイドは、結晶性コロイドよりもずっと低い鉄含量を示したことに注目されたい。後の実験研究において、これは、鉄含量に対して試験コロイドの性能を正規化することにより説明された。
【０１４８】
異なる酸：鉄比を有する本発明のさらなる実施例
上記方法および実施例Ｐ１（ａ）において使用したジカルボン酸を使用して、第２の一連の結晶性コロイドの実施例１７から２１を調製したが、調製に使用したジカルボン酸：鉄の比率を変え、この比率の効果を調査できるようにした。この一連の実施例を以下の表に詳述する。
【０１４９】
【表３】

コロイド	実施例番号	調製中に使用したジカルボン酸(段階2)	コロイドFe含量(重量%)	調製において使用した二塩基酸：Feの比率	生成物中の二塩基酸：Feの全体的比率
アルケニルコハク酸調製物	17	ポリイソブチレン$_{950}$SA	18	2:1	2.4 : 1
	18	ポリイソブチレン$_{950}$SA	24	1:1	1.4 : 1
	19	ポリイソブチレン$_{950}$SA	25	1:1.3	1.14 : 1
	20	ポリイソブチレン$_{950}$SA	29	1:2	1 : 1.14
	21	ポリイソブチレン$_{950}$SA	30	1:4	1 : 1.6

【０１５０】
実施例Ｗ１－Ｘ線回折による鉄系添加剤の結晶化度の測定
ａ）Ｘ線回折試験プロトコル
本明細書および特許請求の範囲において定義される結晶化度は、Ｘ線回折を用いて測定される。コロイドのＸ線回折において、そのコア内における明確な結晶構造または格子の

存在に帰属され得る１つまたは複数の鋭いピークが観察される場合、コアは結晶性である。この決定は、以下のプロトコルに従いＸ線回折を行い、その後得られた回折パターンを、異なる酸化鉄結晶性形態に対するライブラリパターンと比較することにより達成することができる。

【０１５１】

コロイドのＸ線回折に使用されたプロトコルは、まず、該当するコロイド試料をケイ素低バックグラウンド基板上に直接滴下して試料を乾燥させることにより、走査用の試料を調製することであった。試料は、粘性のある粘着性フィルムを形成し、次いでこれを検査することができた。Ｘ線回折データは、Ｐｈｉｌｉｐｓ　ＰＷ１８００自動粉末Ｘ線回折装置により、４０ｋＶおよび５５ｍＡで生成された銅Ｋα線を使用して、１点あたり４秒の計数時間で２～７０度の２θから収集した。

【０１５２】

ｂ）鉄系添加剤の結晶化度の比較

上記プロトコルを使用して、本発明の２種の実施例コロイド（実施例６および実施例１４）、実施例６の調製に使用された分散原液（上記実施例Ｐ１（ａ）参照）、前述のＥＰ－Ａ－１５１２７３６の実施例９の調製に使用された添加剤Ｅｏｌｙｓ（登録商標）１７６、ならびに、「ＤＰＸ－１０」として認定され、トラップ再生用途に販売されている市販の鉄コロイドに対し、Ｘ線回折試験を行った。

【０１５３】

結果をそれぞれ図１から５に示す。

【０１５４】

図１および２は、それぞれ、実施例６およびその分散原液に関連する。これらの図のそれぞれにおいて、一連の鋭いピークが明白であり、これは主に酸化鉄のマグネタイト（Fe_3O_4）結晶形態に帰属された。この結果は、このコロイド実施例の酸化鉄コアが結晶性であること、またこのコロイドが作製されたプロセス（実施例Ｐ１（ａ））が鉄系出発材料に存在する結晶化度を維持することの両方を裏付けている。

【０１５５】

一方、実施例１４（Ｐ１（ｂ）で例示されるプロセスにより作製、図３）、Ｅｏｌｙｓ（登録商標）１７６（図４）、およびＤＰＸ－１０（図５）のパターンでは、鋭いピークの存在が見られず、結晶性酸化鉄構造に帰属することができない。そのような特徴の材料は非晶性である。

【０１５６】

同じＸ線回折プロトコルを使用して、上記実施例Ｐ２において作製された本発明のコロイドおよび比較材料に対し、結晶性か非晶性かの特性決定を行った。結果は以下の通りであった。

【０１５７】

【表４】

Ｘ線回折によるコロイドの特性決定

コロイド	特性決定			
	実施例番号	X線回折による特性決定	実施例番号	X線回折による特性決定
モノカルボン酸調製物(比較)	1C	結晶性	6C	非晶性
	2C	結晶性	7C	非晶性
	3C	結晶性	8C	非晶性
	4C	結晶性	9C	非晶性
	5C	結晶性	10C	非晶性

【０１５８】

【表５】

Ｘ線回折によるコロイドの特性決定（続き）

アルケニルコハク酸調製物	1	結晶性	9	非晶性
	2	結晶性	10	非晶性
	3	結晶性	11	非晶性
	4	結晶性	12	非晶性
	5	結晶性	13	非晶性
	6	結晶性	14	非晶性
	7	結晶性	15	非晶性
	8	結晶性	16	非晶性

【０１５９】

このＸ線回折結果もまた、実施例Ｐ１（ａ）のプロセスにより作製されたすべてのコロイド実施例が結晶性酸化鉄コアを有し、一方実施例Ｐ１（ｂ）のプロセスにより作製されたすべてのコロイドは非晶性コアを有することを裏付けている。

【０１６０】

実施例Ｗ２－カルボン酸：鉄比のコロイド粘度および燃料安定性に対する効果

上記実施例１７から２１のように調製され、それに存在するジカルボン酸：鉄の比率が異なる一連の結晶性コロイドを使用して、カルボン酸：鉄重量比の変化の、関連した物理的特性に対する効果を調査した。使用した異なる比率の結果、コロイドは、鉄含量パーセンテージが異なり、すなわち、より低い比率は、より高い割合の鉄を含有した。

【０１６１】

それぞれの得られたコロイドを、その鉄含量（コロイドの重量％）について分析し、その動粘度および燃料中での安定性について試験し、以下の技法を使用して測定した。

【０１６２】

動粘度－試験手順ＡＳＴＭ　Ｄ－４４５（名称「Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｔｅｓｔ　Ｍｅｔｈｏｄ　ｆｏｒ　Ｋｉｎｅｍａｔｉｃ　Ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ　ｏｆ　Ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｔ　ａｎｄ　Ｏｐａｑｕｅ　Ｌｉｑｕｉｄｓ（ａｎｄ　ｃａｌｃｕｌａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｄｙｎａｍｉｃ　Ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ）」）に従う粘度測定。要約すると、この標準的方法は、ある体積の液体が較正されたガラス毛細管粘度計を通して重力下で流動する時間を測定する。

【０１６３】

燃料中での安定性－７５ｐｐｍ（燃料の重量あたりの重量ｐｐｍ）のコロイド反応生成物を含有するクラスＩディーゼル燃料の、８０℃での静的保存中の目視観察。この試験において、燃料試料中の経時的なヘイズまたは沈殿物の出現は、不安定性（不具合）を示す。

【０１６４】

粘度の結果は、酸：鉄の比率がより低いコロイドほどより低い粘度を提供することを明確に示している。特に、２．４：１および１．４：１のコロイドの実施例の間で、大きな粘度減少が見られた。１．５：１から１：２の比率範囲内の実施例は、最も低い粘度の挙動を示すとともにさらに最も高い鉄濃度を提供し、高鉄濃度低粘度添加剤が最も有利な車両搭載型用途に特に好適なものとなった。

【０１６５】

【表６】
試験コロイドおよび得られる動粘度

コロイドの実施例	二塩基酸：鉄の全体的重量比	コロイド中の鉄(%wt)	ASTM D-445により測定される、示された温度での動粘度（cSt）				
			-20℃	-10℃	0℃	20℃	40℃
17	2.4:1	18	21250	7919	3346	790	257
18	1.4:1	24	2831	1270	634	208	88
19	1.14:1	25	1736	813	444	152	65
20	1:1.14	29	652	340	198	79	39
21	1:1.6	30	273	154	95	44	24

【０１６６】
これらの粘度の利点は、鉄含量が１０％ｗｔで均一化されたより希薄な一連のコロイドに置き換えても保持される。さらに、これらのコロイドは、市販の鉄塩「ネオデカン酸鉄」の濃縮物に勝る大きな粘度の利点を示す（後者が同じ溶媒担体においてより低い鉄含量で使用された場合であっても）。したがって、本発明のコロイドを使用することにより、これまで利用可能であったものに比べ、より低く、より有利な粘度を有する、より濃縮された添加剤を調製することができる。

【０１６７】
以下の表に見られるように、たった６％の鉄濃縮レベルでのネオデカン酸鉄は、より高い１０％の濃度の鉄を含有する本発明のコロイドのいずれかにより提供される粘度をはるかに超える粘度を生成した。本発明の最も性能の低いコロイド（単体）より優れた粘度を有する濃縮物を調製するためには、ネオデカン酸鉄を４ｗｔ％（鉄）という低いレベルまで希釈する必要があった。トラップ再生添加剤が典型的に燃料中の目標鉄レベルで使用されると仮定すると、使用可能な鉄濃度のこの差によって、燃料鉄濃度目標値を満たすためにより小体積の添加剤を使用することができるようになる。搭載型用途においては、これによって所与の体積の添加剤を有する既存の添加剤タンクがより多くの燃料を処理することができるようになり、したがって車両点検の必要性が低減される。

【０１６８】
【表７】
一定の鉄含量での試験コロイドの動粘度

コロイドの実施例	二塩基酸：鉄の全体的重量比	希薄コロイド中の鉄(%wt)	ASTM D-445により測定される、示された温度での動粘度 (cSt)				
			-20℃	-10℃	0℃	20℃	40℃
15	2.4:1	10	83	48	32	15	9
16	1.4:1	10	18	12	9	5	4
17	1.14:1	10	15	10	7	4	3
18	1:1.14	10	10	7	5	3	2
19	1:1.6	10	8	6	5	3	2
濃縮物形態のネオデカン酸鉄		6	483	219	103	35	14
		4	43	25	15	7	4

【０１６９】
燃料安定性結果

上記鉄コロイドに対する燃料安定性試験は、酸：鉄の比率が２．４：１および１．４：１のコロイドが、３３日間の保存後（この時点で試験を中止した）でもまだ安定であることを実証した。１．１４：１の比率を有するコロイドは、１９日後に不安定性の兆候を示し、１：１．６の比率を有するコロイドは、２６日後に不安定性の兆候を示した。

【０１７０】

金属添加物を不安定化させることが知られている１５０ｐｐｍの潤滑添加剤、つまりエトキシル化トール油脂肪酸ダイマーの存在下で、さらなる安定性試験を行った。これらの試験において、２．４：１および１．４：１のコロイドは、追加の添加剤の添加により一部不安定化され、その不安定性は１９日後に観察されたが、この程度の不安定性は、まだ全く良好な性能を示した。しかし、他のコロイドは大きく不安定化されず、より低い比率のコロイドは、そのクラスの潤滑添加剤の存在下で燃料安定性が必要とされる場合には特に有用であることを示す。

【０１７１】

実施例Ｗ３－噴射器汚損の実施例

ａ）噴射器汚損試験－エンジン試験プロトコル

各種材料の噴射器汚損傾向を、上述の２００５年1月１２日および１３日のＴＡＥシンポジウムで「Ｉｎｊｅｃｔｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔ　Ｔｅｓｔ　Ｆｏｒ　Ｍｏｄｅｒｎ　Ｄｉｅｓｅｌ　Ｅｎｇｉｎｅｓ」の表題で発表された試験方法を使用して比較した。この試験において、特定の運転条件でエンジンにより生成されるトルクが監視され、試験を通して測定されたトルクの結果的な差は、燃料噴射器上への有害な堆積物の蓄積の指標として使用される。

【０１７２】

詳細には、エンジン試験プロトコルは以下の通りである。

【０１７３】

現代の高速乗用車ディーゼルエンジン（これらの試験では、ＤＷ１０　２．０リットルプジョーエンジン）を、エンジン条件の正確な制御を可能とするように動的試験ベッドに設置した。試験エンジンのサーモスタットは開いた状態でブロックし、クーラント回路は、クーラントの出口温度を９３℃に制御可能とする試験ベッド冷却システムに接続した。また、燃料フィルタの後の燃料温度（２５℃±０．２℃）、および最大吸気マニホルド空気温度（５０℃）も自動化システムにより制御した。等速度測定中に噴射パラメータを変えるため、および試験中に噴射パラメータを記録するための適用および測定システムがある。エンジンはまた、等速度測定中のシリンダピーク圧を測定するためのシリンダ圧センサを備えていた。

【０１７４】

持ち越し効果を防止するため、新たな組の噴射器を設置する前に燃料システムから排液して新たな試験燃料で洗浄した。噴射器の設置後、エンジンを始動して暖機してからオイルを秤量し、必要に応じてオイル補給を行う。

【０１７５】

試験プロトコルは、燃料噴射器先端に熱応力を引き起こす過酷な条件、および日常的使用に特有の走行条件を使用する。また、冷却期間も含める。プロトコルは以下の５つの部分に分けられる。

ａ）エンジン出力の等速度測定－開始

ｂ）８時間耐久運転

ｃ）８時間の均熱期間（エンジンを停止して冷却）

ｄ）８時間耐久運転

ｅ）エンジン出力の等速度測定－終了

【０１７６】

試験（ａ）の開始時に、エンジントルク（ひいては出力）を測定して、開始レベルを決定する。同様に、試験（ｅ）の終了時に、エンジントルク（ひいては出力）を測定して、最終レベルを測定する。これらの等速度測定は、特定の噴射パラメータを変動させるため

の適用および測定システムを使用して、４０００ｒｐｍおよび全負荷で行う。測定中、噴射開始（上死点前のクランク角（°）でのＳＯＩ）およびレール圧力を一定に保ち、一方、基本設定近辺で一行程あたりの燃料の目標量を１０ｍｇ／行程まで段階的に変化させる。この目標燃料量は、ノズル穴および出口に堆積物がない場合の実質噴射量に対応する。一方、測定される一行程あたりの燃料は、燃料経路内に堆積物が蓄積した場合、目標量より低く、結果として流体の流動損失をもたらす。これはまた、測定トルク、煙、および排出値にも影響する。上述の等速度手順において、噴射燃料量の変動は、全負荷に対し基本設定より下の５ｍｇ／行程から開始し、１）シリンダピーク圧力がエンジンの設計限界に達する、２）ＦＳＮ煙値が３の値に達するか、またはタービン前の排気ガス温度がターボチャージャーの設計限界を超える、という指標のうちの１つが得られるまで、１ｍｇ／行程の幅で増加される。

【０１７７】

（ａ）における等速度測定の次に８時間耐久運転（ｂ）を行い、噴射器ノズルに蓄積する第１のレベルの堆積物を形成する。この耐久運転のパターンは以下の表に示されるが、１時間の期間にわたり１２速度／負荷点からなり、このサイクルが８回行われる。

【０１７８】

【表８】

表：サイクルの耐久性の部分。サイクルＡ～Ｌを８回繰り返す

動作点	N [% Nnom]	トルクM [%]	停止期間 [秒]	傾斜 [秒]	終点
A	N2 = 43.75% Nnom	20	105	15	B
B	N4 = 75% Nnom	60	405	15	C
C	N2 = 43.75% Nnom	20	105	15	D
D	N5 = 87.5% Nnom	80	405	15	E
E	N2 = 43.75% Nnom	20	105	15	F
F	N6 = Nnom	100	585	15	G
G	N1 = 31.25Nnom	10	105	15	H
H	N4 = 75% Nnom	100	405	15	I
I	N1 = 31.25% Nnom	10	105	15	J
J	N3 = 50% Nnom	100	585	15	K
K	N1 = 31.25% Nnom	10	105	15	L
L	N6 = Nnom	100	405	15	A

【０１７９】

その後、エンジンを８時間の冷却期間停止する（ｃ）。この期間の後、（ｂ）におけるサイクルと同じサイクルを使用して、エンジンを第２の耐久運転（ｄ）においてさらに８時間稼動させる必要がある。段階（ｄ）の後、エンジントルク（および出力）を再び測定し、最終レベルを決定する。試験の開始および終了の測定されたトルクの損失（「Δトルク」）を使用して、使用したノズルのコーキング傾向を表す。

【０１８０】

試験後、噴射器を分解してさらなる検査を行う。保護キャップを使用する等、取り扱っている間に堆積物に損傷を与えないように注意が必要である。標準的な噴射器の検査は、単一ノズル出口周囲の外部堆積物の写真資料（デジタルカメラ付顕微鏡）、これらの堆積物の可能な評価、ならびにトルク損失と噴射器堆積物との直接的なつながりを確認するための流体の流動損失の可能な測定からなる。

【０１８１】

ｂ）エンジン試験結果

上記プロトコルを使用して、本発明の２種の実施例、つまり実施例６および１４を、共通の試験燃料中で、２つの比較例２Ｃおよび７Ｃ、ならびに既存の市販鉄塩製品（ネオデカン酸鉄）と比較した。これらの例の顕著な特徴を以下の表に示す。各生成物の処理割合

は、試験燃料の重量あたりの元素鉄の重量ｐｐｍで記録されている。

【０１８２】

結果から、本発明の実施例（６および１４）は、試験のトルクの損失が僅かであったか、または全くなかったことが分かる。一方、同じ燃料鉄含量で、ネオデカン酸から作製されたコロイドは、トルクの著しい減少を示したが、これは試験の有害な堆積物の蓄積を示している（負のΔトルク）。塩ネオデカン酸鉄もまた、試験の間、トルクの著しい損失を示した。

【０１８３】

【表９】

実施例	X線結果	コロイド内の分散手段	試験燃料中の処理割合 (ppmFe、w/w)	エンジン試験のΔトルク (%)
6	結晶性	オレイン酸とポリイソブチレンコハク酸*の混合物	6	0
14	非晶性	ポリイソブチレンコハク酸*	6	-0.4
2C	結晶性	ネオデカン酸とオレイン酸の混合物	6	-4.9
7C	非晶性	ネオデカン酸	6	-13.1
ネオデカン酸鉄 (鉄塩溶液)			6	-15.3

*ポリイソブチレン$_{950}$ＳＡ（Ｃ$_{67}$、分岐鎖）

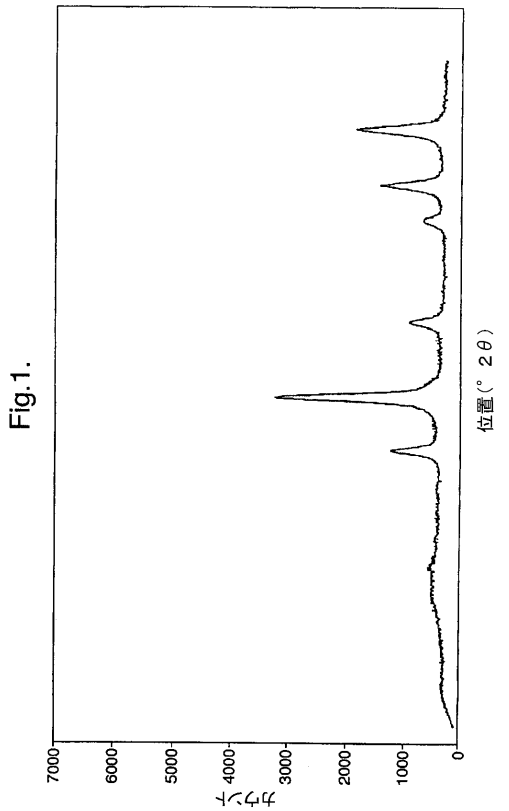
【０１８４】

したがって、本発明のコロイドは、分散手段が異なる他の鉄コロイド、および既存の鉄塩添加剤とは対照的に、有害な堆積物の蓄積と関連せずに（同じ燃料鉄濃度で）燃料を介してトラップに鉄を供給する手段を提供した。

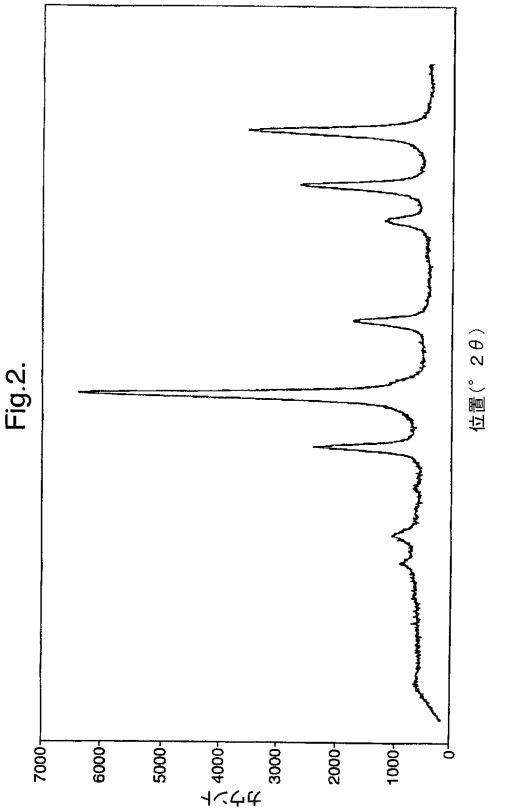
【０１８５】

結果（実施例６対比較例２Ｃ、および実施例１４対比較例７Ｃ）は、特に、分散手段の性質が、観察される噴射器汚損の程度に影響することを示している。結晶性酸化鉄コアと、ポリイソブテニル置換コハク酸およびオレイン酸の混合物からなる分散手段との組合せが、特に良好な結果を与えた。

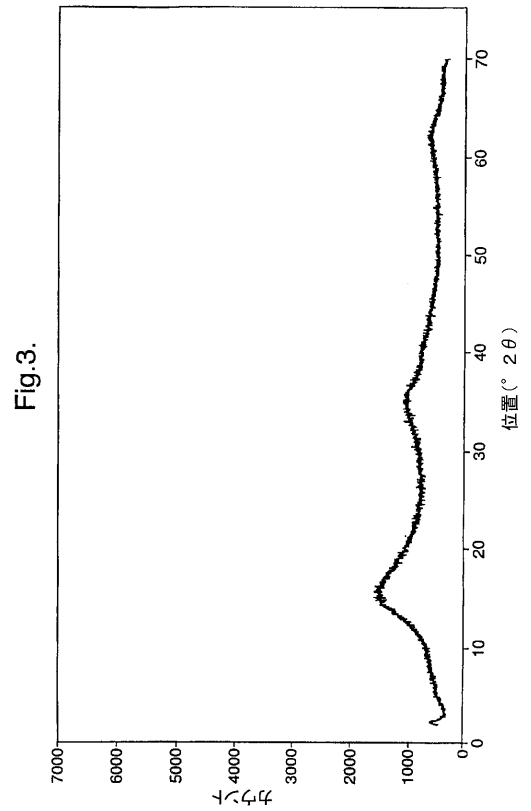
【図１】


Fig.1.
カウント
位置(° 2θ)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000

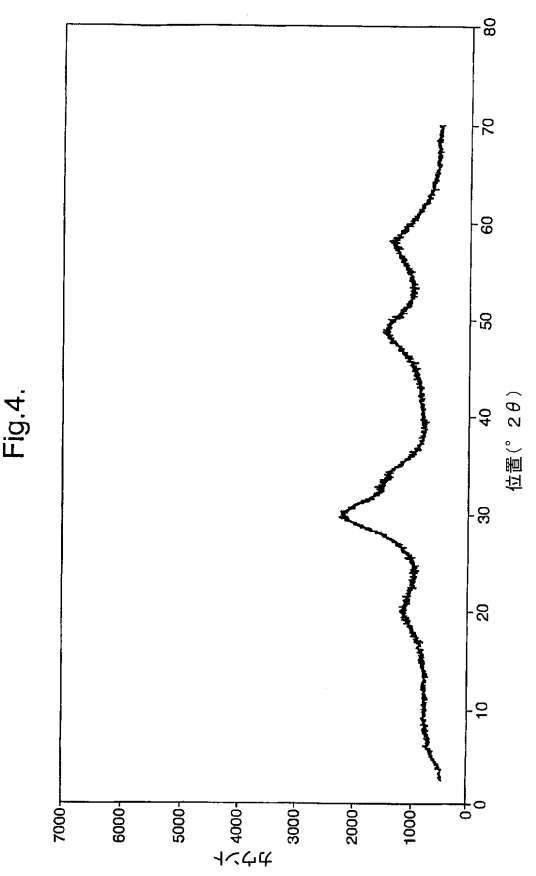
【図２】


Fig.2.
カウント
位置(° 2θ)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000

【図３】

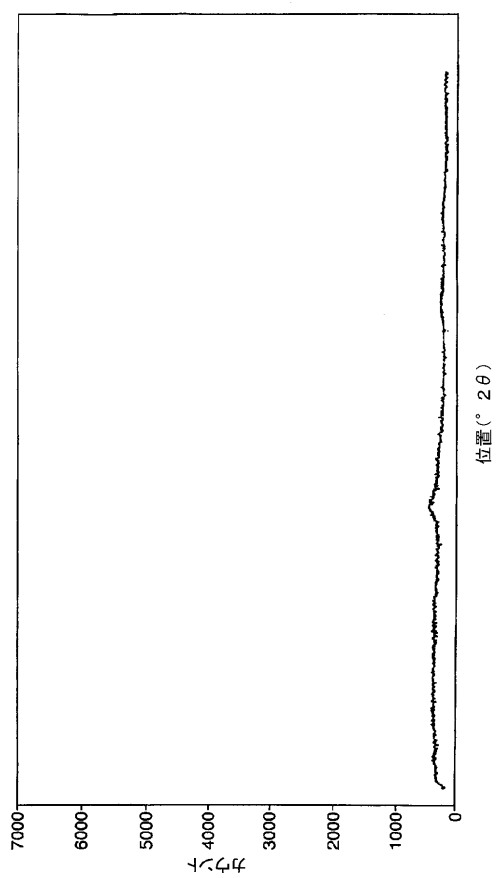

Fig.3.
カウント
位置(° 2θ)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
0
10
20
30
40
50
60
70

【図４】


Fig.4.
カウント
位置(° 2θ)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
0
10
20
30
40
50
60
70
80

【図５】

Fig.5.



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C01G	***49/02***	***(2006.01)***	C10L	1/08	
C10L	***1/30***	***(2006.01)***	B01D	53/36	103C
C10L	***1/08***	***(2006.01)***			
B01D	***53/94***	***(2006.01)***			

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(72)発明者 トンプソン ラッセル マーティン
イギリス オックスフォード オーエックス13 6ビービー ミルトン ヒル ピーオーボックス 1 インフィニューム ユーケイ リミテッド内

審査官 森 健一

(56)参考文献 特開2005-082810（JP, A）
特表2005-513204（JP, A）
特開2006-016618（JP, A）
特表2007-509193（JP, A）
特開昭52-151304（JP, A）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10L 1／00- 1／32
C10L 10／06