世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C10L 1/08, 1/22	A1	(11) 国際公開番号	WO99/66010
		(43) 国際公開日	1999年12月23日(23.12.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03183

(22) 国際出願日 1999年6月15日(15.06.99)

(30) 優先権データ
特願平10/166502 1998年6月15日(15.06.98) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)[JP/JP]
〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
篠田実男(SHINODA, Jitsuo)[JP/JP]
〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP)
(74) 代理人
弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi)
〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4
出光興産株式会社内 Chiba, (JP)

(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書
請求の範囲の補正の期限前の公開；補正書受領の際には再公開される。

(54)Title: FUEL OIL ADDITIVE AND FUEL OIL COMPOSITION

(54)発明の名称 燃料油用添加剤及び燃料油組成物

(57) Abstract

A fuel oil additive which comprises (a) an alkenylsuccinimide compound, an alkylsuccinimide compound, or a boron adduct of either and (b) a lubricant and has a 90 % running point of 320 °C or higher, and which may further contain (c) a low-temperature flowability improver; and a fuel oil composition comprising a fuel oil and the additive added thereto. When added especially to a light oil reduced in sulfur content, the additive has excellent performances in lubricating a fuel injection pump and in cleansing fuel injection nozzles.

(57)要約

（ａ）アルケニルコハク酸イミド化合物もしくはアルキルコハク酸イミド化合物又はそれらのホウ素付加物、（ｂ）潤滑性向上剤を含有してなる９０％点の留出温度が３２０℃以上の燃料油用添加剤、更に、（ｃ）低温流動性向上剤を含有してなる燃料油用添加剤、並びに、燃料油に、上記の燃料油用添加剤を添加してなる燃料油組成物である。特に硫黄含量が低減した軽油について、燃料噴射ポンプの潤滑性及び燃料噴射ノズルの清浄性の向上に対して優れた性能を有する燃料油用添加剤及びそれを含有する燃料油組成物を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明 細 書

燃料油用添加剤及び燃料油組成物

技術分野

本発明は、燃料油用添加剤及び燃料油組成物に関し、さらに詳しくは、特に自動車、船舶、発電機等に用いられるディーゼルエンジン用の軽油に添加される燃料用添加剤と、それを含んだ燃料油組成物に関する。

背景技術

近年、排ガス規制への対応のためディーゼルエンジン軽油においても、その硫黄分含量を低減することが求められており、平成９年１０月よりその含量が０．０５重量%以下に規制されている。しかしながら、このような低硫黄化のため軽油基材について深度脱硫を行った場合、得られる軽油製品の潤滑性能が低下することが知られてきた。即ち、このような潤滑性能の低下により燃料である軽油で潤滑を行っているディーゼルエンジンの燃料噴射ポンプの各部の摩耗が増大し、その結果エンジンの回転不良、運転性悪化等の不都合が生じることが報告されている。この軽油の潤滑性の低下は、軽油中から硫黄分を除去する水素化脱硫時に、硫黄分とともに潤滑性を付与していた窒素分、芳香族分等の極性化合物が一緒に除去されるためと考えられる。このような軽油の潤滑性能の低下に対して、ハード面からの対応もなされているが、その一方で燃料面からの対応が要求され、これに対する検討がなされ、各種潤滑性向上剤が開発され添加されている。

また、軽油の低硫黄化により、ディーゼル車の排ガスの硫酸パテキュレート量は低減できる。しかし、パテキュレートの排出量は、燃料噴射ノズルの清浄性低下によっても増加すると報告されている。そこで、各種清浄剤についても検討され添加されている。

一般に、上記潤滑性向上剤は燃料噴射ポンプの潤滑性を向上させることができるが、燃料噴射ノズルの清浄性には寄与しない。一方、上記清浄剤は燃料噴射ノズルの清浄に寄与することができるが、燃料噴射ポンプの潤滑性の向上には殆ど寄与しない。例えば、特開平９－２７２８８０号公報にはソルビタンの脂肪酸エステルを添加した低硫黄軽油が開示されているが、燃料噴射ノズルの清浄性に寄与しない。また、特開平９－２５５９７３号公報にはカルボン酸と脂肪族アミンとの塩等を添加した低硫黄軽油が開示されていて、燃料噴射ポンプの潤滑性と燃料噴射ノズルの清浄性ともに寄与しているがその効果は充分といえない。さらに、特表平１０－５１３２０８（エクソンケミカル，ＷＯ９６／２３８５５；１９９６年８月８日公開）は、０．０５重量％を超える硫黄を含有せず、かつ９５％留出点が３５０℃以下の燃料油と(a)アシル化窒素化合物と（ｂ）炭素数２～５０のカルボン酸または該カルボン酸とアルコールのエステルを含む添加剤組成物からなる燃料油組成物を開示しており、(a)及び（ｂ）からなる添加剤組成物は燃料油の潤滑性を改善すると共にその燃料油中への溶解度を改善することを開示している。そこで、燃料噴射ポンプの潤滑性及び燃料噴射ノズルの清浄性の向上に対して優れた性能を有する添加剤の出現が望まれていた。なお、燃料噴射ポンプの潤滑性及び燃料噴射ノズルの清浄性の向上は、特に低硫黄化が進んでいない軽油にとっても重要である。

本発明は、上記観点からなされたもので、特に硫黄含量が低減した９０％点の留出温度が３２０℃以上の燃料油について、燃料噴射ポンプの潤滑性及び燃料噴射ノズルの清浄性の向上に対して優れた性能を有する燃料油用添加剤及びそれを含有する燃料油組成物を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者は鋭意研究を重ねた結果、アルケニルコハク酸イミド化合物もしくはアルキルコハク酸イミド化合物又はそれらのホウ素付加物を添加剤の一成分として使用することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

（１）（ａ）アルケニルコハク酸イミド化合物もしくはアルキルコハク酸イミド化合物又はそれらのホウ素付加物、及び（ｂ）潤滑性向上剤を含有してなる９０％点の留出温度が３２０℃以上の燃料油用添加剤。

（２）（ａ）アルケニルコハク酸イミド化合物もしくはアルキルコハク酸イミド化合物又はそれらのホウ素付加物、（ｂ）潤滑性向上剤、及び（ｃ）低温流動性向上剤を含有してなる９０％点の留出温度が３２０℃以上の燃料油用添加剤。

（３）潤滑性向上剤が、炭素数４～２２の不飽和脂肪酸もしくはそのダイマー酸又はそれらのエステル化物の少なくとも一種である（１）又は（２）に記載の燃料油用添加剤。

（４）燃料油に、（１）～（３）のいずれかに記載の燃料油用添加剤を添加してなる燃料油組成物。

（５）（ａ）成分の添加量が、燃料油組成物全量基準で、２０～１，５００重量ｐｐｍである（４）記載の燃料油組成物。

（６）（ｂ）成分の添加量が、燃料油組成物全量基準で、５～３００重量ｐｐｍである（４）又は（５）に記載の燃料油組成物。

（７）（ｃ）成分の添加量が、燃料油組成物全量基準で、５０～５００重量ｐｐｍである（４）～（６）のいずれかに記載の燃料油組成物。

（８）燃料油が、ディーゼル軽油である（４）～（７）のいずれかに

記載の燃料油組成物。

（９）ディーゼル軽油中の硫黄分含量が０．００１～０．０５重量％である（８）記載の燃料油組成物。

（１０）燃料油の９０％点の留出温度が３２０℃以上である（４）記載の燃料油組成物。

（１１）燃料油の９０％点の留出温度が３３０℃以上である（４）記載の燃料油組成物。

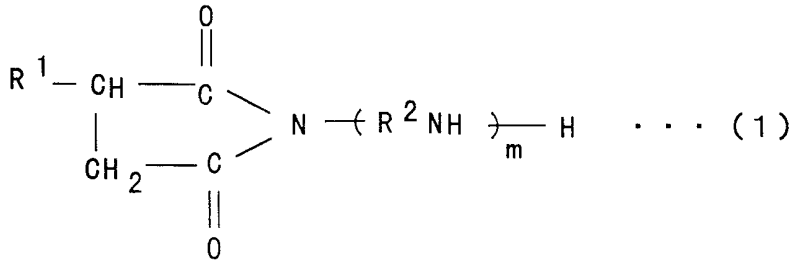
（１２）燃料油の９０％点の留出温度が３４０℃以上である（４）記載の燃料油組成物。

（１３）燃料油の９０％点の留出温度が３５０℃以上である（４）記載の燃料油組成物。

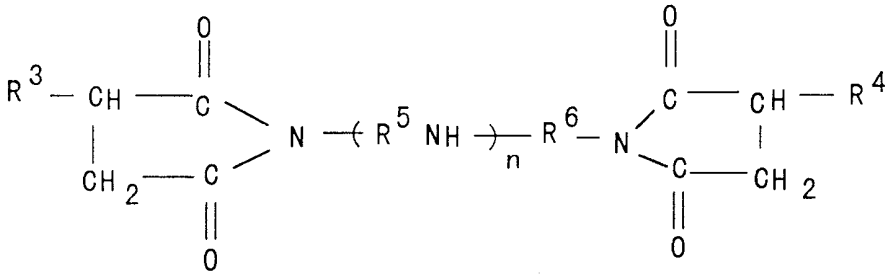
発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

まず、本願の第一発明である燃料油用添加剤を構成する（ａ）成分のアルケニルコハク酸イミド化合物もしくはアルキルコハク酸イミド化合物又はそれらのホウ素付加物について説明する。該アルケニルコハク酸イミド化合物とアルキルコハク酸イミド化合物として、下記の一般式（１）のモノ体と一般式（２）のビス体を挙げることができる。



・・・（１）



・・・（2）

（式中、R^1、R^3及びR^4は数平均分子量３００～４，０００のアルケニル基又はアルキル基で同一でも異なっていてもよく、R^5及びR^6は炭素数２～４のアルキレン基で同一でも異なっていてもよく、ｍは１～１０の整数を示し、ｎは０又は１～１０の整数を示す。）

上記一般式（１），（２）において、R^1、R^3及びR^4の数平均分子量は、好ましくは５００～２，０００、さらに好ましくは５００～１，０００のアルケニル基又はアルキル基であり、アルケニル基としては、ポリブテニル基、エチレン－プロピレン共重合体を挙げることができ、アルキル基としてはそれらを水添したものである。

本発明においては、上記モノ体、ビス体のいずれも使用することができる。

上記のアルケニルコハク酸イミド化合物及びアルキルコハク酸イミド化合物は、通常ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応で得られるポリアルケニルコハク酸無水物、又はそれを水添して得られるポリアルキルコハク酸無水物を、ポリアミンと反応させることによって調製することができる。前記のモノ体及びビス体は、ポリアルケニルコハク酸無水物又はポリアルキルコハク酸イミドとポリアミンとの反応比率を変えることによって調製することができる。前記ポリオレフィンを形成するオレフィン単量体としては、炭素数２～８のα－オレフィンの一種又は二種以上を混合して用いることができる。一方、ポリ

アミンとしては、エチレンジアミン，プロピレンジアミン，ブチレンジアミン，ペンチレンジアミン等の単一ジアミン、ジエチレントリアミン，トリエチレンテトラミン，テトラエチレンペンタミン，ペンタエチレンヘキサミン，ジ（メチルエチレン）トリアミン，ジブチレントリアミン，トリブチレンテトラアミン，ペンタペンチレンヘキサミン等のポリアルキレンポリアミンを挙げることができる。

また、アルケニルコハク酸イミド化合物もしくはアルキルコハク酸イミド化合物のホウ素付加物は、常法により調製したものを使用することができる。このホウ素付加物中のホウ素の好ましい含有量は、０．１～６重量％の範囲であり、更に好ましい含有量は０．１～４重量％の範囲である。

上記（ａ）成分は一種又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

次に、本願の第一発明を構成する（ｂ）成分の潤滑性向上剤について説明する。本発明に用いられる潤滑性向上剤とは、摩擦係数を低下する目的で配合される添加剤をいい、特に限定されないが、炭素数４～２２の不飽和脂肪酸もしくはそのダイマー酸又はそれらのエステル化物、更には上記の酸とそのエステル化物の混合物が好ましく使用される。該不飽和脂肪酸は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えば、カプロレイン酸，リンデル酸，ツズ酸，ミリストレイン酸，オレイン酸，コドイン酸，エルカ酸，リノール酸，リノレン酸などを挙げることができる。エステル化に使用するアルコールとして、メチルアルコール，エチルアルコール，オレイルアルコール，グリセリンなどを挙げることができる。なお、エステル化物は部分エステル化物でよい。

その他にも、潤滑性向上剤として、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸ビス（ポリエチレングリコール）アミド等の

アミド化合物、ドデシルアミン、ステアリン酸アミン、ステアリン酸ジメチルアミン、シクロヘキシルアミン、ドデシルビス（ジエチレングリコール）アミン等のアミン系化合物；フェニル－α－ナフチルアミン、ビスオクチルフェニルアミン、ビスノニルフェニルアミン、ジフェニル－p－フエニレンジアミン、ジピリジリルアミン、フェノチアジン、N－メチルフェノチアジン、N－エチルフェノチアジン等の上記以外のアミン系化合物；ジブチルジスルフィド、ジオクチルジスルフィド、ジドデシルジスルフィド等のジスルフィド類；塩素化パラフィンワックス、塩素化ナフタレン、塩素化アルキルベンゼン等の塩素化炭化水素類；n－ブチルジ－n－オクチルホスフィネート等のホスフィネート類；ジ－n－ブチルヘキシルホスホネート、ジ－n－ブチルフェニルホスホネート等のホスホネート類；トリブチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリオレイルホスフェート、ジ－2－エチルヘキシルホスフェート等のホスフェート類；2，6－ジ－t－ブチル－P－クレゾール、2，2’－メチレンビス（4－メチル－6－t－ブチルフェノール)、2，2’－メチレンビス（4－エチル－6－t－ブチルフェノール)、2，5－ジ－t－アミルヒドロキノン、2，5－ジ－t－ブチルヒドロキノン、4，4’－チオビス（6－t－ブチル－m－クレゾール)、オクタデシル－3－（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシ－ベンジルホスホネート－ジエチルエステル、トリエチレングリコールビス〔3－（3－t－ブチル－5－メチル－5－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等のフェノール類などを挙げることができる。

上記（b）成分は一種又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

上記（ａ）成分と（ｂ）成分の割合は、好ましくは重量比で９０：１０～１０：９０であり、本第一発明の燃料油用添加剤は灯軽油及び、又は炭素数８～１０程度の芳香族溶媒などの希釈剤で希釈して、更に必要により酸化防止剤、金属不活性剤、微生物殺菌剤、氷結防止剤、帯電防止剤、腐食防止剤、消泡剤、防錆剤、助燃剤、着色剤、マーカー等の添加剤を添加して（ａ）成分と（ｂ）成分の合計量を好ましくは２０～８０重量％にすることによって調製される。

本第一発明の燃料油用添加剤は、（ａ）成分、（ｂ）成分の他に、（ｃ）成分として低温流動性向上剤を添加すると、更に燃料油の潤滑性を向上することができる。（ｃ）成分の低温流動性向上剤としては、特に限定されないが、水酸基を有する含窒素化合物と直鎖状飽和脂肪酸とのエステル（特開昭５７－１７９０９９３号公報）、該エステルとオレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸アルキル及び飽和脂肪酸ビニルから選ばれた一種又は二種以上の単量体の重合物（特開昭５８－１３８７９１号公報）が好ましく使用される。その他にも、低温流動性向上剤として、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アルキルアルキレート、ポリアルキルアクリレート、アルケニルコハク酸アミドなどを挙げることができる。

上記（ｃ）成分は一種又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

上記（ｃ）成分の割合は、（ａ）成分と（ｂ）成分の量の和１００重量部に対して３０～１５０重量部とするのが好ましい。燃料油用添加剤は、（ａ），（ｂ）及び（ｃ）成分を灯軽油又は炭素数８～１０程度の芳香族溶媒などの希釈剤で希釈し、更に必要により酸化防止剤、金属不活性剤、微生物殺菌剤、氷結防止剤、帯電防止剤、腐食防止剤、消泡剤、防錆剤、助燃剤、着色剤、マーカー等の添加剤を添加して（ａ），

（ｂ），（Ｃ）成分の合計量を好ましくは２０～８０重量％にすることによって調製される。

本願の第二発明は、燃料油に、上記燃料油用添加剤を添加してなる燃料油組成物である。その燃料油組成物としては、各種炭化水素系ベース燃料油が挙げられるが、要求性能の面からガソリンあるいはディーゼル軽油が好ましく挙げられ、特にディーゼル軽油が好ましく挙げられる。そのディーゼル軽油は、その各特性が日本工業規格（ＪＩＳＫ２２０４）を満足するものであり、特に、０．００１～０．０５重量％の硫黄分を含有するものがこのましい。また、好ましくは、３０℃における動粘度が１．７ｍｍ^2／ｓ以上のものであり、例えば水素化脱硫軽油（ＤＧＯ）、水素化分解軽油（ＨＣＧＯ）等あるいはこれらを混合して上記範囲の硫黄分含量に調製したものを使用することができる。

本発明のディーゼル軽油組成物は０．００１～０．０５重量％の硫黄分を含有するものが好ましいが、ここで硫黄分含量がこの範囲を逸脱すると、上記の燃料油用添加剤の効果が小さくなる場合がある。

また、蒸留性状としては、９０％点の留出温度が、320℃以上が好ましく、さらに好ましくは、330℃以上、より好ましくは、340℃以上、最も好ましいのは 350℃以上であり、320℃未満になると、燃料油添加剤の効果が小さくなる。

上記水素化脱硫軽油（ＤＧＯ）は一般に沸点が１４０～３９０℃の範囲内にあり、その密度が０．８０～０．９０の範囲のものを適宜使用できる。また、上記水素化脱硫軽油（ＤＧＯ）としては硫黄分が０．００５～０．５重量％のものが一般に使用できるが、０．０５重量％以下のものが好適に使用できる。

また、上記水素化脱硫軽油（ＤＧＯ）は、具体的には原料油として

の直留軽油（ＬＧＯ）を水添脱硫装置を用いて、Ｃｏ－Ｍｏ／アルミナ触媒、Ｎｉ－Ｍｏ／アルミナ触媒等の触媒の存在下で、３０～１００ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇ、好ましくは５０～７０ｋｇ／ｃｍ^{2}Ｇの圧力下、３００～４００℃、好ましくは３３０～３６０℃の温度で、液空間速度（ＬＨＳＶ）０．５～５ｈｒ$^{-1}$、好ましくは１～２ｈｒ$^{-1}$の条件で脱硫反応を行い、その後ストリッパーで硫化水素とナフサを除去して得られるものである。

上記水素化分解軽油（ＨＣＧＯ）とは、重質軽油（ＨＧＯ）、減圧軽油（ＶＧＯ）あるいはこれらの混合油を触媒の存在下で水素化分解し、当該分解生成油を蒸留分離して得られたものであり、上記水素化分解軽油（ＨＣＧＯ）としては硫黄分含量が０．０００１～０．２重量％のものが一般に使用できる。

なお、前記の軽油基材に加え、必要に応じて一般に用いられる軽油留分、例えば直留軽油（ＬＧＯ）、重油直接脱硫装置からの副生軽油（ＤＳＧＯ）、接触分解装置からの副生軽油（ＬＣＯ）、脱硫されたＬＣＯ（ＤＳＬＣＯ）、間接脱硫装置からの副生軽油（ＶＨＬＧＯ）、脱蝋軽油（ＤＷＬＧＯ）、脱蝋脱硫軽油（ＤＷＤＧＯ）、脱硫灯油留分（ＤＫ）等を混合して用いることができる。

燃料油用添加剤の添加量は、（ａ），（ｂ），（ｃ）成分が下記の量になるようにすればよい。

上記（ａ）成分については、組成物全量基準で、好ましくは２０～１，５００重量ｐｐｍ、更に好ましくは５０～８００重量ｐｐｍである。２０重量ｐｐｍ未満では、ノズルの清浄性が改善されにくく、１，５００重量ｐｐｍを超えると、ノズルの清浄性が効果的に向上しない場合がある。

上記（ｂ）成分については、組成物全量基準で、好ましくは５～３

００重量ｐｐｍ、更に好ましくは１０～１５０重量ｐｐｍである。５重量ｐｐｍ未満であると、ポンプの潤滑性が改善されにくく、３００重量ｐｐｍを超えると、ポンプの潤滑性が効果的に向上しない場合がある。

上記（ｃ）成分については、組成物全量基準で、好ましくは５０～５００重量ｐｐｍ、更に好ましくは１００～４００重量ｐｐｍである。５０重量ｐｐｍ未満であると、（ｂ）成分との相乗効果によるポンプの潤滑性が改善されにくく、３００重量ｐｐｍを超えると、（ｂ）成分との相乗効果によるポンプの潤滑性が効果的に向上しない場合がある。

本発明の燃料油組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて酸化防止剤、金属不活性剤、微生物殺菌剤、氷結防止剤、帯電防止剤、腐食防止剤、消泡剤、防錆剤、助燃剤、着色剤、マーカー等の添加剤を適宜加えることができる。これらの添加剤は、前記燃料用添加剤と別に添加してもよいが、通常、燃料油用添加剤のパッケージとして添加される。

【実施例】

以下に、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら制限されるものではない。

実施例１～３；比較例１，２及び参考例１

（１）本発明のディーゼル軽油組成物の調製

（ｉ）供試軽油

下記第１表に示す深度脱硫軽油を使用した。

第１表

項目		測定値	測定方法
密度（ｇ／ｃｍ^3，15℃）		０．８３２１	ＪＩＳＫ２２４９
動粘度（ｍｍ^2/s，30℃）		４．２７９	ＪＩＳＫ２２８３
流動点（℃）		－５．０	ＪＩＳＫ２２６９
曇り点（℃）		３．０	ＪＩＳＫ２２６９
セタン価		５５．１	ＪＩＳＫ２２８０
目詰まり温度（℃）		１．０	ＪＩＳＫ２２８８
硫黄分（重量％）		０．０２６	ＪＩＳＫ２５４１
蒸留性状（℃）	１０容量％点 ５０容量％点 ９０容量％点	２２２．０ ２８８．５ ３５２．０	ＪＩＳＫ２２５４

（ii）添加剤

第２表に示す割合で下記の添加剤を添加して軽油組成物を添加した。

（ａ）成分のコハク酸イミド

無水マレイン酸に数平均分子量９６０のポリブテンを付加させ、さらにテトラエチレンペンタミンを付加させて調製したポリブテニルコハク酸イミドを４０℃の粘度が３２ｍｍ^2/ｓ相当の鉱油で希釈し、６４重量％の濃度にしたものである。

（ｂ）成分の潤滑性向上剤

主成分は炭素数１８の不飽和脂肪酸の混合物であり、リノール酸，オレイン酸及びリノール酸を主成分（各酸の量は１５～５０重量％であり、合計量が９０重量％相当である混合物）とするものであり、炭素数１０の芳香族系溶剤で希釈して有効成分を２０重量％としたものである。

（ｃ）成分の低温流動性向上剤

トリエタノールアミン（２５重量％）、トリベヘン酸エステル（５０重量％）とエチレン－酢酸ビニル共重合体（２５重量％）からなる混合物で、炭素数１０の芳香族系溶剤で希釈して有効成分を５０重量％としたものである。

（２）ノズル清浄性の評価

上記で調製した軽油組成物について次の通りノズル清浄性の評価を行った。

スロット型ノズルを装着した２，４００ｃｃクラスの副室燃焼方式の直列４気筒のディーゼルエンジンを回転数２，４００ｒｐｍ、トルク１２．７ｋｇ・ｍ（負荷率８０％）で１８時間運転した。運転終了後、ノズルの汚損状態を調べるために、空気流量測定装置を用い、ノ

ズルの針弁を０．００～０．６ｍｍまで引き上げた時の噴射口に、０．５ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力の空気を流した時の流量を測定した。この針弁リフト量に対する空気流量を面積計算し、試験前（新品）と試験後の面積比較をし、ノズルの汚損度合いを評価した。試験前後の針弁リフト量に対する空気流量の面積値比較による流量面積維持率が１００％であれば、試験前の新品と同様であり全く汚れていないことを示す。逆に０％であれば、完全に詰まった状態であり燃料が噴射されないことを意味する。その結果を第２表に示す。

（３）潤滑性能の評価

欧州統合委員会のＣＥＣ－Ｆ－０６－Ｔ９４によるＨＦＲＲ（High Frequency Reciprocation Wear Rig：高周波往復動試験機）装置を用い、荷重２００ｇ、試験油温度６０℃、振動周波数５０Ｈｚ、試験時間７５分、試料量２ｍｌの条件で試験片球を摩耗させた。この摩耗痕の広がり量を顕微鏡を用いＸ（横）、Ｙ（縦）方向測定して、平均して摩耗幅（μｍ）を求めた。その結果を第２表に示す。

第２表

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	参考例1
コハク酸イミド添加量＊	５００	５００	１００	0	５００	0
潤滑性向上剤添加量＊	７５	７５	１００	７５	0	0
低温流動性向上剤添加量＊	0	２７５	２７５	0	0	0
ノズル流量面積維持率（%）	７０	７２	５０	３５	５４	３５
ＨＦＲＲ摩耗幅（μｍ）	３３０	３１０	３００	４００	５６０	５８０

（注）＊重量ｐｐｍ

第２表より、本発明の添加剤を添加した軽油組成物は、ノズル流量面積維持率がたかく、噴射ノズルの清浄性を向上させていることがわかる。また、摩耗幅が小さく、潤滑性を向上させることがわかる。

実施例４、５

［排ガス中のＰＭ低減効果および清浄性効果］

下記表３，表４に示すエンジンおよび評価条件でＰＭ（粒子状物質，パテキュレートマターとも言う）の排出量を比較した。すなわち、前記表１（実施例４）及び表５（実施例５）に示す燃料および表３のエンジンを用いて、表４のノズル汚損条件で、５０００ｋｍ走行させた後、表４のノズル清浄性回復条件でノズルを清浄にした。

次に表４のＰＭ排出量測定エンジン条件および、ミニダイリューションネルシステム（堀場製作所製）を用い、デイーゼル自動車粒子状物質試験方法（ＴＲＩＡＳ－２４－５－１９９３）を参照してＰＭ排出量を測定した。その結果を表６に示す。

比較例３、４

また、コハク酸イミドおよび低温流動性向上剤を用いない以外は、実施例４及び５と同様にＰＭ排出量を測定した。結果を表７に示す。

表３　　使用エンジン主要諸元

諸元	内容
気筒配列	直列４気筒
燃焼方式	渦流室式
総排気量（ｃｃ）	２，９８２
圧縮比	２１．２
最大トルク（Ｎ・ｍ／ｒｐｍ）	２８９／２０００
最大出力（Ｋｗ／ｒｐｍ）	９５．６／３６００
噴射ポンプ形式	分配型電子制御方式

表４　エンジン評価条件

	ノズル汚損条件	ノズル清浄性回復運転条件	ＰＭ排出量測定条件
エンジン回転数（ｒｐｍ）	２０００	２６００	１５００
エンジン負荷率（%）	８０	２５	８０
潤滑油温度（℃）	８５	８５	８５
エンジン冷却水温度（℃）	８０	８０	８０
吸入空気温度（℃）	２５	２５	２５
吸入空気湿度（℃）	５０	５０	５０
燃料油温度（℃）	２５	２５	２５
運転時間（ｈｒ）	５０００ｋｍ走行するまで	８	0.5/Test

表５　使用燃料の性状

項目		性状	測定方法
密度（ｇ／ｃｍ^3，１５℃）		０．８２７４	JIS-K-2249
動粘度（ｍｍ^2／ｓ，３０℃）		３．５３５	JIS-K-2283
セタン価		５７．０	JIS-K-2280
硫黄分（ｗｔ％）		０．０４	JIS-K-2541
蒸留性状（℃）	１０容量％点	２０４．０	JIS-K-2254
	５０容量％点	２８３．０	
	９０容量％点	３３０．０	

表６　ＰＭ排出量（実施例）

	実施例４	実施例５
コハク酸イミド添加量＊	１０００	１０００
潤滑性向上剤添加量＊	７５	７５
低温流動性向上剤添加量＊	２７５	２７５
ＰＭ排出量（ｇ／ｋｗｈ）	０．８３４	０．９６５
使用燃料	表１の燃料	表５の燃料

（注）＊重量ｐｐｍ

表７　ＰＭ排出量（比較例）

	比較例３	比較例４
コハク酸イミド添加量＊	０	０
潤滑性向上剤添加量＊	７５	７５
低温流動性向上剤添加量＊	０	０
ＰＭ排出量（ｇ／ｋｗｈ）	１．１５５	１．２５４
使用燃料	表１の燃料	表５の燃料

（注）＊重量ｐｐｍ

産業上の利用可能性

本発明によれば、特に硫黄含量が低減した軽油について、燃料噴射

ポンプの潤滑性及び燃料噴射ノズルの清浄性の向上に対して優れた性能を有する燃料油用添加剤及びそれを含有する燃料油組成物を提供することができる。

請求の範囲

1. （ａ）アルケニルコハク酸イミド化合物又はアルキルコハク酸イミド化合物又はそれらのホウ素付加物、及び（ｂ）潤滑性向上剤を含有してなる９０％点の留出温度が３２０℃以上の燃料油用添加剤。

2. （ａ）アルケニルコハク酸イミド化合物もしくはアルキルコハク酸イミド化合物又はそれらのホウ素付加物、（ｂ）潤滑性向上剤、及び（ｃ）低温流動性向上剤を含有してなる９０％点の留出温度が３２０℃以上の燃料油用添加剤。

3. （ｂ）潤滑性向上剤が、炭素数４～２２の不飽和脂肪酸もしくはそのダイマー酸又はそれらのエステル化物の少なくとも一種である請求項１又は２に記載の燃料油用添加剤。

4. 燃料油に、請求項１～３のいずれかに記載の燃料油用添加剤を添加してなる燃料油組成物。

5. （ａ）成分の添加量が、燃料油組成物全量基準で、２０～１，５００重量ｐｐｍである請求項４記載の燃料油組成物。

6. （ｂ）成分の添加量が、燃料油組成物全量基準で、５～３００重量ｐｐｍである請求項４又は５に記載の燃料油組成物。

7. （ｃ）成分の添加量が、燃料油組成物全量基準で、５０～５００重量ｐｐｍである請求項４～６のいずれかに記載の燃料油組成物。

8. 燃料油が、ディーゼル軽油である請求項４～７のいずれかに記載の燃料油組成物。

9. ディーゼル軽油中の硫黄分含量が０．００１～０．０５重量％である請求項８記載の燃料油組成物。

10. 燃料油の９０％点の留出温度が３２０℃以上である請求項４の燃料油組成物。

11. 燃料油の９０％点の留出温度が３３０℃以上である請求項４の燃

料油組成物。

12. 燃料油の９０％点の留出温度が３４０℃以上である請求項４の燃料油組成物。

13. 燃料油の９０％点の留出温度が３５０℃以上である請求項４の燃料油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/03183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C10L1/08, 1/22

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)
Int.Cl[6] C10L1/08, 1/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-87641, A (Taiho Industries Co., Ltd.), 31 March, 1997 (31. 03. 97), Abstract ; Par. Nos. [0006], [0009] to [0012] (Family: none)	1-13
Y	JP, 38-915, B1 (California Research Corp.), 12 February, 1963 (12. 02. 63), Claims ; page 5, left column (Family: none)	1-13
A	JP, 55-38876, A (Mobil Oil Corp.), 18 March, 1980 (18. 03. 80), Claims ; page 3, lower left column & EP, 8953, A1	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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
30 September, 1999 (30. 09. 99)	12 October, 1999 (12. 10. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP99／03183

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[6]　C10L1／08，1／22

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[6]　C10L1／08，1／22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　1922－1996年
日本国公開実用新案公報　1971－1999年
日本国登録実用新案公報　1994－1999年
日本国実用新案登録公報　1996－1999年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP，9－87641，A（タイホー工業株式会社） 31．3月．1997（31．03．97） 【要約】、段落【0006】、【0009】－【0012】 （ファミリーなし）	1－13
Y	JP，38－915，B1（カリフォルニア リサーチ コーポレーション） 12．2月．1963（12．02．63） 特許請求の範囲、第5頁左欄　（ファミリーなし）	1－13
A	JP，55－38876，A（モービル・オイル・コーポレーション） 18．3月．1980（18．03．80） 特許請求の範囲、第3頁左下欄　&EP，8953，A1	1－13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 30．09．99	国際調査報告の発送日　12.10.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員）　4V　9041 平塚　政宏　印 電話番号　03－3581－1101　内線　3483

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）