(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3561275号
(P3561275)
(45)発行日　平成16年9月2日(2004.9.2)　(24)登録日　平成16年6月4日(2004.6.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C10L 1/22	C10L 1/22	A
C10L 1/18	C10L 1/22	B
C10L 10/00	C10L 1/22	C
	C10L 1/18	B
	C10L 10/00	

請求項の数 5　(全 15 頁)

(21)出願番号	特願平6-515452
(86)(22)出願日	平成5年12月20日(1993.12.20)
(65)公表番号	特表平7-507098
(43)公表日	平成7年8月3日(1995.8.3)
(86)国際出願番号	PCT/US1993/012555
(87)国際公開番号	WO1994/014929
(87)国際公開日	平成6年7月7日(1994.7.7)
審査請求日	平成12年12月11日(2000.12.11)
(31)優先権主張番号	997,981
(32)優先日	平成4年12月28日(1992.12.28)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者
シェブロン　リサーチ　アンド　テクノロジー　カンパニー
アメリカ合衆国９４１２０―７１４１　カリフォルニア州，サンフランシスコ，ポスト　オフィス　ボックス　７１４１
(74)代理人
弁理士　浅村　皓
(74)代理人
弁理士　浅村　肇
(74)代理人
弁理士　木川　幸治
(74)代理人
弁理士　小堀　貞文

最終頁に続く

(54)【発明の名称】脂肪族アミン及びポリアルキルヒドロキシ芳香族を含有する燃料添加剤組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

吸込バルブ付着物を抑制するのに使用する、清浄剤として有効な量の添加剤組成物と、多量の、ガソリン又はディーゼル範囲で沸騰する炭化水素とを含む燃料組成物であって、該添加剤組成物が、

（ａ）少なくとも一つの塩基性窒素原子を有する燃料可溶性の分岐鎖ヒドロカルビル置換アミンであって、そのヒドロカルビル基が、ポリイソブチレンから誘導されかつ約700～2,200の数平均分子量をもち、アミン部分が、ジエチレントリアミン及びエチレンジアミンから成る群から選択されるポリアルキレンポリアミン又はアンモニアから誘導されるもの、及び

（ｂ）ポリアルキル基がポリイソブチレンから誘導されかつ約600～2000の平均分子量を有するポリアルキルフェノール又はその塩であって、該ポリアルキルフェノール：該ヒドロカルビル置換アミン比が約2:1～10:1のもの、を含む、燃料組成物。

【請求項２】

前記アミン部分が、ジエチレントリアミン及びエチレンジアミンから成る群から選択されるポリアルキレンポリアミンである、請求項１に記載の燃料組成物。

【請求項３】

（ｂ）ポリアルキルフェノールのポリアルキル基が、少なくとも50％のメチルビニリデン異性体を有するポリイソブチレンから誘導される、請求項１に記載の燃料組成物。

【請求項４】

（ｂ）ポリアルキルフェノールのポリアルキル基が、少なくとも70％のメチルビニリデン異性体を有するポリイソブチレンから誘導される、請求項１に記載の燃料組成物。
【請求項５】
添加剤組成物の量が、燃料組成物の300～2500ppmである、請求項１に記載の燃料組成物。
【発明の詳細な説明】
〔技術分野〕
本発明は、燃料添加剤組成物に関する。詳しくは、本発明は、脂肪族アミン及びポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物を含有する燃料添加剤組成物に関する。
〔背景技術〕
燃料油及びガソリンの如き液体炭化水素燃料は、長い期間保存又は実際の操作条件下において置くと、或る有害な特性を示す傾向があることは当分野でよく知られている。例えば、操作使用中のガソリンは、ギャブレーター又はインジェクター及び吸込バルブを含めた動力系の種々の点にスラッジ及びワニスを付着する傾向がある。従って、そのような付着物を残す傾向を少なくすることにより液体炭化水素燃料を改良する手段を見出すことが望ましい。
米国特許第3,849,085号明細書には、脂肪族炭化水素基が約500～3,500の範囲の平均分子量を有する高分子量脂肪族炭化水素置換フェノールを約0.01～0.25体積％含有するガソリン沸点範囲の炭化水素混合物からなるモーター燃料組成物が記載されている。この特許には、少量の脂肪族炭化水素置換フェノールを含有するガソリン組成物が、ガソリンエンジンの吸込バルブ及び吸込口付着物の形成を防止又は阻止するのみならず、エンジンのマニホルド中の分解及び付着物形成を最小にしながら、比較的高い作動温度で作動するように設計されたエンジンの燃料組成物の性能を向上させることが教示されている。
米国特許第4,134,846号明細書には、（１）脂肪族炭化水素置換フェノール、エピクロルヒドリン、及び第一又は第二モノ－又はポリ－アミンの反応生成物と、（２）ポリアルキレンフェノールとの混合物からなる燃料添加剤組成物が記載されている。この特許は、そのような組成物がギャブレーター、吸込系、及び燃焼室に対する優れた清浄性を示し、更に、低い濃度で炭化水素燃料中に入れて用いると効果的な防錆性を与えることを教示している。
米国特許第4,231,759号明細書には、（１）アルキル基が約600～3,000の数平均分子量を有する、硫黄を含まない高分子量アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物、（２）少なくとも一つの活性水素原子を有するアミン、及び（３）アルデヒド、のマンニッヒ縮合生成物からなり、然も、反応物の各モル比が1:0.1～10:0.1～10である、燃料添加剤組成物が記載されている。
〔発明の開示〕
本発明は、
（ａ）（１）　少なくとも一つの塩基性窒素原子を有する直鎖又は分岐鎖ヒドロカルビル置換アミンで、そのヒドロカルビル基が約250～3,000の数平均分子量をもつもの、
（２）　（ｉ）約250～3,000の数平均分子量を有する分岐鎖ポリオレフィンから誘導されたポリオレフィンエポキシドと、（ii）アンモニア、１～40個の炭素原子を有するモノアミン、及び２～約12個のアミン窒素原子及び２～約40個の炭素原子を有するポリアミンから選択された窒素含有化合物との反応生成物からなるヒドロキシアルキル置換アミン、及び
（３）　直鎖又は分岐鎖ヒドロカルビル置換コハク酸又はその無水物で、ヒドロカルビル基が約250～3,000の数平均分子量を有するものと、２～約12個のアミン窒素原子及び２～約40個の炭素原子を有するポリアミンとの反応生成物からなる直鎖又は分岐鎖ヒドロカルビル置換スクシンイミド、
からなる群から選択された燃料可溶性脂肪族アミン、及び
（ｂ）　ポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物で、そのポリアルキル基が該ポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物をガソリン又はディーゼル範囲で沸騰する炭化水素に可溶性にするのに充分な分子量及び炭素鎖長さを有するポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物又はそ

の塩、
からなる新規な燃料添加剤組成物を与える。
本発明は、更に、多量のガソリン又はディーゼル範囲で沸騰する炭化水素と、付着物を抑制するのに効果的な量の、上記新規な燃料添加剤組成物とからなる燃料組成物を与える。
更に、本発明は、約150°F～400°Fの範囲で沸騰する不活性で安定な親油性有機溶媒及び約10～70重量％の本発明の燃料添加剤組成物からなる燃料濃厚物を与える。
種々の因子の中で、本発明は、ポリアルキルヒドロキシ芳香族エステルと、脂肪族アミンとの独特な組合せが、内燃機関で、優れた付着物抑制性能を与えると言う思いがけない発見に基づいている。
〔本発明の詳細な説明〕
脂肪族アミン
上述の如く、本発明の燃料添加剤組成物の燃料可溶性脂肪族アミン成分は、直鎖又は分岐鎖ヒドロカルビル置換アミン、ヒドロキシアルキル置換アミン、及びヒドロカルビル置換スクシンイミドからなる群から選択されたアミンである。そのような脂肪酸アミンは、一般に約175℃～300℃の範囲にある正常なエンジン吸込バルブ作動温度で非揮発性になるように充分な分子量を持つのが好ましい。
A.ヒドロカルビル置換アミン
本発明の燃料添加剤組成物の脂肪族アミン成分として用いられるヒドロカルビル置換アミンは、少なくとも一つの塩基性窒素原子を有する直鎖又は分岐鎖ヒドロカルビル置換アミンで、そのヒドロカルビル基が約250～3,000の数平均分子量を有するものである。
ヒドロカルビル基は、好ましくは約700～2,200の範囲、一層好ましくは約900～1,500の範囲の数平均分子量を有する。ヒドロカルビル基は直鎖でも、分岐鎖でもよい。ヒドロカルビル基が直鎖の場合、好ましい脂肪族アミンはオレイルアミンである。
分岐鎖ヒドロカルビルアミンを用いる場合、ヒドロカルビル基はC_2～C_6オレフィンの重合体から誘導されるのが好ましい。そのような分岐鎖ヒドロカルビル基は、通常２～６個の炭素原子を有するオレフィンを重合することにより製造される（エチレンは分岐鎖を与えるように他のオレフィンと共重合する）。分岐鎖ヒドロカルビル基は、一般にその鎖に沿って６個の炭素原子当たり少なくとも一つの分岐、好ましくは鎖に沿って４個の炭素原子当たり少なくとも一つの分岐、一層好ましくは鎖に沿って２個の炭素原子当たり少なくとも一つの分岐を有する。好ましい分岐鎖ヒドロカルビル基は、ポリプロピレン及びポリイソブチレンである。分岐鎖は通常１～２個の炭素原子を有し、好ましくは１個の炭素原子を有し、即ち、メチルである。一般に、分岐鎖ヒドロカルビル基は、約18～約214個の炭素原子、好ましくは約50～約157個の炭素原子を有する。
殆どの場合、分岐鎖ヒドロカルビルアミンは純粋な単一の生成物ではなく、むしろ平均分子量を有する化合物の混合物である。通常分子量の範囲は比較的狭く、指示した分子量の近くに最大値を有する。
分岐鎖ヒドロカルビルアミンのアミン成分は、アンモニア、モノアミン、又はポリアミンから誘導することができる。モノアミン又はポリアミン成分の例には、１～約12個のアミン窒素原子及び１～40個の炭素原子を有し、炭素対窒素比が約1:1～10:1である広い範囲のアミンが含まれる。一般に、モノアミンは１～約40個の炭素原子を有し、ポリアミンは２～約12個のアミン窒素原子及び２～約40個の炭素原子を有する。殆どの場合、アミン成分は純粋な単一の生成物ではなく、むしろ大多数が指定したアミンである化合物の混合物である。一層複雑なポリアミンの場合、主要な生成物として指定した化合物及び少量の類似化合物を含むアミンの混合物である。適当なモノアミン及びポリアミンは、下でヒドロキシアルキル置換アミンについての説明で一層詳しく記述する。
アミン成分がポリアミンである場合、それはアルキレンジアミンを含めたポリアルキレンポリアミンであるのが好ましい。アルキレン基は好ましくは２～６個の炭素原子を有し、一層好ましくは２～３個の炭素原子を有する。そのようなポリアミンの例には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、及びテトラエチレンペンタミンが含まれる。好ましいポリアミンは、エチレンジアミン及びジエチレントリアミンで

ある。
特に好ましい分岐鎖ヒドロカルビルアミンは、ポリイソブテニルエチレンジアミンである。
本発明の燃料添加剤組成物で用いられる分岐鎖ヒドロカルビルアミンは、当分野で知られた慣用的手順により製造される。そのような分岐鎖ヒドロカルビルアミン及びそれらの製造は、米国特許第3,438,757号、第3,565,804号、第3,574,576号、第3,848,056号、及び第3,960,515号明細書（それらの記載は参考のためここに入れてある）に詳細に記述されている。
B.ヒドロキシアルキル置換アミン
本発明の燃料組成物で用いられるヒドロキシアルキル置換アミン添加剤は、（ａ）約250～3,000の平均分子量を有する分岐鎖ポリオレフィンから誘導されたポリオレフィンエポキシドと、（ｂ）アンモニア、１～40個の炭素原子を有するモノアミン、及び２～約12個のアミン窒素原子及び２～約40個の炭素原子を有するポリアミンから選択された窒素含有化合物との反応性生物からなる。この反応生成物のアミン成分は、燃料組成物中での可溶性及び付着物抑制活性を与えるように選択される。
ポリオレフィンエポキシド成分
本発明で用いられるヒドロキシアルキル置換アミン反応生成物のポリオレフィンエポキシド成分は、ポリオレフィンを酸化剤で酸化し、アルキレンオキシド又はエポキシドを与えることにより得られ、その場合オキシラン環はポリオレフィンの二重結合の酸化により誘導される。
ポリオレフィンエポキシドの製造で用いられるポリオレフィン出発材料は、約250～3,000、好ましくは約700～2,200、一層好ましくは約900～1,500の平均分子量を有する高分子量分岐鎖ポリオレフィンである。
そのような高分子量ポリオレフィンは、一般に異なった分子量を有する分子の混合物であり、鎖に沿って６個の炭素原子当たり少なくとも一つの分岐を有し、好ましくは鎖に沿って４個の炭素原子当たり少なくとも一つの分岐を有し、特に好ましくは鎖に沿って２個の炭素原子当たり少なくとも一つの分岐が存在する。これらの分岐鎖オレフィンは、２～６個の炭素原子を有するオレフィン、好ましくは３～４個の炭素原子を有するオレフィン、一層好ましくはプロピレン又はイソブチレンの重合によって製造されたポリオレフィンからなるのが都合がよい。エチレンを用いた場合、それは通常分岐鎖ポリオレフィンを与えるように他のオレフィンと共重合する。付加重合可能なオレフィンとして通常１－オレフィンを用いる。分岐鎖は１～４個の炭素原子、一層普通には１～２個の炭素原子を有し、好ましくはメチルである。
一般に、エポキシドがアミンと反応することができるどのような高分子量分岐鎖ポリオレフィン異性体でも、本発明で用いられる燃料添加剤を製造するのに用いるのに適している。しかし、テトラアルキル置換エポキシドのように立体障害をもつエポキシドは、一般に反応が遅い。
特に好ましいポリオレフィンは、含有されるアルキルビニリデン異性体が、全ポリオレフィン組成物の少なくとも約20%、好ましくは少なくとも50%の量で存在するものである。好ましいアルキルビニリデン異性体には、メチルビニリデン、及びエチルビニリデンが含まれ、メチルビニリデン異性体が一層好ましい。
本発明のポリオレフィンエポキシドを製造するのに用いられる特に好ましい高分子量ポリオレフィンは、少なくとも約20%の一層反応性のメチルビニリデン異性体、好ましくは少なくとも50%、一層好ましくは少なくとも70%含有するポリイソブテンである。適当なポリイソブテンには、BF_3触媒を用いて製造したものが含まれる。メチルビニリデン異性体が全組成物の内の大きな%を占めるそのようなポリイソブデンの製造は、米国特許第4,152,499号及び第4,605,808号明細書に記載されている。
大きなアルキルビニリデン含有量を有する適当なポリイソブデンの例には、ブリティシュ・ペトロリアム（British Petroleum）から入手できるウルトラビス（Ultravis）30、約1300の分子量を有し、メチルビニリデン含有量が約76%のポリイソブテンが含まれる。

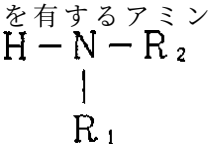
上で述べたように、ポリオレフィンを適当な酸化剤で酸化してアルキレンオキシド、又はポリオレフィンエポキシドを与え、その場合オキシラン環はポリオレフィン二重結合の酸化により形成される。
用いられる酸化剤は、二重結合を酸化するのに用いられるよく知られた慣用的酸化剤のいずれでもよい。適当な酸化剤には、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、過蟻酸、モノ過フタル酸、過樟脳酸、過コハク酸、及び過トリフルオロ酢酸が含まれる。好ましい酸化剤は、過酢酸である。
過酢酸を酸化剤として用いた場合、一般に40％過酢酸溶液及び約５％当量の酢酸ナトリウム（過酢酸と比較して）をポリオレフィンに、約1.5:1～1:1、好ましくは約1.2:1の範囲の過酸対オレフィンモル比で添加する。この混合物を、一般に約20℃～90℃の範囲の温度で反応させる。
慣用的方法により分離した生成ポリオレフィンエポキシドは、用いたオレフィンの種類及び分子量により、一般に室温で液体か又は半固体の樹脂である。
アミン成分
本発明で用いられるヒドロキシアルキル置換アミン反応生成物のアミン成分は、アンモニア、１～40個の炭素原子を有するモノアミン、及び２～約12個のアミン窒素原子及び２～約40個の炭素原子を有するポリアミンから選択された窒素含有化合物から誘導される。アミン成分をポリオレフィンエポキシドと反応させ、本発明の範囲内で用いることができるヒドロキシアルキル置換アミン燃料添加剤を生成させる。アミン成分は、平均して、生成物１分子当たり少なくとも約１個の塩基性窒素原子、即ち強酸によって滴定することができる窒素原子を有する反応生成物を与える。
アミン成分は、２～約12個のアミン窒素原子及び２～約40個の炭素原子を有するポリアミンから誘導されるのが好ましい。ポリアミンは約1:1～約10:1の炭素対窒素比を有するのが好ましい。
ポリアミンは、（Ａ）水素、（Ｂ）１～約10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、（Ｃ）２～約10個の炭素原子を有するアシル基、及び（Ｄ）Ｂ及びＣのモノケト、モノヒドロキシ、モノニトロ、モノシアノ、低級アルキル及び低級アルコキシ誘導体、から選択された置換基で置換されていてもよい。低級アルキル又は低級アルコキシのような言葉で用いられている「低級」とは、１～約６個の炭素原子を有する基を意味する。ポリアミンの塩基性窒素原子の一つの置換基の少なくとも一つは水素であり、例えばポリアミンの塩基性窒素原子の少なくとも一つは第一又は第二アミン窒素原子である。
本発明のアミン成分を記述するのに用いられるヒドロカルビルとは、炭素と水素からなる有機基を指し、それらは脂肪族、脂環式、芳香族又はそれらの組合せ、例えばアラルキルでもよい。好ましくはヒドロカルビル基は脂肪族不飽和、即ちエチレン及びアセチレン、特にアセチレン系不飽和を比較的含まないものである。本発明の置換ポリアミンは一般にＮ－置換ポリアミンであるが、必ずしもそうである必要はない。ヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル等の如きアルキル、プロペニル、イソブテニル、ヘキセニル、オクテニル等の如きアルケニル、２－ヒドロキシエチル、３－ヒドロキシプロピル、ヒドロキシ－イソプロピル、４－ヒドロキシブチル等の如きヒドロキシアルキル、２－ケトプロピル、６－ケトオクチル等の如きケトアルキル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシエチル、プロポキシプロピル、ジエチレンオキシメチル、トリエチレンオキシエチル、テトラエチレンオキシエチル、ジエチレンオキシヘキシル等の如きアルコキシ及び低級アルケノキシアルキルが含まれる。前述のアシル基（Ｃ）は、プロピオニル、アセチル等の如きものである。一層好ましい置換基は、水素、C_1－C_6アルキル及びC_1－C_6ヒドロキシアルキルである。
置換ポリアミン中の置換基は、それらを受入れることができるどの原子の所でも見出される。置換原子、例えば置換窒素原子は、一般に幾何学的に同じではなく、従って本発明で利用される置換アミンは、置換基が同一及び（又は）不同原子に位置するモノ－及びポリ－置換ポリアミンの混合物になることがある。

本発明の範囲内で利用される一層好ましいポリアミンは、アルキレンジアミン、及び置換ポリアミン、例えばアルキル及びヒドロキシアルキル置換ポリアルキレンポリアミンを含めたポリアルキレンポリアミンである。好ましくはアルキレン基は２～６個の炭素原子を有し、好ましくは窒素原子の間に２～３個の炭素原子が存在する。そのような基の例は、エチレン、1,2－プロピレン、2,2－ジメチル－プロピレン、トリメチレン、1,3,2－ヒドロキシプロピレン等である。そのようなポリアミンの例には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジ（トリメチレン）トリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びペンタエチレンヘキサミンが含まれる。そのようなアミンには、分岐鎖ポリアミンの如き異性体及びヒドロキシ－及びヒドロカルビル－置換ポリアミンを含めた前述の置換ポリアミンが含まれる。ポリアルキレンポリアミンの中で、２～12個のアミノ窒素原子及び２～24個の炭素原子を有するものが特に好ましく、C_2－C_3アルキレン　ポリアミンが最も好ましく、即ち、エチレンジアミン、ポリエチレンボリアミン、プロピレンジアミン、及びポリプロピレンポリアミン、特に低級ポリアルキレンポリアミン、例えばエチレンジアミン、ジプロピレントリアミン等が好ましい。特に好ましいポリアルキレンポリアミンは、ジエチレントリアミンである。

本発明で用いられる燃料添加剤のアミン成分は、複素環ポリアミン、複素環置換アミン及び置換複素環化合物で、複素環が酸素及び（又は）窒素を含む５～６員環を一つ以上含むものから誘導されてもよい。そのような複素環は飽和又は不飽和でもよく、前述の（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）から選択された基で置換されてもよい。複素環化合物の例は、２－メチルピペラジン、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）ピペラジン、1,2－ビス（Ｎ－ピペラジニル）エタン、及びN,N′－ビス（Ｎ－ピペラジニル）ピペラジンの如きピペラジン、２－メチルイミダゾリン、３－アミノピペリジン、３－アミノピリジン、Ｎ－（３－アミノプロピル）モルホリン等である。複素環化合物の中でピペラジンが好ましい。

ポリオレフィンエポキシドとの反応により本発明で用いられる添加剤を形成するのに用いることができる典型的なポリアミンには、次のものが含まれる。エチレンジアミン、1,2－プロピレンジアミン、1,3－プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピレンジアミン、Ｎ－（β－アミノエチル）ピペラジン、Ｎ－（β－アミノエチル）ピペラジン、３－アミノ－Ｎ－エチルピペリジン、Ｎ－（β－アミノエチル）モルホリン、N,N′－ジ（β－アミノエチル）ピペラジン、N,N′－ジ（β－アミノエチル）イミダゾリドン－２、Ｎ（β－シアノエチル）エタン－1,2－ジアミン、１－アミノ－3,6,9－トリアザオクタデカン、１－アミノ－3,6－ジアザ－９－オキサデカン、Ｎ－（β－アミノエチル）ジエタノールアミン、Ｎ′アセチルメチル－Ｎ－（β－アミノエチル）エタン－1,2－ジアミン、Ｎ－アセトニル－1,2－プロパンジアミン、Ｎ－（β－ニトロエチル）－1,3－プロパンジアミン、1,3－ジメチル－５（β－アミノエチル）ヘキサヒドロトリアジン、Ｎ－（β－アミノエチル）ヘキサヒドロトリアジン、５－（β－アミノエチル）－1,3,5－ジオキサジン、２－（２－アミノエチルアミノ）エタノール、及び２－［２－（２－アミノエチルアミノ）エチルアミノ］エタノール。

別法として、本発明で用いられるヒドロキシアルキル置換アミンのアミン成分は、次の式を有するアミンから誘導することができる：



（式中、R_1及びR_2は、独立に、水素及び１～約20個の炭素原子を有するヒドロカルビルからなる群から選択され、R_1及びR_2は一緒になって約20個までの炭素原子を有する一種類以上の５－又は６－員環を形成していてもよい）。好ましくはR_1は水素であり、R_2は１～約10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。一層好ましくはR_1及びR_2は水素である。ヒドロカルビル基は直鎖又は分岐鎖でもよく、脂肪族、脂環式、芳香族、又はそれらの組合せでもよい。ヒドロカルビル基は、一つ以上の酸素原子を含んでいてもよい。

上記式のアミンは、R_1とR_2の両方がヒドロカルビルである場合、「第二アミン」として定義されている。R_1が水素R_2がヒドロカルビルである場合、アミンは「第一アミン」として定義されている。R_1とR_2の両方が水素である場合、そのアミンはアンモニアである。
本発明の燃料添加剤を製造するのに有用な第一アミンは、一つの窒素原子及び１～約20個の炭素原子、好ましくは１～10個の炭素原子を有する。第一アミンは、一つ以上の酸素原子を含んでいてもよい。
好ましくは第一アミンのヒドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、２－ヒドロキシエチル、又は２－メトキシエチルである。ヒドロカルビル基は、メチル、エチル、又はプロピルであるのが一層好ましい。
典型的な第一アミンの例は、Ｎ－メチルアミン、Ｎ－エチルアミン、Ｎ－ｎ－プロピルアミン、Ｎ－イソプロピルアミン、Ｎ－ｎ－ブチルアミン、Ｎ－イソブチルアミン、Ｎ－sec－ブチルアミン、Ｎ－ｔ－ブチルアミン、Ｎ－ｎ－ペンチルアミン、Ｎ－シクロペンチルアミン、Ｎ－ｎ－ヘキシルアミン、Ｎ－シクロヘキシルアミン、Ｎ－オクチルアミン、Ｎ－デシルアミン、Ｎ－ドデシルアミン、Ｎ－オクタデシルアミン、Ｎ－ベンジルアミン、Ｎ－（２－フェニルエチル）アミン、２－アミノエタノール、３－アミノ－１－プロパナル、２－（２－アミノエトキシ）エタノール、Ｎ－（２－メトキシエチル）アミン、Ｎ－（２－エトキシエチル）アミン等である。好ましい第一アミンは、Ｎ－メチルアミン、Ｎ－エチルアミン、及びＮ－ｎ－プロピルアミンである。
本発明で用いられる燃料添加剤のアミン成分は、第二アミンから誘導することもできる。第二アミンのヒドロカルビル基は、同じでも異なっていてもよく、一般に１～約20個の炭素原子、好ましくは１～約10個の炭素原子を有する。ヒドロカルビル基の一方又は両方が、一つ以上の酸素原子を含んでいてもよい。
好ましくは第二アミンのヒドロカルビル基は、独立に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、２－ヒドロキシエチル、及び２－メトキシエチルからなる群から選択される。ヒドロカルビル基は、メチル、エチル、又はプロピルであるのが一層好ましい。
本発明で用いることができる典型的な第二アミンには、N,N－ジメチルアミン、N,N－ジエチルアミン、N,N－ジ－ｎ－プロピルアミン、N,N－ジイソプロピルアミン、N,N－ジ－ｎ－ブチルアミン、N,N－ジ－sec－ブチルアミン、N,N－ジ－ｎ－ペンチルアミン、N,N－ジ－ｎ－ヘキシルアミン、N,N－ジシクロヘキシルアミン、N,N－ジオクチルアミン、Ｎ－エチル－Ｎ－メチルアミン、Ｎ－メチル－Ｎ－ｎ－プロピルアミン、Ｎ－ｎ－ブチル－Ｎ－メチルアミン、Ｎ－メチル－Ｎ－オクチルアミン、Ｎ－エチル－Ｎ－イソプロピルアミン、Ｎ－エチル－Ｎ－オクチルアミン、N,N－ジ（２－ヒドロキシエチル）アミン、N,N－ジ（３－ヒドロキシプロピル）アミン、N,N－ジ（エトキシエチル）アミン、N,N－ジ（プロポキシエチル）アミン等が含まれる。好ましい第二アミンは、N,N－ジメチルアミン、N,N－ジエチルアミン、及びN,N－ジ－ｎ－プロピルアミンである。
環式第二アミンも、本発明の添加剤を形成するのに用いることができる。そのような環式化合物では、上記式のR_1及びR_2は、一緒になって、約20個までの炭素原子を有する一つ以上の５－又は６－員環を形成する。アミン窒素原子を有する環は一般にして飽和しているが、一つ以上の飽和又は不飽和環に融合していてもよい。それらの環は、１～約10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基で置換されていてもよく、一つ以上の酸素原子をもっていてもよい。
適当な環式第二アミンには、ピペリジン、４－メチルピペリジン、ピロリジン、モルホリン、2,6－ジメチルモルホリン等が含まれる。
多くの場合、アミン成分は単一の化合物ではなく、一種又は数種の化合物が主体になって、記載した平均組成をもつ混合物である。例えば、アジリジンの重合又はジクロロエチレンとアンモニアとの反応により製造されたテトラエチレンペンタミンは、低級及び高級アミン化合物の両方、例えば、トリエチレンテトラミン、置換ピペラジン及びペンタエチレンヘキサミンを含むであろうが、組成物は主にテトラエチレンペンタミンで、全アミン組成物の実験式はテトラエチレンペンタミンの式に非常に近いであろう。最後に、ポリアミ

ンの種々の窒素原子が幾何学的に同じでない場合のポリアミンを用いて本発明の化合物を製造する場合、幾つかの置換異性体が可能であり、最終的生成物内に包含される。アミンの製造方法及びそれらの反応は、シヂェウィック（Sidgewick）著「窒素の有機化学」（The Organic Chemistry of Nitrogen）（Clarendon Press、オックスフォード、1966）；ノラー（Noller）著「有機化学物の化学」（Chemistry of Organic Compounds）（Saunders、フィラデルフィア、1957）、第２版；及びカーク・オスマー、「エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー」第２版、特に第２巻、第99頁－第116ページに詳細に記述されている。

ヒドロキシアルキル置換アミン反応生成物の製造

上で述べたように、本発明で用いられる燃料添加剤は、（ａ）約250～3,000の平均分子量を有する分岐鎖ポリオレフィンから誘導されたポリオレフィンエポキシドと、（ｂ）アンモニア、１～40個の炭素原子を有するモノアミン、及び２～約12個のアミン窒素原子及び２～約40個の炭素原子を有するポリアミンから選択された窒素含有化合物との反応生成物であるヒドロキシアルキル置換アミンである。

ポリオレフィンエポキシドとアミン成分との反応は、一般にそのまま、又は溶媒を用いて、約100℃～250℃、好ましくは約180℃～約220℃の範囲の温度で行われる。反応圧力は、一般に約１～150気圧の範囲に維持される。反応圧力は反応温度、溶媒が存在するか否か、アミン成分の沸点に依存して変化する。反応は、通常酸素が存在しない中で行われ、触媒を入れて、又は入れずに行うことができる。希望の生成物は水で洗浄し、通常真空を利用して、全ての残留溶媒を除去することにより得ることができる。

塩基性アミン窒素対ポリオレフィンエポキシドのモル比は、一般にエポキシド１モル当たり約３～50モルの塩基性アミン窒素、一層普通にはエポキシド１モル当たり約５～20モルの塩基性アミン窒素の範囲にあるであろう。モル比は、特定のアミン及び希望のエポキシド対アミン比に依存する。アミンの多置換は通常抑制するのが望ましいので、一般に非常に過剰のモル数のアミンが用いられている。

ポリオレフィンエポキシドとアミンとの反応は、触媒を入れて、又は入れずに行うことができる。用いる場合、適当な触媒には、三塩化アルミニウム、三フッ化硼素、四塩化チタン、塩化第二鉄等の如きルイス酸が含まれる。

他の有用な触媒には、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ等の如き、ブレンステッド(Brönsted)及びルイス酸部位の両方を含む固体触媒が含まれる。

反応は、反応溶媒を存在させ、或は存在させずに行うこともできる。反応溶媒は、一般に反応生成物の粘度を減少させるのに必要な時にはいつでも用いられる。これらの溶媒は、安定で、反応物及び反応生成物に対し不活性であるべきである。好ましい溶媒には、脂肪族又は芳香族炭化水素、或は脂肪族アルコールが含まれる。

反応温度、用いられる特定のポリオレフィンエポキシド、モル比、及び特定のアミンのみならず、触媒が存在するか否かによって、反応時間は１時間未満から約72時間の範囲になるであろう。

充分な長さの時間に亙って反応を行なった後、反応混合物を炭化水素・水又は炭化水素・アルコール・水媒体による抽出にかけ、形成された低分子量アミン塩及び未反応ポリアミンから生成物を分離することができる。次に生成物を溶媒の蒸発により単離してもよい。

殆どの場合、本発明で用いられる添加剤組成物は純粋な単一の生成物ではなく、むしろ平均分子量を有する化合物の混合物である。通常、分子量の範囲は比較的狭く、指示した分子量の近くに最大値を有する。同様に、ポリアミンの如き一層複雑なアミンの場合、組成物は、平均の組成物として示した化合物を主要な生成物として含み、その主要な化合物と組成上比較的近似した同類の化合物を少量含むアミンの混合物である。

C.ヒドロカルビル置換スクシンイミド

本発明の燃料添加剤組成物の脂肪族アミン成分として用いることができるヒドロカルビル

置換スクシンイミドは、直鎖又は分岐鎖ヒドロカルビル置換コハク酸又はその無水物で、そのヒドロカルビル基が約250～3,000の数平均分子量を有するものと、２～約12個のアミン窒素原子及び２～約40個の炭素原子を有するポリアミンとの反応生成物からなる直鎖又は分岐鎖ヒドロカルビル置換スクシンイミドである。

ヒドロカルビル基は、好ましくは約700～2,200の範囲、一層好ましくは約900～1,500の範囲の数平均分子量を有する。ヒドロカルビル基は直鎖か又は分岐鎖のものでよい。好ましくは、ヒドロカルビル基は分岐鎖ヒドロカルビル基である。

分岐鎖ヒドロカルビル置換スクシンイミドを用いる場合、分岐鎖ヒドロカルビル基は、C_2～C_6オレフィンの重合体から誘導されるのが好ましい。そのような分岐鎖ヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル置換アミン及びヒドロキシアルキル置換アミンについての説明で上で一層詳しく記述してある。分岐鎖ヒドロカルビル基は、ポリプロピレンとポリイソブチレンから誘導されるのが好ましい。分岐鎖ヒドロカルビル基はポリイソブチレンから誘導されるのが一層好ましい。

本発明で用いられるスクシンイミドは、直鎖又は分岐鎖ヒドロカルビル置換コハク酸又はその無水物と、２～約12個のアミン窒素原子及び２～約40個の炭素原子を有するポリアミンとを反応させることにより製造する。

ヒドロカルビル置換コハク酸無水物は当分野でよく知られており、例えば、米国特許第3,361,673号及び第3,676,089号に記載されているように、オレフィンと無水マレイン酸との熱的反応により製造される。別法として、ヒドロカルビル置換コハク酸無水物は、例えば、米国特許第3,172,892号に記載されているように、塩素化オレフィンと無水マレイン酸との反応により製造することができる。これらの反応で用いられるオレフィンは、約250～約3,000の範囲の数平均分子量を有する。好ましくはオレフィンの数平均分子量は約700～約2,200、一層好ましくは約900～1,500である。

ポリアミノアルケニル又はアルキルスクシンイミドを生成するポリアミンとアルケニル又はアルキルコハク酸又はその無水物との反応は当分野でよく知られており、例えば、米国特許第3,018,291号、第3,024,237号、第3,172,892号、第3,219,666号、第3,223,495号、第3,272,746号、第3,361,673号及び第3,443,918号に記載されている。

スクシンイミドのアミン成分

ヒドロキシ置換スクシンイミドのアミン部分は、２～約12個のアミン窒素原子及び２～約40個の炭素原子を有するポリアミンから誘導されるのが好ましい。ポリアミンは好ましくはヒドロカルビル置換コハク酸又はその無水物と反応させて、本発明の範囲に入る用途で用いられるヒドロカルビル置換スクシンイミド燃料添加剤を生成させる。ジアミンを含めたポリアミンは、平均してスクシンイミド１分子当たり少なくとも約１個の塩基性窒素原子、即ち、強酸で滴定することができる窒素原子を有するスクシンイミド生成物を与える。ポリアミンは、約1:1～約10:1の炭素対窒素比を有するのが好ましい。ポリアミンは、水素、１～約10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、２～約10個の炭素原子を有するアシル基、１～10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基のモノケトン、モノヒドロキシ、モノニトロ、モノシアノ、アルキル、及びアルコキシ誘導体から選択された置換基で置換されていてもよい。ポリアミンの塩基性窒素原子の少なくとも一つが第一又は第二アミノ窒素であるのが好ましい。本発明で用いられるポリアミン成分は、米国特許第4,191,537号明細書に一層詳しく記載され、例示されている。

本発明で用いられるアミン成分を記述するのに用いられているヒドロカルビルとは、脂肪族、脂環式、芳香族、又はそれらの組合せ、例えば、アラルキルでもよい炭素と水素からなる有機基を指す。ヒドロカルビル基は、脂肪族不飽和、即ち、エチレン系及びアセチレン系、特にアセチレン系不飽和を比較的含まないのが好ましい。本発明の範囲内で使用される一層好ましいポリアミンは、アルキレンジアミン、置換ポリアミン、例えば、アルキル及びヒドロキシアルキル置換ポリアルキレンポリアミンを含めたポリアルキレンポリアミンである。好ましくは、アルキレン基は２～６個の炭素原子を有し、好ましくは窒素原子の間に２～３個の炭素原子が存在する。そのようなポリアミンの例には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジ（トリメチレン）トリアミン

、ジプロピレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等が含まれる。ポリアルキレンポリアミンの中には、２～12個のアミン窒素原子及び２～24個の炭素原子を有するポリエチレンポリアミン及びポリプロピレンポリアミンが特に好ましく、特に低級ポリアルキレンポリアミン、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、プロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン等が最も好ましい。特に好ましいポリアミンは、エチレンジアミン及びジエチレントリアミンである。

ポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物

上で述べた如く、本発明の燃料添加剤組成物のポリアルキルヒドロキシ芳香族成分は、ポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物又はその塩であり、その場合、ポリアルキル基は、そのポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物をガソリン又はディーゼル範囲で沸騰する炭化水素に可溶性にするのに充分な分子量及び炭素鎖長を有する。本発明の脂肪族アミン成分と同様に、ポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物は、一般に約175℃～300℃の範囲にある正常なエンジン吸込バルブ作動温度で非揮発性になるように充分な分子量を持つのが好ましい。

一般に、ポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物のポリアルキル置換基は、約400～5,000、好ましくは約400～3,000、一層好ましくは約600～2,000の範囲の平均分子量を有する。

本発明で用いることができるポリアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物は、ヒドロキシ芳香族炭化水素から誘導される。そのようなヒドロキシ芳香族化合物には、１～４、好ましくは１～３個のヒドロキシ基を有する単核モノヒドロキシ及びポリヒドロキシ芳香族炭化水素が含まれる。適当はヒドロキシ芳香族化合物には、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール等が含まれる。好ましいヒドロキシ芳香族化合物はフェノールである。

適当なポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物及びそれらの製造方法は、例えば、米国特許第3,849,085号、第4,231,759号、及び第4,238,628号（それらの記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。

本発明で用いられるポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物のポリアルキル置換基は、一般に、モノオレフィン、特に１－モノ－オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等の重合体又は共重合体であるポリオレフィンから誘導することができる。用いられるモノ－オレフィンは、２～約24個の炭素原子、一層好ましくは約３～12個の炭素原子を有するのが好ましい。一層好ましいモノ－オレフィンには、プロピレン、ブチレン、特にイソブチレン、１－オクテン及び１－デセンが含まれる。そのようなモノ－オレフィンから製造されるポリオレフィンには、ポリプロピレン、ポリブテン、特にポリイソブテン、及び１－オクテンや１－デセンから生成したポリαオレフィンが含まれる。

本発明で用いられているポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物を製造するのに用いられる好ましいポリイソブテンは、少なくとも約20%、好ましくは少なくとも50%、一層好ましくは少なくとも70%の一層反応性のメチルビニリデン異性体を含むポリイソブテンである。適当なポリイソブテンには、BF_3触媒を用いて製造されたものが含まれる。メチルビニリデン異性体が全組成物の大きな%を占めるそのようなポリイソブテンの製造方法は、米国特許第4,152,499号及び第4,605,808号明細書に記載されている。

大きなアルキルビニリデン含有量を有する適当なポリイソブテンの例には、ブリテッシュ・ペトロリアム（British Petroleum）から入手することができるウルトラビス（Ultravis）30、約1300の分子量及び約74%のメチルビニリデン含有量を有するポリイソブテンが含まれる。

本発明で用いられるポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物を製造する数多くの方法が知られており、それらのいずれでも本発明の燃料添加剤組成物のポリアルキルヒドロキシ芳香族成分を製造するのに適していると考えられる。そのような方法の一つに、米国特許第3,849,085号明細書に記載されているような、塩化アルミニウム・硫酸触媒の存在下でオレフィン重合体とフェノールとを反応させる方法が含まれる。同様に、米国特許第4,231,759号明細書には、ポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物が、三フッ化硼素の如きアルキル化触媒の存在下でポリプロピレン、ポリブチレン、及び他のポリアルキレン化合物による

フェノールのアルキル化により得ることができることが記載されている。
ポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物を製造する一つの好ましい方法が米国特許第4,238,628号明細書に記載されている。この特許は、三フッ化硼素及びフェノールからなる錯体を約０℃～60℃でプロピレン又は末端エチレン単位を有する高級オレフィン重合体でアルキル化することにより非劣化アルキル化フェノールを製造する方法を教示しており、この場合錯体対オレフィン重合体のモル比は約1:1～3:1である。好ましいオレフィン重合体には、末端エチレン単位を有するポリブテンが含まれる。
本発明の燃料添加剤組成物で使用することができる好ましいポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物には、ポリプロピレンフェノール、ポリイソブチレンフェノール、及びポリαオレフィン、特に１－デセンオリゴマーから誘導されたポリアルキルフェノールが含まれる。
ポリアルキル基が１－オクテン及び１－デセン　オリゴマーの如きポリαオレフィンから誘導されているポリアルキルフェノールは、1990年７月12日に公開されたPCT国際特許出願No.WO　90/07564公報（その記載は参考のためここに入れてある）に記載されている。この公報は、そのようなポリアルキルフェノールが適当なポリαオレフィンをアルキル化触媒の存在下でフェノールとそのまま又は不活性溶媒中で大気圧で約60℃～200℃の温度で反応させることにより製造することができることを教示している。この反応に好ましいアルキル化触媒は、ペンシルバニア州フィラデルフィアのローム・アンド・ハース社から入手できるアンバーリスト（Amberlyst）15（登録商標名）の如きスルホン酸触媒である。
アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、置換アンモニウム及びスルホニウム塩の如きポリアルキルヒドロキシ芳香族成分の塩も、本発明の燃料添加剤組成物で用いることを考慮に入れている。好ましい塩は、ポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物のアルカリ金属塩であり、特にナトリウム及びカリウム塩、及び置換アンモニウム塩である。
燃料組成物
本発明の燃料添加剤組成物は、一般にガソリン又はディーゼル範囲で沸騰する炭化水素蒸留物燃料で用いられる。希望の清浄性及び分散性を達成するのに必要なこの添加剤組成物の適切な濃度は、用いる燃料の種類、他の清浄剤、分散剤及び他の添加物等の存在によって変化する。しかし、一般に、最良の結果を達成するためには、重量で、基礎燃料一部当たり150～7500ppm、好ましくは300～2500ppmの本発明の添加剤組成物が必要である。
個々の成分に関して、本発明の添加剤組成物を含有する燃料組成物は、一般に約50～2500ppmの脂肪族アミン及び約100～5000ppmのポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物を含有する。ポリアルキルヒドロキシ芳香族対脂肪族アミンの比は、一般に約0.5～10:1の範囲にあり、好ましくは約2:1以上である。
付着物抑制添加剤は、約150°F～400°Fの範囲で沸騰する不活性で安定な親油性有機溶媒を用いて濃厚物として配合してもよい。好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン、又は一層高い沸点の芳香族又は芳香族シンナーの如き脂肪族又は芳香族炭化水素溶媒を用いる。炭化水素溶媒と組合せて、イソプロパノール、イソブチルカルビノール、ｎ－ブタノール等の如き約３～８個の炭素原子を有する脂肪族アルコールも、清浄剤・分散剤添加剤と共に用いるのに適している。濃厚物では、本発明の添加剤組成物の量は、通常少なくとも10重量％、一般に70重量％を超えず、好ましくは10～50重量％、最も好ましくは10～25重量％である。
ガソリン燃料では、他の燃料添加物、例えばアンチノック剤、例えば、メチルシクロペンタジエニル　マンガン　トリカルボニル、テトラメチル又はテトラエチル鉛、又は種々の置換アミン等の如き他の分散剤又は清浄剤を含有させてもよい。また、アリールハロゲン化物、例えば、ジクロロベンゼン、又はアルキルハロゲン化物、例えば、二臭化エチレンの如き鉛除去剤を含有させてもよい。更に、酸化防止剤、金属不活性化剤、流動点降下剤、腐食防止剤及び解乳化剤を存在させてもよい。
ディーゼル燃料では、流動点降下剤、流動性改良剤、セタン改良剤等の如き他のよく知られた添加物を用いることができる。

次の実施例は、本発明の特定の態様を例示するために与えられており、本発明の範囲を何等限定するものと解釈されるべきではない。

〔実施例〕

例１

ポリイソブチルフェノールの製造

磁気撹拌器、還流凝縮器、温度計、添加漏斗、及び窒素導入口を具えたフラスコに、203.2gのフェノールを入れた。そのフェノールを40℃に温め、熱源を除去した。次に73.5mlの三フッ化硼素エーテレートを滴下した。1040gのウルトラビス（Ultravis）10ポリイソブチル〔ブリテッシュ・ペトロリアムから入手された分子量950、メチルビニリデン76%〕を1,863mlのヘキサンに溶解した。そのポリイソブチルを、22～27℃の温度を維持する速度で反応を添加した。反応混合物を室温で16時間撹拌した。次に、濃水酸化アンモニウム400mlを添加し、次に2,000mlのヘキサンを添加した。反応混合物を水で洗浄し（2,000mlで３回）、硫酸マグネシウムで乾燥し、

沪過し、

真空中で溶媒を除去し、1,056.5gの粗製反応生成物を得た。その粗製反応性生物は、プロトンNMR、及びシリカゲルによるクロマトグラフであって、ヘキサンで溶解し、次にヘキサン：酢酸エチル：エタノール（93:5:2）により溶離するクロマトグラフにより、希望の生成物を80%含有することが決定された。

例２

エンジン試験

本発明の添加剤組成物の吸込バルブ及び燃焼室の両方の付着物抑制性能を評価するため実験室用エンジン試験を用いた。試験エンジンは、ゼネラル・モーターズ社で製造された4.3リットル、TBI（スロットル体噴射）、V6エンジンであった。

主要なエンジン形状を下に示す：

表Ｉ－エンジン形状

シリンダー内径	10.16ｃｍ
ストローク	8.84ｃｍ
排気量	4.3リットル
圧縮比	9.3:1

試験手順は、典型的な駆動条件を表す指定された荷重及び速度計画に従って40時間（１日24時間）のエンジン操作を含んでいた。試験中のエンジン操作工程は次の通りである：

表II－エンジン駆動工程

工程	モード	モード時間（秒）*	ダイナモメーター荷重 （ｋｇ）	エンジン速度（ｒｐｍ）
1	アイドル	60	0	800
2	市内走行	150	10	1,500
3	加速	40	25	2,800
4	重ＨＷＹ走行	210	15	2,200
5	軽ＨＷＹ走行	60	10	2,200
6	アイドル	60	0	800
7	市内走行	180	10	1,500
8	アイドル	60	0	800

* 工程番号３を除き、全ての工程で１５秒の移行変速期間が含まれている。工程３は２０秒の移行変速期間を含んでいる。

試験実験は、全て市販無鉛燃料として代表的な同じ基礎ガソリンを用いて行なった。結果を表IIIに記載する。

表III
実験室エンジン試験結果

添加剤	濃度 (ppm)		吸込バルブ付着物 mg	燃焼室付着物 mg
基礎燃料	-	実験１	530	1,455
		実験２	510	1,341
		平均	520	1,398
アミン／ニュートラル(neutral)油[a]	200/800	実験１	203	2,585
		実験２	224	2,565
		平均	214	2,575
ポリアルキルフェノール[b]	400	実験１	90	2,190
		実験２	104	2,534
		平均	97	2,362
アミン／ポリアルキルフェノール[c]	200/400	実験１	25	2,228
		実験２	67	2,121
		平均	46	2,175

[a] ２００ｐｐｍのポリイソブチル（ＭＷ＝１３００）エチレンジアミンと、８００ｐｐｍのシェブロン（Chevron）５００Ｒニュートラル油との混合物。ポリイソブチル基は、パラポル（Parapol）１３００ポリイソブテンから誘導された。

[b] ウルトラビス１０ポリイソブチル（ＭＷ＝９５０）フェノール。

[c] ２００ｐｐｍのポリイソブチル（ＭＷ＝１３００）エチレンジアミンと、４００ｐｐｍのウルトラビス１０ポリイソブチル（ＭＷ＝９５０）フェノールとの混合物。

表IIIに示した結果は、ポリイソブチルフェノールとポリイソブチルエチレンジアミンとの組合せが、夫々の成分単独よりも、著しく良好な吸込バルブ付着物抑制を与え、相乗効果を有することを示している。また、ポリイソブチルエチレンジアミンにポリイソブチルフェノールを添加すると、ポリイソブチルエチレンジアミン単独に比較して、燃焼室付着物重量を減少する。

フロントページの続き

(72)発明者　チャーペック，リチャード　イー.
アメリカ合衆国　９４９３１　カリフォルニア州コタティ，サイプレス　アベニュー８９６２

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　特開昭５９－０１１３９５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－５００９６０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C10L 1/22
C10L 1/18
C10L 10/00