

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3547462号

(P3547462)

(45) 発行日 平成16年7月28日(2004.7.28)

(24) 登録日 平成16年4月23日(2004.4.23)

(51) Int.Cl.⁷

C10L 1/18

C10L 1/16

F I

C10L 1/18

C

C10L 1/16

請求項の数 14 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平5-228728
 (22) 出願日 平成5年9月14日(1993.9.14)
 (65) 公開番号 特開平6-184568
 (43) 公開日 平成6年7月5日(1994.7.5)
 審査請求日 平成12年8月2日(2000.8.2)
 (31) 優先権主張番号 92308319.0
 (32) 優先日 平成4年9月14日(1992.9.14)
 (33) 優先権主張国 オランダ(NL)

(73) 特許権者 590002105
 シエル・インターナショナル・リサーチ・
 マートスハツペイ・ペー・ヴェー
 オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
 ・エル、カレル・ファン・ビューランドトラ
 ー・30
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100080403
 弁理士 中村 至
 (74) 代理人 100094776
 弁理士 船山 武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガソリン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

火花点火機関に於ける用途に好適な主要な量のガソリンと；8個から16個の炭素原子を含有する少なくとも1種類のアルファオレフィン性単量体から誘導される18個から80個の炭素原子を含有する水素化オリゴマーであり、 100 に於ける粘度が $2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ から $2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ (2センチストークから20センチストーク) の範囲である小量のポリアルファオレフィンと；グリコール類、それらのモノエステル及びジエステルから選ばれる400から3000の範囲の数平均分子量 (M_n) を有する小量のポリオキシアルキレン化合物とから成ることを特徴とするガソリン組成物であって、ポリアルファオレフィン：ポリオキシアルキレン化合物の重量比が1：10から10：1の範囲であるガソリン組成物。

10

【請求項2】

ポリアルファオレフィンが、8個から12個の炭素原子を含有するアルファオレフィン性単量体から誘導されることを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

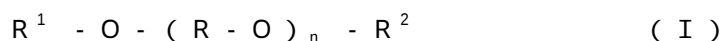
【請求項3】

ポリアルファオレフィンが、 100 に於いて $6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ から $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ (6センチストークから10センチストーク) の範囲の粘度を有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

ポリオキシアルキレン化合物が一般式

20



(ここで、 R^1 及び R^2 は、独立に水素原子又は C_{1-40} のヒドロカルビル基を表し、各 R は、独立に C_{2-8} のアルキレン基を表し、 n はポリオキシアルキレン化合物の M_n が 700 から 2000 の範囲のものを示す) を有することを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

R^1 が C_{8-20} アルキル基を表し、 R^2 が水素原子を表すことを特徴とする、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

各 R が独立に C_{2-4} アルキレン基を表すことを特徴とする、請求項 4 又は 5 に記載の組成物。 10

【請求項 7】

ポリアルファオレフィン及びポリオキシアルキレン化合物が全組成物に対し 100 ppm から 1200 ppm の範囲の量で共に存在することを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

更に、少量の少なくとも 1 種類の炭化水素可溶性無灰分散剤を含有することを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

分散剤が、ポリオレフィンの M_n が 800 から 5000 の範囲であるポリオレフィン置換 スクシンイミド誘導体から成ることを特徴とする、請求項 8 に記載の組成物。 20

【請求項 10】

無灰分散剤が、全組成物に対し 30 ppm から 500 ppm の範囲の量で存在することを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

ポリアルファオレフィン：ポリオキシアルキレン化合物の重量比が 1 : 5 から 5 : 1 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 12】

ガソリン相溶性希釈剤、請求項 1 で定義したポリアルファオレフィン、請求項 1 で定義したポリオキシアルキレン化合物 (ポリアルファオレフィン：ポリオキシアルキレン化合物の重量比は 1 : 10 から 10 : 1 の範囲である)、及び必要に応じて加えられる少なくとも 1 種類の炭化水素可溶性無灰分散剤から成ることを特徴とする、ガソリンへの添加に好適な濃縮物。 30

【請求項 13】

ポリアルファオレフィン及びポリオキシアルキレン化合物が 20 % w から 80 % w の範囲の量で共に存在し、無灰分散剤が存在する場合 5 % w から 30 % w の範囲の量で存在する (全てのパーセンテージは希釈剤に対するものである) ことを特徴とする、請求項 12 に記載の濃縮物。

【請求項 14】

火花点火内燃機関の操作方法であって、当該機関の燃焼室に請求項 1 から 11 のいずれかに記載のガソリン組成物を導入することを特徴とする、火花点火内燃機関の操作方法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、火花点火機関に於ける用途に好適な主要な量のガソリン及び少量の少なくとも 1 種類の添加物から成るガソリン組成物、並びにかかるガソリン組成物を調製するためガソリンへの添加に好適な添加濃縮物に関する。

【0002】

【従来の技術】

EP - A - 290 088 は、火花点火機関に於ける用途に好適な主要な量のガソリンと 50

、100 に於ける粘度が $2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ から $2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ (2センチストークから20センチストーク)である小量のポリアルファオレフィン[好ましくは、これは8個から12個の炭素原子を含有するアルファオレフィン性単量体から誘導される18個から80個の炭素原子を含有する水素化オリゴマーである]と、任意に加えられる、小量の油溶性脂肪族ポリアミン及び/又は少なくとも1個の炭素原子上にポリオレフィン置換基を有するコハク酸誘導体のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び/又は数平均分子量 (M_n) 500 から 1500 の範囲の C_2 から C_6 の単量体から誘導されるポリオレフィンとから成るガソリン組成物を開示している。

【0003】

米国特許第3,901,665は、

10

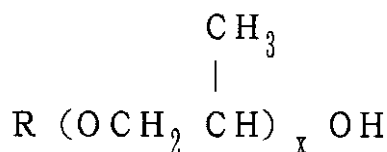
A. ガソリン沸点範囲で沸騰する炭化水素から成る主要な量の液体炭化水素燃料並びに、当該燃料の重量に対し

B. 約0.01重量パーセントから約0.06重量パーセントの、約400から約1400好ましくは約400から約900の分子量を有する3-炭素オレフィン又は4-炭素オレフィン、好ましくは、ポリイソブチレン及び、

C. 約0.008重量パーセントから約0.016重量パーセントの、一般式

【0004】

【化1】



20

【0005】

(ここで、Rは、炭素原子1個から20個、好ましくは10個から18個のアルキル基を表し、xは、4から20の平均値を有する)で表されるポリオキシアルキレン化合物から成り、添加組成物が実質的にB及びCから成る、

30

改良された氷結防止及びキャブレター洗浄力を特徴とする液体炭化水素燃料組成物を開示している。

【0006】

米国特許第3,658,494は、少なくとも1種の通常液体である主要量の燃料及び、該燃料に可溶性の小量の添加物の組み合わせから成る燃料組成物を開示しており、この添加物の組み合わせは、(a)グリコール又はポリグリコールのモノエーテルである少なくとも1種類のオキシ化合物及び、(b)アシル基中に少なくとも30個の脂肪族炭素原子が存在することによって特徴付けられる少なくとも1個の実質的に飽和したカルボン酸のエステル類、アミド類、イミド類、アミジン類及びアミン塩から成る群から選ばれる少なくとも1種類の燃料可溶性分散剤から成り、オキシ化合物対分散剤の重量比は約0.1:1から約1:0.1、好ましくは0.1:1から約2.5:1である。実施例に於いて用いられたオキシ化合物は、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、及びエチレングリコールモノフェニルエーテルである。

40

【0007】

EP-A-384605は、ガソリン沸点範囲で沸騰する炭化水素の混合物及び更に(i)定義されたヒドロカルビル置換二塩基酸と定義されたポリオキシアルキレンジアミンとの反応生成物、(ii) C_{2-10} 炭化水素のポリオレフィン重合体、共重合体、対応するアミノ化もしくは水素化重合体又は共重合体、又はそれらの混合物(該ポリオレフィン重合体又は共重合体は500から10,000の範囲の分子量を有する)である重合成分、

50

(i i i) 5 0 0 - 2 0 0 0 の範囲の分子量を有するポリアルキレングリコール、及び (i v) 潤滑油から成るモーター燃料組成物を開示している。(i i) に関連して、通常ポリオレフィン重合体成分が調製されるオレフィン単量体は、好ましくは不飽和 C_{2-6} 炭化水素であると記載されている (9 ページ、39、40 行)。ポリアルキレングリコール (i i i) は、好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリブチレングリコールから成る群から選ばれると記載されている (10 ページ、39、40 行)。

【 0 0 0 8 】

E P - A - 5 2 6 1 2 9 (1 9 9 3 年 2 月 3 日に公開) は、(i) ポリアミンと (i i) 少なくとも 1 種類の非環式ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤との反応生成物及び、
未水素化処理ポリ - α - オレフィンから成る、内燃機関に於けるオクタン要求特性の増大
を抑制するための燃料添加物濃縮物を開示している。E P - A - 5 2 6 1 2 9 は、更に
、小量ではあるが効果的な量の、(a) (i) ポリアミンと (i i) 少なくとも 1 種類の
非環式ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤との反応生成物から成る燃料添加物、(b)
本明細書に記載の試験方法によって測定した数値が約 5 0 % 以下の揮発度を有する未水
素化処理ポリ - α - オレフィン、(c) 並びに任意に加えられる、(A) 約 9 0 未満の粘
度指数及び本明細書に記載の試験方法によって測定した数値が 5 0 % 以下の揮発度を有す
る鉱油、(B) 酸化防止剤、又は、(C) 抗乳化剤又は、(D) 芳香族炭化水素溶媒又は
、(E) 腐食防止剤、又は成分 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) の内の 2 種、
3 種、4 種又は 5 種類全ての組み合わせを含有する、主要な量のガソリン沸点範囲の炭化
水素又は、炭化水素 / オキシジェネート混合物又は、オキシジェネートから成る燃料組成
物について詳細に記載しており、このポリ - α - オレフィンが未水素化処理ポリ - α - オ
レフィンであることを必須の特徴としているのは明白である。抗乳化剤 (c) としては、
ポリオキシアルキレングリコール類、オキシアルキル化フェノール性樹脂類、及び特にこ
れらの混合物が挙げられる。

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

驚くべきことに、本研究者等は、特定のポリ - α - オレフィン類と特定のポリオキシアル
キレングリコール誘導体との組み合わせを包含するガソリンが、エンジン吸気系統デポジ
ット量及び弁固着量を最少限にするという有利な組み合わせ条件の見地から驚異的にエン
ジン性能を増強することを見い出した。

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明によれば、火花点火機関に於ける用途に好適な主要な量のガソリンと；8個から1
6個の炭素原子を含有する少なくとも1種類のアルファオレフィン性単量体から誘導され
る18個から80個の炭素原子を含有する水素化オリゴマーであり、100 に於ける粘
度が $2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ から $2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ (2 センチストークから 20 センチスト
ーク) の範囲である小量のポリアルファオレフィンと；グリコール類、それらのモノエス
テル及びジエステルから選ばれる 400 から 3000 の範囲の数平均分子量 (M_n) を有
する小量のポリオキシアルキレン化合物から成ることを特徴とするガソリン組成物であっ
て、ポリアルファオレフィン：ポリオキシアルキレン化合物の重量比が 1 : 10 から 1 0
: 1 の範囲である該ガソリン組成物が提供される。

【 0 0 1 1 】

本発明のガソリン組成物に用いられるポリアルファオレフィン類は、主として三量体、四
量体及び五量体であり、かかる材料の合成については、Campen等 “ Growing use of synlu
bes ” , Hydrocarbon Processing 、 1 9 8 2 年 2 月、75 ページから 82 ページに概説
されている。ポリアルファオレフィンは、好ましくは、8個から12個の炭素原子を含有
するアルファオレフィン性単量体から誘導される。デセン - 1 から誘導されるポリアルフ
ァオレフィン類は、非常に効果的であることが見い出された。ポリアルファオレフィンは
、好ましくは、100 に於いて $6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ から $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ (6 センチ

10

20

30

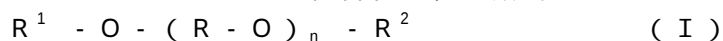
40

50

ストークから10センチストーク)の範囲の粘度である。100 に於いて $8 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ (8センチストーク)の粘度を有するポリアルファオレフィンが非常に効果的であることが見い出された。

【0012】

ポリオキシアルキレン化合物は、一般式



(ここで、 R^1 及び R^2 は、独立に水素原子又はヒドロカルビル基、好ましくは C_{1-40} のヒドロカルビル、例えばアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基を表し、各 R は、独立にアルキレン基、好ましくは C_{2-8} のアルキレン基を表し、n はポリオキシアルキレン化合物の M_n が400から3000、好ましくは700から2000更に好ましくは1000から1500の範囲のものを示す)によって表すことが出来る。

10

【0013】

好ましくは、 R^1 は、 C_{8-20} アルキル基を表し、 R^2 は、水素原子を表す。 R^1 は、好ましくは C_{10-18} のアルキル基、更に好ましくは C_{12-15} のアルキル基を表す。 R^1 は、便宜上 C_{12-15} アルキル基の混合物であっても良い。

【0014】

一般式 I に於いて R 基は、好ましくは 1, 2 - アルキレン基である。

【0015】

好ましくは、各 R 基は、独立に C_{2-4} アルキレン基、例えばエチレン基又は 1, 2 - プロピレン基を表す。各 R 基が 1, 2 - プロピレン基を表すポリアルキレン化合物を用いて、非常に効果的な結果が得られた。

20

【0016】

ポリアルファオレフィン及びポリオキシアルキレン化合物は、全組成物に対し 100 ppm から 1200 ppm、好ましくは 100 ppm から 600 ppm、更に好ましくは 150 ppm から 500 ppm の範囲の量で共に有利に存在することができる。

【0017】

ガソリン組成物に於けるポリアルファオレフィン：ポリオキシアルキレン化合物の重量比は、好ましくは 1 : 8 から 8 : 1 の範囲であり更に好ましくは 1 : 5 から 5 : 1 である。1 : 4 から 4 : 1 に於ける重量比が非常に効果的であることが見い出された。

30

【0018】

本発明のガソリン組成物は、好ましくは少量の少なくとも1種類の炭化水素可溶性無灰分散剤をも含有する。無灰分散剤として有用な化合物は、一般的に、比較的高分子量の炭化水素鎖に結合した“極性”基によって特徴付けられる。“極性”基は、一般的に元素窒素、酸素及び燐の内1個以上を含有する。可溶化鎖は、金属性タイプと共に用いられたものに比較して一般に高分子量であるが、いくつかの例では非常に類似している。

【0019】

一般に、潤滑剤及び燃料の用途に当業者等に知られている無灰分散剤は、本発明のガソリン組成物に用いることが出来る。

【0020】

40

本発明の一つの態様に於いて、分散剤は、

(i) ヒドロカルビル置換基が実質的に脂肪族であり少なくとも8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アミン；

(ii) カルボン酸アシル化剤と少なくとも1個の -NH-

基を含有する少なくとも1種類のアミノ化合物との反応によって調製される少なくとも10個の脂肪族炭素原子の、炭化水素に基づく置換基を有する少なくとも1種類のアシル化した、窒素含有化合物であって、当該アシル化剤は、イミド結合、アミド結合アミジン結合又は、アシロキシアンモニウム結合により当該アミノ化合物と結合している；

(iii) 少なくとも1個の

50

- N H -

基を有するフェノール化合物、アルデヒド化合物及びアミノ化合物の少なくとも１個の窒素含有濃縮物；

(i v) 少なくとも１種類の置換カルボン酸エステル；

(v) 少なくとも１種類の重合分散剤；

(v i) 少なくとも１種類の炭化水素置換フェノール性分散剤；及び

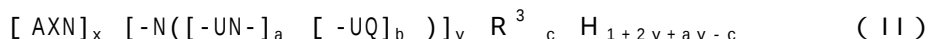
(v i i) 少なくとも１種類の、アルコール、フェノール又はアミンの燃料可溶性アルコキシ化誘導体から成る群から選ばれる。

【 0 0 2 1 】

本発明のガソリン組成物中に用いられるヒドロカルビル置換アミン類は、当業者に周知であり、多数の特許に記載されている。その中には、米国特許第 3 , 2 7 5 , 5 5 4、第 3 , 4 3 8 , 7 5 7、第 3 , 4 5 4 , 5 5 5、第 3 , 5 6 5 , 8 0 4、第 3 , 7 5 5 , 4 3 3 及び第 3 , 8 2 2 , 2 0 9 がある。これらの特許は、製法を含めて本発明の用途に好適なヒドロカルビル置換アミン類を開示している。

【 0 0 2 2 】

代表的なヒドロカルビル置換アミンは、次の一般式を有する：



(ここで、Aは、水素、１個から１０個の炭素原子のヒドロカルビル基、又は１個から１０個の炭素原子のヒドロキシヒドロカルビル基を表し；Xは、水素、１個から１０個の炭素原子のヒドロカルビル基、又は１個から１０個の炭素原子のヒドロキシヒドロカルビル基を表し、AとNと一緒に５個から６個の環状員で１２個までの炭素原子の環を形成することが出来る；Uは、２個から１０個の炭素原子のアルキレン基を表し、三価の窒素を配置するのに必要な炭化水素がこの中に含まれる； R^3 は、３０個から４００個の炭素原子の脂肪族炭化水素を表し；Qは、ピペラジン構造であり；aは、０から１０までの整数であり；bは、０から１の整数であり； $a + 2b$ は、１から１０の整数であり；cは、１から５の整数で平均は１から４の範囲であり分子中の窒素原子の数に等しいかそれ未満であり；xは、０から１の整数であり；yは、０から１の整数であり； $x + y$ は、１に等しい)。

【 0 0 2 3 】

この一般式を解釈するに当たって、 R^3 及びH原子が、一般式のかっこ内の不十分の窒素原子価に結合していることは当然である。従って、例えば、この一般式は、 R^3 が末端窒素に結合している派生式及び、非末端窒素原子に結合している異性体の派生式を含む。 R^3 に結合していない窒素原子は、水素又はA X N置換基を生じせしめることが出来る。

【 0 0 2 4 】

本発明に有用でしかも上記一般式 I I に包含されるヒドロカルビル置換アミン類としては、ポリ(プロピレン)アミン、N, N - ジメチル - n - ポリ(エチレン/プロピレン)アミン(単量体の 5 0 : 5 0 モル比)、ポリ(イソブテン)アミン、N, N - ジ(ヒドロキシエチル) - N - ポリ(イソブテン)アミン、ポリ(イソブテン/1 - ブテン/2 - ブテン)アミン(単量体の 5 0 : 2 5 : 2 5 モル比)、N - (2 - ヒドロキシエチル) - N - ポリ(イソブテン)アミン、N - (2 - ヒドロキシプロピル) - N - ポリ(イソブテン)アミン、N - ポリ(1 - ブテン)アニリン及びN - ポリ(イソブテン) - モルホリンの如きモノアミン類及び、N - ポリ(イソブテン)エチレンジアミン、N - ポリ(プロピレン)トリメチレンジアミン、N - ポリ(1 - ブテン)ジエチレントリアミン、N', N' - ポリ(イソブテン)テトラエチレンペンタミン、N, N - ジメチル - N' - ポリ(プロピレン)及び、1, 3 - プロピレンジアミンの如きポリアミン類が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

又、本発明のガソリン組成物に於いて有用なヒドロカルビル置換アミン類としては、次の一般式で表される特定のN - アミノ - ヒドロカルビルモルホリンが挙げられる：



(ここで、 R^3 は、３０個から４００個の炭素の脂肪族炭化水素基であり、Aは、水素、

10

20

30

40

50

1 個から 10 個の炭素原子のヒドロカルビル基又は、1 個から 10 個の炭素原子のヒドロキシヒドロカルビル基であり、U は、2 個から 10 個の炭素原子のアルキレン基であり、M は、モルホリン構造である。これらのヒドロカルビル置換アミノヒドロカルビルモルホリン類及び、一般式 I I によって表されるポリアミン類は、本発明の組成物調製に用いられる代表的ヒドロカルビル置換アミン類である。

【0026】

カルボン酸アシル化剤とアミノ化合物との反応によって調製される少なくとも 10 個の脂肪族炭素原子の、炭化水素に基づく置換基を有する多数のアシル化した、窒素含有化合物は、当業者に周知である。アシル化剤は、イミド結合、アミド結合、アミジン結合又はアシロキシアンモニウム結合を通じてアミノ化合物と結合している。少なくとも 10 個の脂肪族炭素原子の炭化水素に基づく置換基は、分子のカルボン酸アシル化剤誘導部分又は、分子のアミノ化合物誘導部分のいずれにあっても良い。しかしながら、好ましくはアシル化剤部分にある方が良い。アシル化剤は、蟻酸及びそのアシル化誘導体から、5,000 個、10,000 個又は 20,000 個までの炭素原子の高分子量脂肪族置換基を有するアシル化剤まで種々使用できる。アミノ化合物は、アンモニアそれ自体から、30 個までの炭素原子の脂肪族置換基を有するアミン類まで種々使用出来る。

【0027】

本発明の組成物に於いて有用な代表的な系のアシル化した、窒素含有化合物は、少なくとも 10 個の炭素原子の脂肪族置換基を有するアシル化剤と、少なくとも 1 個の -NH- 基の存在によって特徴付けられる窒素化合物との反応により調製されるものである。代表的には、アシル化剤は、置換コハク酸又はプロピオン酸の如きモノカルボン酸又はポリカルボン酸（又はその反応同等物）であり、アミノ化合物は、ポリアミン又はポリアミン類の混合物であり、最も代表的にはエチレンポリアミン類の混合物である。又、アミンは、ヒドロキシアルキル置換ポリアミンであっても良い。かかるアシル化剤に於ける脂肪族置換基は、好ましくは、平均して少なくとも 30 個又は 50 個から 400 個までの炭素原子を有する。

【0028】

少なくとも 10 個の脂肪族炭素原子を含有する炭化水素に基づく置換基の具体的例は、n - デシル、n - ドデシル、テトラプロピル、n - オクタデシル、オレイル、クロロオクタデシル及びトリイコンタニルである。一般に、炭化水素に基づく置換基は、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、イソブテン、ブタジエン、イソブレン、1 - ヘキセン及び 1 - オクテンの如き 2 個から 10 個の炭素原子を有するモノオレフィン及びジオレフィンの単独重合体又は多元共重合体（例えば共重合体、三元共重合体）から製造する。代表的には、これらのオレフィン類は、1 - モノオレフィン類である。又、置換基は、かかる単独重合体又は多元共重合体のハロゲン化（例えば塩素化又は臭素化）類似体から誘導することが出来る。しかしながら、置換基は、単量体高分子量アルケン類（例えば 1 - テトラコンテン）、塩素化類似体及びそれらの塩酸化類似体、脂肪族石油画分、特にパラフィンワックス類、その分解類似体、塩素化類似体及び塩酸化類似体、ホワイト油、チーグラータ法により製造されるものの如き合成アルケン類（例えば、ポリ（エチレン）グリース）の如き他の材料、並びに当業者に周知の他の材料から製造することが出来る。置換基内の不飽和は、当業者に周知の手法に従い水素化によって減少又は排除することが出来る。

【0029】

本明細書で用いた“炭化水素に基づく”とは、分子の残基に直接結合した炭素原子を有し、本発明の範囲内での主たる炭化水素特性を有する基を表す。従って、非炭化水素基が、基の主たる炭化水素特性を著しく変えないならば、炭化水素に基づく基は、10 個の炭素原子毎に 1 個までの非炭化水素基を含有することが出来る。当業者は、例えば、ヒドロキシ基、ハロ基（特にクロロ基及びフルオロ基）、アルコキシ基、アルキルメルカプト基及びアルキルスルホキシ基を含むかかる基を思いつくであろう。しかしながら、通常、炭化水素に基づく置換基は、純粋にヒドロカルビルであり、かかる非ヒドロカルビル基を含有しない。

10

20

30

40

50

【0030】

炭化水素に基づく置換基は、実質的に飽和している、即ち、存在する10個の炭素-炭素単結合毎にわずかに1個以下の炭素-炭素不飽和結合しか含有しない。通常、存在する50個の炭素-炭素結合毎にわずかに1個以下の炭素-炭素非芳香族不飽和結合しか含有しない。

【0031】

又、炭化水素に基づく置換基は、その性質として実質的に脂肪族である。即ち、置換基内の10個の炭素原子毎に6個以下の炭素原子の非脂肪族部分(シクロアルキル、シクロアルケニル又は芳香族)基をわずか1個以下しか含有しない。しかしながら、通常、置換基は、50個の炭素原子毎にわずか1個以下のかかる非脂肪族基しか含有しないし、多くの場合、かかる非脂肪族基を全く含有しない、即ち、代表的な置換基は、純粋に脂肪族である。代表的には、これらの純粋に脂肪族の置換基は、アルキル基又はアルケニル基である。

10

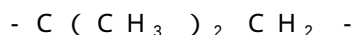
【0032】

平均30個超の炭素原子を含有する実質的に飽和した炭化水素に基づく置換基の具体例としては: 35個から70個の炭素原子のポリ(エチレン/プロピレン)基の混合物、35個から70個の炭素原子の酸化的又は機械的に分解したポリ(エチレン/プロピレン)基の混合物、80個から150個の炭素原子のポリ(プロピレン/1-ヘキセン)基の混合物、及び平均50個から75個の炭素原子を有するポリイソブテン基の混合物がある。

【0033】

置換基の好ましい材料は、アルミニウムトリクロリド又はボロントリフルオリドの如きルイス酸触媒の存在下で35から75重量パーセントのブテン含量及び30から60重量パーセントのイソブテン含量を有するC₄の製油所留分の重合によって得られるポリイソブテン類である。これらのポリイソブテン類は、主として(全反復単位の80%超)イソブテン反復単位の構成:

20



を含有する。

【0034】

これらのアシル化合物の調製に有用なアミノ化合物の代表は、次のものである:

(1) 次の一般式で表されるポリアルキレンポリアミン類:

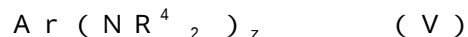
30



(ここで、各R⁴は、独立に水素原子、30個までの炭素原子を含有するヒドロカルビル基又はヒドロキシ置換ヒドロカルビル基を表すが少なくとも1個のR⁴は水素原子を表し、mは、1から10までの整数であり、Pは、C₁₋₁₈のアルキレン基を表す)、

(2) ポリアミン類が上記の如きであるヒドロキシアシル置換ポリアミン類、(3) ポリアミン類が上記の如きであり且つ複素環式置換基が例えばピペラジン、イミダゾリン、ピリミジン又はモルホリンから誘導される、複素環式置換ポリアミン類、及び

(4) 次の一般式を有する芳香族ポリアミン類:



(ここで、Arは、6個から20個の炭素原子の芳香族核であり、各R⁴は、上記で定義した通りであり、zは、2から8である)。

40

【0035】

一般式IVで表されるポリアルキレンポリアミン類の具体例としては、エチレンジアミン、テトラ(エチレン)ペンタミン、トリ-(トリメチレン)-テトラアミン及び1,2-プロピレンジアミンがある。

【0036】

ヒドロキシアシル置換ポリアミン類の具体例としては、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N'-ビス-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン及びN-(3-ヒドロキシブチル)テトラメチレンジアミンが挙げられる。

【0037】

50

複素環式置換ポリアミン類の具体例としては、N - 2 - アミノエチルピペラジン、N - 2 - アミノプロピルモルホリン及びN - 3 - アミノプロピルモルホリン、N - 3 - (ジメチルアミノ)プロピルピペラジン、2 - ヘプチル - 3 - (2 - アミノプロピル)イミダゾリン、1, 4 - ビス(2 - アミノエチル)ピペラジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジン、及び2 - ヘプタデシル - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - イミダゾリンが挙げられる。

【0038】

芳香族ポリアミン類の詳しい例としては、種々の異性体フェニレンジアミン類及び種々の異性体ナフタレンジアミン類が挙げられる。

【0039】

米国特許第、第3, 172, 892、第3, 219, 666、第3, 272, 746、第3, 310, 492、第3, 341, 542、第3, 444, 170、第3, 455, 831、第3, 455, 832、第3, 576, 743、第3, 630, 904、第3, 632, 511、第3, 804, 763及び第4, 234, 435を含め多数の特許が有用なアシル化窒素化合物について述べている。この系の典型的アシル化窒素含有化合物は、ポリイソブテン置換基が50個から400個の炭素原子を有するポリイソブテン置換無水コハク酸アシル化剤とエチレンポリアミン当り3個から7個のアミノ窒素原子を有するエチレンポリアミン類の混合物との反応によって製造されるものである。

【0040】

この系に属するアシル化窒素化合物の別の型は、前記のアルキレンアミン類と前記の置換コハク酸又は無水コハク酸及び2個から22個の炭素原子を有する脂肪族モノカルボン酸との反応によって製造されるものである。アシル化窒素化合物のこれらの型に於けるコハク酸対モノカルボン酸のモル比は、1:0.1から1:1の範囲である。モノカルボン酸の代表としては、蟻酸、酢酸、ドデカン酸、ブタン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸として知られているステアリン酸異性体の市販混合物及びトリル酸がある。かかる物質については、米国特許第3, 216, 936及び第3, 250, 715に詳細に記載されている。

【0041】

本発明のガソリン組成物に有用なアシル化窒素化合物の別の型は、12個から30個の炭素原子の脂肪族モノカルボン酸と前記のアルキレンアミン類、代表的には2個から8個のアミノ基を含有するエチレンポリアミン類、プロピレンポリアミン類又はトリメチレンポリアミン類及びそれらの混合物との反応生成物である。脂肪族モノカルボン酸は、通常、12個から30個の炭素原子を含有する直鎖及び分枝鎖の脂肪族カルボン酸の混合物である。アシル化窒素化合物の広く用いられる型は、前記のアルキレンポリアミン類と、5モルパーセントから30モルパーセントの直鎖の脂肪酸及び70モルパーセントから95モルパーセントの分枝鎖の脂肪酸を有する脂肪酸の混合物との反応によって製造される。市販されている混合物の中でイソステアリン酸として当業者に広く知られているものである。これらの混合物は、米国特許第2, 812, 342及び第3, 260, 671に記載の如き不飽和脂肪酸の二量体化から副生成物として製造される。

【0042】

又、分枝鎖脂肪酸は、フェニル及びシクロヘキシルステアリン酸及びクロロステアリン酸中で見い出された如き本質的に分枝がアルキルではないものも含むことが出来る。分枝鎖脂肪族カルボン酸/アルキレンポリアミン製品は、例えば米国特許第3, 110, 673、第3, 251, 853、第3, 326, 801、第3, 337, 459、第3, 405, 064、第3, 429, 674、第3, 468, 639、及び第3, 857, 791に記載されている。

【0043】

本発明のガソリン組成物中の分散剤として有用なフェノール/アルデヒド/アミノ化合物濃縮物は、一般にマンニヒ濃縮物と呼ばれるものを含む。一般的に、これらは、芳香族炭素に結合した少なくとも1個の水素原子を有する炭化水素置換フェノール(例えば、ア

10

20

30

40

50

ルキル基が少なくとも平均 12 個から 400 個、好ましくは 30 個から 400 個の炭素原子を有するアルキルフェノール)の如き少なくとも 1 種類の活性水素化合物と、少なくとも 1 種類のアルデヒド又はアルデヒド生成物質(代表的にはホルムアルデヒド前駆体)及び少なくとも 1 個の NH 基を有する少なくとも 1 種類のアミノ化合物又はポリアミノ化合物との同時又は連続的の反応によって製造される。アミノ化合物としては、1 個から 30 個の炭素原子の炭化水素置換基又は、1 個から 30 個の炭素原子のヒドロキシル置換炭化水素置換基を有する一級又は二級モノアミン類が挙げられる。代表的アミノ化合物の別の型としては、アシル化窒素含有化合物の考察中に述べたポリアミン類がある。

【0044】

モノアミン類の代表としては、メチルエチルアミン、メチルオクタデシルアミン類、アニリン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン及びジプロピルアミンが挙げられる。次の特許には、マンニヒ濃縮物について広範な記載がある：米国特許第 2,459,112、第 3,413,347、第 3,558,743、第 2,962,442、第 3,442,808、第 3,586,629、第 2,984,550、第 3,448,047、第 3,591,598、第 3,036,003、第 3,454,497、第 3,600,372、第 3,166,516、第 3,459,661、第 3,634,515、第 3,236,770、第 3,461,172、第 3,649,229、第 3,649,229、第 3,355,270、第 3,493,520、第 3,697,574、第 3,368,972 及び第 3,539,633。

【0045】

又、硫黄含有リアクタントから製造される濃縮物も、本発明のガソリン組成物に用いることが出来る。かかる硫黄含有濃縮物については、米国特許第 3,368,972、第 3,649,229、第 3,600,372、第 3,649,659 及び第 3,741,896 に記載されている。又、これらの特許は、硫黄含有マンニヒ濃縮物も開示している。通常、本発明の組成物製造に用いる濃縮物は、6 個から 400 個の炭素原子、より代表的には 30 個から 250 個の炭素原子のアルキル置換基を生じせしめるフェノールから製造する。これらの代表的濃縮物は、ホルムアルデヒド又は C_{2-7} 脂肪族アルデヒド及び、上記のアシル化窒素含有化合物の製造に用いられるものの如きアミノ化合物から製造される。

【0046】

これらの好ましい濃縮物は、1 モルのフェノール性化合物と 1 から 2 モルのアルデヒド及び 1 から 5 当量のアミノ化合物(アミノ化合物の当量は、分子量を存在する = NH 基の数により割ったものである)との反応によって調製する。かかる濃縮反応を行う条件は、当業者等に周知である。

【0047】

本発明のガソリン組成物に用いる窒素含有濃縮物の特に好ましい系は、(1) 少なくとも 30 個の炭素原子多くとも 400 個の炭素原子を有する脂肪族に基づく置換基又はシクロ脂肪族に基づく置換基を含有する少なくとも 1 種類のヒドロキシ芳香族化合物と低級脂肪族 C_{1-7} アルデヒド又はそれらの可逆重合体とを水酸化アルカリ金属の如きアルカリ試薬の存在下 150 までの温度で反応させ、(2) 斯く形成した中間反応混合物を実質的に中和し、(3) 中和した中間物質と少なくとも 1 個の -NH- 基を有するアミノ基を含有する少なくとも 1 種類の化合物とを反応させることにより製造されるものである。

【0048】

更に好ましくは、これらの濃縮物は、(a) 30 個から 250 個の炭素原子を有する、炭化水素に基づく置換基を生じせしめるフェノール類(当該置換基はポリプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、又はイソブテンの重合体から誘導される)及び、(b) ホルムアルデヒド又はその可逆重合体(例えばトリオキサン、パラホルムアルデヒド)又はその官能性同等物(例えばメチロール)及び(c) 2 個から 10 個の窒素原子を有するエチレンポリアミン類の如きアルキレンポリアミンから製造される。

【0049】

本発明のガソリン組成物中の分散剤として有用なエステル類は、置換基が実質的に脂肪族の、少なくとも30個、好ましくは少なくとも50個、多くとも750個の脂肪族炭素原子を含有する実質的に飽和した炭化水素に基づく基である置換カルボン酸の誘導体である。ここで用いた“炭化水素に基づく”とは、分子の残基に直接結合した炭素原子を有し、本発明の範囲の主たる炭化水素特性を有する基を表す。かかる基としては、次のものが挙げられる：

(1) 炭化水素基；即ち、当業者等に知られている型の脂肪族基、芳香族 - 及び脂環族 - 置換脂肪族基等。

【0050】

(2) 置換炭化水素基；即ち、本発明の範囲内に於いて、基の主たる炭化水素特性を変えない非炭化水素置換基を含有する基。当業者等は、好ましい置換基、例えば、ハロ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基及びアルキルチオ基を思いつくであろう。

10

【0051】

(3) ヘテロ基；即ち、本発明の範囲内に於ける主たる炭化水素特性を持ち合わせ、鎖又は環中（即ち炭素原子から成る鎖又は環中）に存在する炭素以外の原子を含有する基。好ましいヘテロ原子は、当業者等に明白であり、例えば窒素、酸素及び硫黄がある。

【0052】

一般に、わずかに約3個以下の置換基又はヘテロ原子、好ましくはわずか1個以下が、炭化水素に基づく基内の各10個の炭素原子当りに存在する。

20

【0053】

置換カルボン酸は、通常、炭化水素に基づく好ましい基の材料を用い不飽和酸又はその無水物の如きその誘導体のアルキル化により調製される。好ましい不飽和酸及びそれらの誘導体としては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、フマル酸、イタコン酸、イタコン酸無水物、シトラコン酸、シトラコン酸無水物、メサコン酸、グルタコン酸、クロロマレイン酸、アコニット酸、クロトン酸、メチルクロトン酸、ソルビン酸、3-ヘキセン酸、10-デセン酸及び2-ペンテン-1, 3, 5-トリカルボン酸が挙げられる。特に好ましいものは、不飽和ジカルボン酸及びそれらの誘導体、特にマレイン酸、フマル酸及びマレイン酸無水物である。

【0054】

30

好ましいアルキル化剤としては、2個から10個、通常2個から6個の炭素原子を含有する重合性オレフィン単量体の単独重合体及び多元共重合体、及びそれらの極性置換基含有誘導体が挙げられる。かかる重合体は、実質的に飽和しており（即ち、僅か約5%以下のオレフィン性結合しか含まない）、実質的に脂肪族である（即ち、脂肪族モノオレフィン類から誘導される単位の少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも95重量%を含有する）。かかる重合体の製造に用いることの出来る具体的な単量体は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-オクテン及び1-デセンである。不飽和単位は、1, 3-ブタジエン及びイソプレンの如き共役ジエン類；1, 4-ヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン及び1, 6-オクタジエンの如き非共役ジエン類；及び1-イソプロピリデン-3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロインデン、1-イソプロピリデン-ジシクロペンタジエン及び2-(2-メチレン-4-メチル-3-ペンテニル)[2.2.1]-ビシクロ-5-ヘプテンの如きトリエン類から誘導することが出来る。

40

【0055】

重合体の一番好ましい系は、プロピレン、1-ブテン、イソブテン及び1-ヘキセンの如き末端オレフィン類のものから成る。この系の中で特に好ましいものは、主としてイソブテン単位から成るポリブテン類である。二番目に好ましい系は、エチレンとC₃₋₈ α-モノオレフィンと（特に好ましい）非共役ジエン類及びトリエン類から成る群から選ばれるポリエンとの三元共重合体から成る。これらの三元共重合体の具体的なものは、約48モルパーセントのエチレン基、48モルパーセントのプロピレン基及び4モルパーセントの

50

1, 4 - ヘキサジエン基を含有し、固有粘度 1.35 (30 の四塩化炭素 10 ml に 8.2 グラムの重合体が溶解する) を有する三元共重合体である、E. I. duPont de Nemours & Company により製造された "Ortholeum 2052" である。

【0056】

置換カルボン酸及びそれらの誘導体の調製法は、当業者に周知であり詳細に述べる必要はない。参考文献としては、例えば、米国特許第 3, 272, 746、第 3, 522, 179 及び第 4, 234, 435 がある。不飽和酸又はその誘導体に対する重合体のモル比は、所望する製品の型により、等しいか、1 超又は 1 未満であっても良い。

【0057】

エステル類は、上記の置換カルボン酸と一価アルコール及び多価アルコールの如き脂肪族化合物又はフェノール類及びナフトール類の如き芳香族化合物であってもよいヒドロキシ化合物とのエステルである。芳香族ヒドロキシ化合物の例としては、フェノール、 β -ナフトール、 α -ナフトール、クレゾール、レゾルシノール、カテコール、 p , p' -ジヒドロキシビフェニル、2-クロロフェニル、2, 4-ジブチルフェノール、プロペンテトラマー-置換フェノール、ジドデシルフェノール、4, 4'-メチレン-ビス-フェノール、 α -デシル- β -ナフトール、ポリイソブテン(分子量 1000)置換フェノール、ヘプチルフェノールとホルムアルデドとの縮合生成物、オクチル-フェノールとアセトンとの縮合生成物、ジ(ヒドロキシフェニル)-オキサイド、ジ(ヒドロキシフェニル)スルフィド、ジ(ヒドロキシフェニル)ジスルフィド及び、4-シクロ-ヘキシルフェニルが挙げられる。フェノール及び 3 個までのアルキル置換基を有するアルキル化フェノールが好ましい。各アルキル置換基は、100 以上の炭素原子を含有することが出来る。

【0058】

エステルを誘導することのできる脂肪族アルコールは、好ましくは、40 個までの脂肪族炭素原子を含有する。それらは、メタノール、エタノール、イソオクタノール、ドデカノール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、ベヘニルアルコール、ヘキサトリアコンタノール、ネオペンチルアルコール、イソブチルアルコール、ベンジルアルコール、 β -フェニルエチルアルコール、2-メチルシクロヘキサノール、 β -クロロエタノール、エチレングリコールのモノメチルエーテル、エチレングリコールのモノブチルエーテル、ジエチレングリコールのモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールのモノドデシルエーテル、エチレングリコールのモノオレート、ジエチレングリコールのモノステアレート、セクペンチルアルコール、タートブチルアルコール、5-プロモ-ドデカノール、ニトロ-オクタデカノール及びグリセロールのジオレートの如き一価アルコール類であってもよい。多価アルコール類は、好ましくは、2 個から 10 個のヒドロキシ基を含有する。それらの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリ-ブチレングリコール、及びアルキレン基が 2 個から 8 個の炭素原子を含有する他のアルキレングリコール類が挙げられる。他の有用な多価アルコール類としては、グリセロール、グリセロールのモノオレート、グリセロールのモノステアレート、グリセロールのモノメチルエーテル、ペンタエリトリール、9, 10-ジヒドロキシステアリン酸、9, 10-ジヒドロキシステアリン酸のメチルエステル、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ヘキサンジオール、2, 4-ヘキサンジオール、ペナコール、エリスリトリール、アラビトリール、ソルビトリール、マンニトリール、1, 2-シクロヘキサンジオール及びキシレングリコールが挙げられる。又、糖類、澱粉類及びセルロースの如き炭水化物も本発明に有用なエステルを生じせしめることが出来る。炭水化物は、代表的にはグルコース、フラクトース、蔗糖、ラムノース、マンノース、グリセルアルデヒド及びガラクトースであってもよい。

【0059】

多価アルコールの特に好ましい系は、ヒドロキシ基のいくつかがオクタン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノレン酸、ドデカン酸又はトールオイル酸の如き 8 個から 30 個の炭素原子を有するモノカルボン酸とエステル化している、少なくとも 3 個のヒドロキシ基を

有するものである。かかる部分的にエステル化した多価アルコール類の例としては、ソルビトールのモノオレート、ソルビトールのジステアレート、グリセロールのモノオレート、グリセロールのモノステアレート、エリスリトールのジ・ドデカノエートがある。

【0060】

又、エステル類は、アリルアルコール、シンナミルアルコール、プロパギルアルコール、1-シクロヘキセン-3-オール及びオレイルアルコールの如き不飽和アルコール類から誘導することが出来る。本発明に有用なエステル類を生成することの出来る更に別の系のアルコール類は、例えば、少なくとも1個のオキシアルキレン基、オキシアリーレン基、アミノ-アルキレン基又はアミノ-アリーレン基を有する、オキシアルキレン置換アルコール類、オキシアリーレン置換アルコール類、アミノ-アルキレン置換アルコール類及びアミノ-アリーレン置換アルコール類を含むエーテル-アルコール類及びアミノ-アルコール類から成る。それらの代表的なものは、セロソルブ、カルピトール、フェノキシエタノール、ヘプチルフェニル-(オキシプロピレン)₆-H、オクチル-(オキシエチレン)₃₀-H、フェニル-(オキシオクチレン)₂-H、モノ(ヘプチルフェニル-オキシプロピレン)-置換グリセロール、ポリ(スチレンオキサイド)、アミノ-エタノール、3-アミノエチル-ペンタノール、ジ(ヒドロキシエチル)アミン、p-アミノ-フェニル、トリ(ヒドロキシプロピル)アミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン及びN, N, N', N'-テトラヒドロキシ-トリメチレンジアミンである。通常、アルキレン基が1個から8個の炭素原子を含有する約150個までのオキシアルキレン基を有するエーテル-アルコール類が好ましい。

【0061】

エステル類は、コハク酸のジエステル類又は酸性エステル類、即ち、部分的にエステル化した多価アルコール類又はフェノール類、即ち、遊離のアルコール性ヒドロキシ基又はフェノール性ヒドロキシ基を有するエステル類であってもよい。上記エステル類の混合物も同様に本発明の範中に入る。

【0062】

コハク酸エステルは、いくつかの方法の一つによって調製することが出来る。卓越した特性のエステルを生成すること、便利であることから好ましい方法は、適当なアルコール又はフェノールと実質的に炭化水素置換したコハク酸無水物との反応が関与している。エステル化は、通常、約100超、好ましくは150から300の温度で行う。

【0063】

副生成物として形成される水は、エステル化反応の進行とともに蒸留によって除去する。混合及び温度制御を容易にするためにエステル化に溶媒を用いることが出来る。又、これは、反応混合液からの水の除去をも容易にする。有用な溶媒としては、キシレン、トルエン、ジフェニルエーテル、クロロベンゼン及び鉱油が挙げられる。

【0064】

上記方法の変形法は、置換コハク酸無水物の対応するコハク酸による置換が関与する。しかしながら、コハク酸は、約100超の温度で容易に脱水して、アルコールリアクタントを用いた反応によりエステル化されるそれらの無水物に変換される。この点で、コハク酸は、この方法に於いて実質的にそれらの無水物と同等であると考えられる。

【0065】

用いることの出来るコハク酸リアクタントとヒドロキシリアクタントの相対的な割合は、所望する製品の型及び、ヒドロキシリアクタントの分子内に存在するヒドロキシル基の数に大きく依存する。例えば、コハク酸のハーフエステル、即ち、2個の酸基の内1個だけがエステル化していないものの形成は、置換コハク酸リアクタントの各モルに対し一価アルコール1モルの使用と関係し、一方、コハク酸のジエステルの形成は、酸の各モルに対しアルコール2モルの使用が関与する。他方、六価アルコール1モルは、コハク酸6モルと同等に結合して、アルコールの6個のヒドロキシル基それぞれがコハク酸の2個の酸基の1個とエステル化しているエステルを形成する。従って、多価アルコールと共に用いようとするコハク酸の最大割合は、ヒドロキシリアクタントの分子内に存在するヒドロキシ

ル基の数によって決定される。等モル量のコハク酸リアクタントとヒドロキシリアクタントとの反応によって得られるエステル類は、本発明の目的にとって卓越した特性を有すること、従って好ましいことを見出した。

【0066】

ある場合には、硫酸、ピリジン塩酸、塩酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸又は他の周知のエステル化触媒の如き触媒の存在下エステル化を行うのが有利である。反応に於ける触媒の量は、(反応混合物に対し)0.01重量%であってもよいが通常は0.1重量%から5重量%である。

【0067】

そのほかにも、コハク酸エステル類は、置換コハク酸又はその無水物とエポキシドとの又はエポキシドと水の混合物との反応によって得ることが出来る。かかる反応は、酸又はその無水物とグリコールとを必要とするものと類似している。例えば、生成物は、置換コハク酸と1モルの酸化エチレンとの反応によって調製することが出来る。同様に、生成物は、置換コハク酸と2モルの酸化エチレンとの反応によって得ることが出来る。かかる反応に用いる通常入手可能である他のエポキシド類としては、例えば、酸化プロピレン、酸化スチレン、酸化1,2-ブチレン、酸化2,3-ブチレン、エピクロロヒドリン、酸化シクロヘキセン、酸化1,2-オクチレン、エポキシ化大豆油、9,10-エポキシ-ステアリン酸のメチルエステル及びブタジエンモノ-エポキシドが挙げられる。通常、エポキシド類は、アルキレン基が2個から8個の炭素原子を有する酸化アルキレン類；又は脂肪酸基が30個までの炭素原子を有し、8個までの炭素原子を有する低級アルコールからエステル基が誘導されるエポキシ化脂肪酸エステル類である。

【0068】

コハク酸又はその無水物の代りに、ラクトン酸又は置換コハク酸ハロゲン化物を上記方法に用いることが出来る。かかる酸ハロゲン化物は、酸二臭化物類、酸二塩化物、酸一塩化物及び酸一臭化物であってもよい。置換コハク酸無水物及び酸は、例えば、マレイン酸無水物と、高分子量オレフィン又は、前記のオレフィン重合体の塩素化によって得られる如きハロゲン化炭化水素との反応により調製することが出来る。反応は、単に好ましくは100 から250 の温度でリアクタントを加熱するだけである。かかる反応から得られる生成物は、アルケニルコハク酸無水物である。アルケニル基は、アルキル基に水素化することが出来る。無水物は、水又は蒸気を用いた処理により対応する酸に加水分解することが出来る。コハク酸又はその無水物の調製に有用な他の方法は、通常100 から250 の範囲内の温度でのイタコン酸又はその無水物とオレフィン又は塩素化炭化水素との反応を必要とする。コハク酸ハロゲン化物は、酸又はその無水物と、三臭化磷、五塩化磷又は塩化チオニルの如きハロゲン化剤との反応により調製することが出来る。コハク酸化合物の種々の調製方法は、当業者に周知であり、ここで更に詳細に述べる必要はないものと考えられる。

【0069】

本発明のガソリン組成物に有用なエステル類の更に他の調製方法が利用可能である。例えば、エステル類は、マレイン酸のモノエステル又はジエステルを形成するための、上記の如きマレイン酸又はその無水物とアルコールとの反応、しかる後のこのエステルとオレフィン又は塩素化炭化水素との上記の如き反応により得ることが出来る。又、上記と同様の条件下で、初めにイタコン酸無水物又はイタコン酸をエステル化した後、エステル中間物質とオレフィン又は塩素化炭化水素との反応によっても得ることが出来る。

【0070】

重合分散剤の多数の異なる型が、潤滑油形成に有用であると示唆されており、かかる重合分散剤は、本発明のガソリン組成物に有用である。常々、かかる添加物は、分散特性を有する粘度指数改良剤として潤滑配合組成物に有用であると述べられている。重合分散剤は、通常、炭素の長鎖を有し、分散特性を賦与する“極性”基を含有する重合体又は共重合体である。極性基の例としては、アミノ基、アミド基、イミノ基、イミド基、ヒドロキシル基及びエーテル基が挙げられる。例えば、重合分散剤は、更なる極性基を含有するメタ

10

20

30

40

50

クリレート類又はアクリレート類の共重合体、極性基を有するエチレン/プロピレン共重合体又は、ビニルアセテート/フマル酸エステル共重合体であってもよい。

【0071】

多数のかかる重合分散剤が、従来技術、例えば、米国特許第4,402,844、第3,356,763及び第3,891,721に記載されている。

【0072】

多数の重合分散剤は、ポリオレフィン性骨格に極性単量体をグラフト化せしめることによっても調製することが出来る。例えば、米国特許第3,687,849及び第3,687,905は、ポリオレフィン性骨格へのマレイン酸無水物のグラフト単量体としての利用について述べている。マレイン酸又はその無水物は、この単量体が、比較的安価であるから、且つ、マレイン酸又はその無水物のカルボキシル基と例えば窒素化合物又はヒドロキシ化合物との更なる反応により重合体内に窒素化合物分散剤を配合するという経済的な経路を提供することから、特にグラフト単量体として好ましい。米国特許第4,160,739は、マレイン酸又はその無水物、及びそれと付加共重合可能な少なくとも1種類の異なる単量体から成る単量体系のグラフト化、しかる後このグラフト化した単量体系のポリアミンとの後反応により得られるグラフト共重合体について記載している。かなり大量のマレイン酸又はその無水物をグラフト重合生成物内に包含することができることから、マレイン酸又はその無水物と共重合可能な単量体は、反応媒体中で充分可溶性でありマレイン酸又はその無水物に対し反応性である α 、 β -モノエチレン性不飽和の単量体である。従って、好ましい単量体としては、アクリル酸及びメタクリル酸のエステル類、アミド類及びニトリル類及び、遊離の酸基を含まない単量体が挙げられる。複素環式単量体のグラフト重合体内への包含については、初めのグラフト重合体を形成するために、スチレンの水素化ブロック共重合体であり且つ4個から6個の炭素原子を有する共役ジエンである骨格共重合体上に、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルを単独で又はスチレンと組み合わせてグラフト重合する第一工程から成る方法により述べられている。二番目の工程に於いて、重合可能な複素環式単量体を、単独で又は疎水性ビニルエステルと組み合わせて、初めのグラフト共重合体上に共重合し、二番目のグラフト共重合体を形成する。

【0073】

本発明のガソリン組成物中の分散剤として有用なグラフト重合体について記載している他の特許としては、米国特許第3,243,481、第3,475,514、第3,723,575、第4,026,167、第4,085,055、第4,181,618及び第4,476,283が挙げられる。

【0074】

本発明のガソリン組成物に有用な重合分散剤の他の系は、いわゆる“スター”重合体及び共重合体である。かかる重合体については、例えば、米国特許第4,346,193、第4,141,847、第4,358,565、第4,409,120及び第4,077,893に記載がある。

【0075】

本発明のガソリン組成物に有用な炭化水素置換フェノール性分散剤としては、炭化水素置換基が、フェノール性化合物を燃料可溶性にするために充分な分子量を有する炭化水素置換フェノール性化合物が挙げられる。通常、炭化水素置換基は、少なくとも30個の炭素原子を有する実質的に飽和した炭化水素に基づく基である。フェノール性化合物は、通常次の一般式により表すことが出来る：



(ここで、 R^5 は、平均30個から400個の脂肪族炭素原子を有する実質的に飽和した炭化水素に基づく置換基を表し、 e 及び f はそれぞれ1、2又は3を表し、 Ar^1 は、ベンゼン核、ナフタレン核又は結合したベンゼン核の如き芳香族部分を表す)。一般式VIで表される如き上記フェネート類は、任意に低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基及びハロ基の如き他の置換基を含有することが出来る。任意的な置換基の好ましい例は、ニトロ基及びアミノ基である。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

一般式ⅤⅠに於いて実質的に飽和した炭化水素に基づく基 R^5 は、750個までの脂肪族炭素原子を含有することが出来るが、通常、最大で平均して400個の炭素原子を有する。いくつかの例では、 R^5 は、最小で50個の炭素原子を有する。前述の如く、フェノール性化合物は、芳香族部分 Ar^1 内の各芳香族核につき1個超の R^5 基を含有することが出来る。

【 0 0 7 7 】

通常炭化水素に基づく基 R^5 は、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、イソブテン、ブタジエン、イソプレン、1 - ヘキセン及び1 - オクテンの如き、2個から10個の炭素原子を有するモノオレフィン及びジオレフィンの単独重合体又は多元共重合体（例えば、共重合体、三元共重合体）から誘導される。代表的には、これらのオレフィン類は、1 - モノオレフィン類である。又、 R^5 基は、かかる単独重合体又は多元共重合体のハロゲン化（例えば、塩素化又は臭素化）類似体から誘導することも出来る。しかしながら、 R^5 基は、高分子量アルケン類（例えば、1 - テトラコンテン）、その塩素化類似体及び塩酸化類似体、脂肪族石油画分、特にパラフィンロウ類、その分解類似体、塩素化類似体及び塩酸化類似体、ホワイト油、チーグラナッタ法により製造されるものの如き合成アルケン類（例えば、ポリ（エチレン）グリース）の如き他の材料及び、当業者等に周知の他の材料から製造することが出来る。 R^5 基内の不飽和物は、以下に述べる窒素化工程前に当業者に周知の手法による水素化によって減少又は除去することが出来る。

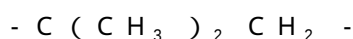
【 0 0 7 8 】

実質的に飽和した炭化水素に基づく基 R^5 の具体例は、次のものである：テトラコンタニル基、ヘンペンタコンタニル基、35個から70個の炭素原子を有するポリ（エチレン／プロピレン）基の混合物、35個から70個の炭素原子を有する酸化的に又は機械的に分解したポリ（エチレン／プロピレン）基の混合物、80個から150個の炭素原子を有するポリ（プロピレン／1 - ヘキセン）基の混合物、20個から32個の炭素原子を有するポリイソブテン基の混合物及び、平均して50個から75個の炭素原子を有するポリイソブテン基の混合物。

【 0 0 7 9 】

基 R^5 の好ましい材料は、三塩化アルミニウム又は三フッ化硼素の如きルイス酸触媒の存在下、ブテン含量35重量パーセントから75重量パーセント及びイソブテン含量30重量パーセントから60重量パーセントを有する C_4 製油所留分の重合により得られるポリイソブテン類である。これらのポリイソブテン類は、主として（全反復単位の80%超）イソブテン反復構成単位を含む。

【 0 0 8 0 】



炭化水素に基づく基 R^5 の芳香族部分 Ar^1 への結合は、当業者等に周知の多数の技法により成すことができる。

【 0 0 8 1 】

一つの好ましい態様に於いて、本発明のガソリン組成物に有用なフェノール性分散剤は、任意的な置換基が少なくとも1個のニトロ基である一般式ⅤⅠで表される如き炭化水素置換ニトロフェノール類である。ニトロフェノール類は、好ましいフェノール類をニトロ化することによって容易に調製することが出来るが、代表的には、ニトロフェノール類は、少なくとも30個、好ましくは少なくとも50個の炭素原子のアルキル基を有するアルキルフェノール類のニトロ化により形成される。本発明のガソリン組成物に有用な多数の炭化水素置換ニトロフェノール類の調製については、米国特許第4,347,148に記載されている。

【 0 0 8 2 】

他の好ましい態様に於いて、本発明に有用な炭化水素置換フェノール分散剤は、任意的な置換基が少なくとも1個のアミノ基である一般式ⅤⅠで表される如き炭化水素置換アミノフェノール類である。これらのアミノフェノール類は、上記の如き好ましいヒドロキシ芳

10

20

30

40

50

香族化合物をニトロ化した後、ニトロ基をアミノ基に還元することにより容易に調製することが出来る。代表的には、有用なアミノフェノール類は、少なくとも30個、好ましくは少なくとも50個の炭素原子のアルキル基又はアルケニル基を有するアルキルフェノール類のニトロ化及び還元により形成される。本発明に分散剤として有用な多数の炭化水素置換アミノフェノール類の調製については、米国特許第4,320,021に記載されている。

【0083】

又、本発明のガソリン組成物に分散剤として有用なものは、アルコール類、フェノール類及びアミン類の燃料可溶性アルコキシル化誘導体である。種々のかかる誘導体は、誘導体が燃料可溶性であるかぎり利用することが出来る。更に、誘導体は、燃料可溶性であるのに加え水不溶性であることが好ましい。よって、好ましい態様に於いて、分散剤として有用な燃料可溶性アルコキシル化誘導体は、1個から13個のHLBを有することを特徴とする。

10

【0084】

当業者等に周知の如く、アルコキシル化誘導体の燃料可溶性及び水不溶性の特性は、アルコール、フェノール又はアミンの選択、特にアルコキシリアクタントの選択及び、アルコール、フェノール又はアミンと反応するアルコキシリアクタントの量の選択により制御することが出来る。よって、アルコキシル化誘導体の調製に用いるアルコール類は、アミン類が上記の如きヒドロカルビル置換アミン類である炭化水素に基づくアルコール類である。フェノール類は、フェノール類又は炭化水素置換フェノール類であってもよく、炭化水素置換基は、炭素原子を僅か1個含むことが出来る。

20

【0085】

アルコキシル化誘導体は、アルコール、フェノール又はアミンとエポキシドとの又はエポキシドと水の混合物との反応により得られる。例えば、誘導体は、アルコール、フェノール又はアミンと等モル量又は過剰の酸化エチレンとの反応により調製することが出来る。アルコール、フェノール又はアミンと反応することが出来る他のエポキシドとしては、例えば、酸化プロピレン、酸化スチレン、酸化1,2-ブチレン、酸化2,3-ブチレン、エピクロロヒドリン、酸化シクロヘキセン及び酸化1,2-オクチレンが挙げられる。好ましくは、エポキシド類は、アルキレン基が2個から8個の炭素原子を有する酸化アルキレンである。上記の如く、アルコール、フェノール又はアミンと反応する酸化アルキレンの量は、誘導体を水可溶性にするのに不十分であることが好ましい。

30

【0086】

以下は、本発明のガソリン組成物に分散剤として用いることの出来る市販されている酸化アルキレン誘導体の例である。Ethomeen S/12、一級脂肪族アミン類の三級アミン類エチレンオキサイド縮合生成物(HLB, 4.15; Armac工業); 及びPlurafac A-24, BASF Wyandotte工業製のオキシエチル化直鎖アルコール(HLB 5.0)。他の好ましいアルコール類、フェノール類及びアミン類の燃料可溶性アルコキシル化誘導体は、当業者等に容易にわかるはずである。

【0087】

特に好ましい態様に於いて、本発明のガソリン組成物は、ポリアルファオレフィン化合物及びポリオキシアルキレン化合物に加え、更に、無灰分散剤としてポリオレフィンが M_n 800から5000の範囲、好ましくは1000から5000、更に好ましくは少なくとも1750、1800又は1850で多くとも4000、3500、3000又は2500を有する少量のポリオレフィン置換スクシンイミド誘導体を含有することが出来る。スクシンイミドを形成するアミンは、好ましくは C_{1-30} アミンであり、特に、3個から7個の窒素原子を含有する C_{4-12} アミン、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラメチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、トリプロピレンテトラミン及びその2種以上の混合物である。

40

【0088】

好ましくは、炭化水素可溶性無灰分散剤は、全組成物に対し好ましくは30 ppmwから

50

500ppmwの範囲の量、更に好ましくは100ppmwから300ppmwで存在する。

【0089】

更に、ガソリン組成物は、(例えばスクシンイミド誘導体を含む代りに)EP-A-290088に記載の如き油溶性ポリアミン又は、EP-A-414963に記載の如きN-置換カルバメートを、いずれの場合に於いても全組成物に対し上記と同様の量で含むことが出来る。

【0090】

更に、ガソリン組成物は、火炎速度改良剤としてEP-A-290088に記載の如きコハク酸誘導体のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を全組成物に対し上記と同様の量で含むことが出来る。

10

【0091】

又、既に前述した成分に加え、ガソリン組成物は、他の添加剤も含むことが出来る。かくして、抗ノック添加剤として鉛化合物を含むことが出来、よって、本発明によるガソリン組成物には、加鉛ガソリン及び無鉛ガソリンの両者が含まれる。又、ガソリン組成物は、フェノール樹脂、例えば2,6-ジ-タート-ブチル-フェノール、又はフェニレンジアミン類、例えばN,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレン-ジアミンの如き酸化防止剤、又は鉛化合物以外の抗ノック添加剤、又は例えば米国特許第4,477,261及びEP-A-151621に記載の如きポリエーテルアミノ添加剤も含有することが出来る。

20

【0092】

本発明によるガソリン組成物は、火花点火機関に於ける用途に好適な主要な量のガソリン(基礎燃料)から成る。これには、ガソリン沸点範囲30から230で実質的に沸騰する炭化水素基礎燃料が含まれる。これらの基礎燃料は、飽和した、オレフィン性炭化水素及び芳香族炭化水素の混合物から成ることが出来る。これらは、直留ガソリン、合成法により製造した芳香族炭化水素混合物、熱分解又は触媒分解した炭化水素原料、加水分解した石油画分又は触媒で改質した炭化水素から誘導することが出来る。基礎燃料のオクタン価は、重要ではないが、通常65超である。ガソリンに於ける炭化水素は、かなりの量までアルコール類、エーテル類、ケトン類又はエステル類に置き換えることが出来る。水は順調な燃焼を妨げることから、当然、基礎燃料は、実質的に水を含まないのが望ましい。

30

【0093】

ポリアルファオレフィン化合物及びポリオキシアルキレン化合物は、他の選択された添加剤と共に配合物として容易に加えることが出来る。従って、ガソリン組成物を調製する便利な方法は、他の添加剤と共にポリアルファオレフィン化合物及びポリオキシアルキレン化合物の濃縮物を調製し、この濃縮物を必要とされる添加剤最終濃度にするために必要な量でガソリンに加える方法である。

【0094】

よって、本発明は、更に、ガソリン相容性希釈剤、上記の如きポリアルファオレフィン、上記の如きポリオキシアルキレン化合物(ポリアルファオレフィン:ポリオキシアルキレン化合物の重量比は1:10から10:1の範囲である)、及び必要に応じて少なくとも1種類の炭化水素可溶性無灰分散剤から成ることを特徴とする、ガソリンへの添加に好適な濃縮物を提供する。

40

【0095】

好ましくは、ポリアルファオレフィン及びポリオキシアルキレン化合物が20%wから80%wの範囲の量で共に存在し、無灰分散剤が存在する場合5%wから30%wの範囲の量で存在する(全てのパーセンテージは希釈剤に対するものである)。

【0096】

好ましいガソリン相容性希釈剤としては、炭化水素、例えば、ヘプタン、メタノール、エタノール、プロパノール、2-ブトキシエタノール又はメチル-tert-ブチルエーテ

50

ルの如きアルコール類又はエーテル類が挙げられる。好ましくは、希釈剤は、トルエン、キシレン、それらの混合物、又はトルエンもしくはキシレンとアルコールとの混合物の如き芳香族炭化水素溶媒である。溶媒は、好ましくはトルエンである。濃縮物は、必要に応じてくもり除去剤、特にポリエーテル型エトキシ化アルキルフェニル・ホルムアルデヒド樹脂を含むことが出来る。くもり除去剤を用いる場合、好ましくは希釈剤に対し0.01%wから2%wの量で濃縮物中に存在することが出来る。

【0097】

更なる態様に於いて、本発明は、火花点火内燃機関の操作方法であって、当該機関の燃焼室に上記の如き本発明によるガソリン組成物を導入することから成る、火花点火内燃機関の操作方法を提供する。

10

【0098】

【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、本発明はこれにより制限されるものではない。実施例に於ける種々の添加剤を以下に示す：

(a) “PGHE”は、重合開始剤として C_{12-15} アルコール類の混合物を用いて調製された、 M_n 1200から1500の範囲、ASTM D 445による40での動粘度 $72\text{ mm}^2/\text{s}$ から $82\text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲を有するポリオキシプロピレングリコールヘミエーテル(モノエーテル)であり、“SAP 949”の商品名でRoyal Dutch / Shell社グループから入手可能；

(b) “PAO”は、100で $8 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ (8センチストーク)の粘度を有するデセン-1の水素化オリゴマーであるポリアルファオレフィンである。

20

【0099】

(c) “PMP”は、数平均分子量(M_n) 2470(オゾンを用いた定量反応により測定)のポリイソブチレンとマレイン酸無水物との反応、続いてその結果できたポリイソブチレンコハク酸無水物とテトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン及びヘキサメチレンヘプタミン(モル比1:2:1)の混合物との[無水物:アミンのモル比2:1での]反応により調製されたポリイソブチレンスクシンイミドのキシレンに溶解した40%w/w溶液である。

【0100】

以下の実施例に於いて、PMPの量は、溶液の量として示しており、キシレンの量を示す場合、これらはPMPの40%w/w溶液に関連したキシレンを含まないものとする。

30

【0101】

実施例に於いて、添加剤濃縮物は、PMPのサンプルに20で攪拌しながらPAO(及び更なるキシレン)を加え、続いてPGHEを加えることにより調製した。しかる後、攪拌しながらこれらの添加剤濃縮物のサンプルをガソリン組成物に所望の成分濃度になるように加えた。これは、実際の工業的实施を反映しており、充分安定であるべき添加剤濃縮物にとっても、エンジン清浄及び弁固着防止の見地から良好な特性を付与する添加剤を含むガソリンにとっても重要である。

【0102】

実施例1から8

40

本発明による添加剤濃縮物及び比較例を上記の如く調製し、20及び-20で6週間貯蔵した後、安定性を外観で評価した。結果を表Iに示す。

【0103】

【表1】

表 I

実施例	PMP	量 (g)		添 加 キシレン	PHGE : PAO の比率	20℃及び-20℃ での貯蔵 (6週間)
		添加剤油				
		PHGE	PAO			
比較例 A	20	25	-	105	1 : 0	デポジット
1	20	12.5	12.5	40	1 : 1	清澄
比較例 B	30	30	-	100	1 : 0	僅かなもや ⁺
2	30	15	15	40	1 : 1	清澄
比較例 C	30	40	-	90	1 : 0	相分離 ⁺
3	30	20	20	60	1 : 1	清澄
4	30	25	15	80	1.67 : 1	清澄
比較例 D	40	40	-	100		相分離 ⁺
5	40	20	20	70	1 : 1	清澄
6	40	10	30	40	1 : 3	清澄
7	20	17.5	17.5	50	1 : 1	清澄
8	25	20	20	60	1 : 1	清澄

10

20

⁺ = 20℃での貯蔵のみ

【0104】

30

容易に認め得る如く、PHGE及びPAOの両者を含む本発明の添加剤濃縮物は、良好な貯蔵安定性を示した。一方、PHGEのみを含む比較例は安定性が不十分であった。

【0105】

実施例9及び10

単キャブレター、4シリンダー、1.043リットル容量エンジンを装備した標準VWポロ自動車、路上試験シーケンス(フォルクスワーゲンポロ路上試験)に於ける吸気弁清浄度の評価に用いた。

【0106】

試験前に、吸気パーツ及び燃焼室を洗浄し、予め重さを計った新しい吸気弁、及び新しいスパークプラグをエンジンに取り付け、新しいオイルフィルターを取り付け、エンジンを新しいエンジンオイルで満たした。風の抵抗を増し従ってエンジンに負荷がかかるように小さいウインドボードを試験車の屋根に取り付けた。5000km試験距離走破に先立ち、燃料タンクを空にし試験ガソリン組成物で満たした。車を4500rpm、四番ギヤ(105kph)で30分間運転した後7分間アイドリングせしめる37分試験サイクルを用いた。連続して8日間毎日12サイクル踏破して5000kmの試験距離を踏破した。試験の終に、吸気弁を取りだし吸気弁デポジットの平均重量を評価するために重さを計った。

40

【0107】

本発明によるガソリン組成物を、添加剤を含まない(基礎ガソリン)又は、PMPと、PHGE及びPAOのいずれか又は両者とを含む無鉛ガソリン(95ULG)を用いて行う

50

比較試験に供した。結果を以下の表 I I に示す。

【 0 1 0 8 】

【 表 2 】

表 II

番 号	濃度 (ppmw)			平均吸気弁デポジット 重量 (mg)
	PMP	添加剤油 PHGE	PAO	
比較例 E	-	-	-	387
実施例 9	250	250	250	31
比較例 F	250	500	-	54
比較例 G	250	-	500	82
実施例 10	300	200	200	20
比較例 H	300	300	-	44

10

20

【 0 1 0 9 】

表 I I に於けるデータは、添加剤油が P H G E 及び P A O の組合わせから成る場合（実施例 9 及び 1 0 ）、対応する量の添加剤油が P H G E 及び P A O のいずれか一方のみから成る場合に比べ、吸気弁上のデポジットの量が著しく驚異的に低いことを示している。

【 0 1 1 0 】

実施例 1 1 から 2 3

標準 4 - シリンダー 1 . 6 リットル型 1 6 S H エンジンを装備したアスコナ社の標準オペルアスコナ 1 . 6 自動車を、標準試験方法により弁固着の評価に用いた。

30

【 0 1 1 1 】

試験方法では、試験ガソリン組成物を用い全工程 1 3 0 k m に互る通常の市街路上でロー・デューティ・サイクル（最大速度 5 0 k p h ）で車が運転された。しかる後、車を - 2 0 で一晩保ち、各シリンダーに於ける最大圧縮圧を測定し 4 つの値の平均を算定した。圧値が高いほど結果が良くなる。

【 0 1 1 2 】

“ 添加剤油 ” が P H G E 及び / 又は P A O から成る試験ガソリン組成物の組成及び得られた結果を、表 I I と同様の様式で、以下の表 I I I に示す。

【 0 1 1 3 】

【 表 3 】

40

表 III

番 号	濃度 (ppmw)		添加剤油中の PHGE : PAO 比 (w/w)	圧縮圧 (bar) ($\times 10^5$ Pa)	
	PMP	添加剤油			
実施例11	600	1050	1 : 1	13.1	
比較例 I	600	1500	1 : 0	3.3	10
実施例12	600	1500	4 : 1	13.3	
実施例13	600	1500	1.5 : 1	13.5	
実施例14	600	1500	1 : 1.5	12.1	
実施例15	600	1500	1 : 4	13.8	
比較例 J	600	1500	0 : 1	10.3	
実施例16	750	1200	1 : 1	11.1	
比較例 K	750	1500	1 : 0	3.8	20
実施例17	750	1500	4 : 1	7.4	
実施例18	750	1500	1.5 : 1	12.9	
実施例19	750	1500	1 : 1.5	10.4	
実施例20	750	1500	1 : 4	13.3	
比較例 L	750	1500	0 : 1	13.5	
比較例 M	900	900	1 : 0	0.5	
実施例21	900	900	1.5 : 1	13.3	30
実施例22	900	900	1 : 1	13.8	
比較例 N	900	900	0 : 1	13.4	
比較例 O	900	1200	1 : 0	3.5	
実施例23	900	1200	1 : 1	13.0	
比較例 P	900	1200	0 : 1	11.8	

40

【 0 1 1 4 】

試験の厳しさを増すために上記濃度が通常の市販濃度の3倍を示していることを当業者等は当然のことと思われる。

【 0 1 1 5 】

上記の結果は、添加剤油が PHGE 及び PAO の組み合わせである場合、圧縮圧の結果は非常に良好であり、PHGE 単独に比べ常に著しく卓越しており、予想される PHGE 単独の値及び PAO 単独の値の中間値よりも著しく良好で、PAO 単独のそれに概ね匹敵し、時にはそれより優れてさえいることを示す。

【 0 1 1 6 】

実施例 24 から 47

50

エンジン吸気システムデポジットに於けるガソリン組成物の効果を誘導システムデポジットシミュレーター（ＩＳＤ）試験により評価した。この試験方法に於いて、ガソリン組成物をスプレインズルに計量し、２５０℃に加熱したアルミニウム管の表面上にフラットスプレイパターンで吐き出した。デポジットの形成を助長するために、基礎ガソリンは、古くなった混合熱分解ガソリンを用いた。この試験条件下では、かかる基礎ガソリン単独では管表面の中央に炭質デポジットを形成する。清浄性促進剤は、中央域のデポジットを防止し、管上の環様デポジットを生む。残存形成物を以下の尺度により外観で評価する：

- 0 - 清浄
- 1 - 2 - 清浄に近い
- 3 - 4 - 僅かに炭素化
- 5 - 6 - 中間の炭素化
- 7 - 8 - 中間から重度の炭素化
- 9 - 10 - 重度の炭素化
- 10 超 - 非常に重度の炭素化

10

表ⅠⅠⅠと同様の様式でＩＳＤ試験の結果を以下の表ⅠⅤに示す。

【 0 1 1 7 】

【 表 4 】

表 IV

番 号	濃度 (ppmw)		添加剤油中の PHGE : PAO 比	ISD 評点	
	PMP	添加剤油			
実施例24	100	175	1 : 1	6	
実施例25	100	200	1 : 1	4	
比較例Q	100	250	1 : 0	5	10
実施例26	100	250	4 : 1	6	
実施例27	100	250	1.5 : 1	7	
実施例28	100	250	1 : 1.5	6	
実施例29	100	250	1 : 4	6	
比較例R	100	250	0 : 1	14	
比較例S	125	250	1 : 0	3	
実施例30	125	250	4 : 1	3	20
実施例31	125	250	1.5 : 1	4	
実施例32	125	250	1 : 1.5	7	
実施例33	125	250	1 : 4	6	
比較例T	125	250	0 : 1	14	
比較例U	150	150	1 : 0	2	
実施例34	150	150	1 : 1	3	
比較例V	150	150	0 : 1	12	30
比較例W	150	200	1 : 0	4	
実施例35	150	200	1 : 1	3	
比較例X	150	200	0 : 1	12	
実施例36	200	350	1 : 1	3	
比較例Y	200	500	1 : 0	2	
実施例37	200	500	4 : 1	1	40

【 0 1 1 8 】

【 表 5 】

表 IV (続き)

番 号	濃度 (ppmw)		添加剤油中の PHGE : PAO 比	ISD 評点	
	PMP	添加剤油			
実施例38	200	500	1.5 : 1	2	10
実施例39	200	500	1 : 1.5	3	
実施例40	200	500	1 : 4	4	
比較例Z	200	500	0 : 1	9	
実施例41	250	400	1 : 1	3	20
比較例AA	250	500	1 : 0	1	
実施例42	250	500	4 : 1	1	
実施例43	250	500	1.5 : 1	2	
実施例44	250	500	1 : 1.5	3	
実施例45	250	500	1 : 4	3	
比較例BB	250	500	0 : 1	6	
比較例CC	300	300	1 : 0	1	30
実施例46	300	300	1 : 1	2	
比較例DD	300	300	0 : 1	7	
比較例EE	300	400	1 : 0	1	
実施例47	300	400	1 : 1	3	
比較例FF	300	400	0 : 1	7	

【 0 1 1 9 】

表IV内の結果は、添加剤油がPHGE及びPAOの組み合わせである場合、ISD評点は概ね良好であり、PAO単独に比べ常に卓越しており、予想されるPHGE単独の値及びPAO単独の値の中間値よりも著しく良好で、PHGE単独のそれに概ね匹敵し得ることを示す。

【 0 1 2 0 】

結論として、PHGE及びPAOの両者を含む添加剤濃縮物は、PHGEを含むがPAOを含まない同様の濃縮物に比較し良好な貯蔵安定性を有すること；PHGE及びPAOを組み合わせた添加剤油を含有するガソリンは、添加剤油がPHGE又はPAOのいずれかであるそれに比し、吸気弁デポジット量が小さいことを見い出したこと；圧縮圧評価によって証明された如く、PHGE及びPAOの組み合わせは、PHGE単独に比し弁固着化の防止性能が著しく卓越しており、概ねPAO単独に匹敵し得ること；ISD試験により証明された如く、デポジット形成の防止は、PAO単独に比し、PHGE及びPAOの組み合わせが著しく卓越しており、概ねPHGE単独に匹敵し得ることを特に言及する。

フロントページの続き

(72)発明者 ジョゼフ・グレイアム

イギリス国、エル・６３・０・エヌ・イー、マージサイド、ウイラル、ラビミアー、ミアー・ア
ベニュー、１７

(72)発明者 コルネリス・ファン・エス

イギリス国、ケント・シー・テイー・３・３・エル・ジー、アドヒシヤム、ウツドランズ・ロード
、レツド・ハウス(番地なし)

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平０３－２４４６９１(ＪＰ，Ａ)

特開昭６３－２９７４９７(ＪＰ，Ａ)

特開平０４－０８８０９０(ＪＰ，Ａ)

特開平０４－０８８０９１(ＪＰ，Ａ)

特開昭５６－１１０８１４(ＪＰ，Ａ)

特表平０３－５０２８１３(ＪＰ，Ａ)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷，ＤＢ名)

C10L 1/18

C10L 1/16