

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-510700

(P2017-510700A)

(43) 公表日 平成29年4月13日(2017.4.13)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 1 0 L	1/226	(2006.01)	C 1 0 L	1/226
C 1 0 L	1/08	(2006.01)	C 1 0 L	1/08

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2017-505059 (P2017-505059) (86) (22) 出願日 平成27年4月7日 (2015.4.7) (85) 翻訳文提出日 平成28年12月9日 (2016.12.9) (86) 国際出願番号 PCT/US2015/024605 (87) 国際公開番号 W02015/157207 (87) 国際公開日 平成27年10月15日 (2015.10.15) (31) 優先権主張番号 61/976,837 (32) 優先日 平成26年4月8日 (2014.4.8) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 390023685 シエル・インターナショナル・リサーチ ・マーチャツピイ・ベー・ウイ SHELL INTERNATIONAL E RESEARCH MAATSCHA PPIJ BESLOTEN VENNO OTSHAP オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラーン 30 (74) 代理人 100140109 弁理士 小野 新次郎 (74) 代理人 100075270 弁理士 小林 泰
--	--

最終頁に続く

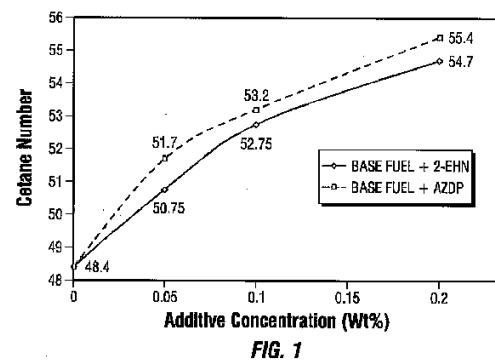
(54) 【発明の名称】 改良した着火特性を有するジーゼル燃料

(57) 【要約】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドが着火遅れを有効に減少させおよび／またはジーゼル燃料の有効なセタン価改良剤としてであることが見いだされ、モダンエンジンに使用するのに適している。

【選択図】

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジーゼル基燃料および少なくとも一種のジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドを含む組成物。

【請求項 2】

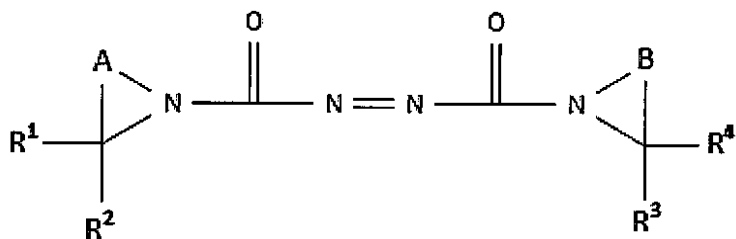
前記ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドのヘテロシクロ基が 5 または 6 員ヘテロシクロ基を含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドが式：

【化 1】

10



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、アルキル基または水素から選択される、各々同じか異なる基であり、A および B は同じまたは異なる 3～5 個の炭素原子を有するアルキレン基または 1 個の窒素原子および 2～4 個の炭素原子を有する窒素含有脂肪族基である) を有する、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

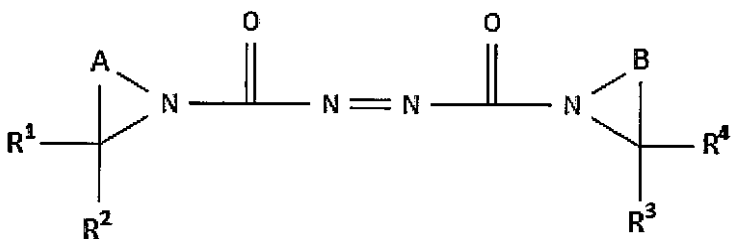
20

【請求項 4】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドが式：

【化 2】

30



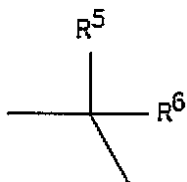
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、アルキル基または水素から選択される、各々同じか異なる基であり、A および B は同じまたは異なる 3～5 個の炭素原子を有するアルキレン基である。) を有する、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

A および B 中の各々の炭素原子が、場合により、同じ又は異なる基

【化 3】

40



(式中、 R^5 および R^6 は各々アルキル基および水素から選択される同じまたは異なる。) で置換されてもよい、請求項 3 または 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

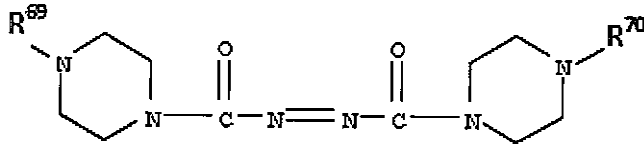
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の各々が独立して水素または 1～5 個の炭素原子を有するアルキル基である、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドが、式

50

【化 4】



(式中、 R^{69} 、 R^{70} は各々独立して水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。)を有する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドが、アゾジカルボニルジピペリジン、およびメタノン、1, 1'- (1, 2-ジアゼンジイル)ビス[1- (1-ピロリジニル) -ジイミド] からなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項 9】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドが、アゾジカルボニルジピペリジンである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 10】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドが、ジーゼル燃料組成物を基準に、0.005～5%の量で存在する。

【請求項 11】

ジーゼル燃料組成物に着火遅れの減少および／またはセタン価の上昇させるための方法であって、該方法は少なくとも一種のジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドの一定量を該組成物に添加することを含む、前記方法。

【請求項 12】

圧縮着火エンジンおよび／または該エンジンにより出力される自動車の操作方法であって、該方法は、エンジンの燃焼室中に請求項1～11のいずれかに記載の組成物を導入することを含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は2014年4月8日出願の米国特許出願No. 61/976, 837号の利益を主張する。

【技術分野】

【0002】

本発明は改良した着火特性を示すジーゼル燃料に関し、さらに詳細には、上昇したセタン価を有するジーゼル燃料に関する。

【背景技術】

【0003】

燃料組成物のセタン価は、着火および燃焼のその容易性の尺度である。より低いセタン価の燃料ほど圧縮点火（ジーゼル）エンジンはスタートするのがより困難な傾向にあり、温度の低いときよりエンジン音高く走行し得；逆に、より高いセタン価の燃料は冷時でもより容易にスタートを与え、エンジン音をより低くし、不完全燃焼によりもたらされる白煙（冷煙）を軽減する。

【0004】

したがって、高セタン価を示すジーゼル燃料組成物の場合に一般的に好適であり、排ガス法が厳しくなるほど好適性が増し、そのため自動車用ジーゼル燃料仕様は概して最低限のセタン価が規定される。この目的に向かって、多くのジーゼル燃料組成物は着火改良剤（セタン促進添加剤もしくはセタン（価）改良剤／強化剤としても知られている）を含有し、前記仕様の遵守を確保し、一般的に燃料の燃焼特性を改良する。

【0005】

さらに、熱安定性は、熱伝達流体としての機能のため、ジーゼル燃料品質の重要な特性

である。熱安定性が乏しいと、例えば、燃料フィルターの閉塞を早める可能性がある。

現在、最も慣用的に使用されるジーゼル燃料着火改良剤は2-エチルヘキシルナイトレート(2-EHN)であり、添加される燃料の着火遅れを短くすることにより操作する。しかし、2-EHNは、相対的に低温で分解時に遊離基を形成し得るので、潜在的に燃料の熱安定性に悪い影響を与えることがある。2-EHNは大気圧下約43℃で分解し始める。乏しい熱安定性は、例えば、ガム、ラッカーおよびその他の不溶性種のような不安定性反応生成物の増加をもたらす。これらの生成物は、エンジンフィルターを塞ぎ燃料インジェクターやバルブを汚染し、その結果、エンジン効率や排気制御の失敗をもたらし得る。

【0006】

2-EHNは、分解しがちであるので、濃縮形態で貯蔵するのが困難でもあり得、潜在的に爆発性混合物を形成する傾向にある。さらに、2-EHNは温和なエンジン条件下で最も効率的に機能することが知られている。

【0007】

これらの不利な点は、2-EHNを取り替えるのが一般的に望ましく、一方で、同時に許容できる燃焼特性を維持するのが望ましいことを意味する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第5349188号明細書

【特許文献2】米国特許第3357865号明細書

【特許文献3】米国特許第6204426号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

今、ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミド化合物が、ジーゼル燃料の着火遅れを減少させるおよび／または有効なセタン価改良剤として役立つことができ、一方、2-EHNより分解に安定であることが見出された。

【課題を解決するための手段】

【0010】

したがって、一実施態様では、基燃料および少なくとも1種のジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドを含む組成物を提供することにある。ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドは効率的に着火遅れを減少させおよび／またはジーゼル燃料の有効なセタン価改良剤として、そしてモダンエンジンに使用するのに適していることが見出された。

【0011】

本発明のさらに別の態様は、圧縮着火エンジンを操作する方法および／またはかかるエンジンにより出力される自動車に関し、当該方法は、少なくとも1種のジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドを含有するジーゼル燃料組成物をエンジンの燃焼室に導入ことを含む。

【0012】

添付の図面は、本発明の幾つかの実施態様の一定の局面を例証し、本発明を制限するか確定するのに使用すべきでない。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、アゾジカルボニルジピペリジンである、ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドの添加に伴うセタン価の上昇を例証し、それと2-EHNの添加で得られるセタン価の上昇との比較である。

【図2】図2は、熱重量分析による、2-EHNおよびアゾジカルボニルジピペリジンである、ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドの分解プロフィールを示す。

【発明の詳細な記述】

10

20

30

40

50

【0014】

本発明の理解を助けるために幾つかの用語をここで定義する。

「セタン（価）改良剤」および「セタン（価）強化剤」という用語は交換可能に使用され、適切な濃度で燃料組成物に添加するとき、個々の燃料またはエンジンの操作条件内の一以上のエンジン条件下で、添加前のセタン価と比較して、燃料組成物のセタン価を上昇させるいずれかの成分を包含する。本発明のセタン価改良剤／強化剤という用語は本明細書に記載した通りのジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドである。本明細書中で使用するようにセタン価改良剤または強化剤は、セタン価上昇用添加剤／作用剤等とも称することができる。

【0015】

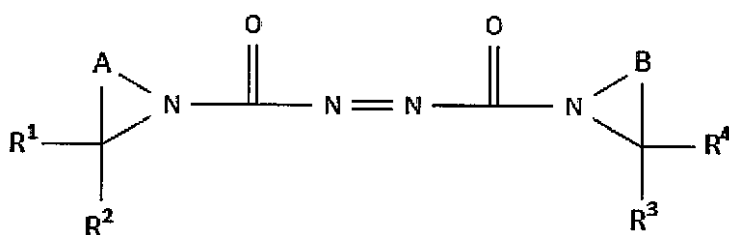
本発明では、燃料組成物のセタン価は、公知のいずれかの方法、例えば、エンジン走行条件下で得られるいわゆる「測定した」セタン価を与える標準的試験手順ASTM D613（ISO5165、IP41）により決定できる。より好ましくは、セタン価は、より新しく正確な「着火品質試験」（IQT；ASTM D6890，IP498）を使用して決定することができ、一定容量燃焼室内に導入された燃料試料の着火および燃焼間の時間遅れに基づいて「誘導された」セタン価を与える。この相対的に迅速な技術は、異なる燃料範囲の実験室規模（約100ml）試料で使用するすることができる。あるいは、セタン価は、例えば、米国特許第5349188号明細書に記載されている、近赤外分光法（NIR）により測定できる。この方法は、ASTM D613よりも煩雑性が少ないので精油所環境で好適であり得る。NIR測定は、測定したスペクトルと試料の実際のセタン価との間の相関関係を使用する。基本的モデルは公知のセタン価の種々の燃料試料とそれらの近赤外スペクトルデータとを相関させることにより作製される。

【0016】

組成物は、少なくとも1種のジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドが添加された液状炭化水素燃料を含む。「ヘテロシクロ」という用語は、置換基（例えば、環状基中に窒素基を含有する脂環式基）を含有する環式ヘテロ原子を意味する。ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドは、好ましくは、下記の式を有する化合物である：

【0017】

【化1】



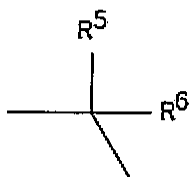
(式I)

【0018】

（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立してアルキル基または水素から選択され、AおよびBは同じまたは異なる3～5個の炭素原子を有するアルキレン基または1個の窒素原子および2～4個の炭素原子を有する窒素含有脂肪族基である）。AおよびB中の炭素原子の各々は同じまたは異なる基

【0019】

【化2】



10

20

30

40

50

【0020】

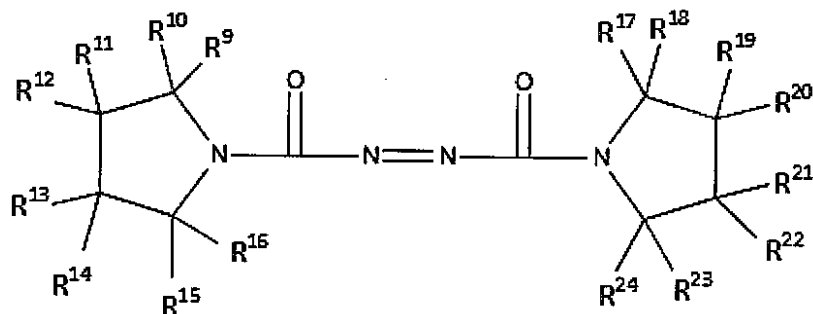
(式中、 R^5 および R^6 は各々独立してアルキル基および水素から選択される。) で置換されてもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 がアルキル基のとき、好ましくは、アルキル基は1～5個の炭素原子を有する。

【0021】

本発明に適したジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドの例は、次の一般式

【0022】

【化3】



10

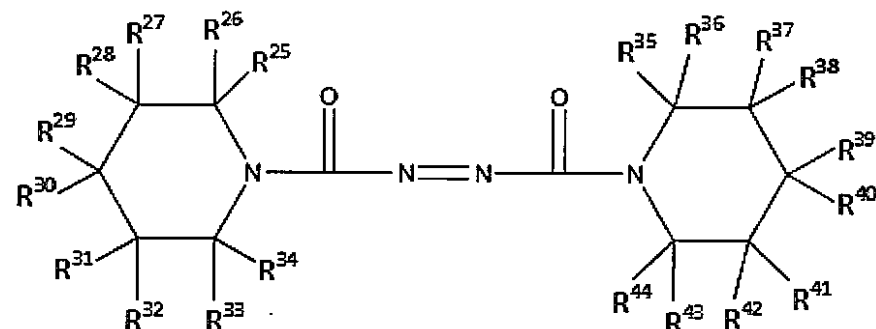
【0023】

(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は各々独立して水素原子およびアルキル基からなる群から選択される。) を含む。アルキル基の場合、好ましくは、アルキル基は1～5個の炭素原子を有する。

20

【0024】

【化4】



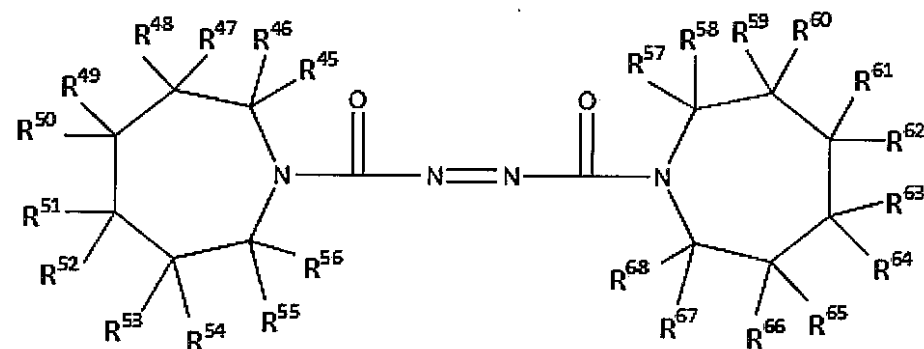
30

【0025】

(式中、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} は各々独立して水素原子およびアルキル基からなる群から選択される。) を含む。アルキル基の場合、好ましくは、アルキル基は1～5個の炭素原子を有する。

【0026】

【化5】



40

50

【0027】

(式中、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} は各々独立して水素原子およびアルキル基からなる群から選択される。)を含む。アルキル基の場合、好ましくは、アルキル基は1～5個の炭素原子を有する。

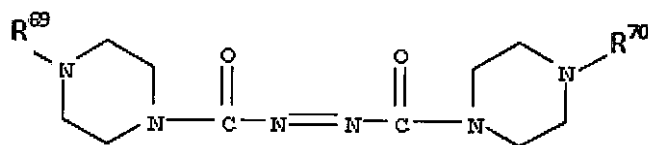
【0028】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドは、化式：

【0029】

【化6】

10



【0030】

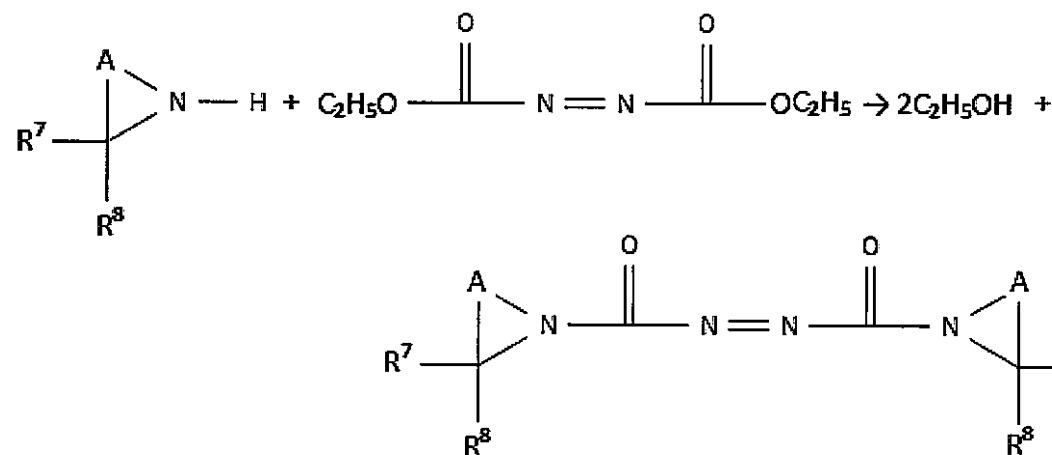
(式中、 R^{69} 、 R^{70} は各々独立して水素原子および1～4の炭素原子を有するアルキル基から選択される。)

適切なジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドは、例えば、Sigma Aldrich Co, VWR International LLC、およびABI Chemから入手できる。加えて、ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドは、例えば、米国特許第3357865号明細書に開示されているような当業界で公知の方法により製造できる。例として、ジヒドロカルビルアゾカルボキシレートとヘテロシクロアミンと反応させることができる。代表的な反応は下記：

20

【0031】

【化7】



30

(等式 I)

40

【0032】

で示すことができる(式中、 R^7 および R^8 は水素およびアルキル基から選択される同じまたは異なる基であり、AおよびBは同じまたは異なる3～5個の炭素原子を有するアルキル基である。)

【0033】

適切なジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドには、例えば、1,1'-アゾビス(N,N-ペンタメチレンホルムアミド)(アゾジカルボニルジピペリジン)および1,1'-アゾビス(N,N-テトラメチレンホルムアミド)(メタノン, 1,1'-(1,2-ジアゼンジイル)ビス[1-(1-ピローリジニル)]-ジイミド)および3-[(1-{3-[2-(トリフルオロメチル)-10H-フェノチアジン-10

50

-イル]プロピル}ピペリジン-4-イル)オキシル]プロパン-1-オール エタンジオエート(メタノン,1,1'-(1,2-ジアゼンジイル)ビス[1-(4-メチル-1-ピペラジニル)-]等がある。

【0034】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドはジーゼル燃料組成物中に0.005～5重量%の濃度で存在できる。好適な量は、0.005～2重量%、より好適な量は0.005～1重量%である。これらの範囲の上限は、主に燃料中のジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドの溶解度により、そして該添加剤のコストにより決定され得る。大量の添加剤は燃料の製造のコストを増加し得るからである。

【0035】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドは、着火遅れを減少させるのにおよび／またはジーゼル燃料中の有効なセタン価改良剤としての役割を果たすことができ、一方、2-EHNよりも分解に対してより安定である。それらはアミド官能基を含有するので、共鳴によりジアゼンジカルボキサミドは安定性を持つ。すなわち、ジアゼンジカルボキサミドのN-CO結合($\Delta H^\circ = 86 \text{ kcal/mol}$)はいくらか二重結合特性($C=N$ 、 $\Delta H^\circ = 147 \text{ kcal/mol}$)有し、二つのエネルギー間のどこかに ΔH° をもたらす。他方、2-EHNのN-O結合を解離するのに必要なエネルギーはより小さい($\Delta H^\circ = 55 \text{ kcal/mol}$)。したがって、2-EHNは、ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドよりも低い温度で分解する。

【0036】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドは、例えば、アルコールのような炭化水素基燃料に対するジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドの混和性を増強させることのできる炭化水素相溶性共溶媒と共に加えることができる。しかし、その燃料中のその混和性のため、共溶媒の使用なしでジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドを燃料中で使用できる。共溶媒を使用する場合、1～20個の炭素原子を有するアルコールが好適である。2～18個の炭素原子を有するアルコールは自動車用途にさらに好適である。組成物中に存在する場合、共溶媒の量は、燃料組成物を基準に0～10%w/w、好ましくは、0～5%w/wの範囲であることができる。

【0037】

本発明が関連する燃料組成物には、自動車圧縮点火エンジン、ならびにエンジンの他のタイプのエンジン例えば、海洋、鉄道および固定エンジンに使用するためのジーゼル燃料、加熱用途(例:ボイラー)に使用する産業用ガスオイル等がある。

【0038】

基燃料は、それ自身、2種またはそれ以上のジーゼル燃料組成物および／または下記に示すような添加剤を加えた混合物を含むことができる。

かかるジーゼル燃料は、例えば、ペトロリウム誘導ガスオイルのような液体炭化水素中間蒸留ガスオイルを典型的に含むことができる基燃料を含有する。このような燃料は、典型的には、等級および用途に依存して150～400℃の普通のジーゼル範囲の沸点を示す。それらは、典型的には、15℃(例:ASTM D4502またはIP365)で750～900 kg/m³、好ましくは、800～860 kg/m³の密度であり、セタン価(ASTM D613)は35～80、より好ましくは、40～75である。それらは、典型的には、150～230℃の範囲の初留点であり、290～400℃の範囲の最終留点である。それらの40℃の動粘度(ASTM D445)は1.5～4.5 mm²/秒であるのが適している。

【0039】

かかる産業用ガスオイルは、ケロセンや伝統的精製プロセスで得られたガスオイルフラクションのような燃料フラクションを含むことができる基燃料を含み、クルードペトロレウム供給原料を有用な生成物にグレードアップする。好ましくは、かかるフラクションは5～40、より好ましくは5～31、さらにより好ましくは6～25、最も好ましくは9～25の範囲の炭素数を有する成分を含有し、かかるフラクションの15℃の密度は650～950 kg/m³、20℃の動粘度は1～80 mm²/秒、および沸点は150～4

10

20

30

40

50

0 0℃である。場合により、バイオ燃料のまたはフィッシュートロブッシュ誘導燃料のような非－鉱物油系燃料も形成するか燃料組成物中に存在する。

【0 0 4 0】

ペトロレウム誘導ガスオイル、例えば、精製および、場合により、（ヒドロ）処理クルードペトロレウム源から得られるガスオイルを、ジーゼル燃料組成物中に組み込むことができる。それは精製プロセスから得られる単一ガスオイル流または異なるプロセス経路による精製プロセスで得られる数種のガスオイルフラクションのブレンドであることができる。このようなガスオイルフラクションの例は、直留ガスオイル、真空ガスオイル、熱分解プロセスで得られるようなガスオイル、流動式接触分解ユニットで得られるようなライトサイクルおよびヘビーサイクルオイル、ならびに水素分解ユニットから得られるようなガスオイルである。場合により、ペトロレウム誘導ガスオイルは、数種のペトロレウム誘導ケロセンフラクションを含むことができる。このようなガスオイルは、硫黄含量をジーゼル燃料組成物中に含まれるのに適したレベルまでそれらの硫黄含量を減少させるような水素化脱硫（HDS）ユニットで処理できる。これは、酸素－含有種や窒素－含有種のようなその他の極性種の含量も減少させる傾向にある。いくつかの場合、燃料組成物は、重炭化水素を分割することにより得られる1種以上の分解生成物を含み得る。

【0 0 4 1】

ジーゼル燃料組成物に使用されるフィッシュートロブッシュ誘導燃料の量は、全ジーゼル燃料組成物を基準に0. 5～1 0 0 % v、好ましくは、5～7 5 % vであることができる。組成物に対して、1 0 % vまたはそれ以上、より好ましくは、2 0 % vまたはそれ以上、なおいっそうより好ましくは3 0 % vまたはそれ以上のフィッシュートロブッシュ誘導燃料を含有するのが望ましい。組成物に対して、3 0～7 5 % vのフィッシュートロブッシュ誘導燃料を含有するのが特に好適であり、特に、3 0～7 0 % vのフィッシュートロブッシュ誘導燃料を含有するのが好適である。燃料組成物の残りは、一またはそれ以上の他の燃料から構成される。

【0 0 4 2】

産業用ガスオイル組成物は5 0 w t %を超え、より好ましくは、7 0 w t %を超えるフィッシュートロブッシュ燃料成分（存在する場合）を含むことができる。フィッシュートロブッシュ誘導燃料は、変換ガス、バイオマスまたは石炭液化（X t L）により、特に、ガスから液体への変換（G t L）により、またはバイオマスから液体への変換（B t L）により誘導されることができる。フィッシュートロブッシュ誘導燃料成分のいずれかの形態は、本発明では基燃料として使用できる。このようなフィッシュートロブッシュ誘導燃料成分は、中間蒸留燃料範囲のいずれかのフラクションであり、（水素化分解された）フィッシュートロブッシュ合成生成物から単離することができる。典型的なフラクションは、ナフサ、ケロシン若しくはガスオイル範囲中で沸騰する。好ましくは、例えば、国内環境で取り扱うのにより容易であるので、ケロシンまたはガスオイル範囲内で沸騰するフィッシュートロブッシュ生成物が使用される。このような生成物は、1 6 0～4 0 0℃、好ましくは、3 7 0℃までで沸騰するものが9 0 w t %を超えるフラクションを適切に含む。フィッシュートロブッシュ誘導ケロシンおよびガスオイルの例は、EP A 0583836号、WO A 97/14768公報、WO A 97/14769公報、WO A 00/11116公報、WO A 00/11117公報、WO A 01/83406公報、WO A 01/83648公報、WO A 01/83647公報、WO A 01/83641公報、WO A 00/20535公報、WO A 00/20534公報、EP A 1101813公報、US A 5766274号明細書、US A 537834号明細書、US A 5888376号明細書およびUS A 6204426号明細書に記載されている。

【0 0 4 3】

フィッシュートロブッシュ生成物は8 0 w t %を超える、およびより適切には9 5 w t %を超えるイソおよびノルマルパラフィンおよび1 w t %未満の芳香族類を適切に含有し、残りがナフテン酸化合物である。硫黄および窒素の含量は非常に低く、通常かかる化合物について検出限界未満である。この理由のためフィッシュートロブッシュ生成物を含有する燃料組成物の硫黄含量は非常に低い。

【0 0 4 4】

10

20

30

40

50

燃料組成物は、好ましくは、5000 ppmw以下の硫黄、より好ましくは、500 ppmw以下、または350 ppmw以下、または150 ppmw以下、または100 ppmw以下、または50 ppmw以下、または最も好ましくは10 ppmw以下の硫黄を含む。

【0045】

本発明のいくつかの実施態様では、基燃料は、例えば、植物油、水素化植物油または植物油誘導体（例えば、脂肪酸エステル、特に、脂肪酸メチルエステル、FAME）のようないわゆる別の「バイオジーゼル」燃料成分、または、例えば、酸、ケトンもしくはエステルのような別の含酸素添加剤であるかまたは含有できる。このような成分は必ずしもバイオ誘導である必要性はない。燃料組成物がバイオジーゼル成分を含有する場合、バイオ

10

【0046】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドを燃料組成物のセタン価を上昇させるのに使用できる。本明細書中では、セタン価との関連で、「上昇」という用語は、同じまたは同等の条件下で、以前測定したセタン価と比較して上昇の程度を包含する。したがって、上昇は、セタン価を上昇させる（すなわち、改良する）成分または添加剤を組み込む前の同じ燃料組成物のセタン価と適切に比較される。あるいは、セタン価上昇は、本発明のセタン価強化剤を含有しない類似の燃料組成物（またはバッチまたは同じ燃料組成物）と比較で測定され得る。あるいは、比較燃料に関連する燃料のセタン価の上昇が比較燃料について測定した燃焼力の上昇または測定した着火遅れの減少により推測され得る。

20

【0047】

セタン価の上昇（または、例えば、着火遅れ減少）は、上昇パーセントまたは減少パーセントに関するような、いずれかの適切な方法で測定されるおよび／または報告されることができる。例として、パーセント上昇または減少は少なくとも1%、例えば少なくとも2%（例えば、0.05%の投与レベル）であることができる。適切には、セタン価の上昇パーセントまたは着火遅れの減少パーセントは、少なくとも5%、少なくとも10%である。しかし、セタン価または着火遅れにおけるいずれかの測定可能な改良は、その他の

30

【0048】

本発明の燃料組成物が使用されるエンジンはいずれかの適切なエンジンであることができる。したがって、燃料がジーゼル燃料組成物またはバイオジーゼル燃料組成物である場合、エンジンはジーゼルまたは圧縮点火エンジンである。同様に、例えば、ターボ過給ジーゼルエンジンのようなあらゆるタイプのジーゼルエンジンを使用できるが、ただし、セタン価上昇成分の有無で燃料節約を測定するのに同じまたは同等のエンジンを使用する。同様に、本発明はいずれかの自動車のエンジンに適用できる。一般に、本発明のセタン価改良剤は広範囲のエンジン作動条件にわたって、使用するのに適している。

40

【0049】

組成物の残余は、典型的には、1種以上の自動車用基燃料と、場合により、例えば、以下に詳細に述べるような1種以上の燃料添加剤とからなる。

本発明にしたがって調製されるジーゼル燃料組成物中に存在するセタン価強化剤、燃料成分およびその他の成分もしくは添加剤の相対割合は、例えば、密度、排気性能および粘度のような他の所望の特性に依存する。

【0050】

したがって、ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドに加えて、本発明にしたがって調製されるジーゼル燃料組成物は、慣用種類の1種以上のジーゼル燃料組成物を含むことができる。例えば、下記に示す種類の主要割合のジーゼル基燃料を含むことができる。こ

50

れに関連して、「主要割合」という用語は、全組成物を基準に少なくとも50%w/w、そして典型的には、少なくとも75%w/w、より適切には、少なくとも80%w/wまたは少なくとも85%w/wでさえ意味する。ある場合には、燃料組成物を基準に少なくとも90%w/wまたは少なくとも95%w/wのジゼル基燃料からなる。さらに、ある場合には、燃料組成物を基準に少なくとも95%w/wまたは少なくとも99.99%w/wのジゼル基燃料からなる。

【0051】

このような燃料は、一般に、間接噴射または直射タイプいずれかの圧縮点火（ジゼル）内燃機関に使用するのに適している。

本発明を実施することからもたらせる自動車用ジゼル燃料組成物は、自動車用ジゼル燃料組成物の一般的な仕様の範囲内にも適切に入る。したがって、例えば、EN590（欧州の）またはASTM D975（米国の）のような現在標準的な仕様に一般的に適用し得る。例として、燃料組成物は、15℃で0.82~0.845g/cm³の密度；360℃以下のT₉₅沸点（ASTM D86）；45以上のセタン価（ASTM D613）；40℃で2~4.5mm²/秒の動粘度（ASTM D445）；50mg/kg以下の硫黄含量（ASTM D2622）；および/または11%w/w未満の多環式芳香族炭化水素（PAH）含量（IP391（mod））を示す。しかし、関連仕様は国や年により異なり、燃料組成物の意図する用途に依存できる。

【0052】

特に、その測定したセタン価は、好ましくは、40~70である。本発明は、40以上、より好ましくは、41、42、43または44以上の誘導セタン価（IP498）を示す。

【0053】

さらに本発明にしたがって調製した燃料組成物または当該組成物に用いる基燃料は、1種以上の添加剤を含有することができ、あるいは添加剤を含まなくても良い。添加剤が含まれる場合（例えば、精製時に燃料に添加される）、少量の1種以上の添加剤を含有できる。選択される例、または適切な添加剤は（これらに限定されないが）：静電気防止剤；パイプライン抵抗低減剤；流れ改良剤（例えば、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、若しくはアクリレート/無水マレイン酸コポリマー）；潤滑強化添加剤（例えば、エステル系および酸系添加剤）、粘度改良用添加剤若しくは粘度改質剤（例えば、スチレン系コポリマー、ゼオライト、および高粘度燃料もしくはオイル誘導体）；曇り防止剤（例えば、アルコキシ化フェノールホルムアルデヒドポリマー）；消泡剤（例えば、ポリエーテル改質ポリシロキサン）；抗錆剤（例えば、プロパン-1，2-ジオールとテトラプロペニルコハク酸の半エステル、若しくはコハク酸誘導体の多価アルコールエステル）；腐食防止剤；デオドラント；抗摩耗添加剤；抗酸化剤（例えば、2，6-ジ-tert-ブチルフェノールのようなフェノール類）；金属不活性剤；助燃剤；静的放散添加剤；低温流動性向上剤（例えば、グリセロールモノオレエート、ジイソデシルアジペート）抗酸化剤；およびワックス沈降防止剤等がある。前記組成物は、例えば、洗浄剤を含有できる。洗浄剤—含有ジゼル燃料添加剤は公知であり、商業的に入手できる。かかる添加剤は、エンジン沈着物形成を減少、除去もしくはゆっくりさせるのに意図される量でジゼル燃料に添加できる。ある実施態様では、消泡剤、より好ましくは、防錆剤および/または腐食防止剤および/または潤滑強化添加剤と組み合わせて含有する燃料組成物に有利である。

【0054】

組成物がこのような添加剤（ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドおよび/または共溶媒以外）を含有する場合、ジヘテロシクロジアゼンに加えて、一またはそれ以上のその他の燃料添加剤の少割合（例えば、1%w/w以下、0.5%w/w以下、0.2%w/w以下）を適切に含有する。別記しない限り、燃料組成物中のこのような他の各添加剤成分の（活性成分）濃度は、最高10000ppmwまで、例えば、0.1~1000ppmwの範囲であることができ、有利には、例えば、0.1~150ppmwのような0.1~300ppmwであることができる。

【0055】

所望の場合、上記列挙したような一種またはそれ以上の添加剤成分は、添加剤濃度において、共に混合（例えば、適切な希釈剤と共に）され得、次いで、添加剤濃度を基燃料または燃料組成物中に分散できる。ある場合には、添加剤配合物中に本発明のセタン価上昇成分を配合することが可能であり、都合良い。したがって、ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドは、かかる１種またはそれ以上の燃料組成物中に、最終自動車用燃料組成物中に配合する前に、予備希釈できる。このような燃料添加剤混合物は、典型的には、洗浄剤を、場合により、上述したその他の成分と共に、およびジーゼル燃料相溶性希釈剤と含むことができる。当該希釈剤は、鉱油、シェル社から「SHELL SOL」という商標で販売されているような溶媒、例えば、エステルおよび特にアルコール（例えば、１－ブタノール、ヘキサノール、２－エチルヘキサノール、デカノール、イソトリデカノールおよびシェル社から「LINEVOL」特に「LINEVOL 79アルコール」という商標で販売されているような市販されている C_{7-9} 一級アルコールの混合物、または C_{12-14} アルコール混合物）のような極性溶媒であることができる。

10

【0056】

燃料組成物中の添加剤の総含量は、適切には $0 \sim 10000$ ppmwであることができ、より適切には 5000 ppmwであることができる。本明細書で使用するように、成分の量（例えば、濃度、ppmwや%w/w）は活性成分を有する、すなわち、揮発性溶媒／希釈物質を除く。

【0057】

一実施態様では、本発明は燃料組成物のセタン価を調整することに関連し、所望の目標セタン価を達成するためにセタン価強化成分を使用する。

自動車用燃料組成物の最大セタン価は、しばしば、例えば、セタン価を 51 に規定する欧州ジーゼル燃料仕様EN 590のような関連法的小および／または商業的仕様により制限され得る。したがって、欧州で使用される典型的な商業的自動車用ジーゼル燃料はおおよそ 51 のセタン価を有するように現在製造されている。よって、本発明は、セタン価強化添加剤を使用する別の標準的仕様のジーゼル燃料の手法に関連し、燃料の燃焼性を改良するようにそのセタン価を上昇させ、それ故、エンジン排気を減少させ、燃料を導入しようとするエンジンの燃料経済性も減少させる。

20

【0058】

適切に、セタン価改良剤は、少なくとも 2 セタン価、好ましくは少なくとも 3 セタン価まで燃料組成物のセタン価を上昇させる。したがって、他の実施態様では、得られた燃料のセタン価は、 $42 \sim 60$ 、好ましくは、 $43 \sim 60$ である。

30

【0059】

本発明にしたがって、調製される自動車用ジーゼル燃料組成物は、適切には、例えば、EN 590（欧州用）やASTM D-975（米国用）のような、適用可能な現在標準的な仕様にしたがう。例として、全体の燃料組成物は、 15°C で $820 \sim 845$ kg/m³の密度（ASTM D-4052またはEN ISO 3675）； 360°C 以下の T_{95} 沸点（ASTM D-86またはEN ISO 3405）； 51 以上の測定セタン価（ASTM D-613）； $2 \sim 4.5$ mm²/sのVK40（ASTM D-2622またはEN ISO 3104）； 50 mg/kg以下の硫黄含量；および／または 11% w/w未満の多環式芳香族炭化水素（PAH）含量（IP 391（mod））を有する。しかし、関連する仕様は国や年により異なり、燃料組成物の意図する用途に依存し得る。

40

【0060】

しかし、本発明にしたがって調製したジーゼル燃料組成物はこれらの範囲外の特性を有する燃料成分を含有できる。全体にわたるブレンドの特性が個々の構成の特性としばしば有意に異なり得るからである。

【0061】

本発明の一局面では、得られた燃料組成物の所望のセタン価をジヘテロシクロジアゼン

50

ジカルボキサミドの使用により達成される。いくつかの実施態様では、本明細書の他の箇所で記載したように、所望のセタン価を、エンジン作動条件の特定設定またはその範囲下で達成されるように達成されるか意図される。したがって、本発明の利点は、ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドが、全てのエンジン走行条件下、または緩和な条件下、または過酷なエンジン条件下、またはターボ過給エンジンのような要求エンジン下で、燃料組成物の燃焼遅れを減少させるのに適している。

【0062】

圧縮着火および／またはこのようなエンジンにより動力源とされる自動車进行操作する際に、上で論じたジーゼル燃料組成物は、エンジンの燃焼室中に導入し、ついでエンジンを走行（すなわち作動）する。

10

【0063】

ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドは、エンジン作動条件の範囲下で、燃焼を改良し、それ故、関連エンジンファクター、例えば、排ガスおよび／またはエンジン沈着物のようなファクターを改良するように働く。ジヘテロシクロジアゼンジカルボキサミドは、ガソリン用の添加剤としても使用できる。

【0064】

本発明のより良い理解を容易にするためにいくつかの実施態様の一定の局面の以下の例を与える。しかし、下記の実施例を本発明の制限、または確定した全範囲と読むべきでない。

【実施例】

20

【0065】

例示的实施例

以下の表1に列挙したジーゼル基燃料を用いて燃料ブレンドを調製した。

(実施例1～3)

アゾジカルボイルジピペリジン(AZDP)を、ジーゼル基燃料中にブレンドした。0.05%AZDPおよび基燃料Iを含有する100gのブレンド溶液を調製するための手順は、次の通りである。すなわち、0.05gのAZDPを99.95gの基燃料にガラス容器中で加え、澄明な均質溶液を得るまで攪拌した(実施例1)。

【0066】

0.1%AZDPおよび基燃料Iを含有する100gのブレンド溶液を調製するための手順は、次の通りである。すなわち、0.1gのAZDPを99.9gの基燃料にガラス容器中で加え、澄明な均質溶液を得るまで攪拌した(実施例2)。

30

【0067】

0.2%AZDPおよび基燃料Iを含有する100gのブレンド溶液を調製するための手順は、次の通りである。すなわち、0.2gのAZDPを99.8gの基燃料にガラス容器中で加え、澄明な均質溶液を得るまで攪拌した(実施例3)。

【0068】

IQT試験からセタン価を得、下記の表2に示す。

【0069】

【表 1】

表 2

燃料セタン価	トライアル 1	トライアル 2	平均	標準偏差	平均着火 遅れ (ms)
基燃料	48.2	48.6	48.4	± 0.28	4.25
基燃料 +0.05 % AZDP (実施例 1)	51.5	51.9	51.7	±0.28	3.95
基燃料 +0.1% AZDP (実施例 2)	53.2	53.2	53.2	±0.00	3.83
基燃料 +0.2% AZDP (実施例 3)	55.3	55.5	55.4	± 0.14	3.67

10

【0070】

A Z D P 添加パーセントを重量基準で示す。

2-EHNを含有するブレンド溶液も同様にして調製した。図1では、基燃料I中の2-EHNと比較したAZDPの上昇したAZDP濃度でセタン価をプロットした。

【0071】

図1は、ジーゼル基燃料に種々の濃度のAZDPを加えることによるセタン価上昇は、2-エチルヘキシルナイトレート（2-EHN）セタン価改良剤を使用することにより得られたのと同様またはより高い。

20

(実施例4および比較例1)

アゾジカルボイルジピペリジン（AZDP）およびジオクチルジアゼンジカルボキサミド（DODO）をジーゼル基燃料中で、共溶媒としての1-ブタノールとブレンドした。

【0072】

20% w/w 1-ブタノール、0.25% w/w AZDPおよびジーゼル燃料としての残部を含有する100gのブレンド溶液を調製する手順は次の通りである。すなわち、0.25gのAZDPを20gの1-ブタノールおよび79.75gのジーゼル燃料（基燃料I）に加え、次いで、澄明な均質溶液が得られるまでガラス溶液中で攪拌した。

【0073】

この手順は、1～20個の炭素原子を含有する一級アルコールのような他の共溶媒に拡張できる。

30

ジオクチルジアゼンジカルボキサミド（DODO）をジーゼル基燃料中で、共溶媒としての1-ブタノールとブレンドした。

【0074】

20% w/w 1-ブタノール、0.25% w/w DODOおよびジーゼル燃料としての残部を含有する100gのブレンド溶液を調製する手順は次の通りである。すなわち、0.25gのDODOをガラス容器中で20gの1-ブタノールに加えた。1分間得られた混合物を浴中超音波にかけ、次いで、29.75gのジーゼル燃料を加えた。澄明な均質溶液が得られるまで得られた混合物をプローブ超音波にかけた。50gのジーゼル燃料（基燃料I）をこの混合物に加え、100gのブレンド燃料を得る。

40

【0075】

IQT試験からセタン価を得、下記の表3に示す。

【0076】

【表 2】

表 3

燃料/セタン価	トライアル 1	トライアル 2	平均	標準偏差	平均着火 遅れ (ms)	セタン価 変化
基燃料+1-ブタノール	40.7	40.8	40.75	± 0.07	5.14	0.0
基燃料+1-ブタノール +0.25 % DODD (比較例 1)	43	43	43	±0.0	4.84	2.3

10

基燃料+1-ブタノール	39.6	39.1	39.35	± 0.35	5.34	0.0
基燃料+1-ブタノール +0.25 % AZDP (実施例 4)	46.3	45.7	46	± 0.42	4.50	6.7

【0077】

表 3 は、0.25 % の A Z D P を添加することにより得られたセタン価上昇が、0.25 % の D O D O を使用することにより得られたものの約 3 倍であり、それにより、A Z D P は、D O D O と比較してセタン価上昇に顕著な改良をもたらす。

20

(実施例 5)

アゾジカルボイルジピペリジン (A Z D P) および 2-エチルヘキシルナイトレート (2-EHN) をジーゼル基燃料中でブレンドした。

【0078】

0.05 % w/w の 2-EHN および A Z D P それぞれを共にジーゼル燃料 (基燃料 I) に加え、0.1 % w/w の 2-EHN を単独でジーゼル燃料に加えることにより得られたセタン価上昇と比較した。

【0079】

I Q T 試験からセタン価を得、下記の表 4 に示す。

【0080】

30

【表 3】

表 4

燃料 + 添加剤	セタン価	セタン価上昇
基燃料	48.4	-
基燃料 + 0.1% 2-EHN	52.75	4.35
基燃料+ 0.05% 2-EHN + 0.05% AZDP	52.95	4.55

【0081】

40

材料

A Z D P および 2-EHN を S i g m a A l d r i c h C o. から得た。D O D O を O b i t e r R e s e a r c h L L C から得た。表 1 中の特性を示す市販されている基ジーゼル燃料 I または表 1 中の特性を示す基ジーゼル燃料 I I を使用した。

【0082】

【表 4】

表 1：基燃料特性

基燃料特性	基燃料 I	基燃料 II
API	36.8	38.0
動粘度 @ 40°C	2.46 mm ² /s	2.37 mm ² /s
引火点	60.0°C	58.5°C
セタン価	48.4	48.9
硫黄	6 mg/kg	5 mg/kg

10

【0083】

熱安定性

熱重量分析（TGA）を使用してアゾジカルボイルジピペリジン（AZDP）および比較 2-EHN の熱安定性を評価した。10°C/分のランプ速度において窒素雰囲気下大気圧で TGA を行った。図 2 に結果を示す。TGA は、AZDP が 2-EHN より分解に対してより安定であり、2-EHN が分解後 100 度より高くまで分解が始まらなかったことを示す。

【図 1】

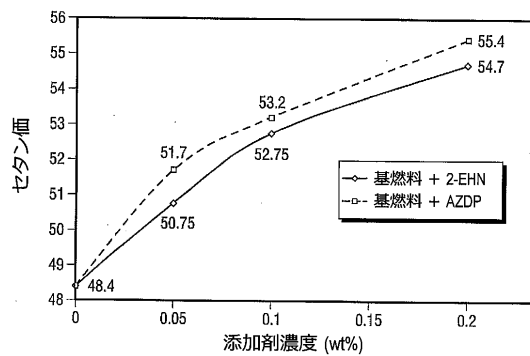


FIG. 1

【図 2】

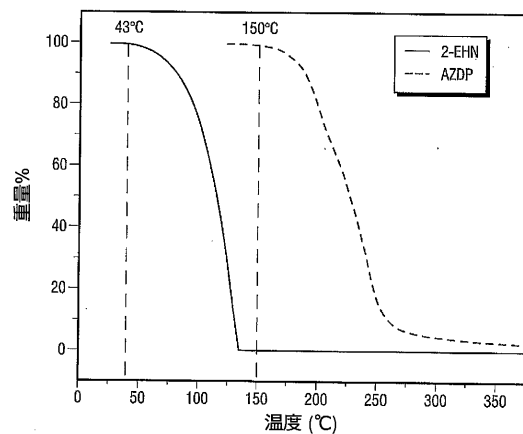


FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/024605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10L1/226 C10L1/232 C10L10/12
ADD.

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)

C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 723 964 A (JESSUP PETER J [US] ET AL) 9 February 1988 (1988-02-09) claims 1,30; examples 7,8 -----	1-12
A	US 2 225 879 A (PHARIS MILLER ET AL) 24 December 1940 (1940-12-24) claims 1,2 -----	1-12
A	EP 0 981 959 A1 (ROHM & HAAS [US]) 1 March 2000 (2000-03-01) claims 1,6; example 3 -----	1-12



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 application or patent 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

9 June 2015

Date of mailing of the international search report

06/07/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pöllmann, Klaus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/024605

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4723964	A	09-02-1988	NONE	

US 2225879	A	24-12-1940	GB 521786 A	30-05-1940
			US 2225879 A	24-12-1940

EP 0981959	A1	01-03-2000	BR 9903574 A	26-09-2000
			CN 1255285 A	07-06-2000
			DE 69903701 D1	05-12-2002
			DE 69903701 T2	10-07-2003
			EP 0981959 A1	01-03-2000
			JP 2000072604 A	07-03-2000
			KR 20000017017 A	25-03-2000
			US 6153633 A	28-11-2000

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100101373
弁理士 竹内 茂雄

(74)代理人 100118902
弁理士 山本 修

(74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙

(72)発明者 ブラカシュ, アルジュン
アメリカ合衆国テキサス州77056, ヒューストン, リッチモンド・アベニュー 11355,
アパートメント 1705