

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6046347号  
(P6046347)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月25日(2016.11.25)

(51) Int. Cl.			F I	
C 1 0 L	1/188	(2006.01)	C 1 0 L	1/188
C 1 0 L	1/02	(2006.01)	C 1 0 L	1/02
C 1 0 L	1/08	(2006.01)	C 1 0 L	1/08
C 1 0 L	1/222	(2006.01)	C 1 0 L	1/222
C 1 0 L	1/224	(2006.01)	C 1 0 L	1/224

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2011-531069 (P2011-531069)	(73) 特許権者	591131338
(86) (22) 出願日	平成21年10月1日(2009.10.1)		ザ ルブリゾル コーポレイション
(65) 公表番号	特表2012-505291 (P2012-505291A)		THE LUBRIZOL CORPOR
(43) 公表日	平成24年3月1日(2012.3.1)		ATION
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/059164		アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
(87) 国際公開番号	W02010/042378		ウイクリフ レークランド ブールバード
(87) 国際公開日	平成22年4月15日(2010.4.15)		29400
審査請求日	平成24年9月7日(2012.9.7)		29400 Lakeland Boul
審判番号	不服2014-14177 (P2014-14177/J1)	(74) 代理人	100078282
審判請求日	平成26年7月22日(2014.7.22)		弁理士 山本 秀策
(31) 優先権主張番号	61/104,304	(74) 代理人	100113413
(32) 優先日	平成20年10月10日(2008.10.10)		弁理士 森下 夏樹
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料中の金属の溶出を減少させるための添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ディーゼル、バイオディーゼルまたはそれらの組み合わせから選択される燃料組成物において運転される内燃機関において亜鉛が溶出する量を0.5ppm未満に減少させる方法であって：

添加剤を前記燃料組成物に加える工程であって、前記添加剤が、

(a) ポリイソブチレン置換コハク酸無水物、加水分解されたポリイソブチレン置換コハク酸無水物またはこれらの組み合わせであって、前記ポリイソブチレンが、平均少なくとも30個から350個の炭素原子を含み、そして少なくとも300の数平均分子量(Mn)によって特徴づけられる、ポリイソブチレン置換コハク酸無水物、加水分解されたポリイソブチレン置換コハク酸無水物またはこれらの組み合わせ、および

(b) 第四級アンモニウム塩

を含む、工程；および

前記燃料組成物を前記内燃機関に供給する工程を含む、方法。

【請求項2】

前記燃料組成物は抗乳化剤、消泡剤、低温流動剤(cold flow agent)、分散剤/清浄剤添加剤またはこれらの組み合わせをさらに含み；

前記燃料は、亜鉛を含む固体材料に長時間接触させたままにしておくと、亜鉛が0.5ppmを超えるレベルまで溶出する

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記方法はさらに、前記エンジンのインジェクターデポジットを減少させる、請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4】

ディーゼル、バイオディーゼルまたはそれらの組み合わせから選択される燃料組成物において運転される内燃機関において亜鉛が溶出する量を 0.5 ppm 未満に減少させるための前記燃料組成物における燃料添加剤の使用であって、前記添加剤が、

(a) ポリイソブチレン置換コハク酸無水物、加水分解されたポリイソブチレン置換コハク酸無水物またはこれらの組み合わせであって、前記ポリイソブチレンが、平均少なくとも 30 個から 350 個の炭素原子を含み、そして少なくとも 300 の数平均分子量 (Mn) によって特徴づけられる、ポリイソブチレン置換コハク酸無水物、加水分解されたポリイソブチレン置換コハク酸無水物またはこれらの組み合わせ、および

(b) 第四級アンモニウム塩  
を含み、前記エンジンのインジェクターデポジットの形成をさらに任意に減少させる、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料添加剤、燃料添加剤組成物および燃料組成物、さらに内燃機関に燃料を供給し、燃料中の酸化金属の溶出 (pick-up) を減少させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料によるある種の酸化金属の溶出、すなわち可溶化がエンジン性能に及ぼす影響については、これまでやや不明な部分があった。こうした問題は一般に、腐食制御の観点から評価されてきた。しかしながら、金属溶出、たとえば亜鉛溶出がエンジン性能に影響を及ぼす恐れがある問題であることを示す証拠が増えている。

【0003】

亜鉛 (Zn) および銅 (Cu) などディーゼル燃料等の燃料中に溶解したまたは可溶性の微量の金属が、インジェクターの汚れを増大させることが明らかになっている。このような微量金属は、燃料が接触する燃料分配系の一部を構成する金属部分から、燃料による汚染、すなわち燃料による金属の溶出 (溶解) を介して燃料分配系に入り込む。たとえば、ディーゼル燃料が燃料タンクの亜鉛メッキ鋼表面の亜鉛を溶出させ、燃料中の亜鉛レベルを上昇させる場合があり、これが上記で論じたインジェクターの汚れを促進する恐れがある。また、亜鉛および他の金属は、こうした金属を含有する、自動車の燃料噴射系表面と接触することにより燃料に溶出することもある。

【0004】

添加剤および燃料組成物の費用および取り扱いにくさへの影響を最小限に抑えつつ、金属溶出量、より具体的には亜鉛溶出量を効果的に減少させる燃料添加剤および燃料組成物が求められている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

燃料組成物に見られる金属溶出量を減少させる燃料添加剤、燃料添加剤組成物および燃料組成物が見出された。本発明は、そうした組成物だけでなく、燃料組成物中の汚染金属の溶出、たとえば亜鉛の溶出を減少させる方法も提供する。

【0006】

本発明により、酸型の少なくとも 2 つのカルボキシ官能基、または無水物型の少なくとも 1 つのカルボキシ官能基で置換された炭化水素を含む添加剤を燃料組成物に加えると、燃料組成物中の酸化金属の溶出量が減少することが発見された。

## 【 0 0 0 7 】

いくつかの実施形態では、この置換炭化水素系添加剤は、酸または無水物型の少なくとも2つのカルボキシ官能基を含むヒドロカルビル置換アシル化剤である。

## 【 0 0 0 8 】

いくつかの実施形態では、この置換炭化水素系添加剤および/またはヒドロカルビル置換アシル化剤は、二酸官能性を有する。他の実施形態では、この添加剤はコハク酸アシル化剤である。本明細書に記載の実施形態の1つまたは複数と組み合わせて使用してもよい。なお他の実施形態では、本添加剤のヒドロカルビル基は、ポリイソブチレンから誘導される。

## 【 0 0 0 9 】

溶出が減少される金属は、第IV族遷移金属である。いくつかの実施形態では、この金属は、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znまたはこれらの組み合わせである。いくつかの実施形態では、金属は銅、亜鉛、鉄またはこれらの組み合わせからなる群から選択されてもよい。いくつかの実施形態では、この酸化金属は亜鉛である。他の実施形態では、燃料組成物に溶出される傾向が減少される酸化金属は、鉄を除く上述の金属または金属の群のいずれであってもよい。

## 【 0 0 1 0 】

本発明はさらに、前述の方法であって、置換炭化水素系添加剤が(a)ヒドロカルビル置換コハク酸無水物；(b)加水分解されたヒドロカルビル置換コハク酸無水物；または(c)これらの組み合わせでもよい方法を提供する。

## 【 0 0 1 1 】

いくつかの実施形態では、本方法で処理される燃料は、酸化金属を含む固体材料に長時間接触させたままにしておく、前記金属を0.5ppmを超えるレベルまで溶出しやすい燃料である。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の方法はさらに、本方法の燃料組成物が使用されるエンジンのインジェクターデポジットを減少させることができる。

## 【 0 0 1 3 】

本発明はさらに、(a)燃料；(b)本明細書に記載する置換炭化水素系添加剤を含む添加剤；および(c)任意の他の性能添加剤を含む燃料組成物を提供する。本発明はさらに、(a)任意の溶剤；(b)本明細書に記載の置換炭化水素系添加剤；および(c)任意の他の性能添加剤を含む燃料添加剤組成物を提供する。

例えば、本発明は、以下の項目を提供する。

(項目1)

燃料組成物中に酸化金属が溶出する量を減少させる方法であって；  
酸型の少なくとも2つのカルボキシ官能基、または無水物型の少なくとも1つのカルボキシ官能基で置換された炭化水素を含む添加剤を前記燃料組成物に加える工程を含む、方法。

(項目2)

前記置換炭化水素はヒドロカルビル置換アシル化剤であり、二酸官能性を有する、項目1に記載の方法。

(項目3)

前記置換炭化水素はコハク酸アシル化剤である、項目1に記載の方法。

(項目4)

溶出が減少される前記酸化金属は銅、亜鉛、鉄またはこれらの組み合わせからなる群から選択される、項目1～3のいずれかに記載の方法。

(項目5)

前記置換炭化水素の前記ヒドロカルビル基はポリイソブチレンを含む、項目1～4のいずれかに記載の方法。

(項目6)

10

20

30

40

50

前記置換炭化水素剤は：

- ( a ) ヒドロカルビル置換コハク酸無水物；
- ( b ) 加水分解されたヒドロカルビル置換コハク酸無水物；
- ( c ) これらの組み合わせ

からなる群から選択される、項目 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

( 項目 7 )

前記燃料組成物は抗乳化剤、消泡剤、低温流動剤 ( c o l d f l o w a g e n t )  
、分散剤 / 清浄剤添加剤またはこれらの組み合わせをさらに含み；

前記燃料は、酸化金属を含む固体材料に長時間接触させたままにしておく、前記金属  
が 0 . 5 p p m を超えるレベルまで溶出しやすい

項目 1 に記載の方法。

( 項目 8 )

前記分散剤 / 清浄剤添加剤はスクシンイミド分散剤、第四級アンモニウム塩またはこれ  
らの組み合わせを含む、項目 7 に記載の方法。

( 項目 9 )

前記燃料組成物はディーゼル燃料、バイオディーゼルまたはこれらの組み合わせを含む  
、項目 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

( 項目 1 0 )

前記燃料組成物は燃料添加剤組成物である、項目 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

( 項目 1 1 )

前記方法はさらに、前記方法の前記燃料組成物が使用されるエンジンのインジェクター  
デポジットを減少させる、項目 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の方法。

( 項目 1 2 )

燃料組成物であって：

- ( a ) 燃料；
- ( b ) 酸型の少なくとも 2 つのカルボキシ官能基、または無水物型の少なくとも 1 つの  
カルボキシ官能基で置換された炭化水素を含む添加剤；および
- ( c ) 任意の他の性能添加剤  
を含む、燃料組成物。

( 項目 1 3 )

燃料添加剤組成物であって：

- ( a ) 任意の溶剤；
- ( b ) 酸型の少なくとも 2 つのカルボキシ官能基、または無水物型の少なくとも 1 つの  
カルボキシ官能基で置換された炭化水素を含む添加剤；および
- ( c ) 任意の他の性能添加剤  
を含む、燃料添加剤組成物。

( 項目 1 4 )

燃料組成物中に酸型の少なくとも 2 つのカルボキシ官能基、または無水物型の少なくと  
も 1 つのカルボキシ官能基で置換された炭化水素を含ませて前記燃料組成物に酸化金属が  
溶出する量を減少させる、燃料添加剤の使用であって、前記添加剤を含む燃料組成物が使  
用されるエンジンのインジェクターデポジットの形成をさらに任意に減少させる、使用。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

様々な好ましい特徴および実施形態については、以下の非限定的な例によって説明する  
。

【 0 0 1 5 】

技術分野

本発明は、燃料添加剤、燃料添加剤組成物、燃料組成物、および内燃機関に燃料を供給  
する方法に関する。本発明は、金属溶出 ( m e t a l - p i c k ) を減少させる方法を提  
供し、いくつかの実施形態では、燃料組成物中の垂鉛溶出、いくつかの実施形態では、内

10

20

30

40

50

燃機関の運転中に亜鉛溶出を減少させる方法を提供する。

【0016】

本発明の組成物を燃料組成物に使用すれば、燃料組成物が接触する表面から金属が溶出する傾向を減少させることができる。また、本発明の添加剤組成物を燃料組成物に使用すれば、同等のおよび/または改善された清浄性、具体的には改善されたエンジンデポジットの制御を提供することもできる。こうした特性により、以下に限定されるものではないが、インジェクターの汚れ、デポジットが原因のエンジン出力の低下、デポジットが原因の燃料経済性の低下およびデポジットが原因のエンジン排出物の減少など、エンジン性能の向上が可能になる。

【0017】

置換炭化水素系添加剤

本発明の置換炭化水素系添加剤は、酸型の少なくとも2つのカルボキシ官能基、または無水物型の少なくとも1つのカルボキシ官能基で置換された炭化水素を含む。いくつかの実施形態では、この添加剤は、酸型または無水物型の少なくとも2つのカルボキシ官能基で置換された炭化水素である。他の実施形態では、添加剤は、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤である。他の実施形態では、置換炭化水素系添加剤は、ダイマー酸化合物である。なお他の実施形態では、本発明の置換炭化水素系添加剤は、このセクションに記載する2種以上の添加剤の組み合わせを含む。

【0018】

本発明の置換炭化水素系添加剤を本明細書に記載の組成物中で、本明細書に記載の方法を用いて使用すると、本発明の置換炭化水素系添加剤を使用した燃料組成物が金属を溶出する傾向が減少する。

【0019】

この置換炭化水素系添加剤は、ダイマー酸を含む。ダイマー酸は、脂肪酸、および/または酸官能性を含む本明細書に記載のポリアルケン (polyalkene) など、ポリオレフィンから誘導される二酸ポリマーの一種である。いくつかの実施形態では、本発明に使用するダイマー酸は、C10~C20ポリオレフィン、C12~C18ポリオレフィンおよび/またはC16~C18ポリオレフィン (polyolfine) から誘導される。

【0020】

この置換炭化水素系添加剤は、コハク酸、ハロゲン化物、無水物およびこれらの組み合わせを含む。いくつかの実施形態では、本剤は酸または無水物であり、他の実施形態では、本剤は無水物であり、なお他の実施形態では、本剤は加水分解された無水物である。置換炭化水素系添加剤の炭化水素および/またはヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤の第一級ヒドロカルビル基は一般に、少なくとも平均約8個または約30個または約35個から約350個または約200個または約100個の炭素原子を含む。一実施形態では、ヒドロカルビル基はポリアルケンから誘導される。

【0021】

このポリアルケン (polyalkene) は、 $M_n$  (数平均分子量) が少なくとも約300であることを特徴としてもよい。一般に、ポリアルケン (polyalkene) は、 $M_n$  が約500または約700または約800またはさらには約900から約5000または約2500または約2000またはさらには約1500であることを特徴とする。別の実施形態では、 $n$  は約300または約500または約700から約1200または約1300までの幅がある。

【0022】

ポリアルケン (polyalkene) は、炭素原子2から約16または約6または約4までの重合性オレフィンモノマーのホモポリマーおよびインターポリマーを含む。このオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンおよび1-オクテンなどのモノオレフィンでも; または1,3-ブタジエンおよびイソプレンのようなジオレフィンモノマーなどのポリオレフィンモノマーでもよい。一実施形態では、インターポリマーはホモポリマーである。ポリマーの例としてポリブテンがある。一例ではポリブテンの約50%は、イソブチレンか

10

20

30

40

50

ら誘導される。ポリアルケンは、従来の手順により調製される。

【 0 0 2 3 】

一実施形態では、ヒドロカルビル基は、 $n$ が少なくとも約 1 3 0 0 または約 1 5 0 0 または約 1 6 0 0 から約 5 0 0 0 または約 3 0 0 0 または約 2 5 0 0 または約 2 0 0 0 または約 1 8 0 0 でのポリアルケンから誘導され、 $M_w / M_n$ は約 1 . 5 または約 1 . 8 または約 2 から約 2 . 5 または約 3 . 6 または約 3 . 2 までである。いくつかの実施形態では、ポリアルケンは、分子量が 8 0 0 ~ 1 2 0 0 のポリイソブチレンである。こうしたポリアルケンから炭化水素および/または置換基が誘導される置換炭化水素および/または置換コハク酸アシル化剤の調製および使用については、米国特許第 4 , 2 3 4 , 4 3 5 号に記載されており、その開示内容を参照によって本明細書に援用する。

10

【 0 0 2 4 】

別の実施形態では、上述のポリアルケンを通剰量のマレイン酸無水物と反応させて、置換基 1 当量当たりのコハク酸基の数が少なくとも 1 . 3 から約 1 . 5 または約 1 . 7 または約 1 . 8 までである置換コハク酸アシル化剤を得ることにより、置換炭化水素および/またはコハク酸アシル化剤を調製する。最大数は一般に 4 . 5 または約 2 . 5 または約 2 . 1 または約 2 . 0 を超えないものとする。この場合のポリアルケンは、上述のポリアルケンのいずれであってもよい。

【 0 0 2 5 】

別の実施形態では、炭化水素および/またはヒドロカルビル基は平均、約 8 個または約 1 0 個または約 1 2 個から約 4 0 個または約 3 0 個または約 2 4 個または約 2 0 個までの炭素原子を含む。一実施形態では、ヒドロカルビル基は平均、約 1 6 ~ 約 1 8 個の炭素原子を含む。別の実施形態では、ヒドロカルビル基はテトラプロベニル基である。一実施形態では、ヒドロカルビル基はアルケニル基である。

20

【 0 0 2 6 】

炭化水素および/またはヒドロカルビル基は、約 2 ~ 約 4 0 個の炭素原子を含む 1 種または複数種のオレフィンまたはそれらのオリゴマーから誘導してもよい。これらのオレフィンは好ましくは、 $\alpha$ -オレフィン(モノ-1-オレフィンと呼ばれることもある)または異性化 $\beta$ -オレフィンである。 $\alpha$ -オレフィンの例として、エチレン、プロピレン、ブチレン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、1-ヘンイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセンなどが挙げられる。使用してもよい市販されている $\alpha$ -オレフィン留分として、 $C_{15} \sim 18$ - $\alpha$ -オレフィン、 $C_{12} \sim 16$ - $\alpha$ -オレフィン、 $C_{14} \sim 16$ - $\alpha$ -オレフィン、 $C_{14} \sim 18$ - $\alpha$ -オレフィン、 $C_{16} \sim 18$ - $\alpha$ -オレフィン、 $C_{16} \sim 20$ - $\alpha$ -オレフィン、 $C_{22} \sim 28$ - $\alpha$ -オレフィンなどがある。一実施形態では、オレフィンは $C_{16}$ および $C_{16} \sim 18$ - $\alpha$ -オレフィンである。さらに、Gulfene という商品名で Gulf Oil Company から市販されているものなどの $C_{30}+$ - $\alpha$ -オレフィン留分を使用してもよい。一実施形態では、オレフィンモノマーとしてエチレン、プロピレンおよび1-ブテンがある。

30

【 0 0 2 7 】

異性化 $\beta$ -オレフィンは、内部オレフィンに変換される $\alpha$ -オレフィンである。本明細書の使用に好適な異性化 $\beta$ -オレフィンは通常、内部オレフィンとある程度の $\alpha$ -オレフィンとが存在する混合物の形態をとる。 $\alpha$ -オレフィンを異性化する手順は当業者によく知られている。簡単に説明すると、この手順では、 $\alpha$ -オレフィンをカチオン交換樹脂に約 8 0 ~ 約 1 3 0 の範囲の温度で所望の程度の異性化が達成されるまで接触させる。こうした手順は、たとえば参照によって本明細書に援用する米国特許第 4 , 1 0 8 , 8 8 9 号に記載されている。

40

【 0 0 2 8 】

モノオレフィンは、パラフィンワックスのクラッキングから得られる。ワックスのクラッキングプロセスでは偶数と奇数の $C_{6} \sim 20$ 液体オレフィンが共に得られるが、その 8

50

5%～90%は直鎖1-オレフィンである。分解ワックスオレフィンの残りは、内部オレフィン、分枝オレフィン、ジオレフィン、芳香族化合物および不純物からなる。ワックスのクラッキングプロセスから得られたC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>液体オレフィンを蒸留すると、コハク酸アシル化剤の調製に有用な留分(たとえば、C<sub>15</sub>～C<sub>18</sub>-オレフィン)が得られる。

【0029】

他のモノオレフィンは、エチレンの連鎖成長プロセスから得ることができる。このプロセスでは、制御されたチーグラー重合により炭素数が偶数の直鎖1-オレフィンが得られる。モノオレフィンを調製する他の方法として、パラフィンの塩素化-脱塩化水素化およびパラフィンの接触脱水素が挙げられる。

【0030】

モノオレフィンを調製する上記の手順は、当業者に周知であり、Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Kirk and Othmer, Supplement, Pages 632, 657, Interscience Publishers, Div. of John Wiley and Son, 1971の「Olefins」という見出しに詳述されており、モノオレフィンの調製方法に関連するその開示内容について参照によって本明細書に援用する。

【0031】

コハク酸アシル化剤は、上記のオレフィン、その異性化オレフィンまたはオリゴマーをイタコン酸、シトラコン酸またはマレイン酸アシル化剤などの不飽和カルボン酸アシル化剤と約160℃または約185℃から約240℃または約210℃までの温度で反応させて調製する。マレイン酸アシル化剤は不飽和アシル化剤が好ましい。アシル化剤の調製手順は、当業者によく知られており、たとえば米国特許第3,412,111号;およびBen et al, 「The Ene Reaction of Maleic Anhydride With Alkenes」, J. C. S. Perkin II (1977), pages 535-537に記載されている。これらの参考文献は、上記のアシル化剤の製造手順の開示内容について参照によって援用する。一実施形態では、アルケニル基を低級オレフィン、すなわち、2から約6個までまたは約4個の炭素原子を含むオレフィンのオリゴマーから誘導する。こうしたオレフィンの例としては、エチレン、プロピレンおよびブチレンがある。

【0032】

オレフィン、オレフィンオリゴマーまたはポリアルケン、反応させるオレフィン、オレフィンオリゴマーまたはポリアルケン1モル当たり少なくとも1モルのカルボン酸試薬が存在するようにしてカルボン酸試薬と反応させればよい。好ましくは、過剰量のカルボン酸試薬を使用する。一実施形態では、この過剰量は、約5%～約25%である。別の実施形態では、過剰量は40%超または50%超、さらには70%超である。

【0033】

ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤を形成するための条件、すなわち、温度、攪拌、溶剤および同種のもは、当業者に知られている。有用なアシル化剤を調製する様々な手順を記載している特許の例として、米国特許第3,172,892号(Le Suer et al.);同第3,215,707号(Rense);同第3,219,666号(Norman et al.);同第3,231,587号(Rense);同第3,912,764号(Palmer);同第4,110,349号(Cohen);および同第4,234,435号(Meinhardt et al.);および英国特許第1,440,219号が挙げられる。これらの特許の開示内容を参照によって本明細書に援用する。

【0034】

いくつかの実施形態では、本発明に使用するのに好適な置換炭化水素系添加剤および/またはヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤は、二酸官能性を含む。単独で使用しても、あるいは上述の実施形態と組み合わせて使用してもよい他の実施形態では、ヒドロカル

10

20

30

40

50

ビル置換コハク酸アシル化剤のヒドロカルビル基をポリイソブチレンから誘導し、そのアシル化剤の二酸官能性をヒドロカルビル置換コハク酸などのカルボン酸基から誘導する。

【0035】

いくつかの実施形態では、ヒドロカルビル置換アシル化剤は、1つまたは複数のヒドロカルビル置換コハク酸無水物基を含む。いくつかの実施形態では、ヒドロカルビル置換アシル化剤は、1つまたは複数の加水分解されたヒドロカルビル置換コハク酸無水物基を含む。

【0036】

いくつかの実施形態では、上述のアシル化剤のヒドロカルビル置換基を、2~10個の炭素原子を含むホモポリマーおよび/またはコポリマーから誘導する。いくつかの実施形態では、上述のアシル化剤のいずれかのヒドロカルビル置換基をポリイソブチレンから誘導する。

【0037】

本発明の燃料添加剤は、燃料添加剤の調製に使用する個々のアルコール(類)および/またはアミン(類)に応じて固体でも、半固体でも、または液体(油)でもよい。燃料添加剤は、潤滑組成物および燃料組成物などの油性組成物の添加剤として使用する場合、そうした油性組成物に可溶性である、および/または安定に分散させることができると有利である。したがって、たとえば燃料中での使用を意図した組成物は典型的には、組成物が使用される燃料に燃料可溶性である、および/または安定に分散させることができる。本明細書および添付の特許請求の範囲に使用する場合、「燃料可溶性」とは、対象の組成物のすべてがあらゆる燃料にどのような割合でも混合できる、あるいは可溶性であることを必ずしも意味するわけではない。むしろ、組成物が、組成物を機能させようとする燃料(炭化水素、非炭化水素、混合物など)に、その溶液が所望の特性の1つまたは複数を示す程度に可溶性であることを意味するものとする。そうした「溶液」も同様に、厳密に物理的または化学的意味で真の溶液である必要はない。本発明の目的上、溶液はむしろ、本発明の文脈において実際には溶液と同義である真の溶液の特性に十分に近い特性を示すマイクロエマルジョンでも、あるいはコロイド分散系でもよい。

【0038】

前述のように、本発明の金属溶出防止添加剤は、清浄剤としても働き得る、燃料用の添加剤として有用である。本発明の燃料添加剤は、燃料組成物中に1~10,000ppm(ppmは重量:重量ベースで計算)で存在すればよい。追加の実施形態では、燃料添加剤は、燃料組成物中に下限が1、3、5、10、50、100、150および200ppm、上限が10,000、7,500、5,000および2,500の範囲で存在し、いずれかの上限といずれかの下限とを組み合わせ、燃料添加剤が燃料組成物中に存在する範囲としてもよい。

【0039】

本発明の添加剤は、添加剤が使用された組成物の他の成分と相互作用する場合、塩または他の複合体および/または誘導体を形成し得ることを意図している。本添加剤のこうした形態も本発明の一部であり、本明細書に記載の実施形態に含まれる(include)。本発明のコハク酸アシル化剤およびその製造プロセスの一部は、米国特許第5,739,356号;同第5,777,142号;同第5,786,490号;同第5,856,524号;同第6,020,500号;および同第6,114,547号に開示されており、これらを参照によって本明細書に援用する。ヒドロカルビル置換アシル化剤を製造する他の方法は、参照によって本明細書に援用する米国特許第5,912,213号;同第5,851,966号;および同第5,885,944号で確認することができる。いくつかの実施形態では、本発明のコハク酸アシル化剤を、参照によって本明細書に援用する欧州特許第0355895号に記載されているような加熱プロセスおよび/または塩素を含まないプロセスのみにより調製する。

【0040】

燃料添加剤組成物

10

20

30

40

50

本発明の燃料添加剤組成物は上述の燃料添加剤を含み、さらに溶剤および/または1種または複数種の追加の性能添加剤も含む。こうした添加剤組成物は、添加剤コンцентレートおよび/またはコンцентレートとも呼ばれ、添加剤組成物を添加していない燃料に加えて燃料組成物を調製するのに使用していてもよい。

**【0041】**

本発明に使用するのに好適な溶剤として、添加剤組成物に適合性および/または均一性を与え、取り扱いおよび移動を容易にする炭化水素溶剤があり、下記のような燃料を挙げることできる。溶剤は、脂肪族炭化水素でも、芳香族炭化水素でも、酸素含有組成物でも、またはこれらの混合物でもよい。いくつかの実施形態では、溶剤の引火点は一般に約25 またはそれ以上である。いくつかの実施形態では、炭化水素溶剤は、引火点が62 を超える芳香族ナフサ、または引火点が40 の芳香族ナフサ、または引火点が62 を超え芳香族含有量16%のケロシンである。

10

**【0042】**

脂肪族炭化水素として、脂肪族成分の大半を占める様々なナフサおよびケロシンの沸点留分がある。芳香族炭化水素として、ベンゼン、トルエン、キシレン、および芳香族成分の大半を占める様々なナフサおよびケロシンの沸点留分がある。アルコールは通常、約2~10個の炭素原子を含む脂肪族アルコールであり、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、アミルアルコールおよび2-メチル-1-ブタノールが挙げられる。

**【0043】**

酸素含有組成物としては、アルコール、ケトン、カルボン酸、グリコールおよび/またはポリグリコールのエステル、またはこれらの混合物を挙げることができる。本発明の実施形態の1つでは、溶剤は硫黄を実質的に含んでいないか、まったく含んでおらず、いくつかの例では硫黄含有量は50 ppm未満、25 ppm、18 ppm未満、10 ppm未満、8 ppm未満、4 ppm未満または2 ppm未満である。溶剤は、添加剤コンцентレート組成物中に0~99重量パーセント、他の例では3~80重量パーセントまたは10~70重量パーセント存在していてもよい。別々にまたは組み合わせて用いられる本発明の摩擦調整剤および追加の性能添加剤は、添加剤コンцентレート組成物中に0.01~100重量パーセントで存在してもよく、他の例では0.01~95重量パーセント、0.01~90重量パーセントまたは0.1~80重量パーセントで存在してもよい。

20

30

**【0044】**

上記の範囲に考慮されているように、一実施形態では、添加剤コンцентレートは本発明の燃料添加剤を含むが、実質的に他の溶剤を含まなくてもよい。こうした実施形態では、本発明の燃料添加剤を含む添加剤コンцентレートは、粘度などコンцентレートの材料取り扱い性の向上のために加える追加溶剤を一切含まないという点で未希釈である。

**【0045】**

本発明のいくつかの実施形態では、燃料組成物、燃料添加剤コンцентレートおよび/または燃料添加剤はそれ自体硫黄、リン、硫酸灰分およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの要素を実質的に含まないか、または含まず、他の実施形態では、燃料組成物がこれらの要素のいずれか1つまたは全部を含む量は、50 ppm未満、20 ppm、15 ppm未満、10 ppm未満または1 ppm未満である。

40

**【0046】**

本発明の実施形態の1つでは、本発明の燃料添加剤を含む添加剤コンцентレート組成物または燃料組成物は、周囲温度から通常最大60 の高温で組成物が均一になるまで組成物の成分を混ぜるかまたは混合して調製すればよい。

**【0047】**

本発明の添加剤組成物に含めてもよい追加の性能添加剤については以下に記載する。

**【0048】**

燃料

本発明の燃料組成物は上述の燃料添加剤および液体燃料を含むものであり、内燃機関に

50

燃料を供給する際に有用である。また、燃料は上述の添加剤組成物の成分でもよい。

【0049】

多くの種類の市販燃料、特に市販のディーゼル燃料および/またはバイオ燃料が、影響を受けやすい金属表面に直接接触した状態に置かれると、酸化金属をある程度溶出または可溶化する能力があることは業界において一般に認められている。また、すべてではないが大部分の燃料、特に市販のディーゼル燃料には、ある程度金属を溶出する傾向があることも確認されている。さらに、燃料添加剤を使用した燃料および燃料添加剤組成物中では、燃料添加剤が、燃料に酸化金属が溶出する傾向を促進する場合が多いことも知られている。本発明は、そうした燃料および燃料添加剤組成物中で酸化金属が溶出される性質を減少させる。

10

【0050】

いくつかの実施形態では、本発明に使用するのに好適な燃料として、市販されている任意の燃料が挙げられ、いくつかの実施形態では、市販されている任意のディーゼル燃料および/またはバイオ燃料が挙げられる。他の実施形態では、本発明に使用するのに好適な燃料として、金属溶出が起こりやすい市販の任意の燃料が挙げられ、いくつかの実施形態では、金属溶出が起こりやすい市販の任意のディーゼル燃料および/またはバイオ燃料が挙げられる。

【0051】

なお他の実施形態では、本発明に使用するのに好適な燃料は、任意の燃料または任意のディーゼル燃料および/もしくはバイオ燃料であり、酸化金属を含む固体材料に長時間接触させたままにしておく、前記金属が0.5 ppmを超えるレベルまで溶出しやすいものである。いくつかの実施形態では、関連する接触時間は72時間超、48時間超または24時間超である。

20

【0052】

本発明は、燃料を含んでいてもよい燃料組成物および燃料添加剤コンцентレート組成物を含む。こうした組成物に使用する燃料は、酸化金属を溶出する性質を示しても示さなくてもよく、実際のところ本出願に記載の燃料またはその組み合わせのいずれでもよい。こうした組成物に使用する燃料は、本明細書に記載の方法において本発明の添加剤を加えてもよい燃料と同じ燃料でなくてもよい。すなわち、本発明の添加剤は、ある組成物中に存在する場合、その組成物は燃料を含んでいてもよい。この燃料は、酸化金属を溶出する性質を示しても示さなくてもよい。添加剤を含む組成物は、燃料および/または燃料添加剤組成物に後で加えてもよい。この組成物中に存在する燃料の種類は、添加剤を含む組成物中の任意の燃料成分の種類と無関係である。燃料および/または燃料添加剤組成物が酸化金属を溶出する性質は、燃料の特性ならびに/または燃料および/もしくは添加剤組成物中に存在する1種または複数種の添加剤の特性による場合がある。本発明の方法および組成物に記載されているような添加剤を含む組成物を加えると、燃料および/または燃料添加剤組成物が酸化金属を溶出する性質が減少する。

30

【0053】

本発明に使用するのに好適な燃料の種類についての以下の記載は、本発明の添加剤を含む組成物中に存在していてもよい燃料のほか、添加剤を含む組成物を加えてもよい燃料および/または燃料添加剤組成物に関する。

40

【0054】

本発明に使用するのに好適な燃料は、あまり限定されない。一般には、好適な燃料は周囲条件、たとえば室温(20~30)で通常液体である。この液体燃料は、炭化水素燃料でも、非炭化水素燃料でも、またはこれらの混合物でもよい。

【0055】

炭化水素燃料は、ASTM規格D4814に定められたようなガソリンなどの石油留分でも、またはASTM規格D975に定められたようなディーゼル燃料でもよい。一実施形態では、液体燃料はガソリンであり、別の実施形態では、液体燃料は無鉛ガソリンである。別の実施形態では、液体燃料はディーゼル燃料である。炭化水素燃料は、ガストゥリ

50

キッドプロセスにより調製された炭化水素でもよく、たとえばフィッシャートロプシュプロセスなどのプロセスにより調製された炭化水素が挙げられる。いくつかの実施形態では、本発明に使用する燃料はディーゼル燃料、バイオディーゼル燃料またはこれらの組み合わせである。

【0056】

非炭化水素燃料は、多くの場合オキシゲネートとも呼ばれる酸素を含む組成物であってもよく、アルコール、エーテル、ケトン、カルボン酸のエステル、ニトロアルカンまたはこれらの混合物が挙げられる。非炭化水素燃料は、たとえばメタノール、エタノール、メチルト-ブチルエーテル、メチルエチルケトン、エステル交換油、ならびに/または菜種油メチルエステルおよび大豆油メチルエステルおよびニトロメタンなど植物および動物由来の油脂がある。

10

【0057】

炭化水素燃料と非炭化水素燃料との混合物として、たとえばガソリンとメタノールおよび/またはエタノールとの混合物、ディーゼル燃料とエタノールとの混合物、さらにディーゼル燃料と菜種油メチルエステルなどのエステル交換植物油および他の生物由来の燃料との混合物がある。一実施形態では、液体燃料は、炭化水素燃料、非炭化水素燃料またはこれらの混合物中の水のエマルジョンである。本発明のいくつかの実施形態では、液体燃料は重量ベースでの硫黄含有量が5000ppm以下、1000ppm以下、300ppm以下、200ppm以下、30ppm以下または10ppm以下であればよい。

20

【0058】

本発明の液体燃料は、燃料組成物中に一般に95重量%を超える量で存在し大部分を占め、他の実施形態では97重量%を超える量、99.5重量%を超える量または99.9重量%を超える量で存在する。

【0059】

追加の性能添加剤

本発明の添加剤組成物および燃料組成物は、1種または複数種の他の性能添加剤をさらに含んでもよい。追加の性能添加剤は、内燃機関の種類およびそのエンジンに使用されている燃料の種類、燃料の品質およびエンジンが運転される使用条件などいくつかの要因に応じて燃料組成物に加えてもよい。

30

【0060】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の追加の性能添加剤は、燃料組成物が垂鉛などの金属を溶出する性質を助長する恐れがある。そうした状況で本発明を使用すれば、こうした追加の添加剤の影響を減少および/または排除することができる。

【0061】

追加の性能添加剤として、ヒンダードフェノールまたはその誘導体および/またはジアリールアミンまたはその誘導体などの酸化防止剤；腐食抑制剤；および/または、たとえば以下に限定されるものではないが、PIBアミン分散剤、第四級塩分散剤、およびその第四級アンモニウム塩などのスクシンイミド分散剤の誘導体を含むスクシンイミド分散剤といったポリエーテルアミンまたは窒素を含む清浄剤など本発明の燃料添加剤以外の清浄剤/分散剤添加剤を挙げることができる。

40

【0062】

追加の性能添加剤としてさらに、マレイン酸無水物とスチレンとのエステル型コポリマーおよび/またはエチレンと酢酸ビニルとのコポリマーなどの低温流動性向上剤(cold flow improver)；シリコン油などの抑泡剤および/または消泡剤；ポリアルコキシル化アルコールなどの抗乳化剤；脂肪カルボン酸などの潤滑剤；以下に限定されるものではないが、ベンゾトリアゾールなどの芳香族トリアゾールまたはその誘導体のような金属活性低下剤；および/またはスルホコハク酸アルカリ金属塩などのバルブシートリセッション添加剤を挙げることができる。

【0063】

好適な消泡剤としてさらに、ポリジメチルシロキサン、ポリエチルシロキサン、ポリジ

50

エチルシロキサンなどの有機シリコン、ポリアクリラートおよびポリメタクリラート、トリメチル・トリフルオロ ( t r i f l o u r o ) - プロピルメチルシロキサンおよび同種のものがある。

【 0 0 6 4 】

追加の添加剤としてさらに、殺生剤；帯電防止剤、氷結防止剤、鉱油および/またはポリ ( - オレフィン ) および/またはポリエーテルなどの流動性付与剤、およびオクタン価またはセタン価向上剤などの助燃剤が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

本発明の燃料添加剤組成物および燃料組成物中に存在してもよい追加の性能添加剤としてさらに、任意に周知のエステル化触媒の存在下でジカルボン酸 ( 酒石酸など ) および/またはトリカルボン酸 ( クエン酸など ) をアミンおよび/またはアルコールと反応させて調製するジ - エステル、ジ - アミド、エステル - アミドおよびエステル - イミド摩擦調整剤が挙げられる。これらの摩擦調整剤は、多くの場合、酒石酸、クエン酸またはその誘導体から得られるが、摩擦調整剤自体がその ( i t ) 構造内にかなりの量の分枝ヒドロカルビル基を持つように分枝アミンおよび/またはアルコールから得てもよい。こうした摩擦調整剤の調製に使用するのに好適な分枝アルコールの例として、2 - エチルヘキサノール、イソトリデカノール、ゲルベアルコールまたはこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

追加の性能添加剤として、ヒドロカルビル置換されたコハク酸無水物とポリ ( アルキレンアミン ) との縮合生成物であるスクシンイミド分散剤など T B N が高い窒素含有分散剤が挙げられる。スクシンイミド ( s u c c i n i m i d e ) 分散剤は、潤滑剤製造の技術分野においてよく知られている。こうした分子は一般にアルケニルアシル化剤とポリアミンとの反応から誘導され、この2つ部分間では単純なイミド構造のほか、様々なアミドおよび第四級アンモニウム塩など種々の結合が可能である。スクシンイミド分散剤については、米国特許第 4 , 2 3 4 , 4 3 5 号および同第 3 , 1 7 2 , 8 9 2 号により詳細に記載されている。こうした材料は、エステル結合またはエステル官能性を含んでいてもよい。

【 0 0 6 7 】

窒素を含む分散剤のもう1つのクラスはマンニツヒ塩基である。これは、高分子量のアルキル置換フェノール、アルキレンポリアミンとホルムアルデヒドなどのアルデヒドとの縮合により形成される材料である。こうした材料については米国特許第 3 , 6 3 4 , 5 1 5 号により詳細に記載されている。

【 0 0 6 8 】

他に窒素を含む分散剤として、一般に炭化水素系ポリマーであって、ポリマーに分散性特性を与える窒素 ( n i t r o g e n ) 含有極性官能基を含む、高分子分散剤添加剤が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

T B N が高い窒素含有分散剤の調製にはアミンを使用するのが一般的である。1種または複数種のポリ ( アルキレンアミン ) を使用してもよく、3 ~ 5 つのエチレン単位および4 ~ 6 個の窒素を持つ1種または複数種のポリ ( エチレンアミン ) を挙げることができる。こうした材料として、トリエチレントトラミン ( T E T A : t r i e t h y l e n e t e t r a m i n e ) 、テトラエチレンペンタミン ( T E P A : t e t r a e t h y l e n e p e n t a m i n e ) およびペンタエチレンヘキサミン ( P E H A : p e n t a e t h y l e n e h e x a m i n e ) がある。こうした材料は典型的には、一定数のエチレン単位および窒素原子を含む様々な異性体の混合物、および種々の環状構造など様々な異性体構造の混合物として市販されている。ポリ ( アルキレンアミン ) としては、業界ではエチレンアミンの蒸留残渣油として知られる比較的高分子量のアミンを同様に挙げるができる。

【 0 0 7 0 】

追加の性能添加剤として、( i ) ( a ) ヒドロカルビル置換アシル化剤と、前記アシル化剤と縮合可能な酸素または窒素原子を持つ化合物との縮合生成物であって、第三級アミ

10

20

30

40

50

ノ基をさらに持つ縮合生成物；(b)少なくとも1つの第三級アミノ基を持つポリアルケン置換アミン；および(c)第三級アミノ基を持つマンニヒ反応生成物であって、ヒドロカルビル置換(substituted)フェノール、アルデヒドおよびアミンの反応から調製されるマンニヒ反応生成物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物；と、(ii)化合物(i)の第三級アミノ基を第四級窒素に変換するのに好適な四級化剤であって、ジアルキルスルファート、ベンジルハロゲン化物、ヒドロカルビル置換カルボナート；酸と組み合わせたヒドロカルビルエポキシドまたはこれらの混合物からなる群から選択される四級化剤との反応生成物を含む第四級塩を挙げることができる。

【0071】

一実施形態では、第四級塩は、(i)少なくとも1つの第三級アミノ基を持つポリアルケン置換アミンおよび/または第三級アミノ基を持つマンニヒ反応生成物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物；と(ii)四級化剤との反応生成物を含む。

10

【0072】

別の実施形態では、第四級塩として(i)コハク酸無水物とアミンとの反応生成物；と(ii)四級化剤との反応生成物が挙げられる。そうした実施形態では、コハク酸無水物をポリイソブチレンおよび無水物から誘導することができ、この場合ポリイソブチレンの数平均分子量は約800~約1600である。いくつかの実施形態では、コハク酸無水物は塩素を含まない。

【0073】

いくつかの実施形態では、上述の成分(i)(a)のヒドロカルビル置換アシル化剤は、長鎖炭化水素、一般に(1)フマル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和一価C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>ジカルボン酸；(2)無水物などの(1)の誘導体、またはC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルコールから誘導された(1)のモノ-またはジ-エステル；(3)アクリル酸およびメタクリル酸などの不飽和一価C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>モノカルボン酸；または(iv)C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルコールから誘導された(3)のエステルなど(3)の誘導体といった不飽和一価カルボン酸反応物で置換されたポリオレフィンと、下記一般式で表されるオレフィン結合を含む任意の化合物との反応生成物である。式中、R<sup>1</sup>は各々独立に水素またはヒドロカルビル基である。

20

【0074】



30

不飽和一価カルボン酸と反応するオレフィンポリマーとしては、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>、たとえばC<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>モノオレフィンを主要なモル量で含むポリマーを挙げることができる。こうしたオレフィンとして、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、オクテン-1またはスチレンがある。こうしたポリマーは、ポリイソブチレンなどのホモポリマー、さらにはエチレンとプロピレン；ブチレンとイソブチレン；プロピレンとイソブチレンとのコポリマーなど2つ以上のこうしたオレフィンのコポリマーであってもよい。他のコポリマーとしては、少ない(minor)モル量の、たとえば1~10モル%のコポリマーのモノマーがC<sub>4</sub>~C<sub>18</sub>ジオレフィンであるコポリマー、たとえばイソブチレンとブタジエンとのコポリマー；またはエチレン、プロピレンおよび1,4-ヘキサジエンのコポリマーなどがある。

40

【0075】

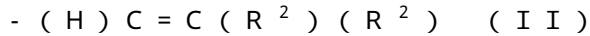
一実施形態では、式(I)の少なくとも1つのRはポリブテン、すなわち1-ブテン、2-ブテンおよびイソブチレンなどのC<sub>4</sub>オレフィンのポリマーから誘導される。C<sub>4</sub>ポリマーとして、ポリイソブチレンを挙げることができる。別の実施形態では、式(I)の少なくとも1つのRは、エチレン-プロピレン-ジエンポリマーなどのエチレン-オレフィンポリマーから誘導される。エチレン-オレフィンコポリマーおよびエチレン-低級オレフィン-ジエンターポリマーについては、欧州特許第0279863号および以下の米国特許第3,598,738号；同第4,026,809号；同第4,032,700号；同第4,137,185号；同第4,156,061号；同第4,320,019号；同第4,357,250号；同第4,658,078号；同第4,668,834号

50

;同第4, 937, 299号;同第5, 324, 800号など多くの特許文書に記載されており、上記のエチレン系ポリマーに関する開示内容について各々を参照によって本明細書に援用する。

【0076】

別の実施形態では、式(I)のオレフィン結合は主に、下記2つの式で表されるビニリデン基であり、



式中、 $R^2$ はヒドロカルビル基であり、いくつかの実施形態では2つの $R^2$ 基はメチル基であり、



式中、 $R^3$ はヒドロカルビル基である。

【0077】

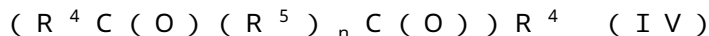
一実施形態では、式(I)のビニリデン量は、ビニリデン基を少なくとも約30モル%、ビニリデン基を少なくとも約50モル%またはビニリデン基を少なくとも約70モル%ビニリデン基を含んでいてもよい。こうしたビニリデンを調製する材料および方法については、参照によって明示的に本明細書に援用する米国特許第5, 071, 919号;同第5, 137, 978号;同第5, 137, 980号;同第5, 286, 823号、同第5, 408, 018号、同第6, 562, 913号、同第6, 683, 138号、同第7, 037, 999号および米国特許出願公開第20040176552号、同第20050137363号および同第20060079652号に記載されており、こうした製品は BASF から GLISSOPAL (登録商標) という商品名で、さらに Texas Petrochemicals LP から TPC 1105 (商標) および TPC 595 (商標) という商品名で市販されている。

【0078】

不飽和一価カルボン酸反応物と式(I)の化合物との反応からヒドロカルビル置換アシル化剤を製造する方法は当該技術分野においてよく知られており、以下の米国特許第3, 361, 673号および同第3, 401, 118号(熱により「エン」反応を起こす);米国特許第3, 087, 436号;同第3, 172, 892号;同第3, 272, 746号、同第3, 215, 707号;同第3, 231, 587号;同第3, 912, 764号;同第4, 110, 349号;同第4, 234, 435号;同第6, 077, 909号;同第6, 165, 235号に開示されており、これらを参照によって本明細書に援用する。

【0079】

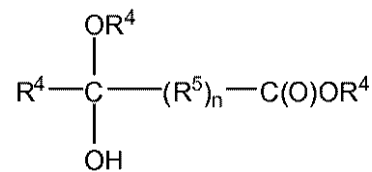
別の実施形態では、ヒドロカルビル置換アシル化剤は、下記式で表される少なくとも1つのカルボン酸反応物であって:



および

【0080】

【化1】



【0081】

式中、 $R^4$ は各々独立にHまたはヒドロカルビル基であり、 $R^5$ は各々二価のヒドロカルビル基であり、 $n$ は0または1であるカルボン酸反応物と、式(I)で表されるようなオレフィン結合を含む任意の化合物との反応から製造することができる。各化合物およびそれらの化合物の製造プロセスについては米国特許第5, 739, 356号;同第5, 7

77, 142号; 同第5, 786, 490号; 同第5, 856, 524号; 同第6, 020, 500号; および同第6, 114, 547号に開示されており、これらを参照によって本明細書に援用する。

【0082】

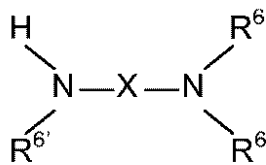
ヒドロカルビル置換アシル化剤を製造する他の方法は、参照によって本明細書に援用する以下の文献、米国特許第5, 912, 213号; 同第5, 851, 966号; および同第5, 885, 944号で確認できる。

【0083】

アシル化剤と縮合できる酸素または窒素原子を持ち、さらに第三級アミノ基を持つ化合物は、下記2つの式で表すことができる。

【0084】

【化2】



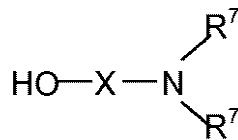
(VI)

【0085】

式中、Xは約1～約4個の炭素原子を含むアルキレン基であり; R<sup>6</sup>は各々独立にヒドロカルビル基であり、R<sup>6'</sup>は水素でも、またはヒドロカルビル基でもよい。

【0086】

【化3】



(VII)

【0087】

式中、Xは約1～約4個の炭素原子を含むアルキレン基であり; R<sup>7</sup>は各々独立にヒドロカルビル基である。

【0088】

アシル化剤と縮合でき、さらに第三級アミノ基を持つ、窒素または酸素原子含有 (contain) 化合物の例として、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、異性体ブチレンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサレンジアミン、ヘプタンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジブチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、ヘキサメチレンテトラミンおよびビス(ヘキサメチレン)トリアミン、ジアミノベンゼン、ジアミノピリジンまたはこれらの混合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。さらに、アルキル化して第三級アミノ基を持たせることができる窒素または酸素含有 (contain) 化合物を使用してもよい。アルキル化して第三級アミノ基を持たせてからアシル化剤と縮合できる窒素または酸素含有 (contain) 化合物として、ジメチルアミノプロピルアミン、N, N - ジメチル - アミノプロピルアミン、N, N - ジエチル - アミノプロピルアミン、N, N - ジメチル - アミノエチルアミンまたはこれらの混合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。アシル化剤と縮合でき、さらに第三級アミノ基を持つ、窒素または酸素含有化合物としてはさらに、たとえば1 - (3 - アミノプロピル) イミダゾールおよび4 - (3 - アミノプロピル) モルホリン、1 - (2 - アミノエチル) ピペリジンなどのアミノアルキル置換複素環化合物、3, 3 - ジアミノ - N - メチルジプロピルアミン、3' 3 - アミノビス(N, N - ジメチルプロピルアミン)がある。アシル化剤と縮合でき、さらに第三級アミノ基を持つ、別のタイプの窒素または酸素含有化合物として、アルカノールアミンがあり、以下に

10

20

30

40

50

限定されるものではないが、トリエタノールアミン、N, N - ジメチルアミノプロパノール、N, N - ジエチルアミノプロパノール、N, N - ジエチルアミノブタノール、N, N, N - トリス(ヒドロキシエチル)アミンまたはこれらの混合物が挙げられる。

【0089】

第四級アンモニウム塩およびその調製方法の例については、参照によって本明細書に援用する以下の特許、米国特許第4,253,980号、米国特許第3,778,371号、米国特許第4,171,959号、米国特許第4,326,973号、米国特許第4,338,206号および米国特許第5,254,138号に記載されている。

【0090】

追加の性能添加剤は各々、本発明の添加剤および/または燃料組成物に直接加えてもよいが、一般に燃料添加剤と混合して添加剤組成物またはコンセントレートを形成し、次いで燃料と混合して燃料組成物を得る。添加剤コンセントレート組成物については上記により詳細に記載してある。

10

【0091】

いくつかの実施形態では、上述したこれらの追加の性能添加剤は、性能添加剤を使用した燃料組成物中の燃料に酸化金属が溶出する性質の原因および/または促進要因である場合がある。他の実施形態では、上述の添加剤は、添加剤を使用した燃料組成物の金属溶出特性に影響を与えない場合もある。いずれの場合も、本発明の添加剤組成物および方法はこれらの添加剤に予想される作用に対応し、燃料組成物に金属が溶出する傾向を減少させることができ、上述の追加の性能添加剤がその傾向の原因であるか、その傾向を悪化させるか、それとも大きな変化を与えないかには関係ない。

20

【0092】

産業上の利用性

一実施形態では、本発明は液体燃料に、および/または圧縮点火機関または火花点火式機関のいずれの内燃機関の運転に有用である。内燃機関は、ガソリン、ディーゼル、天然ガス、混合ガソリン/アルコールまたは上記のセクションに記載した燃料のいずれかを供給する2サイクルまたは4サイクル機関を含む。圧縮点火機関は、ライトデュティーディーゼルエンジンとヘビーデュティーディーゼルエンジンとを含む。火花点火式機関は、ポート噴射ガソリンエンジンおよび直接噴射ガソリンエンジンを含む。

【0093】

他の実施形態では、上述の燃料添加剤および方法が燃料組成物中の金属溶出を減少させ、したがって燃料中の亜鉛などの金属レベルの上昇を防止するため、本発明は添加剤組成物において有用である。

30

【0094】

なお他の実施形態では、本発明の添加剤組成物を潤滑組成物に使用して添加剤がエンジンの潤滑系に存在するようにしてもよい。さらに添加剤はエンジンの運転中に、潤滑組成物を含む添加剤の少量が燃焼室に移動することによりエンジンの燃焼室に入ってもよい。これは、潤滑組成物、この場合は添加剤組成物が、シリンダー内のピストンヘッドを吹き抜けてエンジンの潤滑系から燃焼室に移動する「ブローバイ」という現象によるものである。

40

【0095】

いくつかの実施形態では、本発明の方法および/または組成物により金属溶出が少なくとも5%、少なくとも20%、またはさらには少なくとも50%減少される。こうした実施形態のいくつかの減少は、以下の実施例の試験手順における7日間および/または14日間の結果に関する。他の実施形態では、本発明の方法および/または組成物により、燃料組成物中の金属レベルが10ppm、5ppm、1ppm、0.5ppm、0.3ppmまたはさらには0.1ppmの金属含有量を超えないようになる。こうした実施形態のいくつかの減少は、以下の実施例に使用した試験手順における7日間および/または14日目の結果に関する。いくつかの実施形態では、以下の実施例に記載した試験により7日間で評価すると、本発明の方法および/または組成物により、金属レベルが少なくとも3

50

0%または少なくとも80%減少する、および/または金属レベルが1ppmを超えないようになる。いくつかの実施形態では、以下の実施例に記載した試験により14日間で評価すると、本発明の方法および/または組成物により、金属レベルが少なくとも40%または少なくとも80%減少する、および/または金属レベルが8ppmまたはさらには1ppmを超えないようになる。

#### 【0096】

本発明は、燃料組成物中の添加剤としてだけでなく、添加剤自体としての、さらに前記添加剤を含む燃料および燃料添加剤組成物としての、本明細書に記載の置換炭化水素および/またはヒドロカルビル置換アシル化剤の使用を含む。本発明の添加剤は、当該技術分野において公知のどのような手段で燃料組成物および/または燃料添加剤組成物に加えてもよく、添加剤のタイミングも限定されない。言い換えれば、本発明の添加剤は、燃料および/または添加剤組成物の生成および/または混合の前に、その最中に、あるいはその後燃料組成物に加えてもよい。本発明の添加剤は、燃料および/または添加剤組成物に使用してもよい他の性能添加剤を添加する前に、添加の最中に、あるいは添加した後にそうした組成物に加えてもよい。本発明の添加剤は、トップ処理剤として燃料および/または添加剤組成物に加えてもよいし、または添加剤が使用される燃料および/または添加剤組成物の製造品および/または販売品に加えてもよい。

#### 【0097】

本明細書で使用する「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」という用語は、当業者よく知られたその通常の意味で使用する。具体的には、この用語は、炭素原子が分子の残部に直接結合し、主に炭化水素の特性を持つ基をいう。ヒドロカルビル基の例として、炭化水素置換基、すなわち脂肪族置換基（たとえばアルキルまたはアルケニル）、脂環式置換基（たとえばシクロアルキル、シクロアルケニル）、ならびに芳香族置換、脂肪族置換および脂環式置換された芳香族置換基のほか、分子の別の部分を介して環が完成する環状置換基（たとえば2つの置換基が一緒になって環を形成する）；置換された炭化水素置換基、すなわち本発明の文脈では置換基の炭化水素の性質を大きく変化させない非炭化水素基（たとえばハロ（特にクロロおよびフルオロ）、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソおよびスルホキシ）を含む置換基；ヘテロ置換基、すなわち本発明の文脈では主に炭化水素の特性を持ちながらも、本来ならば炭素原子からなる環内または鎖内に炭素以外の原子を含む置換基が挙げられる。ヘテロ原子としては硫黄、酸素、窒素があり、ピリジル、フリル、チエニルおよびイミダゾリルとしての置換基を包含する。一般に、ヒドロカルビル基には炭素原子10個ごとに2つ以下、好ましくは1つ以下の非炭化水素置換基が存在し；典型的には、ヒドロカルビル基に非炭化水素置換基は存在しない。

#### 【0098】

上述の材料の一部は最終配合物中で相互作用する可能性があるため、最終配合物の成分が最初に加えた成分と異なる場合があることが知られている。たとえば、（たとえば清浄剤の）金属イオンは別の分子の他の酸性またはアニオン性部位に移動する可能性がある。さらに本発明のアシル化剤および/または置換炭化水素系添加剤も、これらが使用される組成物の他の成分と相互作用すると、塩または他の錯体および/または誘導体を形成する場合がある。こうして形成された製品は、本発明の組成物を使用して目的の用途に形成された製品を含めて、簡単に説明できない場合がある。それでも、こうした修飾体および反応生成物は本発明の範囲内に含まれ；本発明は、上述の成分を混ぜて調製される組成物を包含する。

#### 【実施例】

#### 【0099】

本発明について、特に有利な実施形態を記載する以下の実施例によりさらに説明する。実施例は本発明の説明のために提供するものであり、本発明を限定することを意図するものではない。

#### 【0100】

実施例セット1 - スクシンイミド分散剤で処理する燃料。RF-06として知られるEU認証ディーゼル燃料を市販されているスクシンイミド分散剤200ppmで処理する。500MLの目盛付きシリンダー7個を試験用に準備し、それぞれに長さ200mmおよび直径2.0mmのGoodfellow Zn棒ZN007902の4cm切片を入れる。各棒の切片の重量を記録し、一定量の燃料を各シリンダーに加え、燃料組成物と亜鉛棒とを合わせた混合物を1重量%亜鉛とする。各シリンダーに量が若干異なる燃料を充填して各サンプルの亜鉛含有量が同じになるようにする。7つのサンプルのうち1つ(1-1)をベースラインとして保管する。下記表に示すように他の7つのサンプル(1-2~1-7)を各々独立に追加の添加剤200ppmで処理する。

【0101】

【表1】

10

表1-試験用サンプルに加えた追加の添加剤

サンプル	追加の添加剤(燃料中に200ppm)
1-1	添加せずーベースライン。
1-2	約1000MWの加水分解されたPIBSAー加水分解されたポリイソブチレンコハク酸無水物、このポリイソブチレンの数平均分子量は約1000である。
1-3	約550MWのPIBSAーポリイソブチレンコハク酸無水物、このポリイソブチレンの数平均分子量は約550である。
1-4	Pentasize 68F-C16~C18ポリオレフィンから誘導される市販のコハク酸無水物。
1-5	ダイマー酸(水素添加されている)ー2つのカルボキシル基を含む市販の酸生成物、AldrichからカタログID 432369-1Lで購入。
1-6	約1000MWのPIBSAーポリイソブチレンコハク酸無水物、このポリイソブチレンの数平均分子量は約1000であり、このポリイソブチレンは、加水分解されていない。
1-7	約1000MWのモノエステル化PIBSAーエステル化ポリイソブチレンコハク酸無水物、このポリイソブチレンの数平均分子量は約1000であり、このポリイソブチレンは加水分解されておらず、1当量のn-ブタノールでエステル化されている。

20

30

【0102】

容器は、試験場所の暗所で周囲条件にて14日間保存する。各サンプルを7日目および14日目に誘導結合プラズマ(ICP: Inductively Coupled Plasma)解析で試験して、亜鉛含有量を判定する。実施例セット1の結果を下記表にまとめてある。

【0103】

40

## 【表 2】

表2－実施例セット1の結果

サンプル	追加の添加剤 (燃料中に200ppm)	7日目の亜鉛レベル (ppm)	14日目の亜鉛レベル (ppm)
1-1	添加せずーベースライン	0.6	1.3
1-2	約1000MWの加水分解されたPIBSA	0.1	0.1
1-3	約550MWのPIBSA	0.1	0.1
1-4	Pentasize 68F	0.0	0.1
1-5	ダイマー酸(水素添加されている)		
1-6	約1000MWのPIBSA	0.1	0.1
1-7	約1000MWのモノエステル化PIBSA	0.4	0.8

10

## 【0104】

実施例セット2 - バイオディーゼル。ディーゼル燃料の代わりに市販されているバイオディーゼル燃料B100をスクシンイミド分散剤で処理する以外は、実施例セット1と同様にする。また、サンプル2-2～2-7中の追加の添加剤はそれぞれ燃料組成物中に500ppmで存在する。サンプル2-1～2-7を上述と同じ要領で試験し、その結果を下記表にまとめてある。

20

## 【0105】

## 【表 3】

表3－実施例セット2の結果

サンプル	追加の添加剤 (B100中に500ppm)	7日目の亜鉛レベル (ppm)	14日目の亜鉛レベル (ppm)
2-1	添加せずーベースライン	1.5	1.7
2-2	約1000MWの加水分解されたPIBSA	0.2	0.3
2-3	約550MWのPIBSA	0.3	0.3
2-4	Pentasize 68F	0.2	0.2
2-5	ダイマー酸(水素添加されている)	0.5	0.8
2-6	約1000MWのPIBSA		
2-7	約1000MWのモノエステル化PIBSA	3.0	3.8

30

40

## 【0106】

上記に言及した文書はそれぞれ参照によって本明細書に援用する。実施例を除いて、あるいは他に明示的に記載されている場合を除いて、材料、反応条件、分子量、炭素原子数および同種のものの量を特定する本説明の数量はすべて、「約」という語で修飾されてい

50

るものと理解すべきである。他に記載 ( i n d i c a t e s ) が無い限り、本明細書のパーセント値および ppm 値はすべての重量パーセント値であり、および/または重量ベースで計算されたものである。他に記載が無い限り、本明細書に言及した各化学物質または組成物は、市販グレードの材料と解釈すべきであり、異性体、副生成物、誘導体、および通常市販グレードに存在すると理解されるような他の材料を含む場合がある。一方、各化学成分の量は、他に記載が無い限り、市販の材料に通常存在すると思われる任意の溶媒または希釈液を含めずに示す。当然のことながら、本明細書に記載する量、範囲および比率の上限および下限は、独立に組み合わせてもよい。同様に、本発明の各要素の範囲および量は、他の要素のいずれかの範囲または量と一緒に使用してもよい。本明細書で使用する場合、「から本質的になる ( c o n s i s t i n g e s s e n t i a l l y o f ) 」

10

【 0 1 0 7 】

さらに、上述の実施形態はすべて、単独での使用、および上述の他のすべての実施形態と組み合わせで使用することを共に意図しており、そうした組み合わせは本発明の一部と見なされる。上述のアミンおよびアルコールの特定の実施形態は、本発明に有用なカルボン酸の特定の実施形態と組み合わせることを意図している。

## フロントページの続き

- (72)発明者 バーバー, ロバート エイチ.  
イギリス国 ディーイー-56 1キューエヌ ベルパー ダービー, ピー.オー. ボックス  
88
- (72)発明者 スティーブソン, ポール アール.  
イギリス国 ディーイー-56 1キューエヌ ベルパー ダービー, ピー.オー. ボックス  
88
- (72)発明者 ファーヘイ, エマ  
イギリス国 ディーイー-56 1キューエヌ ベルパー ダービー, ピー.オー. ボックス  
88

## 合議体

審判長 國島 明弘  
審判官 日比野 隆治  
審判官 富士 良宏

- (56)参考文献 特開2002-53879(JP,A)  
特公昭52-48639(JP,B2)  
特公昭61-49324(JP,B2)  
米国特許出願公開第2004/0182743(US,A1)  
特開2008-64099(JP,A)  
特表2008-506014(JP,A)  
特表2008-544043(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10L1/00-1/32