

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4546093号
(P4546093)

(45) 発行日 平成22年9月15日(2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月9日(2010.7.9)

(51) Int. Cl.		F I	
FO2M 25/00	(2006.01)	FO2M 25/00	S
FO2M 37/00	(2006.01)	FO2M 25/00	H
C1OL 1/224	(2006.01)	FO2M 25/00	J
C1OL 1/238	(2006.01)	FO2M 37/00	341F
C1OL 1/2383	(2006.01)	C1OL 1/224	

請求項の数 8 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-580457 (P2003-580457)	(73) 特許権者	591131338
(86) (22) 出願日	平成15年3月28日 (2003.3.28)		ザ ルブリゾル コーポレイション
(65) 公表番号	特表2005-521824 (P2005-521824A)		THE LUBRIZOL CORPOR
(43) 公表日	平成17年7月21日 (2005.7.21)		ATION
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/011199		アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
(87) 国際公開番号	W02003/083020		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15年10月9日 (2003.10.9)		29400
審査請求日	平成18年3月22日 (2006.3.22)		29400 Lakeland Boul
(31) 優先権主張番号	60/368, 354		evard, Wickliffe, O
(32) 優先日	平成14年3月28日 (2002.3.28)		hio 44092, United S
(33) 優先権主張国	米国 (US)		tates of America
(31) 優先権主張番号	60/441, 012	(74) 代理人	100078282
(32) 優先日	平成15年1月17日 (2003.1.17)		弁理士 山本 秀策
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100062409
前置審査			弁理士 安村 高明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃焼室に清浄剤を導入することにより内燃機関を操作する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内燃機関を操作する方法であって、

該内燃機関の操作中にて、該内燃機関の燃焼室に、内燃機関の潤滑油の性能を向上させる以下の(A-1)、(A-2)及び(A-3)の混合物からなる窒素含有清浄剤組成物を導入する工程を包含する方法：

(A-1) ヘキサデセニル無水コハク酸及びジエチルエタノールアミンのモル比 1 : 1 . 3 5 の反応生成物、

(A-2) 分子量が 2 3 0 0 のポリイソブチレンから誘導されたポリイソブテニル無水コハク酸 6 0 重量%及び分子量が 1 0 0 0 のポリイソブチレンから誘導されたポリイソブテニル無水コハク酸 4 0 重量%の混合物と、エチレングリコールと、ジメチルアミノエタノールの反応生成物、

(A-3) 分子量が 2 3 0 0 のポリイソブチレンから誘導されたポリイソブテニル無水コハク酸及びヘビーポリエチレンポリアミンの反応生成物。

【請求項 2】

前記清浄剤組成物が、ドーシングシステムからまたは燃料組成物の 1 成分として噴射することにより、前記燃焼室に導入される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記清浄剤組成物が、前記燃料組成物の 1 成分として、前記燃焼室に導入され、ここで、該清浄剤組成物が、該燃料組成物の性能を向上させる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記清浄剤組成物が、さらに、燃料添加剤を含有し、該燃料添加剤が、窒素含有清浄剤、アミン含有ポリエーテル、潤滑性剤、流動化剤、金属含有清浄剤、錆防止剤、腐食防止剤、酸化防止剤、低温流動改良剤、解乳化剤、消泡剤、弁座後退添加剤、燃焼向上剤、金属不活性化剤、またはそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記燃料添加剤が、脂肪カルボン酸およびポリオールの部分エステルを含み、ここで、該エステルが、少なくとも 1 個の遊離水酸基を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記内燃機関が、排気ガス再循環システムを有する圧縮点火エンジンまたは火花点火直接噴射エンジンである、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 7】

前記内燃機関が、排気処理装置を有する火花点火または圧縮点火エンジンであり、そして前記潤滑油が、0.1重量%未満のリン含量、0.5重量%未満のイオウ含量および1.5重量%未満の硫酸塩灰分含量からなる群から選択される特性の少なくとも1つを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記内燃機関が、排気処理装置を有する火花点火または圧縮点火エンジンであり、そして前記燃料組成物の燃料が、80重量ppm未満のイオウ含量を有する、請求項 2 に記載の方法。 20

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本願は、2002年3月28日に出願された米国仮特許出願第60/368354号および2003年1月17日に出願された米国仮特許出願第60/441012号から優先権を主張している。

【0002】

(発明の背景)

1. 発明の分野

本発明は、内燃機関を操作する方法を包含し、この方法は、内燃機関の操作中にて、燃焼室に、窒素含有清浄剤組成物を導入する工程を包含する。この方法は、内燃機関の潤滑油の性能を向上させ、また、この清浄剤組成物が燃料組成物中で存在しているとき、その燃料組成物の性能を向上させる。 30

【0003】

2. 関連技術の説明

内燃機関の現在および将来の性能要件および排気要件により、新しい改良された潤滑油調合物および内燃機関を潤滑する方法が必要とされている。

【0004】

エンジン油の排出間隔が長くなると、廃棄の需要および環境に対する影響が少なくなるが、酸化、摩耗、清浄性、分散性、粘度安定性および摩擦耐久性に対する性能要求が高くなる。圧縮点火ディーゼルエンジンおよび火花点火直接噴射エンジンは、排気ガス再循環(EGR)システムを有し、これは、酸素濃度を少なくすることによって結果的に燃焼温度を低くすることにより、窒素酸化物(NO_x)の発生を少なくするが、それは、この潤滑油のすすの発生を高める。このすすが多くなると、摩耗、堆積物および排気の重大な問題を回避するために、高い分散性、清浄性および摩耗性能またはより頻繁なオイル交換が必要となる。高い性能要件を満たすために、添加剤の量を多くしてエンジン潤滑油を調合することは、許容できるイオウ、リンおよび金属含量のような限界だけでなく、高レベルの分散剤とのシール適合性のような高いレベルの添加剤に由来の性能の問題が原因で、常に可能である訳ではない。 40

【0005】

火花点火ガソリンエンジンおよび圧縮点火ディーゼルエンジンは、一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物および微粒子の排気を減らすために、種々の排気処理装置を有する。イオウ、リンおよび金属は、エンジン排気装置（例えば、触媒コンバータ）に悪影響を与え得るので、エンジン潤滑油中のイオウ、リンおよび金属のレベルを徐々に低下させることが実行されている。このイオウ、リンおよび金属を低下させるには、結果的に、イオウ、リンまたは金属を含有しない添加剤に由来の高い清浄性、酸化および摩耗性能が必要である。

【0006】

イオウのレベルを低下させた火花点火および圧縮点火エンジン用燃料もまた導入されており、これらは、大気汚染物質を減らすために、排気処理装置とより適合性である。しかしながら、この燃料中でのイオウレベルの低下には、潤滑油での高い酸化性能が必要であり得る。

10

【0007】

2002年3月28日に出願された米国特許出願第60/368,354号は、潤滑油の性能を向上させるために、内燃機関の燃焼室に、ポリエーテルアミンを含む窒素含有清浄剤を導入することを開示している。

【0008】

2002年4月23日に出願された米国特許出願第60/374,640号は、潤滑油の性能を向上させるために、内燃機関の燃料に酸化防止剤を使用することを開示している。

20

【0009】

ヨーロッパ公報第EP1132455 A1号は、エンジン油スクリーン栓塞を制御するマンニヒ縮合生成物およびヒドロカルビル置換ポリオキシアルキレンアミンの燃料添加剤組成物を開示している。

【0010】

米国特許第6,224,642号は、ポリエーテルアミン $RO(C_4H_8O)_nCH_2CH_2CH_2NH_2$ と、第二化合物（これは、脂肪酸、脂肪酸誘導体、またはコハク酸または無水物である）との組合せを開示しており、この組合せは、エンジンの摩耗を減らすために、燃料中で有用である。

【0011】

国際公報第WO01/88069 A1号は、エンジンの操作を向上させるために、エンジンの操作中にて、燃焼室中の金属清浄剤および非金属清浄剤を取り込むことを開示している。

30

【0012】

国際公報第WO 97/44414号は、船舶用ディーゼルエンジンでのライナーラックリングを減らすために、燃料に清浄剤および燃焼向上剤を加えることを開示している。

【0013】

国際公報第WO02/18521 A2号は、潤滑油が、10重量ppm未満のイオウ含量を有するガソリン燃料と共に、0.05重量%のリンレベルおよび満足する摩耗性能を有し得ることを開示している。

40

【0014】

国際公報第WO02/079353号は、以下を開示している：a) 溶媒、アルコキシル化脂肪アミンおよび部分エステルを含有するガソリン添加剤濃縮組成物であって、この部分エステルは、少なくとも1個の遊離の水酸基を有し、そして脂肪カルボン酸とポリオールとを反応させることにより、形成される；b) ガソリンおよび濃縮組成物を含有する燃料組成物；およびc) 燃料の消費を減らす燃料組成物をエンジンに燃料供給することにより、ガソリン内燃機関を操作する方法。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

50

現在、内燃機関の燃焼室に窒素含有清浄剤組成物を導入すると、この清浄剤組成物が燃料組成物中に存在しているとき、そのエンジンの潤滑油の性能、および、また、燃料組成物の性能が向上することが発見された。

【課題を解決するための手段】

【0016】

(発明の要旨)

本発明の目的は、内燃機関の燃料組成物および潤滑油の両方の性能を向上させることである。

【0017】

本発明の他の目的は、排気ガス再循環システムを有する圧縮点火または火花点火直接噴射内燃機関の燃料組成物および潤滑油の性能を向上させることである。

10

【0018】

本発明のさらに他の目的は、排気ガス処理装置を有する火花点火または圧縮点火内燃機関の燃料組成物および潤滑油、および0.1重量%未満のリン含量、0.5重量%未満のイオウ含量および1.5重量%未満の硫酸塩灰分含量からなる群から選択される特性の少なくとも1つを有する潤滑油の性能を向上させることにある。

【0019】

本発明のさらに他の目的は、排気処理装置を有する火花点火または圧縮点火内燃機関の燃料組成物および潤滑油の性能を向上させることであり、この場合、この燃料組成物の燃料は、80重量ppm未満のイオウ含量を有する。

20

【0020】

本発明のさらに他の目的は、火花点火または圧縮点火内燃機関(これは、自動車に設置され、そして内燃機関の潤滑油について、6,000マイルより長い推奨排出間隔を有する)の燃料組成物および潤滑油の性能を向上させることにある。

【0021】

本発明のさらに他の目的は、火花点火または圧縮点火内燃機関(これは、内燃機関の潤滑油について、150操作時間より長い推奨排出間隔を有する定置エンジンである)の燃料組成物および潤滑油の性能を向上させることにある。

【0022】

本発明のさらなる目的および利点は、以下の詳細な説明で示されており、一部は、この詳細な説明から明らかになるか、または本発明を実施することにより、習得され得る。本発明の目的および利点は、添付の特許請求の範囲で指摘された器具および組合せによって、実現され得る。

30

【0023】

本明細書中で記述され請求されたように、本発明に従って前述の目的を達成するために、内燃機関を操作する方法は、以下の工程を包含する：該内燃機関の操作中にて、該内燃機関の燃焼室に、以下を含有する窒素含有清浄剤組成物を導入する工程：(A)ヒドロカルビル置換アシル化剤およびアミンの反応生成物；(B)ヒドロカルビル置換アミン；(C)ヒドロカルビル置換ヒドロキシ含有芳香族化合物、アルデヒドおよびアミンのマンニッヒ反応生成物；(D)高分子量ポリエーテルアミンであって、この高分子量ポリエーテルアミンは、1単位のヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物と2単位またはそれ以上のブチレンオキシドとを反応させてポリエーテル中間体を形成することにより、そしてこのポリエーテル中間体をアミンまたはアクリロニトリルと反応させて、ポリエーテル中間体をアミノ化し、そして、このポリエーテル中間体およびアクリロニトリルの反応生成物を水素化することにより、調製される；または(E)それらの混合物；ここで、上記清浄剤組成物は、上記内燃機関の潤滑油の性能を向上させる。

40

【0024】

(発明の詳細な説明)

本発明の内燃機関を操作する方法は、以下の工程を包含する：該内燃機関の操作中にて、該内燃機関の燃焼室に、以下を含有する窒素含有清浄剤組成物を導入する工程：(A)

50

ヒドロカルビル置換アシル化剤およびアミンの反応生成物；(B)ヒドロカルビル置換アミン；(C)ヒドロカルビル置換ヒドロキシ含有芳香族化合物、アルデヒドおよびアミンのマンニッヒ反応生成物；(D)高分子量ポリエーテルアミンであって、該高分子量ポリエーテルアミンは、1単位のヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物と2単位またはそれ以上のブチレンオキシドとを反応させてポリエーテル中間体を形成することにより、そして該ポリエーテル中間体をアミンまたはアクリロニトリルと反応させ該ポリエーテル中間体およびアクリロニトリルの反応生成物を水素化することにより該ポリエーテル中間体をアミノ化することにより、調製される；または(E)それらの混合物；ここで、該清浄剤組成物は、該内燃機関の潤滑油の性能を向上させる。

【0025】

本発明の内燃機関には、2サイクルまたは4サイクルで操作できるものを含めて、全ての種類の火花点火および圧縮点火エンジンが挙げられる。これらの内燃機関は、自動車、トラック、オフハイウェイ車両および装置、ボートおよび船舶、機関車、航空機、レクリエーション用車両、発電機、ポンプ、圧縮機、チェーンソー、芝刈り機、および農業用車両および装置を含めて、種々の形式の自動車および定置および移動装置または輸送可能装置で使用できる。

【0026】

内燃機関を操作する本発明の方法は、内燃機関の燃焼室に清浄剤組成物を導入する工程を包含する。1実施形態では、この清浄剤組成物は、ドーシングシステムから噴射することにより、燃焼室に導入される。このドーシングシステムからの噴射は、その清浄剤組成物が燃料組成物の1成分として燃焼室に入るように、直接的に、内燃機関の燃焼室または燃料供給装置(例えば、燃料供給装置の燃料保存タンク)に入れることができる。本発明の他の実施形態では、この清浄剤組成物は、この燃料組成物の1成分として、燃焼室に導入され、この場合、清浄剤組成物は、精製または保存設備でのバルク処理で燃料に加えられ、またはアフターマーケット処理(例えば、自動車の燃料タンク中の燃料に清浄剤組成物を加えること)で燃料に加えられる。

【0027】

この清浄剤組成物を内燃機関の燃焼室に導入すると、内燃機関の潤滑油の性能が向上し、また、清浄剤組成物が燃料組成物の1成分であるとき、燃料組成物の性能も向上させる。この燃料組成物の性能を向上させることには、取り入れ弁、燃料噴射器および燃焼室を含めて、燃料供給装置全体にわたって清浄に保つか堆積物を清浄にする際の堆積物制御；燃料供給装置の部品(例えば、燃料ポンプおよび燃料噴射器)の摩耗を減らすように、潤滑性を高めること；および微粒子排気の低下を挙げることができる。この潤滑油の性能を高めることには、清浄力(例えば、酸中和またはTBN(全塩基価)保持)、エンジンスラッジおよびピストン清浄度の制御を含めた清浄度(diepersancy)、酸化防止、耐摩耗、粘度制御および摩擦耐久性を挙げることができる。

【0028】

本発明の1実施形態では、この清浄剤組成物は、(A)ヒドロカルビル置換アシル化剤およびアミンの反応生成物である。本明細書全体を通じて、ヒドロカルビルとの用語は、1個またはそれ以上の炭素原子の一価基を表わし、これは、主に炭化水素的な性質であるが、その炭素鎖中にヘテロ原子(例えば、酸素)を含有でき、そして非炭化水素およびヘテロ原子含有基(例えば、この炭素鎖に結合したヒドロキシ、ハロ、ニトロおよびアルコキシ)を有し得る。このアシル化剤のヒドロカルビル置換基は、150~5000、他の場合には、175~3000および200~1500の数平均分子量を有する炭化水素基であり得る。この炭化水素基は、オレフィンまたはポリオレフィンから誘導できる。事実上、モノ不飽和カルボン酸反応物またはそれらの等価物と反応するために、オレフィン結合を含有する任意の化合物が使用され得る。このポリオレフィン、C₂~C₂₀モノオレフィン、他の場合、C₂~C₅モノオレフィンを含有するように、オレフィンモノマーから誘導できる。有用なモノオレフィンには、エチレン、プロピレン、ブテン(例えば、イソブチレンおよび1-ブテン)、ペンテン、ヘキセン、オクテンおよびデセンが挙げら

10

20

30

40

50

れる。このポリオレフィン、単一オレフィンモノマー（例えば、ポリイソブチレン）から調製された単独重合体、または2種またはそれ以上のオレフィンモノマーの混合物から調製された共重合体（例えば、エチレンとプロピレンとの共重合体、1-ブテンとイソブチレンとの共重合体、およびプロピレンとイソブチレンとの共重合体）であり得る。本発明の1実施形態では、このポリオレフィンは、50～70%、他の場合、50～95%のビニリデン二重結合含量を有するポリイソブチレンである。ポリオレフィンは、周知の重合方法によりオレフィンモノマーから調製でき、また、市販されている。

【0029】

このアシル化剤は、モノ不飽和モノカルボン酸またはポリカルボン酸またはそれらの反応性等価物から誘導できる。反応性等価物には、酸無水物、エステルおよび酸ハロゲン化物が挙げられる。有用なモノ不飽和モノカルボン酸またはそれらの反応性等価物には、 $C_3 \sim C_{10}$ 酸および反応性等価物（例えば、アクリル酸、メタクリル酸およびアクリル酸メチル）が挙げられる。有用なモノ不飽和ポリカルボン酸およびそれらの反応性等価物には、 $C_4 \sim C_{10}$ 酸および反応性等価物（例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸およびフマル酸ジメチル）が挙げられる。

10

【0030】

このヒドロカルビル置換アシル化剤は、周知方法（例えば、米国特許第4,234,435号で記述されているように、塩素化と共にまたは塩素化なしでのポリイソブチレンと無水マレイン酸との熱反応）により、ポリオレフィンとモノ不飽和モノカルボン酸および/またはポリカルボン酸またはそれらの反応性等価物とを反応させることにより、調製できる。

20

【0031】

清浄剤組成物(A)のアミンは、反応性窒素-水素、すなわち、N-H結合を含有する任意の化合物であり得る。このアミンは、アンモニア、モノアミン、ポリアミン、またはそれらの混合物であり得る。このモノアミンおよびポリアミンおよびアンモニアには、また、1個またはそれ以上の水酸基を有するアルカノールアミンが挙げられる。本発明の他の実施形態では、このアミンと共に、このヒドロカルビル置換アシル化剤との反応では、アルコールもまた存在できる。このアルコールは、一価アルコール（例えば、ブタノール）または多価アルコール（例えば、エチレングリコールまたはペンタエリスリトール）であり得る。有用なアミンには、ヒドロキシルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、ヒドラジン、ポリエチレンポリアミン（例えば、テトラエチレンペンタミン）、およびポリエチレンポリアミンボトムスが挙げられる。これらのアミンは、一般に、市販されている。

30

【0032】

清浄剤組成物(A)は、高温で、このヒドロカルビル置換アシル化剤とアミンとを反応させること（例えば、米国特許第4,234,435号で記述されているように、100～200で、ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤およびポリエチレンポリアミン（例えば、ポリイソブテニル無水コハク酸およびテトラエチレンペンタミン）の反応）により、調製できる。本発明の1実施形態では、清浄剤組成物(A)は、国際公報第WO02/102942号で記述されているように、高ビニリデン含量ポリイソブチレンから調製されたポリイソブテニル無水コハク酸とポリエチレンポリアミン（例えば、テトラエチレンペンタミン）との反応生成物であり、この場合、この反応生成物は、高イミン含量を有する。本発明の他の実施形態では、清浄剤組成物(A)は、米国特許第5,696,067号で記述されているように、ヒドロカルビル置換アシル化剤とポリアミンとの反応生成物であり、この場合、このヒドロカルビル置換アシル化剤は、オキソアルカン酸またはそれらの反応性等価物（例えば、グリオキシル酸またはグリオキシル酸メチルエステルメチルヘミアセタールまたはピルビン酸）とポリオレフィン（例えば、ポリイソブチレン）との反応により、調製される。本発明のさらに他の実施形態では、清浄剤組成物(A)は、米国特許第5,336,278号で記述されているように、ヒドロカルビル置換アシル化剤とポリアミンとの反応生成物であり、この場合、このヒドロカルビル置換アシル化剤は、

40

50

オキソアルカン酸またはそれらの反応性等価物（すぐ上で記述したような）と $C_4 \sim C_{14}$ アルキルフェノールとの反応により、調製される。本発明のさらに他の実施形態では、清浄剤組成物（A）は、 $C_{12} \sim C_{20}$ アルケニル無水コハク酸（例えば、ヘキサデセニル無水コハク酸）とアルカノールアミン（例えば、N, N - ジエチルエタノールアミン）との反応生成物である。本発明のさらなる実施形態では、清浄剤組成物（A）は、第一および第二のポリイソブテニル無水コハク酸の混合物の生成物であり、この場合、それらのポリイソブテニル置換基は、それぞれ、2300および1000の数平均分子量を有し、エチレングリコールと反応され、次いで、それぞれ、2 : 1 : 2のモル比で、N, N - ジメチルエタノールアミンと反応される。

【0033】

本発明の清浄剤組成物は、（B）ヒドロカルビル置換アミンであり得る。このアミンのヒドロカルビル置換基は、150 ~ 5000、他の場合、175 ~ 3000および200 ~ 1500の数平均分子量を有し得る。このヒドロカルビル置換基は、清浄剤組成物（A）のヒドロカルビル置換基について上で記述したオレフィンまたはポリオレフィンから誘導できる。有用なポリオレフィンには、ポリイソブチレンが挙げられる。このヒドロカルビル置換アミンのアミンは、アンモニア、モノアミン、ポリアミン、またはそれらの混合物から誘導できる。このモノアミンまたはポリアミンは、1個またはそれ以上の水酸基を有するアルカノールアミンであり得る。有用なアミンには、ポリアミン（例えば、エチレンジアミンおよびジエチレントリアミン）およびアルカノールアミン（例えば、2 - (2 - アミノエチルアミン) エタノール）が挙げられる。清浄剤組成物（B）は、数種の方法により調製できる。本発明の1実施形態では、ポリイソブチレンは、米国特許第5,407,453号で記述されているように、塩素化され、そして塩素化ポリイソブチレンは、塩基（例えば、炭酸ナトリウム）の存在下にて、アミン（例えば、エチレンジアミン）と反応される。本発明の他の実施形態では、ポリイソブチレンは、米国特許第5,496,383号で記述されているように、例えば、オキソ法により、高温高压で、金属触媒を使用して、一酸化炭素および水素でヒドロホルミル化され、このヒドロホルミル化から得た生成物は、必要に応じて、水素の存在下にて、アミノ化される。本発明のさらに他の実施形態では、ポリイソブチレンは、ヨーロッパ公報第EP - B - 573578号で記述されているように、いくつかの公知方法の1つ（例えば、過カルボン酸での酸化）により、エポキシドに酸化され、このエポキシドは、一般に、過剰のアミンでアミノ化される。本発明のさらに他の実施形態では、清浄剤組成物（B）は、ヒドロキシアルキル置換脂肪アミンであり、これは、式 $RN[(A^1O)_xH][(A^2O)_yH]$ で表わすことができる。Rは、 $C_{12} \sim C_{30}$ ヒドロカルビル基、他の場合、 $C_{14} \sim C_{26}$ および $C_{16} \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基であり得る。このヒドロカルビル基は、直鎖、分枝鎖、またはそれらの混合物であり得る。このヒドロカルビル基は、飽和、不飽和、またはそれらの混合物であり得る。A¹ および A² は、別個に、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレン基、他の場合、 $C_2 \sim C_{12}$ および $C_2 \sim C_8$ アルキレン基であり、この場合、x および y は、別個に、0 またはそれ以上の値を有する整数であり、そして x + y は、少なくとも1、他の場合には、x + y は、2 またはそれ以上である。このヒドロキシアルキル置換脂肪アミンは、1単位の脂肪アミンと1単位またはそれ以上のアルキレンオキシドとを反応させてモノアルコキシル化および/またはポリアルコキシル化脂肪アミンを生成することにより、調製できる。このアルキレンオキシドは、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシド、または2種またはそれ以上の $C_2 \sim C_{18}$ アルキレンオキシドの混合物であり得る。有用なアルキレンオキシドには、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、またはそれらの混合物が挙げられる。有用なヒドロキシアルキル置換脂肪アミンには、ジエトキシ化獣脂アミン、ジエトキシ化オレイルアミン、ジエトキシ化ステアリルアミン、および大豆油脂肪酸に由来のジエトキシ化アミン（これは、例えば、Akzo Nobel から市販されている Ethomeen（登録商標）シリーズである）が挙げられる。

【0034】

本発明の清浄剤組成物は、（C）ヒドロカルビル置換ヒドロキシ含有芳香族化合物、ア

10

20

30

40

50

ルデヒドおよびアミンのマンニッヒ反応生成物であり得る。この芳香族化合物のヒドロカルビル置換基は、120～3000の数平均分子量を有し得、他の場合、この数平均分子量は、130～2300、140～1500、140～950、および1000～2300であり得る。このヒドロカルビル置換基は、清浄剤組成物(A)のアシル化剤のヒドロカルビル置換基について上で記述したオレフィンまたはポリオレフィンから誘導できる。清浄剤組成物(C)のヒドロカルビル置換基に有用なポリオレフィンには、ポリイソブチレン、50%以上のビニリデン二重結合含量を有するポリイソブチレン、およびポリプロピレン(例えば、C₁₂ポリプロピレン)が挙げられる。このマンニッヒ反応生成物のヒドロキシ含有芳香族化合物には、フェノール、ポリヒドロキシ含有芳香族化合物(例えば、レゾルシノールおよびカテコール)、C₁～C₈アルキル置換ヒドロキシ含有芳香族化合物(例えば、オルト-クレゾール)、またはそれらの混合物を挙げることができる。このヒドロカルビル置換ヒドロキシ含有芳香族化合物は、周知方法(例えば、ポリイソブチレンとのフェノールのルイス酸触媒アルキル化)により、調製できる。このマンニッヒ反応生成物のアルデヒドは、その反応形状の1つにホルムアルデヒド(例えば、ホルマリンおよびパラホルムアルデヒド)を含めて、C₁～C₇アルデヒドであり得る。このマンニッヒ反応生成物を調製するのに使用されるアミンは、少なくとも1個の反応性窒素-水素、すなわち、N-H結合を含有し、そしてアンモニア、モノアミン、ポリアミン、またはそれらの混合物であり得る。このアミンは、1個またはそれ以上の水酸基を含有するアルカノールアミンであり得る。有用なアミンには、アンモニア、ヒドロキシルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレンジアミン、ジメチルアミノプロピルアミンおよびポリエチレンポリアミンが挙げられる。このマンニッヒ反応生成物は、米国特許第5,697,988号で記述されているように、高温で、ヒドロカルビル置換ヒドロキシ含有芳香族化合物、アルデヒドおよびアミン(例えば、高ビニリデンポリイソブチレンに由来のアルキルフェノール、ホルムアルデヒドおよびエチレンジアミン)を反応させることにより、調製できる。

【0035】

本発明の清浄剤組成物は、(D)高分子量ポリエーテルアミンであり得る。このポリエーテルアミンは、2個またはそれ以上のエーテル単位を含有でき、一般に、ポリエーテル中間体から調製される。このポリエーテル中間体は、1単位のヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物と2単位またはそれ以上のブチレンオキシドとの反応生成物であり得る。このヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物は、アルコールまたはアルキル置換フェノールであり得、この場合、このアルコール、またはフェノールのアルキル置換基は、1個～50個の炭素原子、第二の場合、6個～30個の炭素原子、第三の場合、8個～24個の炭素原子を有し得る。このアルコール、またはフェノールのアルキル置換基は、直鎖炭素鎖、分枝炭素鎖、またはそれらの混合物であり得る。このヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物は、1個またはそれ以上の水酸基を含有できる。

【0036】

このヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物とブチレンオキシドとの反応に由来のポリエーテル中間体は、2個～100個の繰り返しブチレンオキシド単位、第二実施形態では、5個～50個の繰り返しブチレンオキシド単位、第三実施形態では、15個～30個の繰り返しブチレンオキシド単位を有し得る。米国特許第5,094,667号は、ポリエーテル中間体を調製する反応条件を提供する。

【0037】

本発明の高分子量ポリエーテルアミンは、ブチレンオキシドから調製された上記ポリエーテル中間体から調製できる。

【0038】

本発明の1実施形態では、このポリエーテルアミンは、米国特許第5,094,667号で記述されているように、ブチレンオキシドから誘導されたポリエーテル中間体とアクリロニトリルとを反応させてニトリルを形成し、これを、次いで、水素化して、3-アミノプロピル末端ポリエーテルを形成することにより、調製される。

10

20

30

40

50

【0039】

本発明の他の実施形態では、このポリエーテルアミンは、ヨーロッパ公報第EP310875号で記述されているように、アミノ化反応において、ブチレンオキシドから誘導されたポリエーテル中間体とアミンとを反応させて、アミノ化ポリエーテルを得ることにより、調製される。このアミンは、第一級または第二級モノアミン、反応性N-H結合を備えたアミノ基を含有するポリアミン、またはアンモニアであり得る。

【0040】

本発明の高分子量ポリエーテルアミンは、300または350~5000、他の場合、400~3500、さらに他の場合、450~2500および1000~2000の数平均分子量を有し得る。

10

【0041】

本発明の他の実施形態では、本発明の高分子量ポリエーテルアミンは、式 $R(OCH_2CHR^1)_x A$ により表わすことができ、ここで、Rは、 $C_6 \sim C_{30}$ アルキル基または $C_6 \sim C_{30}$ アルキル置換フェニル基である； R^1 は、エチルである；xは、5~50の数である；そしてAは、 $OCH_2CH_2CH_2NH_2$ または $-NR^2R^3$ であり、ここで、 R^2 および R^3 は、別個に、水素、ヒドロカルビル基、または $-(R^4NR^5)_yR^6$ であり、ここで、 R^4 は、2個~10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 R^5 および R^6 は、別個に、水素またはヒドロカルビル基であり、そしてyは、1~7の数である。本願全体を通じて、アルキレン基は、二価アルカン基である。本発明のポリエーテルアミンのさらに他の実施形態では、Rは、 $C_8 \sim C_{24}$ アルキル基であり、xは、15~30の数であり、そしてAは、 $-OCH_2CH_2CH_2NH_2-$ である。

20

【0042】

本発明の清浄剤組成物は、(E)清浄剤組成物(A)、(B)、(C)および(D)の混合物であり得る。本発明の実施形態では、混合物(E)は、単一清浄剤組成物型から取り出した2種またはそれ以上の成分(例えば、清浄剤組成物(A)から取り出した2種の成分の混合物)を含有する。本発明の他の実施形態では、混合物(E)は、1つの清浄剤型から取り出した1種またはそれ以上の成分および他の3つの清浄剤型の1種またはそれ以上から取り出した1種またはそれ以上の成分(例えば、清浄剤組成物(B)から取り出した成分と清浄剤組成物(D)から取り出した成分との混合物)を含有する。

30

【0043】

本発明の方法は、内燃機関の潤滑油の性能を向上させる。この潤滑油は、潤滑粘性のあるオイルを含有し、これは、天然油、合成油、またはそれらの混合物であり得る。天然油には、種々の精製した鉱油、動物油および植物油が挙げられる。合成油には、水素化ポリ(オレフィン)、ポリ(アルキレングリコール)、およびカルボン酸エステルが挙げられる。本発明の実施形態では、この潤滑油は、American Petroleum Institute Group I-V基油またはそれらの混合物であり得る。本発明の潤滑油は、さらに、1種またはそれ以上の潤滑油添加剤を含有でき、これには、窒素含有分散剤(例えば、ポリイソブテニルスクシンイミド)、金属含有清浄剤(例えば、アルキルアールスルホン酸のアルカリ金属およびアルカリ土類金属中性およびオーバーベース化塩)、酸化防止剤(例えば、硫化オレフィンであって、これは、スルフィドまたはポリスルフィドまたはそれらの混合物であり得る)、耐摩耗剤(例えば、ジアルキルジチオリン酸亜鉛および有機モリブデン組成物)、腐食防止剤(例えば、トリルトリアゾール)、粘度調整剤(粘度指数向上剤を含めて)および流動点降下剤(例えば、種々のポリオレフィンおよびポリメタクリレート)、摩擦調整剤(例えば、グリセロールモノ-およびジオレート)、および消泡剤(例えば、シリコーン)が挙げられる。潤滑油添加剤は、内燃機関に必要な性能を与えるレベルで、潤滑油中に存在できる。この潤滑油中での潤滑油添加剤のレベルは、約0.1重量ppm~約20重量%の範囲であり得る。

40

【0044】

本発明の方法では、清浄剤組成物は、燃料組成物の1成分として、内燃機関の燃焼室に導入できる。この燃料組成物は、通常液状の燃料を含有する。この通常液状の燃料には、

50

炭化水素燃料、非炭化水素燃料、またはそれらの混合物を挙げることができる。この炭化水素燃料は、石油留出物であり得、これには、ASTM仕様D4814で規定されるガソリンまたはASTM仕様D975で規定されるディーゼル燃料が挙げられる。この非炭化水素燃料は、酸素含有組成物であり得、これには、アルコール、エーテル、ニトロアルカン、植物油のエステル、またはそれらの混合物が挙げられる。有用な非炭化水素燃料には、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル、メチルt-ブチルエーテル、ニトロメタン、および植物油の混合エステル（例えば、菜種油のメチルエステル）が挙げられる。炭化水素燃料および非炭化水素燃料の有用な混合物には、ガソリンおよびエタノールの混合物、およびディーゼル燃料およびバイオディーゼル燃料（例えば、菜種油のメチルエステル）の混合物が挙げられる。本発明の実施形態では、この燃料組成物は、乳化した油中水型組成物であり、これは、上記の通常液状の燃料（これは、炭化水素燃料、非炭化水素燃料またはそれらの混合物であり得る）を含有する。この乳化した油中水型組成物は、機械混合により、その組成物に1種またはそれ以上の乳化剤および/または界面活性剤を含有させることにより、または機械混合と乳化剤および/または界面活性剤の含入とを組み合わせることにより、調製できる。

10

【0045】

本発明の燃料組成物は、さらに、1種またはそれ以上の燃料添加剤を含有でき、これには、窒素含有清浄剤、アミン含有ポリエーテル、金属含有清浄剤、酸化防止剤（例えば、ヒンダードフェノール）、錆防止剤（例えば、アルケニルコハク酸）、腐食防止剤、燃焼向上剤（例えば、ニトロアルカン）、解乳化剤、消泡剤、弁座後退添加剤、金属不活性化剤、潤滑性剤、静菌剤、ゴム化防止剤、氷結防止剤、帯電防止剤、燃焼性能向上用の有機金属燃料媒介触媒、低温流動向上剤、および流動化剤（例えば、鉱油、ポリオレフィンおよびポリエーテル）が挙げられる。

20

【0046】

本発明の実施形態では、この燃料添加剤は、少なくとも1個の遊離水酸基を有する部分エステルであり、これは、少なくとも1種の脂肪カルボン酸またはそれらの等価物（例えば、無水物、エステルまたは酸ハロゲン化物）とポリオールとを反応させることにより、形成される。この脂肪カルボン酸は、4個～40個の炭素原子、他の実施形態では、8個～26個および12個～24個の炭素原子を有し得る。この脂肪カルボン酸は、モノカルボン酸またはポリカルボン酸またはそれらの混合物であり得、直鎖または分枝鎖またはそれらの混合物を有し得、そして飽和または不飽和またはそれらの混合物であり得る。飽和および不飽和モノカルボン酸は、有用であり、これには、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、ペトロセリン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エルカ酸およびオクタデセニルコハク酸が挙げられる。このポリオールは、2個またはそれ以上の水酸基を有し得る。本発明で有用なポリオールには、アルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、ジオール、トリオール、および4個またはそれ以上の水酸基を有するポリオールが挙げられる。有用なポリオールの例には、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびソルビトールが挙げられる。本発明の部分エステルは、市販されているか、または当該技術分野で周知の方法により、脂肪カルボン酸またはそれらの反応性等価物とポリオールとを反応させることにより、調製できる。この部分エステルは、脂肪カルボン酸およびポリオールから、またはそれらの混合物から調製できる。本発明の他の実施形態では、2種またはそれ以上の部分エステルは、互いに別々に調製され、次いで、混合される。有用な部分エステルの一例には、グリセロールモノオレエートおよびグリセロールジオレエートの混合物がある。

30

40

【0047】

本発明の他の実施形態では、この燃料添加剤は、アミン含有ポリエーテルであり得る。このアミン含有ポリエーテルは、2個またはそれ以上のエーテル単位を含有でき、一般に、ポリエーテル中間体から調製される。このポリエーテル中間体は、1単位の水酸基

50

含有ヒドロカルビル化合物と、a) 2単位またはそれ以上のブチレンオキシド以外のアルキレンオキシドまたはb) 2単位またはそれ以上の異なるアルキレンオキシド(これは、ブチレンオキシドを含有できる)との反応生成物であり得る。このヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物は、アルコールまたはアルキル置換フェノールであり得、この場合、このアルコール、またはフェノールのアルキル置換基は、1個~50個の炭素原子、第二の場合、6個~30個の炭素原子、第三の場合、8個~24個の炭素原子を有し得る。このアルコール、またはフェノールのアルキル置換基は、直鎖炭素鎖、分枝炭素鎖、またはそれらの混合物であり得る。このアルキレンオキシドは、2個~18個の炭素原子、他の場合には、2個~12個の炭素原子、さらに他の場合には、2個~8個の炭素原子を有し得る。2種またはそれ以上の異なるアルキレンオキシドは、混合物として、または連続様式で、このヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物と反応でき、このポリエーテル中間体を形成する。このポリエーテル中間体は、2個~100個の繰り返しアルキレンオキシド単位、他の実施形態では、5個~50個のアルキレンオキシド単位、さらに他の実施形態では、15個~30個のアルキレンオキシド単位を有し得る。米国特許第5,094,667号は、このポリエーテル中間体を調製する反応条件を提供する。このアミン含有ポリエーテルには、a) 1種のアルキレンオキシドまたは2種またはそれ以上の異なるアルキレンオキシドから誘導されたポリエーテル中間体およびb) アミン(これは、アンモニア、第一級または第二級モノアミン、またはポリアミンが挙げられる)の反応生成物を挙げることができる。このアミン含有ポリエーテルには、a) 1種またはそれ以上のアルキレンオキシドに由来のポリエーテル中間体とb) アクリロニトリルとの反応生成物を挙げることができ、これは、ニトリル生成物を形成し、この生成物は、水素化されて、アミノプロピル末端ポリエーテルを形成する。このアミン含有ポリエーテルには、米国特許第5,830,243号で記述されているように、a) 上記アミノプロピル末端ポリエーテル(これは、1種またはそれ以上のアルキレンオキシドから誘導された)とb) アルデヒド(例えば、ホルムアルデヒド)との反応生成物を挙げることができ、これは、複素環(これは、N-置換パーヒドロ-S-トリアジンである)を含有できる生成物を形成する。アミノプロピル末端ポリエーテルおよびアルデヒドのこの反応生成物はまた、ブチレンオキシドから調製したポリエーテル中間体から誘導されたアミノプロピル末端ポリエーテルから調製できる。このアミン含有ポリエーテルには、米国特許第5,503,644号で記述されているように、a) 1種またはそれ以上のアルキレンオキシドに由来のポリエーテル中間体およびb) カルボニル化試薬(例えば、ホスゲン)の反応生成物を挙げることができ、これは、ホスゲンの場合、クロロギ酸エステルを形成し、それは、次いで、ポリアミンと反応されて、ポリエーテル含有アミン含有カーバメートを形成する。このポリエーテル含有アミン含有カーバメートはまた、ブチレンオキシドから調製されたポリエーテル中間体から調製できる。

【0048】

本発明の追加実施形態では、この燃料添加剤は、ポリエーテルであり得る。このポリエーテルは、2個またはそれ以上のエーテル単位を含有できる。このポリエーテルは、ヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物と1種のアルキレンオキシドまたは2種またはそれ以上の異なるアルキレンオキシドとの反応から調製できる。このヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物は、アルコールまたはアルキル置換フェノールであり得、この場合、このアルコール、またはフェノールのアルキル置換基は、1個~50個の炭素原子、第二の場合、6個~30個の炭素原子、第三の場合、8個~24個の炭素原子を有し得る。このアルコール、またはフェノールのアルキル置換基は、直鎖炭素鎖、分枝炭素鎖、またはそれらの混合物を有し得る。このアルキレンオキシドは、2個~18個の炭素原子、他の場合には、2個~12個の炭素原子、さらに他の場合には、2個~8個の炭素原子を有し得る。有用なアルキレンオキシドには、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、およびそれらの混合物が挙げられる。2種またはそれ以上の異なるアルキレンオキシドは、混合物として、または連続様式で、このヒドロキシ含有ヒドロカルビル化合物と反応でき、このポリエーテルを形成する。このポリエーテルは、2個~100個の繰り返しア

10

20

30

40

50

ルキレンオキシド単位、他の実施形態では、5個～50個のアルキレンオキシド単位、さらに他の実施形態では、15個～30個のアルキレンオキシド単位を有し得る。米国特許第5,094,667号は、このポリエーテルを調製する反応条件を提供する。

【0049】

燃料組成物には、上記(A)、(B)、(C)、(D)または(E)を含有する窒素含有清浄剤組成物を含有できる。この窒素含有清浄剤組成物は、この燃料組成物中にて、10～20,000重量ppm、他の場合、0.1～10,000および50～2000および75～1200および100～900重量ppmで、存在できる。この窒素含有清浄剤組成物は、精製または保存ターミナルでのバルク処理として、例えば、自動車の燃料保存タンクにある燃料に添加することによるアフターマーケット処理として、または内燃機関の燃料供給装置に入るドーシングシステムを介して、この燃料組成物に、単独で、または上記燃料添加剤の1種またはそれ以上と組み合わせて、導入できる。あるいは、この窒素含有清浄剤組成物は、単独で、または上記燃料添加剤の1種またはそれ以上と組み合わせて、この燃料組成物で使用される清浄剤組成物および燃料添加剤の処理レベルと同じ速度で、ドーシングシステムから、内燃機関の燃焼室に直接導入できる。本発明の実施形態では、この清浄剤組成物は、さらに、上記燃料添加剤または燃料添加剤混合物を含有する。本発明の他の実施形態では、この清浄剤組成物は、清浄剤組成物(B)について上記される、式 $RN[(A^1O)_xH][(A^2O)_yH]$ で表わされるヒドロキシアシル置換脂肪アミンと、脂肪カルボン酸およびポリオールの部分エステルとの組合せを含有し、ここで、このエステルは、燃料添加剤について上で記述した少なくとも1個の遊離水酸基を有し、これは、燃料組成物中で存在できる。この部分エステルとヒドロキシアシル置換脂肪アミンとの組合せは、それぞれ、0.25～1:0.25～1、他の場合、0.5～1:0.5～1、および0.75～1:0.75～1および1:1の重量比の範囲内であり得る。

【0050】

上記燃料添加剤は、内燃機関の型式および使用する燃料の特性に依存して、燃料および潤滑油性能要件のために、本発明の燃料組成物に含有できる。一般に、この燃料添加剤は、この燃料組成物中にて、10～20,000重量ppm、他の場合には、0.1～10,000および0.3～1000および0.5～700重量ppmで、使用できる。

【0051】

2種またはそれ以上の成分を含有する本発明の清浄剤組成物および燃料組成物は、一般に、これらの成分を混合することにより、調製できる。それらの調製は、その混合を促進するために、炭化水素溶媒、鉱油および合成基油の使用を包含でき、室温～高温での機械的手段による混合もまた、使用できる。

【0052】

内燃機関用の潤滑油の最近および将来の両方の性能要件および排気要件には、その潤滑油に対する性能要求が追加されている。本発明の方法は、これらの追加性能要求を満たすことにより、その潤滑油の性能を向上させる方法を提供する。内燃機関の潤滑油性能要件および排気要件には、以下が挙げられる：a)潤滑油交換または排出間隔の延長、b)排気ガス再循環システムを含む内燃機関、c)排気ガス処理装置を有し低イオウ含量の燃料で作動される内燃機関、d)排気ガス処理装置を有し、イオウ、リンおよび/または硫酸塩灰分のレベルを低下させた潤滑油を有する内燃機関であって、この場合、硫酸塩灰分は、そのオイル中の金属含量の尺度である、およびe)それらの種々の組合せ。排気ガス処理装置には、三元触媒コンバータ、 NO_x トラップ、酸化触媒、還元触媒およびディーゼル微粒子フィルターを挙げることができる。本発明の方法の実施形態では、この内燃機関は、排気ガス再循環システムを有する圧縮点火エンジンである。本発明の方法の他の実施形態において、内燃機関は、排気ガス再循環システムを有する燃料点火直接注入エンジンである。本発明の方法の他の実施形態では、このエンジンは、排気ガス処理装置を有する火花点火または圧縮点火エンジンであり、その潤滑油は、0.1重量%未満のリン含量、0.5重量%未満のイオウ含量および1.5重量%未満の硫酸塩灰分含量からなる群

から選択される特性の少なくとも1つを有する。他の場合、この潤滑油のリン含量は、0.08または0.05重量%未満であり得、この潤滑油のイオウ含量は、0.3または0.2重量%未満であり得、この潤滑油の硫酸塩灰分含量は、1.2または1重量%未満であり得る。さらに他の場合、この潤滑油のリン含量は、0.02~0.06重量%であり得、この潤滑油のイオウ含量は、0.1~0.4重量%であり得、この潤滑油の硫酸塩灰分含量は、0.1~0.9重量%であり得る。本発明の方法のさらに他の実施形態では、このエンジンは、排気ガス処理装置を有する火花点火または圧縮点火エンジンであり、燃料組成物の燃料は、80重量ppm未満のイオウ含量を有する。他の場合、この燃料のイオウ含量は、50、15または10重量ppm未満であり得る。本発明の方法のさらに他の実施形態では、エンジンは、自動車に設置され、そのエンジンの潤滑油に対する推奨排出間隔は、6,000マイルより長く、他の場合には、8,000または10,000マイルより長い。本発明の方法の他の実施形態では、定置エンジンは、そのエンジンの潤滑油の推奨排出間隔が、150操作時間より長く、他の場合には、200または250操作時間よりも長い。

10

【0053】

以下の実施例は、本発明の方法を示し、この場合、その清浄剤組成物を内燃機関の燃焼室に導入すると、このエンジンの潤滑油の性能が向上する。これらの実施例は、例示の目的のためにのみ提供されており、本発明の範囲を限定するとは解釈されない。

【実施例】

【0054】

20

(VWフリート試行)

6台の同一車両のフリートを使用して、燃料添加剤と潤滑剤との相互作用を研究した。それらの車両は、1.9Lの直接噴射ターボエンジンを備えた2000年度モデルのVolkswagen Passatsであった。このモデルエンジンの設計には、排気ガス再循環(EGR)を備え付けており、Euro 3排気標準を満たす。燃料を、高圧ユニット噴射器を介して、燃焼室に直接噴射する。

【0055】

この試験プログラムには、2つの別々の段階が関与しており、各々は、50,000キロメートルで操作した。総マイル数の蓄積は、市街地、郊外および高速道路の条件が含まれる運転サイクルに従った。この試験の各段階中にて、車両を、表1で概説した燃料および潤滑剤の特定の組合せに割り当てた。この試験燃料は、以下を含めた添加剤により、変えた：添加剤なし、実施例Aの添加剤、および実施例Bの添加剤。実施例Aは、ポリイソブテニル無水コハク酸(これは、分子量1000の高ビニリデンポリイソブチレンから誘導した)とテトラエチレンペンタミンとの1:0.87のモル比の反応生成物であった。実施例Bは、アルキルフェノール(これは、分子量1000の高ビニリデンポリイソブチレンから誘導した)と37重量%ホルムアルデヒド水溶液とエチレンジアミンとの1:1.15:1.1のモル比の反応生成物であった。ディーゼル燃料Aは、英国の市販供給源から購入した。この燃料は、分散剤/清浄剤添加剤を含有しておらず、そしてEN590仕様を満たしていた。この燃料の分析を表2で示す。

30

【0056】

40

【表 1】

表 1：試験マトリックス設計

ビヒクル	段階 1		段階 2	
	油	燃料添加剤	油	燃料添加剤
1	0W-30	なし	0W30	実施例 A
2	5W-40	なし	5W40	実施例 B
3	0W-30	実施例 A	0W30	実施例 B
4	5W-40	実施例 A	5W40	なし
5	0W-30	実施例 B	0W30	なし
6	5W-40	実施例 B	5W40	実施例 A

10

【 0 0 5 7 】

【表 2】

表 2：試験燃料特性

特性	結果
	燃料 A
15 °C での比重	0.8399
T95	334 °C
最終沸点	349 °C
セタン価	49.3
硫黄含量	34 質量 ppm
水含量	72 ppm
酸化安定性	0.2mg/100 ml
HFRRによる潤滑性 (磨耗傷跡直径)	277 μm
オレフィン	2 容量 %

20

この試験プログラム中にて、2種の異なる潤滑剤調合物を使用した：0W-30、完全な合成潤滑剤調合物であって、これは、0.1040重量%のP、0.53重量%のS、TBN=11.0、TAN=2.8、および1.61%の硫酸塩灰分を有する；および5W-40部分合成オイルであって、これは、0.085重量%のP、0.4600重量%のS、TBN=9.3、TAN=2.8、および1.24重量%の硫酸塩灰分を有する。

【 0 0 5 8 】

各試験段階中にて、クランク室は、一度だけ満たした。使用済みオイルを分析するために、10,000キロメートルごとに、各車両から暫定試料を取り出した。特定の潤滑剤を使用する3台の車両の各群を、1セットとして処理した。各セットの車両について、これらの暫定試料をクランク室から取り出し、次いで、各車両に必要な「補給」オイルの量を計算した。最も多くの「補給」オイルが必要な車両をベースラインとして処理し、ある潤滑剤は、同じクランク室レベルを達成するために、そのセットにある他の2台の車両から取り出した。次いで、3台全ての車両に、同量の「補給」オイルを入れた。このようにして、同じ潤滑剤で操作している全ての車両に、同量の追加オイルを常に加え、3台全ての車両のクランク室オイルを、同じ速度で熟成 (aged) した。

40

【 0 0 5 9 】

50

試験終了時 (EOT) に、使用済み 0W30 および 5W40 のオイル試料についての TBN (試料 1 グラムあたりの KOH の mg 当量の全塩基価) および TBN の変化 % のプロットを、図 1 および 2 で提供する。分散剤 / 清浄剤を含有する燃料を使用する車両からの使用済みオイル試料は、分散剤 / 清浄剤を含有しない燃料を使用する車両と比較して、高い試験終了時 TBN レベルを示し、このことは、分散剤 / 清浄剤を含有する燃料を使用する車両用のオイルが、試験開始時 TBN と比較して、高い TBN を保持していたことを示している。エンジンオイルに残留している TBN の量は、その潤滑油が燃料の不完全燃焼により発生した酸性物質 (例えば、すす) からエンジンを保護する有効性の尺度である。試験終了時でのオイルの TBN が高いほど、そのオイルの性能が良好となる。図 1 および 2 は、分散剤 / 清浄剤を含有する燃料で操作したエンジンに由来するオイルについて、著

10

【0060】

各段階の終了時からのエンジンに対する平均ピストン評点のプロットを、図 3 で提供する。分散剤 / 清浄剤を含有する燃料で操作したエンジンは、清浄なピストンを示した。エンジンの清浄度は、潤滑油が重要なエンジン部品 (例えば、ピストン) を保護する有効性の直接的な尺度である。図 3 は、分散剤または清浄剤を含有する燃料で操作したエンジンの潤滑油の性能が著しく高まったことを示している。

【0061】

ECE および EUDC 運転サイクルの両方を使用して、エンジンのアウトおよびテイルパイプの排気を測定した。排気測定は、各試験段階中の 3 つの点で得た。第一排気試験点は、クランク室に新たな潤滑剤を使って、試験の開始時に取り出した。第二排気試験点は、使用済み潤滑剤を使用して、マイル数蓄積後に取り出した。最後に、クランク室において、潤滑剤を新たに充填して、マイル数蓄積後、各段階の第三排気試験点を取り出した。この試験設計により、マイル数蓄積中に起こる異なる効果を判定する能力が得られ、それにより、排気時の使用済み潤滑剤の効果および排気時のエンジン堆積物の効果を分けることが可能となる。2 つの運転サイクルに対する微粒子排気のプロットは、図 4 で提供する。図 4 で示したように、実施例 A の分散剤 / 清浄剤を含有する燃料を使用する車両についての微粒子排気は、両方の排気運転サイクルでは、著しく低かった。

20

【0062】

(Ford Crown Victoria フリート試行)

30

4 台の車両を使用して、燃料添加剤と潤滑剤との相互作用を研究した。これらの車両は、4.6L のエンジンおよび自動変速機を備えた 1991 ~ 1992 年式の Ford Crown Victoria であった。その試験プログラムは、2 種の燃料を評価することからなり、1 種のベースライン燃料は、添加剤がなく、また、同じベースライン燃料には、実施例 C および D の分散剤 / 清浄剤の組合せを加えた。実施例 C は、分子量 1300 の塩素化ポリイソブチレンとエチレンジアミンと水酸化ナトリウムとの反応生成物であった。実施例 D は、ポリエーテルアミンであり、これは、C₁₂₋₁₅ アルコールを平均して 24 単位のポリプロピレンオキシドと反応させることにより、そのプロポキシ化アルコールをアクリロニトリルと反応させてニトリルを形成することにより、そのニトリルを水素化することにより、調製した。総マイル数の蓄積は、70% の高速道路運転および 30% の市街地運転からなる運転サイクルに従った。2 台の車両 (1 台は、ベース燃料であり、1 台は、添加剤を加えた燃料である) を、30,000 マイル運転した。15,000 マイルおよび試験終了時 (30,000 マイル) に、中間検査およびオイル交換を行った。残りの 2 台の車両 (1 台は、ベース燃料であり、1 台は、添加剤を加えた燃料である) を、15,000 マイル走行させ、試験終了時にだけ最終検査を行った。SG American Petroleum Institute 自動車ガソリンエンジンサービスカテゴリーを満たす 5W-30 潤滑油を使用して、4 台全ての車両を運転した。使用済みオイル分析 (特に、TBN 保持) により、2 種の燃料の性能を比較評価した。

40

【0063】

15,000 マイルおよび 30,000 マイルでの使用済みオイル試料の TBN のプロ

50

ットを、図5で提供する。分散剤/清浄剤を使用する車両に由来の使用済みオイル試料は、分散剤/清浄剤を使用しない車両と比較して、高い試験終了時TBNレベルを示し、このことは、分散剤/清浄剤を含有する燃料を使用する車両用のオイルがその初期TBNを多く保持していたことを示す。エンジンオイルに残留しているTBNの量は、その潤滑油が燃料の燃焼により発生した酸性物質からエンジンを保護する有効性の尺度である。使用済みオイルのTBNが高いほど、そのオイルの性能が良好となる。図5は、分散剤/清浄剤を含有する燃料で操作したエンジンに由来するオイルについて、著しい改良を示している。

【0064】

(Ford直接噴射フリート試行)

3台の同じ車両を使用して、燃料添加剤と潤滑剤との相互作用を研究した。これらの車両は、Ford試作3気筒直接噴射火花点火1.125Lエンジン(これは、EGRを備えている)であった。

【0065】

この試験プログラムは、表3で概説したように、各車両を30,000km運転する工程を包含する。総マイル数の蓄積は、市街地、郊外および高速道路の条件を含む運転サイクルに従った。車両を、表3で概説した燃料および潤滑剤の特定の組合せに割り当てた。この試験燃料は、以下を含めた添加剤により、変えた：添加剤なしおよび実施例Bの添加剤(これは、VWフリート試行について上で記述したマンニヒ反応生成物であった)。この燃料は、英国において市販供給源から購入した。この燃料は、その研究で加えたもの以外、分散剤/清浄剤添加剤を含有していなかった。

【0066】

【表3】

表3

ビヒクル	オイル	燃料添加剤
1	通常の灰分	なし
2	少ない灰分	なし
3	通常の灰分	実施例 B

この試験プログラム中にて、2種の異なる潤滑剤調合物を使用した：Ford M2C913A認可を有する潤滑油であって、これは、1.2重量%の硫酸塩灰分を含有する；および灰分が少ない(0.8重量%の硫酸塩灰分)潤滑油であって、これは、ACEA A1/B1規準を満たすことができる。

【0067】

使用済みオイル試料のTBNのプロットは、図6で提供する。車両2からの使用済みオイル試料(これは、灰分の少ない潤滑油を含有する)は、車両1からの使用済み潤滑油試料(これは、通常の灰分の潤滑油を含有する)(14,000km)よりも前の時期のTBN:TAN(試料1グラムあたりのKOHのmg当量の全酸価)交差(10,000km)を示した。このTBN:TAN交差は、潤滑油が燃焼プロセスの酸性副生成物からエンジンを保護する有効性の指標である。TBN:TAN交差前に蓄積した距離が長いほど、そのオイルの性能が良好となる。図6で示すように、車両3の燃料に分散剤/清浄剤を加えると、TBN:TAN交差前に蓄積された距離が、車両1の14,000kmから18,000kmへと長くなった。

【0068】

(Liebherr 914Tエンジン試験)

ISO8178オフロード試験サイクルの4箇所を使用して、Liebherr 91

10

20

30

40

50

4 Tエンジンについて、ベース燃料およびベース燃料 + 分散剤 / 清浄剤の混合物の排気データを得た。これらのデータ点は、そのエンジンを運転する速度および負荷条件で、変わる。このベース燃料と、添加剤パッケージ（これは、実施例 E、F および G の 3 種の分散剤 / 清浄剤を含む）を含有するベース燃料とについて、全微粒子排気のプロットを図 7 で提供する。実施例 E は、ヘキサデセニル無水コハク酸とジエチルエタノールアミンとの 1 : 1 . 3 5 のモル比の反応生成物であった。実施例 F は、分子量が 2 3 0 0 および 1 0 0 0 の高ビニリデンポリイソブチレンにそれぞれ由来のポリイソブチニル無水コハク酸の 6 0 重量% および 4 0 重量% 混合物とエチレングリコールとジメチルアミノエタノールとの反応生成物であった。実施例 G は、分子量が 2 3 0 0 の高ビニリデンポリイソブチレンに由来のポリイソブチニル無水コハク酸とヘビーポリエチレンポリアミンとの反応生成物であった。ベース燃料と添加剤パッケージ（これは、実施例 E、F および G の 3 種の分散剤 / 清浄剤を含む）を含有するベース燃料との 2 0 ~ 2 0 0 nm 範囲の微粒子の排気のプロットを、図 8 で提供する。驚くべきことに、図 7 および 8 の両方のプロットは、この分散剤 / 清浄剤を使用すると、内燃機関の微粒子排気を少なくできることを示している。重要なことには、図 8 は、この分散剤 / 清浄剤を使用すると、超微粒子を 8 % 少なくすることを示している。

【 0 0 6 9 】

(M - B M 1 1 1 E エンジン試験)

ベースライン燃料（添加剤なし）および以下を添加した同じ燃料を、Mercedes-Benz または M - B M 1 1 1 E（試験方法 C E C - L - 5 3 - T - 9 5）エンジン試験で評価した：実施例 B の分散剤 / 清浄剤、VW フリート試行で上で記述したマンニヒ反応生成物。このエンジン試験は、ACEA A 1、A 2 および A 3 試験仕様の一部である。この試験は、潤滑油のエンジンスラッジおよびカム摩耗性能を評価する。各燃料（ベースラインおよび添加剤付加）を、2 つの別個の試験設備において、M 1 1 1 H E エンジン試験で評価した。このベースライン燃料および添加剤付加燃料のスラッジ評点を、図 9 で提供する。このデータが示すように、この M 1 1 1 E エンジン試験のスラッジ評点において、添加剤なしのベースライン燃料に対して、実施例 B の分散剤を添加した燃料を使うと、著しい改善が達成された。

【 0 0 7 0 】

(A S T M S e q u e n c e V E エンジン試験)

(表 4)

【 0 0 7 1 】

【 表 4 】

ASTM Sequence VE エンジン磨耗 ¹			
実施例	燃料処理	最大カムローブ磨耗 , μm	オイル中の鉄, ppm ⁶
H	なし	192	717
I	600 ppm PEA-1 ²	95	407
J	420 ppm PIBEDA + 282 ppm PEA-2 ³	161	788
K	600 ppm [PEA-2/ホルムアルデヒド] ⁴	273	1219
L	600 ppm PEAカーバメート ⁵	262	801

¹ ASTM Sequence VE エンジン試験は、Phillips J 無鉛参照燃料および参照オイル # 1 0 0 2、GF - 2 I L S A C サービスカテゴリーガソリンエンジンオイルを使用して、実行した。

【 0 0 7 2 】

² PEA - 1 は、ポリエーテルアミンであり、これは、C₁₃ アルコールとブチレンオ

キシドとをそれぞれ1 : 20のモル比で反応させてポリエーテルを形成することにより、このポリエーテルをアクリロニトリルで縮合してニトリルを形成することにより、このニトリルを水素化してポリエーテルアミンを形成することにより、調製した。

【0073】

³PIBEDAは、65重量%活性として、エチレンジアミンと反応させた分子量1300の塩素化ポリイソブチレンの反応生成物を含む；PEA-2は、アミン含有ポリエーテルであり、これは、そのポリエーテルをC₁₂₋₁₅アルコールとプロピレンオキシドとをそれぞれ1 : 24のモル比で反応させることにより調製したこと以外は、PEA-1について上で記述したようにして、調製した。

【0074】

⁴[PEA-2/ホルムアルデヒド]は、1 : 1のモル比でホルムアルデヒドと反応させた上記アミン含有ポリエーテルPEA-2の反応生成物である。

【0075】

⁵PEAカーバメートは、ポリエーテル含有アミン含有カーバメートであり、これは、(a)ポリエーテル(これは、ドデシルフェノールとブチレンオキシドとをそれぞれ1 : 20のモル比で反応させることにより、調製した)および(b)ポリエチレンポリアミンから誘導した。

【0076】

⁶288時間後の試験終了時のオイル中の鉄系金属の量。

【0077】

(Ford Crown Victoriaエンジン試験)

(表5)

【0078】

【表5】

1992/1994 Ford 4.6l Crown Victoria車両エンジン磨耗 ¹		
実施例	燃料処理	オイル中の鉄, ppm ⁶
M	なし	86
N	700 ppm [PEA-2/ホルムアルデヒド] ²	168
O	400 ppm マンニッヒ + 312 ppm PEA-2 ³	65
P	125 ppm ETA + 125 ppm GMO ⁴	49
Q	360 ppm PEA-1 + 190 ppm PE-1 ⁵	53

¹1992/1994 Ford 4.6l Crown Victoria車両試験は、無鉛レギュラー燃料および10W-30 SHオイルを使用して、7,500マイルにわたって実行した。

【0079】

²[PEA-2/ホルムアルデヒド]は、表1で上で記述した[PEA-2/ホルムアルデヒド]反応生成物と同じである。

【0080】

³このマンニッヒは、分子量100のポリイソブチレンアルキル化フェノールとホルムアルデヒドとエチレンジアミンとを反応させることにより調製された反応生成物の65重量%活性である；PEA-2は、表1で上で記述したPEA-2アミン含有ポリエーテルと同じである。

【0081】

⁴ETAは、ジエトキシ化獣脂アミンである；GMOは、グリセロールモノオレエートである

⁵PEA-1は、表1で上で記述したPEA-1ポリエーテルアミンと同じである；PE-1は、C₁₃アルコールとブチレンオキシドとをそれぞれ1 : 20のモル比で反応さ

10

20

30

40

50

せることにより形成されたポリエーテルである。

【0082】

⁶ トップおよびボトムドレインの平均としてのオイル中の鉄系金属の摩耗。

【0083】

本発明の詳細な説明で引用した文献の各々の内容は、本明細書中で参考として援用されている。実施例を除いて、他に明らかに指示がなければ、本発明を記述または請求するために使用される本願の全ての数値量は、「約」という用語により修飾されることが分かる。他に指示がなければ、本発明に関して本願全体にわたる全ての化学処理または含量は、溶媒または希釈剤が存在し得ても、活性であることが分かる。

【図面の簡単な説明】

10

【0084】

【図1】 図1は、VWフリート試行からの0W30オイルの全塩基価保持の結果を示す。

【図2】 図2は、VWフリート試行からの5W40オイルの全塩基価保持の結果を示す。

【図3】 図3は、VWフリート試行からのエンジン油の平均ピストン評点を示す。

【図4】 図4は、VWフリート試行からの微粒子排気の変化を示す。

【図5】 図5は、Ford Crown Victoriaフリート試行からのエンジン油の全塩基価保持を示す。

【図6】 図6は、Ford直接噴射フリート試行からのエンジン油のTBN - TAN交差について蓄積した距離を示す。

【図7】 図7は、Liebherr 914Tエンジン試験からのISO8178試験サイクルの微粒子排気を示す。

20

【図8】 図8は、Liebherr 914Tエンジン試験からのISO8178試験サイクルの20~200nmサイズ範囲の微粒子排気を示す。

【図9】 図9は、M-B MIIIEエンジン試験からのエンジン油スラッジ評点を示す。

【図1】

【図2】

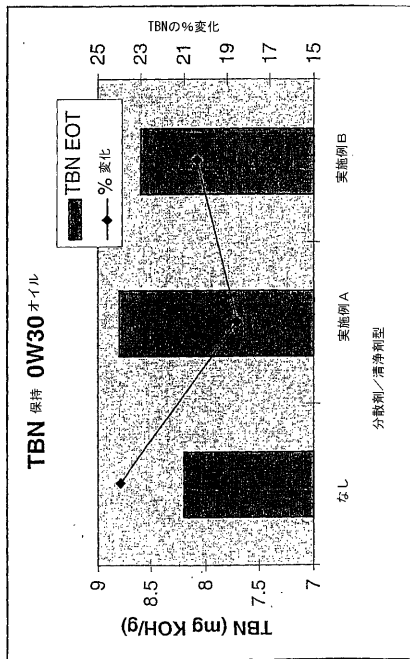


FIGURE 1

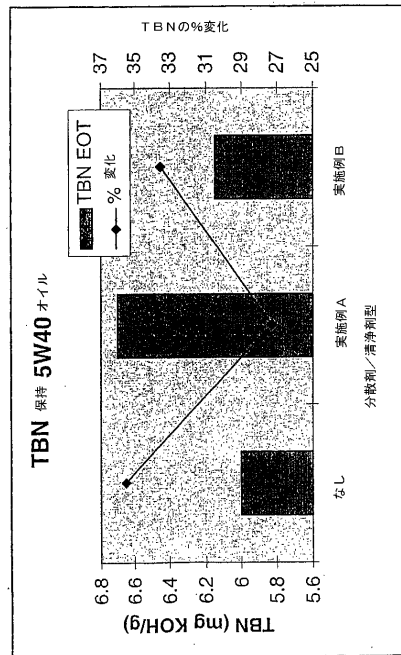


FIGURE 2

【 図 3 】

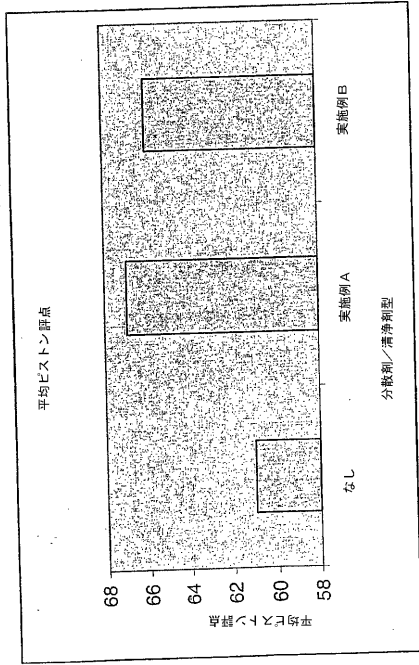


FIGURE 3

【 図 4 】

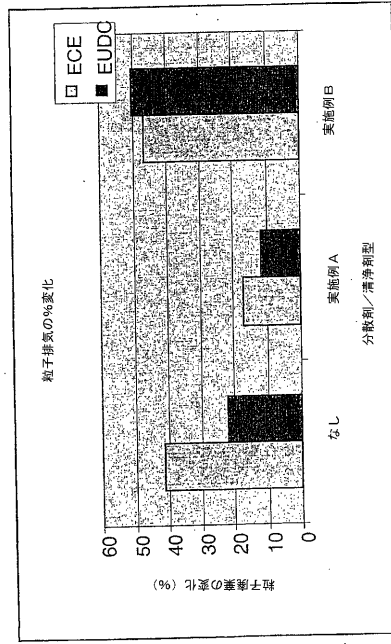


FIGURE 4

【 図 5 】

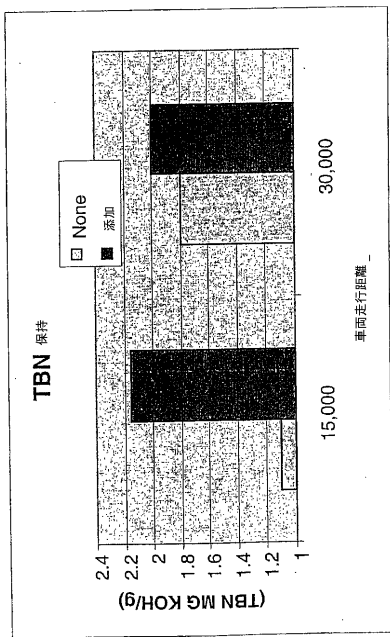


FIGURE 5

【 図 6 】

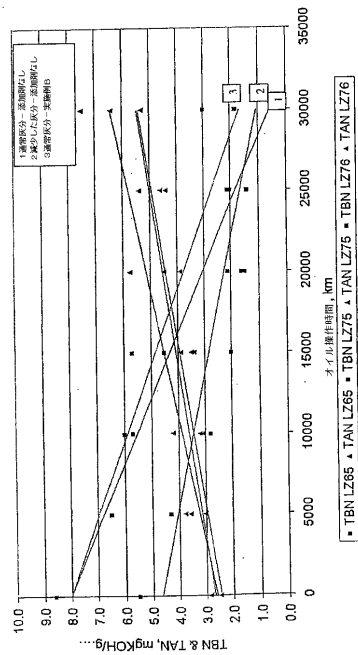


FIGURE 6

【 図 7 】

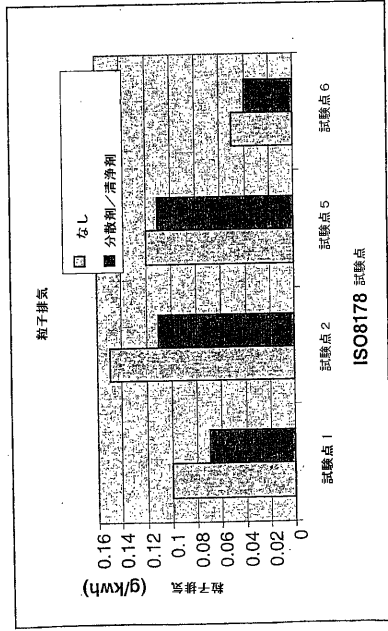


FIGURE 7

【 図 8 】

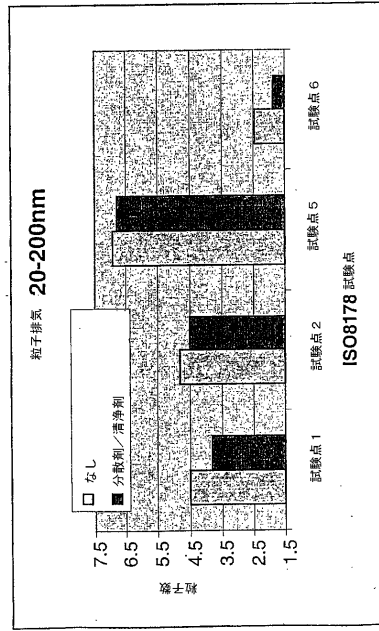


FIGURE 8

【 図 9 】

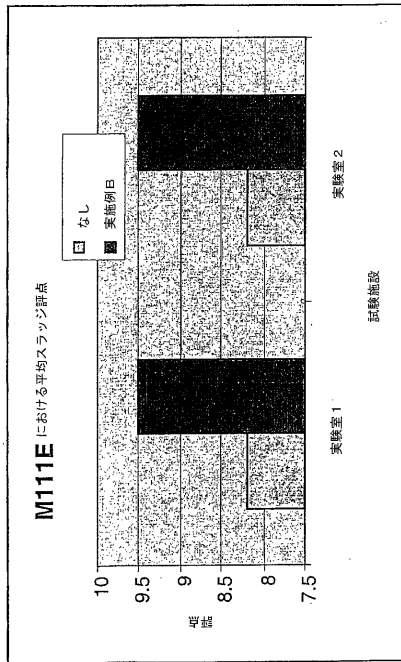


FIGURE 9

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 M 161/00	(2006.01)	C 1 0 L 1/238
F 0 2 M 25/07	(2006.01)	C 1 0 L 1/2383
C 1 0 M 133/16	(2006.01)	C 1 0 M 161/00
C 1 0 M 149/00	(2006.01)	F 0 2 M 25/07 5 1 0 Z
C 1 0 M 149/18	(2006.01)	C 1 0 M 133/16
C 1 0 N 30/04	(2006.01)	C 1 0 M 149/00
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 M 149/18
		C 1 0 N 30:04
		C 1 0 N 40:25

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 マックニー, デリック ダブリュ.

イギリス国 ディーイー56 4ディーエックス, ダービーシャー, ベルパー, ダッフィールド, ライム アベニュー 27, ハイフィールド

(72)発明者 マックダフ, マルコム ジー ジェイ.

イギリス国 ディーイー22 5ジェイダブリュ, ダービーシャー, カーンドン, モントペリエ 22

(72)発明者 アーターズ, デイビッド シー.

イギリス国 ディーイー65 6エフエヌ, ダービーシャー, レプトン, バートン ロード 76

(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6 1ビーダブリュ, ダービーシャー, アッシュボーン, ホッグナストン, ジ オールド コーチ ハウス

(72)発明者 カルダー, レイモンド エム.

イギリス国 ディーイー22 2 アールゼット, ダービーシャー, アレスツリー, ポートリース ドライブ 30

(72)発明者 ダンカン, デイビッド エー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44060, メントール, スザーランド コート 6906

(72)発明者 ドグリオ, ジェイムス エー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44060, メントール, リチャーズ ドライブ 5358

(72)発明者 ジャクソン, ミッチェル エム.

アメリカ合衆国 オハイオ 44022, シャグリン フォールズ, ホワイトテイル ドライブ 323

(72)発明者 ダリー, ダニエル ティー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44139, ソロン, ポップハム レイン 33166

(72)発明者 ラム, ゴードン ディー.

イギリス国 アールジー7 6イーエス, バークシャー, サウスエンド ブラッドフィールド, サウスエンド ロード, パッドリー ハウス

審査官 江間 正起

(56)参考文献 国際公開第01/088069(WO, A1)

特開平07-003280(JP, A)

特開昭50-133295(JP, A)

国際公開第01/038462(WO, A1)

特表2002-508049(JP, A)

特開平 1 0 - 2 8 1 0 1 8 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 2 1 6 0 6 (J P , A)
特表 2 0 0 0 - 5 0 2 6 0 2 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 0 7 1 0 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 4 4 6 6 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 6 0 7 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 5 8 8 9 6 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 0 1 8 5 2 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

F02M 25/00-25/14
C10L 1/224
C10L 1/238
C10L 1/2383
C10M 161/00
F02M 37/00-37/22
C10M 133/16
C10M 149/00
C10M 149/18
C10N 30/04
C10N 40/25-40/28