(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 19 413 B4** 2006.01.12

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **199 19 413.0**
(22) Anmeldetag: **28.04.1999**
(43) Offenlegungstag: **04.11.1999**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **12.01.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***F02M 61/18*** (2006.01)
F02M 51/06 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
10-118177 28.04.1998 JP

(73) Patentinhaber:
Hitachi, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

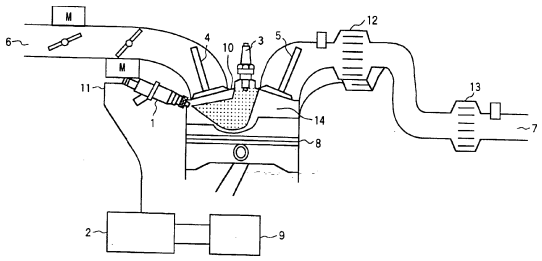
(74) Vertreter:
BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538 München

(72) Erfinder:
Shouji, Mitsuyoshi, Ibaraki, JP; Sasaki, Hiroshi, Tokai, Ibaraki, JP; Kawashima, Kenichi, Hitachinaka, Ibaraki, JP; Ito, Yutaka, Takahagi, Ibaraki, JP; Tanabe, Yoshiyuki, Hitachinaka, Ibaraki, JP; Sekine, Atsushi, Mito, Ibaraki, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
US 36 95 235
JP 56-0 25 067 A
JP 55-1 16 875 A
JP 10-1 59 687 A
JP 09-2 64 232 A
JP 09-1 12 392 A
JP 07-2 46 365 A
KINOSHITA, SAITO, MATSUSHITA, SHIBATA, NIWA:
Study of Nozzle Deposit Formation Mechanism for Direct Injection Gasoline Engines: Symposium Preprint 976 (1997-10);

(54) Bezeichnung: **Kraftstoffeinspritzventil und solche Ventile verwendende Brennkraftmaschine mit Direkteinspritzung**

(57) Hauptanspruch: Kraftstoffeinspritzventil, mit einem Kraftstoffeinspritzauslass (31) dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche eines den Kraftstoffeinspritzauslass (31) bildenden Wandabschnitts des Einspritzventils mit einer mindestens 1,5 nm dicken Schicht aus einer Perfluorpolyether-Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 bis 6000 beschichtet ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet der Kraftstoffeinspritzventile für Brennkraftmaschinen und insbesondere ein Kraftstoffeinspritzventil sowie eine Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung, die solche Ventile verwendet und in einem Kraftfahrzeug zum Einsatz kommt.

[0002] Eine Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung enthält einen Zylinderblock, einen Kolben mit Kolbenring, der in den Zylinderblock eingeschoben ist, sowie einen Zylinderkopf, der sich im oberen Abschnitt des Zylinderblocks befindet. In einem Raum, der von einer Innenwand des Zylinderblocks, von einer oberen Oberfläche des Kolbens und von einer unteren Oberfläche des Zylinderkopfs umgeben ist, ist eine Brennkammer gebildet. Im wesentlichen im mittleren Abschnitt des Zylinderkopfs ist eine Zündkerze angebracht. In der Nähe der Zündkerze sind ein Lufteinlaßventil und ein Abgasauslaßventil vorgesehen. Weiterhin ist ein Kraftstoffeinspritzventil vorgesehen, das Kraftstoff direkt in die Brennkammer einspritzt. Der vom Kraftstoffeinspritzventil eingespritzte zerstäubte Kraftstoff trifft auf eine konkave Oberfläche an der Oberseite des Kolbens und wird von dort zurückreflektiert und in die Umgebung der Zündkerze geführt, die sich im mittleren Abschnitt des Zylinderkopfes befindet, wodurch eine Schichtladungs-Magerverbrennung verwirklicht wird.

[0003] Das Kraftstoffeinspritzventil der Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung, das im Zylinder der Brennkraftmaschine installiert ist, ist heißen Verbrennungsgasen ausgesetzt. Daher sammeln sich an der Spitze des Kraftstoffeinspritzventils leicht Niederschläge an, die durch die Verbrennung des Benzins erzeugt werden, wodurch das Kraftstoffzerstäubungsmuster verzerrt wird, das im Zylinder der Brennkraftmaschine erzeugt werden soll. Außerdem wird die Kraftstoffdurchflußmenge durch das Kraftstoffeinspritzventil verringert und wird das Luft-/Kraftstoffgemisch verschlechtert, so daß die Verbrennung sehr instabil wird. Als eine Ursache für die Niederschläge wird die Ansammlung von in der Brennkammer erzeugtem Ruß sowie von einer gummiähnlichen Substanz, die durch die thermische Zersetzung von Benzin erzeugt wird, angesehen. Es wird berichtet, daß sich die Niederschläge insbesondere dann, wenn die Temperatur in der Umgebung des Kraftstoffeinspritzventils höher als 160 °C ist, leicht ansammeln.

Stand der Technik

[0004] Es sind verschiedene Verfahren zum Entfernen solcher Niederschläge durch Hinzumischen von Additiven zum Benzin oder durch Reduzieren der Rauheit der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils versucht worden (Jidosha-gijyutsukai; Symposium Preprint 976 (1997-10)). Es sind weitere Versuche unternommen worden, um die Temperatur an der Spitze des Einspritzventils abzusenken. Bei jedem dieser Lösungsversuche ist es jedoch schwierig gewesen, die Niederschläge wirksam zu reduzieren. Beispielsweise ist es bekannt, daß die Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils oleophob ausgebildet werden kann, um die Niederschläge einfach zu entfernen und um die Reduzierung der Kraftstoffströmung zu verhindern. Bei diesem Verfahren wird an der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils mittels Reaktionshaftung eine Fluoralkyl-Verbindung angebracht, wodurch die Oberfläche oleophob wird. Weiterhin ist aus JP 7-246365-A bekannt, die Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils mit einem Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung einer Mischlösung aus einem Metallalkoxid und einem mit einer Fluoralkyl-Gruppe substituierten Metallalkoxid, das durch Substituieren eines Teils einer Alkoxyl-Gruppe durch eine Fluoralkyl-Gruppe vorbereitet wird, zu behandeln, so daß die Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils oleophob wird, die Niederschläge einfach entfernt werden können und die Verringerung der Kraftstoffdurchflußmenge verhindert werden kann. Dieses Verfahren umfaßt ein Verfahren, bei dem auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils eine Mischlösung aus einer mit einer Fluoralkyl-Gruppe substituierten Metallalkoxid-Verbindung und aus einem Metallalkoxid mittels Reaktionshaftung angebracht wird, damit seine Oberfläche oleophob wird, und Verfahren, bei denen mehrere verschiedene Filme gebildet werden, wie aus JP 55-116875-A bekannt ist. Bei diesen Verfahren besteht jedoch das zu lösende Problem, daß dann, wenn die Temperatur an der Spitze des Kraftstoffeinspritzventils einen Wert übersteigt, bei dem 90 % des verwendeten Kraftstoffs verdampfen, die Ansammlung von Niederschlägen am Kraftstoffeinspritzventil zunimmt, wodurch die Öffnungsfläche des Kraftstoffeinspritzventil-Anschlusses reduziert wird und die Kraftstoffdurchflußmenge abnimmt.

[0005] Als Ursache für die Erzeugung der Niederschläge wird die Tatsache angesehen, daß große Mengen zurückbleibender Komponenten im Kraftstoff dazu neigen, sich an der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils anzusammeln, wobei dieser Rest als Kern nachfolgende Dehydrierungs- und Polymerisierungsreaktionen bewirkt. Bei dem herkömmlichen Verfahren der Anbringung der Fluoralkyl-Verbindung mittels Reaktionshaftung auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils zum einfachen Abziehen der Niederschläge besteht das Problem, daß bei einer Temperaturerhöhung an der Spitze des Kraftstoffeinspritzventils auf einen Wert, bei dem die Erzeugung der Niederschläge ansteigt, seine Wirkung reduziert wird. Ferner besteht bei dem Verfahren, das aus JP 7-246365-A bekannt ist und bei dem ein Gemisch aus dem Metallalkoxid und dem mit einer Fluoralkyl-Gruppe substituierten Metallalkoxid auf die Ober-

fläche des Kraftstoffeinspritzventils gebrannt wird, um die Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils oleophob zu machen und die Abziehbarkeit der Niederschläge zu verbessern, das Problem, daß bei einer Erhöhung der Temperatur an der Spitze des Kraftstoffeinspritzventils und bei einer entsprechenden Zunahme der Erzeugung von Niederschlägen die Gesamtwirkung reduziert wird. Wie in JP 10-159687-A diskutiert wird, wird als Ursache hierfür angesehen, daß mit der Schaffung der oleophoben Eigenschaft die beabsichtigte Funktion nur unzureichend erzielt wird. Ferner muß diese oleophobe Eigenschaft der Oberfläche des Einspritzventils bei hohem Kraftstoffdruck, hohem Verbrennungsdruck und hohen Oberflächentemperaturen von 150–200 °C stabil vorliegen.

[0006] Zur Lösung dieser Probleme des Standes der Technik wird es als wirksam angesehen, die Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils mit einem Fluor-Film mit niedriger Oberflächenenergie zu beschichten oder einen dicken Film unter Verwendung einer langkettigen Fluor-Verbindung gemäß der Erfindung mittels Reaktionshaftung anzubringen. Durch die Schaffung einer solchen Beschichtung oder eines solchen Films können Niederschläge durch das Benzin einfach entfernt werden, wodurch die Anhaftung der Niederschläge vorteilhaft verhindert wird. Wenn dieses Ziel der Erfindung verwirklicht wird, kann ein stabiles Verbrennungsmuster für eine äußerst zuverlässige Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung erhalten werden. Um dieses Ziel der Erfindung zu erreichen, müssen die folgenden Probleme gelöst werden.

[0007] Ein für dieses Ziel geeigneter Werkstoff muß auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils bei Kraftstoffdrücken im Bereich von 5–12 MPa und bei Temperaturen im Bereich von 150–200 °C auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils stabil existieren können, weiterhin muß dieser Werkstoff eine niedrige Oberflächenenergie und eine oleophobe Eigenschaft aufweisen. Hierbei bezieht sich der Ausdruck "Stabilität" darauf, daß der Werkstoff selbst in einer für lange Zeit der Verbrennung des Benzins ausgesetzten Umgebung nicht entflammbar sein darf, was mit der Forderung nach einer hohen Oxidationsstabilität, einer thermischen Stabilität und einer Benzin-Stabilität äquivalent ist, und darauf, daß der Werkstoff auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils gut haftet. Diese Probleme müssen somit gelöst werden.

Aufgabenstellung

[0008] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Kraftstoffeinspritzventil für den Einsatz in einer Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung, eine Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung sowie ein Kraftfahrzeug mit einer derartigen Brennkraftmaschine zu schaffen, bei denen eine Ablagerung der bei der Verbrennung von Benzin erzeugten Niederschläge auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils verhindert werden kann oder bei denen die daran haftenden Niederschläge einfach entfernt werden können.

[0009] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Kraftstoffeinspritzventil nach Anspruche 1, bzw. durch eine Brennkraftmaschine mit Direkteinspritzung nach Anspruch 9, bzw. durch ein Kraftfahrzeug nach Anspruch 10. Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0010] Gemäß einem Merkmal der Erfindung wird ein Kraftstoffeinspritzventil für den Einsatz in einer Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung geschaffen, bei dem die Anhaftung von bei der Verbrennung von Benzin erzeugten Niederschlägen auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils verhindert werden kann und/oder der daran haftende Niederschlag einfach entfernt werden kann.

[0011] Ein Werkstoff für einen niederschlagbeständigen Film auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils für den Einsatz in einer Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung muß so beschaffen sein, daß er auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils, die einer Umgebung mit einem Kraftstoffdruck von 5–12 MPa und mit Temperaturen von 150–200 °C bei der Verbrennung von Benzin ausgesetzt ist, existieren kann, eine niedrige Oberflächenenergie aufweist und am Einspritzventil in einer solchen Umgebung gut haftet.

[0012] Ein die Oberfläche modifizierendes Reagenz zum Bilden des niederschlagbeständigen Films, damit dieser in der oben genannten Umgebung verwendet werden kann, muß im wesentlichen nicht entflammbar sein, wodurch die verwendbaren Werkstoffe eingeschränkt werden. Eine organische Verbindung, die der obenerwähnten Umgebung widerstehen kann, ist zweckmäßig eine Perfluor-Verbindung. Diese Verbindung wird als Werkstoff, der eine niedrige Oberflächenenergie aufweist, am stärksten bevorzugt; Außerdem ist sie im Hinblick auf die Oxidationsstabilität, die thermische Stabilität und die Benzin-Stabilität zweckmäßig. Wegen ihrer niedrigen Oberflächenenergie besitzt jedoch die Perfluor-Verbindung eine schwache Anhaftung an einem Substrat. Daher muß eine Verbindung geschaffen werden, die eine Gruppe besitzt, die mit dem endständigen Teil der Perfluor-Verbindung kombiniert werden kann, die mittels Reaktion am Substrat haftet. Ferner beträgt die Länge der molekularen Kette in der Fluoralkyl-Verbindung, die im Stand der Technik verwendet wird, höchstens 1 nm, weshalb der Niederschlag bei einem Kraftstoffdruck von 5–12 MPa gegen die Oberfläche des Einspritzventils gepreßt wird, so daß der Niederschlag einfach durch einen Film mit einer Di-

cke von 1 nm der Perfluoralkyl-Verbindung dringt, mit dem Oberflächenkörper in direkten Kontakt gelangt und an diesem anhaftet. Zur Lösung dieses Problems wird erfindungsgemäß ein dicker Film aus einer langkettigen Fluor-Verbindung geschaffen, mit dem die Anhaftung des Niederschlags verhindert werden kann. Da jedoch die Kohlenstoffanzahl in den Perfluoralkyl-Verbindungen im allgemeinen höchstens im Bereich von 14 bis 16 liegt, ist es schwierig, ihre Verbindung mit erhöhter Polymerisation zu synthetisieren.

[0013] Somit wird vorgeschlagen, als Kandidaten für einen Werkstoff, der in der obengenannten Umgebung stabil verwendet werden kann, ein Polymer einer Perfluorpolyether-Verbindung zu verwenden. Diese Perfluorpolyether-Verbindung besitzt durchschnittliche Molekulargewichte von 2000 bis 8000, wobei die Form der Verbindung einem Garnknäuel mit einer durchschnittlichen Größe von mehr als 1,5 nm (zweifacher Radius der Moleküldrehung) ähnelt. Falls dann ein dichter Beschichtungsfilm aus einer Perfluorpolyether-Verbindung gebildet werden kann, kann die Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils mit einer Dicke von durchschnittlich 1,5 nm oder mehr beschichtet werden. Da die Oberfläche des Garnknäuels der obenerwähnten Perfluorpolyether-Verbindung mit Fluoratomen bedeckt ist, weist sie eine niedrige Oberflächenenergie auf, wodurch eine Anhaftung der Niederschläge verhindert wird oder das Abziehen der Niederschläge erleichtert wird. Wenn die Oberfläche einem äußeren mechanischen Druck ausgesetzt ist, wird davon ausgegangen, daß das Garnknäuel als Pufferfilm wirkt. Aufgrund dieser Wirkung kann selbst dann, wenn der Niederschlag gegen die Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils mit Kraftstoffdrücken im Bereich von 5–12 MPa gepreßt wird, davon ausgegangen werden, daß der Niederschlag nicht durch die Beschichtung der Perfluorpolyether-Verbindung dringt, so daß er nicht an der Oberfläche des Einspritzventils anhaftet. Damit diese Perfluorpolyether-Verbindung am Substrat stark haftet, wird gemäß einem üblichen Verfahren an ihren endständigen Abschnitt Alkoxy-Silan angebracht.

Ausführungsbeispiel

[0014] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung werden deutlich beim Lesen der folgenden Beschreibung zweckmäßiger Ausführungen, die auf die beigefügte Zeichnung Bezug nimmt; es zeigen:

[0015] Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung gemäß der Erfindung;

[0016] Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Kraftstoffeinspritzventils gemäß der Erfindung;

[0017] Fig. 3 die Beziehung zwischen den Betriebsdauern (h) und den Kraftstoffdurchflußmengen-Reduzierungsraten (%) in dem erfindungsgemäßen Kraftstoffeinspritzventil, das mit Perfluorpolyether-Verbindungen behandelt ist;

[0018] Fig. 4 die Beziehung zwischen den Konzentrationen und den Filmdicken der erfindungsgemäßen Perfluorpolyether-Verbindungen;

[0019] Fig. 5–Fig. 10 Diagramme zur Erläuterung der Durchflußmengenreduzierungsraten der Kraftstoffeinspritzventile gemäß mehreren Ausführungen der Erfindung gegenüber herkömmlichen Kraftstoffeinspritzventilen, die als Vergleichsbeispiele dienen; und

[0020] Fig. 11 eine schematische Darstellung einer Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung gemäß einer weiteren Ausführung der Erfindung.

[0021] Das erfindungsgemäße Kraftstoffeinspritzventil kann in einer Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung verwendet werden, wobei die Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils mittels Reaktionshaftung mit einer Perfluorpolyethergruppen-Verbindung mit einem Alkoxy-Silan an ihrem endständigen Abschnitt oder über eine Haftförderungsschicht mittels Reaktionshaftung mit einer Perfluorpolyether-Verbindung beschichtet ist, um für das Kraftstoffeinspritzventil der Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung eine niedrige Oberflächenenergie zu schaffen, so daß verhindert wird, daß sich an der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils Niederschläge ansammeln, oder daß die daran haftenden Niederschläge einfach entfernt werden können.

[0022] Spezifische Kettenstrukturen derartiger Perfluorpolyether-Verbindungen können die folgenden Verbindungen umfassen, etwa KRYTOX, erhältlich von E.I. du Pont von Nemours & Co. (Inc.), DEMNUM von DAIKIN INDUSTRIES, LTD., und FOMBLIN von AUSIMONT, LTD.:

KRYTOX: $F(CF(CF_3)\text{-}CF_2\text{-}O\text{-})_n\text{-}$ (Verb. 3)

DEMNUM: $F(CF_2\text{-}CF_2\text{-}CF_2\text{-}O)_n\text{-}$ (Verb. 4)

FOMBLIN: $F(CF_2\text{-}CF_2\text{-}O)_x(\text{-}CF_2\text{-}O\text{-})\text{-}$ (Verb. 5)

oder $\text{-}\{(CF_2\text{-}CF_2\text{-}O\text{-})_x(\text{-}CF_2\text{-}O\text{-})_y\text{-}\}\text{-}$

wobei $n \geq 12$ (ganze Zahl), $x + y \geq 28$ und $x/y = 0{,}5$ bis 2,0.

[0023] Spezifische Beispiele von Perfluorpolyether-Verbindungen in den Fällen, in denen ihre Kettenstrukturen KRYTOX- und DEMNUM-Gruppen sind, umfassen die folgenden Verbindungen 6 bis 27:

$F\text{-}(C_3F_6\text{-}O)_m\text{-}C_2F_4\text{-}CONH\text{-}C_2H_4\text{-}NH\text{-}C_3H_6\text{-}Si(CH_3)(O\text{-}$

$CH_3)_2$ (Verb. 6)

$F-(C_3F_6-O)_m-C_2F_4-CONH-C_2H_4-NH-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 7)

$F-(-C_3F_6-O-)_m-C_2F_4-CONH-C_3H_6-Si(O-C_2H_5)_3$(Verb. 8)

$F-(-C_3F_6-O-)_m-C_2F_4-COO-C_3H_6-O-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 9)

$F-(-C_3F_6-O-)_m-C_2F_4-COO-CH(CH_3)-CH_2-O-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 10)

$F-(-C_3F_6-O-)_m-C_2F_4-CH_2-O-C_3H_6-O-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 11)

$F-(-C_3F_6-O-)_m-C_2F_4-COO-C_3H_6-O-C_3H_6-Si(CH_3)(O-CH_3)_2$ (Verb. 12)

$F-(-C_3F_6-O-)_m-C_2F_4-CH_2-O-CH(CH_3)-CH_2-O-C_3H_6-Si(CH_3)(O-CH_3)_2$ (Verb. 13)

$F-(-C_3F_6-O-)_m-C_2F_4-CH_2-O-C_3H_6-Si(CH_3)(O-CH_3)_2$ (Verb. 14)

$F-(-C_3F_6-O-)_m-C_2F_4-CH_2-O-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 15)

$F-(-C_3F_6-O-)_m-C_2F_4-COO-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 16)

$F-(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)CONH-C_2H_4-NH-C_3H_6-Si(CH_3)(O-CH_3)_2$ (Verb. 17)

$F-(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)-CONH-C_2H_4-NH-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 18)

$F-(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)-CONH-C_3H_6-Si(O-C_2H_5)_3$ (Verb. 19)

$F-(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)-COO-C_3H_6-O-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 20)

$F-(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)-COO-CH(-CH_3)-CH_2-O-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 21)

$F-(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)-CH_2-O-C_3H_6-O-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 22)

$F-(-CF(CF_3)-CF_1-O-)_n-CF(CF_3)-COO-C_3H_6-O-C_3H_6-Si(CH_3)(O-CH_3)_2$ (Verb. 23)

$F-(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)-CH_2-O-CH(CH_3)-CH_2-O-C_3H_6-Si(CH_3)(O-CH_3)_2$ (Verb. 24)

$F-(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)-CH_2-O-C_3H_6-Si(CH_3)(O-CH_3)_2$ (Verb. 25)

$F-(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)-CH_2-O-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 26)

$F-(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)-COO-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 27)

wobei im Durchschnitt m = 14 und im Durchschnitt n = 24.

[0024] Spezifische Beispiele der Perfluorpolyether-Verbindungen in den Fällen, in denen ihre Kettenstrukturen FOMBLIN sind, umfassen die folgenden Verbindungen:

$A-CF_2-\{-(-CF_2-CF_2-O-)_x-(CF_2-O-)_y-\}-CF_2-A$ (Verb. 28)

$B-CF_2-\{-(-CF_2-CF_2-O-)_x-(CF_2-O-)_y-\}-CF_2-B$ (Verb. 29)

wobei A gegeben ist durch $-CONH-CH_2CH_2CH_2-Si-(-OCH_2CH_3)_3$, B gegeben ist durch $-CH_2O-CH_2CH_2CH_2-Si(-OCH_3)_3$, wobei im Durchschnitt x = 21 und im Durchschnitt y = 27.

KRYTOX-Gruppe $F(CF(CF_3)-CF_2-O-)_n-CF(CF_3)-Z-B$

DEMNUM-Gruppe $F(CF_2-CF_2-CF_2-O)_n-CF_2-CF_2-Z-B$

FOMBLIN-Gruppe
$B-Z-C_2F_4-O-\{(CF_2-CF_2-O)_x-(CF_2-O)_y\}-C_2F_4-Z-B$

wobei n eine ganze Zahl gleich oder größer als 11 ist und x + y ≥ 18, x/y = 0,5 bis 2,0, Z eine Verbindungsgruppe, die eine Alkylan- oder eine Aminogruppe enthält, die Amid und/oder Ester und/oder Methylenoxid enthält. B ist eine Restgruppe von Alkoxy-Silan.

[0025] Beispiele von Strukturen von Perfluorpolyether-Verbindungen in den Fällen, in denen ihre Kettenstrukturen eine KRYTOX- und eine DEMNUM-Gruppe sind, enthalten die folgenden Verbindungen:

$F(-CF_2-CF_2-CF_2-O-)_m-C_2F_4-CONH-C_3H_6-Si(CH_3)(O-CH_3)_2$ (Verb. 33)

$F(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_p-CF(CF_3)-CONH-C_2H_4-NH-C_3H_6-Si(CH_3)(O-CH_3)_2$ (Verb. 34)

$F(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_p-CF(CF_3)-CONH-C_2H_4-NH-C_3H_6-Si(O-CH_3)_3$ (Verb. 35)

$F(-CF(CF_3)-CF_2-O-)_p-CF(CF_3)-CONH-C_3H_6-Si(O-C_2H_5)_3$ (Verb. 36)

[0026] Beispiele von Strukturen von Perfluorpolyether-Verbindungen in den Fällen, in denen ihre Kettenstrukturen eine FOMBLIN-Gruppe enthalten, umfassen die folgenden Strukturen 37 bis 40.

$C-C_2F_4-O-\{(CF_2-CF_2-O)_X-(CF_2-O)_y\}-C_2F_4-C$ (Verb. 37)

$D-C_2F_4-O-\{(CF_2-CF_2-O)_X-(CF_2-O)_y\}-C_2F_4-D$ (Verb. 38)

C-C_2F_4-O-{(CF_2-CF_2-O)$_j$-(CF_2-O)$_k$}-C_2F_4-C (Verb. 39)

D-C_2F_4-O-{(CF_2-CF_2-O)$_j$-(CF_2-O)$_k$}-C_2F_4-D (Verb. 40)

wobei C gegeben ist durch -CONH-$CH_2CH_2CH_2$-Si(-OCH_2CH_3)$_3$, D gegeben ist durch -CH_2O-$CH_2CH_2CH_2$-Si(-OCH_3)$_3$, im Durchschnitt x = 21, im Durchschnitt y = 27, im Durchschnitt j = 8 und im Durchschnitt k = 10.

[0027] Sämtliche der obigen Perfluorpolyether-Verbindungen 6 bis 40 lösen sich in Perfluorhexan oder Perfluorbuthylmethylether, das eine Art Lösungsmittel mit einigen Fluoratomen ist. Das Lösungsmittel wird in dieser Beschreibung als Fluor-Lösungsmittel bezeichnet. Um einen Film aus einer der oben erwähnten Perfluorpolyether-Verbindungen auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils zu bilden, wird das Kraftstoffeinspritzventil in eine Lösung getaucht, in der die Perfluorpolyether-Verbindungen in dem Fluor-Lösungsmittel wie etwa Perfluorhexan oder Perfluormethylether oder dergleichen gelöst sind. Alternativ wird die Lösung auf den Düsenabschnitt des Kraftstoffeinspritzventils geträufelt. Dann erfolgt eine Erwärmung bei 150 °C für 10 Minuten. Durch die oben beschriebene Wärmebehandlung wird das Alkoxy-Silan, das sich an der endständigen Gruppe der Perfluorpolyether-Verbindungen 6 bis 40 befindet, zu einer Reaktion mit einer Hydroxyl-Gruppe veranlaßt, die an der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils vorhanden ist, damit sie sich miteinander verbinden. Durch einen einfachen Prozeß wie oben beschrieben kann auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils gemäß der Erfindung ein Reaktionsfilm der Perfluorpolyether-Verbindung gebildet werden. Die Dicke des darauf zu bildenden Films hängt vom Molekulargewicht und von der Beschichtungskonzentration der Perfluorpolyether-Verbindungen ab. Es hat sich gezeigt, daß die thermische Stabilität und die Oxidationsstabilität der jeweils erhaltenen Reaktionsfilme verbessert sind. In den Verbindungen 9, 10, 12, 16, 20, 21, 23 und 27, in denen die Bindungsgruppe ein Ester ist, sind jedoch diese Stabilitäten im Vergleich zu den anderen Perfluorpolyether-Verbindungen der Verbindungen etwas schlechter.

[0028] Das am stärksten bevorzugte Verfahren für eine stabile Haftung der Perfluorpolyether-Verbindungen 6 bis 40 auf der Oberfläche des Substrats besteht darin, als Reaktionsgruppe Alkoxy-Silan zu verwenden. Das Verfahren ist jedoch nicht darauf eingeschränkt, da ebensogut Alkoxy-Titan oder Alkoxy-Zirkon verwendet werden können.

[0029] Wenn kein geeigneter Oxidfilm vorhanden ist, der für die Verbindungen 6 bis 40 auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils für die Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung einen Reaktionsort schafft, muß als Haftungs- oder (Bindungs-)Beschleunigungs-(Förderungs-)Schicht ein organischer Polymerfilm oder Oxidfilm vorgesehen werden. Diese Haftungsbeschleunigungsschicht muß die folgenden Eigenschaften besitzen: sie muß an ihrem Reaktionsort auf der Oberfläche einfach ein Hydrat bilden, sie muß auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils gut haften und sie muß bei Kraftstoffdrücken von 5–12 MPa und bei Temperaturen von 150–200 °C auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils und in einer Benzinverbrennungsumgebung stabil sein. Als organische Polymerfilme, die in dieser Umgebung verwendet werden können, kommen ein wärmehärtender Film eines Silikongruppen-Oligomers des Leitertyps, ein Film aus ausgehärtetem Epoxidharz und dergleichen in Frage. Als Oxidfilme kommen SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 oder dergleichen in Frage. Auf irgendeinem dieser Haftungsbeschleuniger, die wie oben vorbereitet worden sind, wird die Perfluorpolyether-Verbindung 6 bis 40 mittels Reaktionshaftung angebracht, um ein Kraftstoffeinspritzventil zu schaffen, bei dem eine Ansammlung von Niederschlägen beseitigt ist. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß bei einer übermäßigen Zunahme der Dicke des Haftungsbeschleunigungsfilms zwischen dem Kraftstoffeinspritzventil und dem Haftungsbeschleunigungsfilm eine Dehnungsbeanspruchung aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten hervorgerufen wird, was ein Abschälen des Haftungsbeschleunigungsfilms zur Folge hat. Daher ist die Dicke des Haftungsbeschleunigungsfilms zweckmäßig so gering wie möglich.

[0030] Spezifische Beispiele der Silikongruppen-Oligomere des Leitertyps, die als Haftungsbeschleuniger verwendet werden, umfassen Glasharz GR100, GR650, GR908 und GR950, die von SHOWA DENKO, LTD. erhältlich sind. Wohlbekannte Beispiele derartiger Epoxidharze umfassen die EPICOAT-Reihe von Yuka Shell Epoxi KK, XD9053 von Dow Chemical Japan, KK und dergleichen. Als Oxidfilme für den Haftungsbeschleuniger wird ein gebrannter Film aus verschiedenen Metall-Alkoxiden, Aluminiumchelat-Reagenzien und dergleichen verwendet. Spezifische Beispiele von Metallalkoxiden umfassen Tetraethoxy-Silan (SHINETSU KAGAKU KOGYO K.K.: KBE04), Tetramethoxy-Silan (SHINETSU KAGAKU KOGYO K.K.: KBM04), Tetraethoxy-Titan (Dynamit Nobel Japan K.K.: ET), Tetramethoxy-Titan (Dynamit Nobel Japan K.K.: MT), Tetrapthoxy-Titan (Dynamid Nobel Japan K.K.: BT) und dergleichen. Als Aluminiumchelat-Reagenz kommt Aluminiumchelat A in Frage, das von Kawa-Ken Fine Chemical K.K. erhältlich ist.

[0031] Ein Kraftstoffeinspritzventil gemäß einem Aspekt der Erfindung umfaßt wenigstens eines der folgenden Merkmale: ein organischer Film mit einer Dicke von 1,5–8 nm ist am Kraftstoffeinspritzventilauslaß und in dessen Umgebung oder auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils vorgesehen; das Kraftstoffeinspritzventil besitzt eine Öffnung mit ei-

nem Durchmesser von 0,3–0,8 mm, die Kraftstoff in Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 20 µm zerstäuben kann; und der Kraftstoffeinspritzventilauslaß und seine Umgebung werden unter Verwendung von rostfreiem Ferrit-Stahl hergestellt, der C in einer Menge von 0,6–1,5 Gew.-% Si in einer Menge von weniger als 1 Gew.-% Mn in einer Menge von weniger als 1,5 Gew.-% und Cr in einer Menge von 15–20 Gew.-% enthält. Der organische Film, der irgendeine der obigen Verbindungen enthält, haftet mit seinem Grundmetall durch Kovalenzbindung, wobei die Dicke des Films vorzugsweise 1,5–30 nm, stärker bevorzugt 1,5–10 nm und am stärksten bevorzugt 1,5–7 nm beträgt.

[0032] Der organische Film kann unter Verwendung eines Tetrafluorid-Ethylen-Monomers durch Glühentladung gebildet werden. Andere Kandidaten für den organischen Film sind Teflonharz oder eine Lösung aus einem Metall-Alkoxid und einem mit einer Fluoralkyl-Gruppe substituierten Alkoxid oder dergleichen.

[0033] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung geschaffen, die versehen ist mit einem Zylinderkopf, der eine Luftansaugeinrichtung und eine Abgaseinrichtung enthält, die mit der Brennkammer verbunden sind, einem im Zylinder hin und her beweglichen Kolben, einer Kraftstoffeinspritzeinrichtung zum Einspritzen von Kraftstoff in die Brennkammer sowie einer Zündeinrichtung zum Zünden des zerstäubten Kraftstoffs, wobei die Kraftstoffeinspritzeinrichtung das oben erwähnte Kraftstoffeinspritzventil enthält.

[0034] Gemäß einem nochmals weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung geschaffen, wobei diese Brennkraftmaschine versehen ist mit einem Zylinderkopf, der eine Luftansaugeinrichtung und eine Abgaseinrichtung enthält, die mit der Brennkammer verbunden sind, einem im Zylinder hin und her beweglichen Kolben, einer Kraftstoffeinspritzeinrichtung zum Einspritzen von Kraftstoff in die Brennkammer sowie einer Zündeinrichtung zum Zünden des zerstäubten Kraftstoffs enthält, wobei die Oberflächen eines Einspritzauslasses und dessen Umgebung mit einem organischen Film beschichtet sind.

[0035] Fig. 1 zeigt eine Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung für Kraftfahrzeuge gemäß einem ersten Ausführungsbeispiels der Erfindung. Ein Kraftstoffeinspritzventil **1**, das an einem Zylinderkopf **10** angebracht ist, besitzt an seinem Endabschnitt eine Öffnung, um Kraftstoff, der von einer Kraftstofförderstrecke geliefert wird, direkt in eine Brennkammer **14** einzuspritzen.

[0036] Eine Zündkerze **3**, die zwischen einem Einlaßventil **4** und einem Auslaßventil **5** vorgesehen ist, zündet ein Gemisch aus Luft und Kraftstoff, um die Verbrennung einzuleiten, wobei die Luft vom Einlaßanschluß **6** und durch das Einlaßventil **4** zugeführt wird, wenn der Kolben **8** abwärts bewegt wird, und der Kraftstoff vom Kraftstoffeinspritzventil **1** eingespritzt wird. Das bei der Verbrennung entstehende Abgas wird durch das Auslaßventil **5** durch Aufwärtsbewegen des Kolbens **8** ausgestoßen.

[0037] Ein Einspritzventil-Bewegungssignal-Anschluß **11** des Kraftstoffeinspritzventils **1** ist mit einer Kraftstoffeinspritzventil-Bewegungsschaltung **2** elektrisch verbunden. Ferner ist die Kraftstoffeinspritzventil-Bewegungsschaltung **2** mit einer elektronischen Steuereinheit (ECU) **9** elektrisch verbunden, die ein Kraftstoffeinspritzventil-Bewegungsauslösesignal und ein Signal, das angibt, ob das Kraftstoffeinspritzventil bewegt werden soll, in der Weise aussendet, daß die Betriebsverzögerung des Ventilkörpers minimiert wird. Beispielsweise bestimmt die ECU **9**, an die Daten geliefert werden, die die verschiedenen Betriebszustände der Brennkraftmaschine darstellen, ein Kraftstoffeinspritzventil-Bewegungsauslösesignal als Antwort auf die Betriebsbedingungen.

[0038] Eine Luftdurchflußmenge vom Einlaßanschluß **6** wird durch eine elektromagnetische Einrichtung M gesteuert, die zweifach vorgesehen ist und in Abhängigkeit von der Bewegung eines Fahrpedals bewegt wird. Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide, die im Abgas nach der Verbrennung enthalten sind, werden durch einen Dreiwegekatalysator **12** des Typs mit geringer Sauerstoffspeicherung sowie durch einen Mager-NO_X-Katalysator **13** entfernt. In dieser ersten Ausführung der Erfindung beträgt die Partikelgröße des vom Kraftstoffeinspritzventil **1** eingespritzten zerstäubten Kraftstoffs weniger als 25 µm und vorzugsweise weniger als 15 µm und noch stärker bevorzugt weniger als 10 µm, wodurch eine Super-Magerverbrennung mit einem Luft-/Kraftstoffverhältnis von 50 verwirklicht wird. In dem Dreiwegekatalysator **12** wird Pt oder Ce durch Aluminiumoxid-Träger unterstützt. In dem im Abgaskanal **7** angeordneten NO_X-Katalysator **13** wird Pt durch Aluminiumoxid-Träger oder durch Oxide von Na, Ti unterstützt.

[0039] In Fig. 2 ist ein schematischer Querschnitt des Kraftstoffeinspritzventils **1** der Erfindung gezeigt, das in dem Zylinderkopf **10** angebracht ist. Das in Fig. 2 gezeigte Kraftstoffeinspritzventil **1** enthält ein Gehäuse **22**, einen Kern **23**, eine Spule **25**, einen Anker **26** und eine Ventileinheit **27**. Die Ventileinheit **27** ist durch ein Ende des Gehäuses **22** über eine Stemmnaht unterstützt. Ferner enthält die Ventileinheit **27** einen Ventilkörper **29**, der ein gestufter Hohlzylinder mit einem Zylinderabschnitt mit kleinem Durchmesser und einem Zylinderabschnitt mit großem Durchmesser ist, einen Ventilsitz **32**, der am

Ende eines Mittelauslasses im Ventilkörper **29** befestigt ist und einen Kraftstoffeinspritzauslaß **31** enthält, sowie ein Nadelventil **33**, das durch eine Solenoidvorrichtung in der Weise betätigt wird, daß es mit dem Ventilsitz **32** in Kontakt gelangt und von diesem getrennt wird, um den Kraftstoffeinspritzauslaß **31** zu öffnen und zu schließen. Das Bezugszeichen **34** bezeichnet einen Raum, der mit einer unteren Oberfläche der Spulenbaueinheit in Kontakt ist und vom Gehäuse **22** und vom Kern **23** umgeben ist. Das Bezugszeichen **35** bezeichnet eine Verwirbelungseinrichtung. Der Durchmesser des Kraftstoffeinspritzventil-Auslasses **31** beträgt 0,8 mm.

[0040] Nun wird die Funktionsweise des Kraftstoffeinspritzventils **1** beschrieben. Wenn an die Spule **25** ein elektrisches Signal angelegt wird, wird in dem Magnetkreis, der den Anker **26**, den Kern **23** und das Gehäuse **22** enthält, ein magnetischer Fluß erzeugt, wodurch der Anker **26** zum Kern **23** angezogen wird und das Nadelventil **23**, das mit dem Anker **26** einteilig ausgebildet ist, vom Ventilsitz **32** getrennt wird, wodurch dazwischen ein Spalt gebildet wird. Dann wird mit Druck beaufschlagter Kraftstoff vom Ventilkörper **29** durch den Spalt zum Einspritzauslaß **31** im Ventilsitz **32** geführt, so daß er von hier in Form zerstäubter Partikel wie oben beschrieben in die Brennkammer eingespritzt werden kann.

[0041] Das Kraftstoffeinspritzventil **1** ist so angebracht, daß es um etwa 2–10 mm in den Zylinder vorsteht.

[0042] Insbesondere sind der Ventilkörper **29**, der Ventilsitz **32**, das Nadelventil **33** und die Verwirbelungseinrichtung **35** unter Verwendung von C in einer Menge von 1 Gew.-% und unter Verwendung von Cr in einer Menge von 16 Gew.-% hergestellt und enthalten rostfreien Ferrit-Stahl gemäß der JIS-Norm SUS44C, der kaltverarbeitet, geglüht und in die endgültige Form gebracht wird. Der Durchmesser des Einspritzventilauslasses **31** beträgt 0,8 mm, wobei der Krümmungsradius am Ort des kleinsten Durchmessers weniger als 0,5 mm beträgt.

[0043] Im folgenden werden ein Verfahren zum Bilden einer Beschichtung aus Perfluorpolyether-Verbindungen am Endabschnitt des Kraftstoffeinspritzventils **1** sowie die Wirkungen und Vorteile dieser Beschichtung beschrieben.

[0044] Perfluorpolyether-Verbindungen wie etwa die Verbindung 8 mit einem numerischen durchschnittlichen Molekulargewicht von 2690, die Verbindung 19 mit einem numerischen durchschnittlichen Molekulargewicht von 2190 und die Verbindung 37 mit einem numerischen durchschnittlichen Molekulargewicht von 4880 werden in Perfluorhexan mit FC-72 (Handelsname von Sumitomo 3M K.K.) gelöst, um eine Lösung mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% zu erzeugen. Der Düsenendabschnitt des Kraftstoffeinspritzventils **1** von Fig. 2 wird für eine Stunde in diese Lösung eingetaucht. Dann wird das Kraftstoffeinspritzventil **1**, das aus der Lösung entnommen wird, für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. Durch diese Wärmebehandlung wird das Alkoxy-Silan, das eine funktionale Endgruppe der Perfluorpolyether-Verbindungen 8, 19 und 37 ist, einer Dehydrierungsreaktion mit einer Hydroxyl-Gruppe auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils unterworfen, wobei beide eine Kovalenzbindung eingehen, um eine stark klebende Beschichtung mit einer Dicke von ungefähr 2 nm zu bilden. Diese Beschichtung wird auf dem gesamten Bereich der inneren Oberfläche der Verwirbelungsvorrichtung **35**, auf dem gesamten Bereich des Nadelventils **33**, der der Verwirbelungsvorrichtung entspricht, auf dem Ventilsitz **32**, am Kraftstoffeinspritzauslaß **31** und am Ventilkörper **29**, der dem Teil der Verwirbelungsvorrichtung entspricht, vorgesehen. Die Kraftstoffeinspritzventile werden nach der Behandlung mit den Perfluorpolyether-Verbindungen 8, 19 und 37 an einer Test-Brennkraftmaschine angebracht, um die Ansammlung von Niederschlägen zu beobachten. Die Benzindurchflußmengen-Reduzierungsraten werden als Hinweis auf die Menge von Niederschlägen gemessen. Die verwendete Test-Brennkraftmaschine ist eine Sechszylinder-Viertakt-V-Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung, die von Nissan Motors Co. hergestellt wird. In dem Zylinderkopf zirkuliert Wasser mit einer Temperatur von etwa 80 °C, um die Temperatur des Zylinderkopfes in einem Bereich von 90–110 °C zu halten. Der Test wird bei einer Brennkraftmaschinendrehzahl von 1200 min^{-1}, einer Kraftstoffdurchflußmenge von 2200 cm^3/h während eines vierzigstündigen Betriebs ausgeführt.

[0045] In Fig. 3 ist eine Beziehung zwischen der Betriebsdauer und der Reduzierungsrate der Kraftstoffdurchflußmenge für Kraftstoffeinspritzventile gezeigt, deren Oberfläche mit den Perfluorpolyether-Verbindungen 8, 19 bzw. 37 behandelt sind. Die gezeigten Vergleichsbeispiele umfassen eine nichtbehandelte Oberfläche, die mit keiner Perfluorpolyether-Verbindung behandelt ist, und jene Ventile, deren Oberfläche mit einer der folgenden Fluoralkyl-Verbindungen 41 und 42 mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% behandelt sind:

C_6F_{13}-C_2H_4-$Si(O\text{-}C_2H_5)_3$ (Molekulargewicht: 510) (Verb. 41)

CF_3-C_2H_4-$Si(OCH_3)_3$ (Molekulargewicht: 218) (Verb. 42)

[0046] Wie in Fig. 3 gezeigt ist, sind in den Fällen, in denen die Oberflächen mit den Verbindungen 8, 19 bzw. 37 behandelt sind, die Kraftstoffdurchflußmengen-Reduzierungsraten auf weniger als 2 % gedrückt, was wesentlich weniger als in den Fällen der

Vergleichsbeispiele 41 und 42 sowie in dem Fall mit unbehandelter Oberfläche ist. Dieses Ergebnis zeigt, daß bei einer Behandlung der Oberfläche mit den Perfluorpolyether-Verbindungen der Strömungswiderstand aufgrund einer Ansammlung von Niederschlägen wesentlich kleiner wird, woraus folgt, daß diese Oberflächenbehandlung eine ausgezeichnete Wirkung auf die Verhinderung der Ansammlung von Niederschlägen hat.

[0047] Im Rahmen eines zweiten Ausführungsbeispiels werden Lösungen der Perfluorpolyether-Verbindung 8 mit einem numerischen durchschnittlichen Molekulargewicht von 2690, der Verbindung 19 mit einem numerischen durchschnittlichen Molekulargewicht von 2190 und der Verbindung 37 mit einem numerischen durchschnittlichen Molekulargewicht von 4880 durch Auflösen dieser Komponenten in Perfluorhexan FC-72 (Handelsname von Sumitomo 3M K.K.) mit Konzentrationen von 0,01, 0,05, 0,075, 0,1 bzw. 0,2 Gew.-% vorbereitet. In diese Lösungen wird der Düsenabschnitt des in Fig. 2 gezeigten Kraftstoffeinspritzventils für eine Stunde eingetaucht. Dann wird das aus der Lösung entnommene Kraftstoffeinspritzventil für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. Durch diese Wärmebehandlung wird das Alkoxy-Silan, das die endständige funktionale Gruppe der Perfluorpolyether-Verbindungen 8, 19 und 37 ist, einer Dehydrierungsreaktion mit der an der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils vorhandenen Hydroxylgruppe unterworfen, wobei beide eine Kovalenzbindung eingehen, um einen Beschichtungsfilm mit einer Dicke von ungefähr 2 nm zu bilden. Die Dicke der Filme der Perfluorpolyether-Verbindungen, die auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils fest aufgebracht sind, wird durch das Verfahren der Reflexionsabsorptions-Spektroskopie (RAS) unter Verwendung eines Infrarot-Spektrometers 1720 von Perkin-Elmer gemessen. Bei der Messung der Dicke wurden Spektren von 1250–1275 cm^{-1} bei der Valenzschwingung von C–F, das die Hauptstruktur von Perfluorpolyether ist, verwendet, wobei die Absorption in eine Filmdicke umgesetzt wurde. Die Filmdicke wurde unter Verwendung einer Ellipsometrie geeicht. Die Beziehung zwischen den Konzentrationen der Beschichtung und den Filmdicken für jede der Perfluorpolyether-Verbindungen 8, 19 und 37 ist in Fig. 4 gezeigt. Die Dicken der mittels Reaktionshaftung angebrachten Filme aus den Perfluorpolyether-Verbindungen 8, 19 und 37 lagen im Bereich von 0,8–6,2 nm. Ein mit der Perfluorpolyether-Verbindung 8 behandeltes Kraftstoffeinspritzventil wurde an der Test-Brennkraftmaschine angebracht, wobei die Ansammlung von Niederschlägen beobachtet wurde. Die Benzindurchflußmengen-Reduzierungsrate wurde als Hinweis auf die Menge angesammelten Niederschlags gemessen. Die verwendete Test-Brennkraftmaschine war eine Sechszylinder-Viertakt-V-Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung, die von Nissan Motors Co. hergestellt wird. Die Temperatur des Zylinderkopfes wurde durch die Zirkulation von Wasser mit einer Temperatur von etwa 80 °C im Zylinderkopf auf 90 bis 110 °C gesteuert. Der Test wurde bei einer Drehzahl von 1200 min^{-1} und mit einer Kraftstoffdurchflußmenge von 2200 cm^3/h in einem vierzigstündigen Betrieb ausgeführt.

[0048] In Fig. 5 ist die Reduzierungsrate der Kraftstoffdurchflußmenge in Abhängigkeit von den Betriebsdauern für die Fälle gezeigt, in denen die Perfluorpolyether-Verbindung auf die Oberfläche mit einer Konzentration von 0,01, 0,05, 0,075, 0,1 bzw. 0,2 Gew.-% aufgebracht ist. Die aufgebrachten Filmdicken betrugen 1,0, 1,3, 1,5, 2,0 bzw. 3,7 nm, wobei der jeweilige Kontaktwinkel für das Wasser mehr als 100 Grad betrug. Die verwendeten Vergleichsbeispiele umfassen eine nichtbehandelte Oberfläche, die mit keiner Perfluorpolyether-Verbindung behandelt wurde, und eine weitere Oberfläche, die mit der Fluoralkyl-Verbindung 41 mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% beschichtet war. Die Filmdicken-Messungen der Fluoralkyl-Verbindung wurden unter Verwendung des Infrarot-Spektrometers 1720 von Perkin-Elmer und durch das Reflexionsabsorptions-Spektroskopie-Verfahren (RAS-Verfahren) ausgeführt. Bei diesen Messungen wurden Spektren von 1200 cm^{-1} bei der Valenzschwingung von C–F, das die Hauptstruktur der Fluoralkyl-Verbindung bildet, verwendet, wobei die Filmdicke durch Umsetzung der Absorption erhalten wurde. Die Filmdicke wurde unter Verwendung der Ellipsometrie geeicht. Die Dicke der Verbindung 41 betrug 2,3 nm.

[0049] Aus Fig. 5 geht hervor, daß in dem Fall, in dem die Oberfläche mit der Verbindung 8 bis zu einer Filmdicke von 1,5 nm oder mehr beschichtet wurde, die Reduzierungsrate der Kraftstoffdurchflußmenge auf weniger als 2 % gedrückt wird, was wesentlich weniger als in den Fällen ist, in denen die Oberfläche mit der Vergleichsverbindung 41 mit einer Filmdicke von 2,3 nm behandelt wurde, und in dem Fall ohne behandelte Oberfläche. Dieses Ergebnis zeigt, daß dann, wenn die Oberfläche mit der Perfluorpolyether-Verbindung 8 mit einer Filmdicke von mehr als 1,5 nm behandelt wurde, keinerlei wesentlicher Strömungswiderstand aufgrund der Ansammlung der Niederschläge auftritt, so daß der Vorteil und die Wirkung erhalten werden, daß eine Ablagerung von Niederschlägen verhindert wird. Ferner ergab die Beobachtung der Niederschlagansammlung nach 40 Betriebsstunden am Einspritzauslaß **31** des Kraftstoffeinspritzventils, der mit der Perfluorpolyether-Verbindung gemäß der Erfindung mit einer Dicke von mehr als 1,5 nm behandelt wurde, daß die Ansammlung des Niederschlags erheblich geringer als in den Vergleichsbeispielen war.

[0050] Im Rahmen eines dritten Ausführungsbeispiels werden erfindungsgemäße Perfluorpolyether-Verbindungen, d. h. die Verbindung 8 mit nume-

rischem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2690, die Verbindung 19 mit numerischem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2190, die Verbindung 37 mit numerischem durchschnittlichen Molekulargewicht von 4880 und die Verbindung 38 mit numerischem durchschnittlichen Molekulargewicht von 4820 jeweils in Perfluorbuthylmethylether HFE7100 (Handelsname von Sumitomo 3M K.K.) gelöst, um eine Lösung mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% vorzubereiten. Ebenso wie in der Ausführung 1 wurde ein Kraftstoffeinspritzventil wie in Fig. 2 gezeigt für eine Stunde in diese Lösung eingetaucht, um auf den Oberflächen des Kraftstoffeinspritzventils und des Einspritzauslasses eine Beschichtung zu bilden, die die Perfluorpolyether-Verbindung gemäß der Erfindung enthält. Dann wurde das Kraftstoffeinspritzventil aus der Lösung entnommen und für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. Es wurde die Filmdicke der Perfluorpolyether-Verbindung, die mittels Reaktionshaftung auf dem Kraftstoffeinspritzventil angebracht wurde, unter Verwendung des Infrarot-Spektrometers 1720 von Perkin-Elmer und unter Verwendung des RAS-Verfahrens gemessen. In den Messungen wurden Spektren mit 1250–1270 cm^{-1} bei der Valenzschwingung von C–F, das die Hauptkomponente von Perfluorpolyether darstellt, verwendet, wobei die Filmdicke durch Umsetzen der Absorption erhalten wird. Die Filmdicke wird unter Verwendung der Ellipsometrie geeicht.

[0051] Die Dicken der mittels Reaktionshaftung auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils angebrachten Filme betrugen 3,6 nm für die Verbindung 8, 3,2 nm für die Verbindung 19, 5,8 nm für die Verbindung 37 und 5,9 nm für die Verbindung 38. Die Kontaktwinkel für Wasser betragen mehr als 100°.

[0052] Weiterhin wurden Vergleichsbeispiele unter Verwendung der folgenden Fluoralkyl-Verbindungen 41–46 sowie der Perfluorpolyether-Verbindungen 45 und 46, die in Perfluorbuthylmethylether HFE7100 (Handelsname von Sumitomo 3M K.K.) gelöst wurden, um jeweils eine Lösung mit einer Konzentration von 0,5 Gew.-% zu erzeugen, vorbereitet. In diese Lösung wurde der Düsenendabschnitt eines Kraftstoffeinspritzventils wie in Fig. 2 gezeigt für eine Stunde eingetaucht. Dann wurde das Ventil aus der Lösung entnommen und für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. Dadurch wurde die Beschichtung mittels Reaktionshaftung am Kraftstoffeinspritzventil angebracht. Die Molekulargewichte der Verbindungen 41 bis 46 betrugen 510, 218, 390, 610, 1860 bzw. 1530. Die Dicken der Filme der mittels Reaktionshaftung angebrachten Verbindungen auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils betrugen 18,9 nm für die Verbindung 41, 38,2 nm für die Verbindung 42, 32,8 nm für die Verbindung 43, 10,8 nm für die Verbindung 44, 42,6 nm für die Verbindung 45 und 40,2 nm für die Verbindung 46. Die Kontaktwinkel für Wasser betrugen in allen Fällen mehr als 100°.

[0053] Die Verbindungen 42 bis 46 sind:

$(CF_3)_2CFO\text{-}C_3H_6\text{-}Si(OC_2H_5)_3$ (Verb. 43)

(Molekulargewicht: 390)

$F(CF_2)_8\text{-}C_2H_4\text{-}Si(OC_2H_5)_3$ (Verb. 44)

(Molekulargewicht: 610)

$F(\text{-}CF_2\text{-}CF_2\text{-}CF_2\text{-}O\text{-})_m\text{-}C_2F_4\text{-}CONH\text{-}C_3H_6\text{-}Si(OC_2H_5)_3$ (Verb. 45)

(m = 9 im Durchschn.)
(durchschnittl. Molekulargew.: 1860)

$F(\text{-}CF(CF_3)\text{-}CF_2\text{-}O\text{-})_m\text{-}CF(CF_3)\text{-}CONH\text{-}C_3H_6\text{-}Si(O\text{-}C_2H_5)_3$ (Verb. 46).

[0054] Die Kraftstoffeinspritzventile, deren Oberflächen mit einer der Perfluorpolyether-Verbindungen 8, 19, 37 und 38, der Fluoralkyl-Verbindungen 41 bis 44 und der Perfluorpolyether-Verbindungen 45 und 46 gemäß der Erfindung behandelt wurden, wurden in der Test-Brennkraftmaschine angebracht, um die Ansammlung der Niederschläge zu beobachten und die jeweiligen Kraftstoffdurchflußmengen-Reduzierungsraten als Hinweise auf die Menge der angesammelten Niederschläge zu messen. Die verwendete Test-Brennkraftmaschine war eine Sechszylinder-Viertakt-V-Brennkraftmaschine mit Direkteinspritzung, die von Nissan Motors Co. hergestellt wurde. Durch den Zylinderkopf zirkulierte Wasser mit einer Temperatur von etwa 80 °C, um die Temperatur des Zylinderkopfes auf 90–110 °C zu halten. Der Test wurde mit einer Drehzahl von 1200 min^{-1} und einer Kraftstoffdurchflußmenge von 2200 cm^3/h ausgeführt. Die Testdauer betrug 140 Stunden.

[0055] Wenn, wie in Fig. 6 gezeigt ist, die Perfluorpolyether-Verbindung mit durchschnittlichem Molekulargewicht von mehr als 2190 durch Reaktionshaftung mit einer Dicke von 2,3 nm oder größer auf die Oberfläche aufgebracht wird, kann die Kraftstoffdurchflußmengen-Reduzierungsrate auf weniger als 2 % gedrückt werden, d.h. auf erheblich geringere Werte als in den Fällen, in denen die Oberfläche mit den Fluoralkyl-Verbindungen der Vergleichsbeispiele mit Molekulargewichten von 218 bis 610 und Dicken von 10,8 bis 38,2 nm behandelt wurde. Im Fall der Perfluorpolyether-Verbindungen mit einem Molekulargewicht von weniger als 1860 wurde eine Durchflußmengen-Reduzierungsrate aufgrund des Auftretens von Niederschlägen bis zu 3–5 % beobachtet, selbst wenn die Filmdicke 40,2 oder 42,6 nm betrug. Obwohl die Wirkung erkennbar ist, ist sie nicht ausreichend. Aus dem Ergebnis der Tests wird geschlossen, daß in dem Fall, in dem die Perfluorpolyether-Verbindung mit einem numerischen durchschnittlichen Molekulargewicht von mehr als 2190

verwendet wird, eine Filmdicke von 1,5 nm oder mehr eine Ansammlung der Niederschläge angemessen verhindern kann, wenn jedoch die Fluoralkyl-Verbindung mit einem kleineren Molekulargewicht verwendet wird, wird selbst bei einer ausreichenden Filmdicke ein wesentliches Auftreten der Niederschläge nicht verhindert. Mit den Perfluorpolyether-Verbindungen mit Molekulargewichten von 1530 und 1860 konnte eine ausreichende Wirkung nicht erhalten werden.

[0056] Im Rahmen eines vierten Ausführungsbeispiels wird eine Lösung aus Glasharz GR100, die von Showa-Denko Co. hergestellt wird, vorbereitet, indem dieses Harz in Methyl-Ethyl-Keton in einer Konzentration von 0,02 Gew.-% gelöst wird. In diese Lösung wird ein Kraftstoffeinspritzventil, dessen vorderes Ende mit Chrom plattiert ist, eingetaucht, um die Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils und des Einspritzauslasses mit dem Glasharz GR100 zu beschichten. Dann wird das Kraftstoffeinspritzventil aus der Lösung entnommen und für 30 Minuten auf 200 °C erwärmt, wodurch die Beschichtung aus Glasharz GR100 auf den Oberflächen des Kraftstoffeinspritzventils und des Einspritzauslasses gebrannt wird. Dann wird die Verbindung 6 mit einem Molekulargewicht von 2670 in Perfluorbuthylmethylether HFE7100 (Handelsname von Sumitomo 3M K.K.) gelöst, um eine Lösung mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% zu erzeugen. Das obengenannte Kraftstoffeinspritzventil, auf dessen Oberfläche die Beschichtung aus Glasharz GR100 gebrannt worden ist, wird in diese Lösung für eine Stunde eingetaucht. Dann wird das Kraftstoffeinspritzventil, nachdem es aus der Lösung entnommen worden ist, für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. Auf diese Weise werden auf den Oberflächen des Kraftstoffeinspritzventils und des inneren Einspritzauslasses dünne Schichten aus Glasharz GR100 und der Verbindung 6 gebildet. Die Filmdicke der Verbindung 6 betrug 3,2 nm und der Kontaktwinkel für Wasser auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils war größer als 100°.

[0057] Als Vergleichsbeispiel wird ein Kraftstoffeinspritzventil, dessen Endabschnitt mit Chrom plattiert ist, für eine Stunde in die Lösung der Verbindung 6 mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% eingetaucht (verwendetes Lösungsmittel: Perfluorbuthylmethylether HFE7100 (Handelsname von Sumitomo 3M K.K.)), dann aus der Lösung entnommen und für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. Die Filmdicke des Vergleichsbeispiels, das die Verbindung 6 verwendet, wurde unter Verwendung des RAS-Verfahrens gemessen, wobei ein Wert von 1,1 nm festgestellt wurde. Der Kontaktwinkel für Wasser betrug weniger als 100°. Dieses Kraftstoffeinspritzventil wurde in der Test-Brennkraftmaschine angebracht, woraufhin die Ansammlung von Niederschlägen auf dem Ventil beobachtet wurde und die Abnahme der Kraftstoffeinspritzraten als Hinweis auf die Menge der Niederschläge gemessen wurden. Die für die Bewertung der Ansammlung von Niederschlägen verwendete Brennkraftmaschine ist die Sechszylinder-Viertakt-V-Brennkraftmaschine, die von Nissan Motors Co. hergestellt wird. Das durch die Brennkraftmaschine zirkulierende Wasser besitzt eine Temperatur von etwa 80 °C, um den Zylinderkopf auf einer Temperatur im Bereich von 90 bis 110 °C zu halten. Die Tests wurden bei einer Drehzahl von 1200 min^{-1} und bei einer Kraftstoffdurchflußmenge von 2200 cm^3/h während 140 Betriebsstunden ausgeführt.

[0058] Wie in Fig. 7 gezeigt ist, besitzt das Kraftstoffeinspritzventil, dessen Endabschnitt mit Chrom plattiert ist und das sowohl mit einer Schicht aus Glasharz GR100 als auch mit einer Schicht aus der Verbindung 6 beschichtet ist, in Kombination die Merkmale einer dickeren Filmschicht der Verbindung 6 gegenüber dem Vergleichsbeispiel, dessen Endabschnitt mit Chrom plattiert ist und das nur mit einer Schicht aus der Verbindung 6 beschichtet ist, und eine erheblich geringere Durchflußmengen-Reduzierungsrate. Daraus wird geschlossen, daß die organische Polymerschicht aus Glasharz GR100 als Haftungsbeschleunigungsschicht sehr wirksam ist.

[0059] Im Rahmen eines fünften Ausführungsbeispiels wird eine Lösung [A] vorbereitet, indem in einem Mischlösungsmittel aus 95 g von Methyl-Ethyl-Keton und 5 g von 2-Butoxyethyl-Acetat 0,44 g eines Epoxidharzes EP1004 (Yuka Shell Epoxy K.K.), 0,30 g von Malkalineka-M (Maruzen-Sekiyu-Kagaku K.K.), das ein Poly-p-Hydroxy-Styrolharz ist, und 0,004 g von Triethylamoniumborat TEA-K (Hokko-Kagagu K.K.), das ein Härtungsbeschleuniger ist, gelöst werden. Ein Kraftstoffeinspritzventil, dessen Endabschnitt mit Chrom plattiert ist, wird in diese Lösung [A] eingetaucht, um auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils und auf der Innenwand des Einspritzauslasses eine Beschichtung aus der Lösung [A] zu schaffen. Dann wird das Kraftstoffeinspritzventil aus der Lösung entnommen und für 30 Minuten auf 200 °C erwärmt, um die Schicht aus dem die Lösung [A] enthaltenden Film auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils und auf der Innenwand des Einspritzauslasses zu brennen. Dann wird eine Lösung der Verbindung 6 mit einem Molekulargewicht von 2670 vorbereitet, indem es in Perfluorbuthylmethylether HFE 7100 (Handelsname von Sumitomo 3M K.K.) mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% gelöst wird. In diese Lösung wird das obengenannte Kraftstoffeinspritzventil, auf dessen Endabschnitt die die Lösung [A] enthaltende Beschichtung gebrannt ist, für eine Stunde eingetaucht. Dann wird das Kraftstoffeinspritzventil, nachdem es aus dieser Lösung entnommen worden ist, für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. In dieser Weise werden dünne Schichten aus dem Glasharz GR100 und aus der Verbindung 6 auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils und auf der Innenwand des Ein-

spritzauslasses gebildet. Die Filmdicke der Verbindung 6 betrug 3,5 nm und der Kontaktwinkel für Wasser auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils beträgt mehr als 100°.

[0060] Ein Vergleichsbeispiel wurde vorbereitet, indem ein Kraftstoffeinspritzventil, dessen vorderer Endabschnitt mit Chrom plattiert war, für eine Stunde in eine Lösung der Verbindung 6 mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% eingetaucht wurde (Lösungsmittel: Perfluorbuthylmethylether HFE7100 (Handelsname von Sumitomo 3M K.K.)), anschließend wurde das Ventil aus der Lösung entnommen und für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. Die Filmdicke der Verbindung 6 für das Vergleichsbeispiel wurde unter Verwendung des RAS-Verfahrens gemessen, wobei ein Wert von 1,0 nm festgestellt wurde. Der Kontaktwinkel für Wasser betrug weniger als 100°. Dieses Kraftstoffeinspritzventil wurde in der Test-Brennkraftmaschine angebracht, wobei die Ansammlung von Niederschlägen beobachtet wurde und die Abnahme der Kraftstoffeinspritzraten, die einen Hinweis auf die Ansammlungsmenge der Niederschläge bilden, gemessen wurden. Die bei der Bewertung der Ansammlung von Niederschlägen verwendete Test-Brennkraftmaschine ist die Sechszylinder-Viertakt-V-Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung, die von Nissan Motors Co. hergestellt wird. Durch den Zylinderkopf zirkuliert Wasser mit etwa 80 °C, um die Temperatur des Zylinderkopfes im Bereich von 90–110 °C zu halten. Die Tests wurden bei einer Drehzahl von 1200 min^{-1} und bei einer Kraftstoffdurchflußmenge von 2200 cm^3/h während eines hundertvierzigstündigen Betriebs ausgeführt.

[0061] Wie aus Fig. 8 deutlich hervorgeht, ist das Kraftstoffeinspritzventil, dessen vorderer Abschnitt mit Chrom plattiert ist und das sowohl mit einer Schicht aus der Lösung [A] als auch mit einer Schicht aus der Verbindung 6 beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung der Verbindung 6 dicker ist und daß die Durchflußmengen-Reduzierungsrate im Vergleich zu einem weiteren Kraftstoffeinspritzventil, das nur mit Chrom plattiert ist und mit der Verbindung 6 beschichtet ist, erheblich geringer ist. Aus diesem Ergebnis wird geschlossen, daß die organische Polymerschicht der Erfindung als Haftungsbeschleunigungsschicht sehr wirksam ist.

[0062] Im Rahmen eines sechsten Ausführungsbeispiels wird eine Lösung aus Tetraethoxy-Silan KBE04 (Shinetsu Kagagu-kogyo K.K.) mit einer Konzentration von 0,05 Gew.-% vorbereitet, indem es in Methanol gelöst wird. In diese Lösung wird eine Kraftstoffeinspritzdüse eingetaucht, deren vorderes Ende mit Chrom plattiert ist. Nach dem Entnehmen aus der Lösung wird das Kraftstoffeinspritzventil für eine Stunde auf 250 °C erwärmt, um auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils einen SiO_2-Film zu bilden. Dann wird eine Lösung aus der Verbindung 26 mit Molekulargewicht 4280 und einer Konzentration von 0,2 Gew.-% vorbereitet, indem diese in Perfluorbuthylmethylether HFE7100 (Handelsname von Sumitomo 3M K.K.) gelöst wird. Das obengenannte Kraftstoffeinspritzventil, auf dessen Oberfläche der SiO_2-Film gebildet worden ist, wird für eine Stunde in diese Lösung der Verbindung 26 eingetaucht. Nach dem Entnehmen aus der Lösung wird das Kraftstoffeinspritzventil für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. Auf diese Weise werden auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils und auf der Innenwand des Einspritzauslasses dünne Filme aus Oxiden von Tetraetoxy-Silan und der Verbindung 26 gebildet. Für die Filmdicke der Verbindung 26 wurde unter Verwendung des RAS-Verfahrens ein Wert von 2,8 nm gemessen. Der Kontaktwinkel für Wasser war größer als 100°.

[0063] Es wurde ein Vergleichsbeispiel vorbereitet, indem ein Kraftstoffeinspritzventil, dessen vorderes Ende mit Chrom plattiert ist, für eine Stunde in eine Lösung der Verbindung 26 mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% (das verwendete Lösungsmittel war Perfluorbuthylmethylether HFE7100 von Sumitomo 3M K.K.) eingetaucht wurde, woraufhin das Kraftstoffeinspritzventil, nachdem es aus der Lösung entnommen wurde, für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt wurde. Für die Filmdicke der Verbindung 26 des Vergleichsbeispiels wurde mittels des RAS-Verfahrens ein Wert von 0,9 nm gemessen. Der Kontaktwinkel für Wasser war kleiner als 100°. Dieses Kraftstoffeinspritzventil wurde in der Test-Brennkraftmaschine angebracht, um die Ansammlung von Niederschlägen zu beobachten und um die Durchflußmengen-Reduzierungsrate, die einen Hinweis auf die Menge der Ablagerungen darstellt, zu messen. Die verwendete Test-Brennkraftmaschine war eine Sechszylinder-Viertakt-V-Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung, die von Nissan Motors Co. hergestellt wird. Im Zylinderkopf zirkuliert Wasser mit einer Temperatur von etwa 80 °C, um die Temperatur des Zylinderkopfes auf einer Temperatur im Bereich von 90 bis 110 °C zu halten. Die Tests wurden bei einer Drehzahl von 1200 min^{-1} und bei einer Kraftstoffdurchflußmenge von 2200 cm^3/h während eines hundertvierzigstündigen Betriebs ausgeführt.

[0064] Wie aus Fig. 9 deutlich hervorgeht, besitzt das Kraftstoffeinspritzventil, dessen vorderer Endabschnitt mit Chrom plattiert ist und das sowohl mit einer Schicht aus Tetraethoxy-Silan-Oxid als auch mit einer Schicht aus der Verbindung 26 beschichtet ist, im Vergleich zu dem Vergleichs-Kraftstoffeinspritzventil, dessen Endabschnitt mit Chrom plattiert ist und das lediglich mit der Verbindung 26 beschichtet ist, einen dickeren Film aus der Verbindung 26, so daß die Durchflußmengen-Reduzierungsrate erheblich geringer ist. Aus diesem Ergebnis wird geschlossen, daß der Oxidfilm der Erfindung als Haftungsbeschleunigungsschicht sehr wirksam ist.

[0065] Im Rahmen eines siebten Ausführungsbeispiels wird eine Lösung aus Aluminium-Chelat (A) (Kawaken Fine Chemical K.K.) mit einer Konzentration von 0,05 Gew.-% vorbereitet, indem dieses in Methanol gelöst wird. In diese Lösung wird ein Kraftstoffeinspritzventil, dessen Endabschnitt mit Chrom plattiert ist, eingetaucht. Nach dem Entnehmen aus der Lösung wird dieses Kraftstoffeinspritzventil für eine Stunde auf 250 °C erwärmt, um auf dessen Oberfläche einen Film aus Al_2O_3 zu bilden. Dann wird eine Lösung aus der Verbindung 37 mit Molekulargewicht 4880 mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% vorbereitet, indem es in Perfluorbuthylmethylether HFE7100 (Handelsname von Sumitomo 3M K.K.) gelöst wird.

[0066] In diese Lösung wird das mit Al_2O_3 beschichtete Kraftstoffeinspritzventil für eine Stunde eingetaucht. Dann wird das Kraftstoffeinspritzventil nach seiner Entnahme aus der Lösung für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. Auf diese Weise werden auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils und auf der Innenwand des Einspritzauslasses Schichten aus einem dünnen Al_2O_3-Film und aus der Verbindung 37 gebildet. Für die Filmdicke der Verbindung 37 wurde unter Verwendung des RAS-Verfahrens ein Wert von 3,2 nm ermittelt. Der Kontaktwinkel für Wasser war größer als 100°.

[0067] Es wird ein Vergleichsbeispiel vorbereitet, indem ein Kraftstoffeinspritzventil, dessen Endabschnitt mit Chrom plattiert ist, für eine Stunde in eine Lösung der Verbindung 37 mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% (als Lösungsmittel wird Perfluorbuthylmethylether HFE7100 (Sumitomo 3M K.K.) verwendet) eingetaucht wird. Nach der Entnahme des Kraftstoffeinspritzventils aus der Lösung wird das Ventil für 10 Minuten auf 150 °C erwärmt. Die Filmdicke der Verbindung 37 im Vergleichsbeispiel wurde unter Verwendung des RAS-Verfahrens gemessen, wobei sich ein Wert von 0,9 nm ergab. Der Kontaktwinkel für Wasser war kleiner als 100°. Diese Kraftstoffeinspritzventile wurden in der Test-Brennkraftmaschine angebracht, wobei die Ansammlung von Niederschlägen beobachtet wurde und die Benzindurchflußmengen-Reduzierungsraten, die einen Hinweis auf die Ansammlungsmengen der Niederschläge darstellen, gemessen wurden. Die für die Bewertung der Ansammlung von Niederschlägen verwendete Test-Brennkraftmaschine ist eine Sechszylinder-Viertakt-V-Brennkraftmaschine mit Benzindirekteinspritzung, die von Nissan Motors Co. hergestellt wird. Im Zylinderkopf zirkuliert Wasser mit einer Temperatur von etwa 80 °C, um die Temperatur des Zylinderkopfes in einem Bereich von 90 bis 110 °C zu halten. Die Tests wurden bei einer Drehzahl von 1200 min^{-1} und bei einer Kraftstoffdurchflußmenge von 2200 cm^3/h während eines hundertvierzigstündigen Betriebs ausgeführt.

[0068] Wie aus Fig. 10 deutlich hervorgeht, ist das Kraftstoffeinspritzventil, dessen Endabschnitt mit Chrom plattiert ist und das sowohl mit einer Schicht aus dem Al_2O_3-Film als auch mit einer Schicht aus der Verbindung 37 beschichtet war, dadurch gekennzeichnet, daß die Filmdicke der Verbindung 37 gegenüber dem Vergleichsbeispiel, das mit Chrom plattiert und nur mit der Verbindung 37 beschichtet ist, höher ist, wodurch die Durchflußmengen-Reduzierungsrate vorteilhaft erheblich verringert wird. Aus dem Ergebnis wird geschlossen, daß der Oxidfilm der Erfindung als Haftungsbeschleunigungsschicht sehr wirksam ist.

[0069] In Fig. 11 ist eine schematische Ansicht einer Brennkraftmaschine mit Direkteinspritzung gemäß einem achten Ausführungsbeispiel der Erfindung gezeigt. Dieses Ausführungsbeispiel 8 der Erfindung enthält einen Lufteinlaßsensor **49**, einen Drosselklappenaktuator **40**, eine Zündkerze **48**, ein Hochdruck-Kraftstoffeinspritzventil **47** zum direkten Einspritzen zerstäubter Kraftstoffpartikel in einen Zylinder, in dem wie in der ersten Ausführung eine Super-Magerverbrennung ausgeführt werden kann, eine Hochdruck-Kraftstofförderpumpe **51** zum Fördern von Kraftstoff zum Hochdruck-Einspritzventil, einen Luft-/Kraftstoffverhältnis-Sensor **41**, einen Katalysator **42** und eine Steuereinheit **43**. Das Hochdruck-Einspritzventil **47** ist neben der Zündkerze **48** angeordnet. Die Steuereinheit **43** bestimmt die Verbrennungsart als Antwort auf die Betätigung des Fahrpedals und die Brennkraftmaschinendrehzahl mittels einer Verbrennungsart-Bestimmungseinrichtung. Nach der Berechnung des Soll-Luft-/Kraftstoffverhältnisses durch eine Soll-Luft-/Kraftstoffverhältnis-Berechnungseinrichtung als Antwort auf die Verbrennungsart wird von einer Kraftstoffeinspritz-Berechnungseinrichtung die Einspritzmenge berechnet. Andererseits wird durch eine Drosselklappenöffnungswert-Berechnungseinrichtung als Antwort auf die Verbrennungsart der Drosselklappenöffnungswert berechnet.

[0070] In Fig. 11 sind ferner ein Lufteinlaßventil **46**, ein Kolben **45** und ein Auslaßventil **50** gezeigt. Das hier verwendete Kraftstoffeinspritzventil **47** ist das gleiche wie dasjenige der in Fig. 2 gezeigten Ausführung **1**. Auf einem Teil des Ventils, der dem Verbrennungsgas ausgesetzt ist, ist ein Ablagerungsansammlungs-Verhinderungsfilm gemäß der Erfindung ausgebildet. Die Tests mit der Brennkraftmaschine wurden in der gleichen Weise wie in den anderen Ausführungen ausgeführt. Die Dicke des Films der Ablagerungsverhinderungsbeschichtung betrug ungefähr 2 nm. Nach vierzig Betriebsstunden wurde die Durchflußmengen-Reduzierungsrate gemessen, wobei hierfür ein äußerst kleiner Wert von 2 % festgestellt wurde.

[0071] Das erfindungsgemäße Kraftstoffeinspritz-

ventil weist somit die folgenden vorteilhaften Merkmale auf: Die Ansammlung von Niederschlägen auf der Oberfläche des Kraftstoffeinspritzventils während der Verbrennung von Benzin kann verhindert werden, außerdem können angesammelte Ablagerungen vom Kraftstoffeinspritzventil einfach entfernt werden. Dadurch kann die Optimierung der Benzinkonzentration und der Luftmenge für eine lange Betriebsdauer sichergestellt werden, so daß die Steuerung einer Super-Magerverbrennung möglich ist, was die Schaffung von Kraftfahrzeugen mit verbessertem Kraftstoffverbrauch ermöglicht.

Patentansprüche

1. Kraftstoffeinspritzventil, mit einem Kraftstoffeinspritzauslass (**31**) **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche eines den Kraftstoffeinspritzauslass (**31**) bildenden Wandabschnitts des Einspritzventils mit einer mindestens 1,5 nm dicken Schicht aus einer Perfluorpolyether-Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 bis 6000 beschichtet ist.

2. Kraftstoffeinspritzventil nach Patentanspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die Perfluorpolyether-Verbindung als Perfluorpolyether-Verbindung 1 durch die chemische Formel:

$F\text{-}(C_XF_{2X}O)_n\text{-}A$ oder

$A\text{-}\{(C_XF_{2X}O)_n\}\text{-}A$

definiert ist, wobei X eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, die bei Wiederholung unterschiedlich sein kann, n ein Wert ist, mit dem das numerische durchschnittliche Molekulargewicht von $(CxF_2xO)_n$ 2000 oder mehr wird, und A ein Rest ist.

3. Kraftstoffeinspritzventil nach Patentanspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, dass die Perfluorpolyether-Verbindung als Perfluorpolyether-Verbindung 2 durch die chemische Formel

$F\text{-}(C_XF_{2X}O)_n\text{-}C_2F_4\text{-}B$ oder

$B\text{-}\{(C_XF_{2X}O)_n\}\text{-}B$

definiert ist, wobei X eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, die bei Wiederholung verschieden sein kann, n ein Wert ist, mit dem das numerische durchschnittliche Molekulargewicht von $(C_XF_{2X}O)_n$ 2000 oder mehr wird, und B eine Restgruppe bestehend aus einer Alkoxy-Silan-Gruppe ist.

4. Kraftstoffeinspritzventil nach Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus einer der Perfluorpolyether-Verbindungen 1 oder 2 über eine Haftungsbeschleunigungsschicht aufgebracht ist, die ein organischer Polymerfilm oder ein Oxidfilm ist.

5. Kraftstoffeinspritzventil nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus der Perfluorpolyether-Verbindung eine Dicke von max. 30 nm aufweist.

6. Kraftstoffeinspritzventil nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kraftstoffeinspritzauslass (**31**) einen Durchmesser im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm besitzt.

7. Kraftstoffeinspritzventil, nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umgebung des den Kraftstoffeinspritzauslass (**31**) bildenden Wandabschnitts aus rostfreiem Ferrit-Stahl besteht, der C in einer Menge von 0,6 bis 1,5 Gew.-%, Si in einer Menge von 1 Gew.-% oder weniger, Mn in einer Menge von 1,5 Gew.-% oder weniger und Cr in einer Menge von 15 bis 20 Gew.-% enthält.

8. Kraftstoffeinspritzventil nach einem der vorhergehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schicht aus der Perfluorpolyether-Verbindung im Bereich von 1,5 bis 10 nm liegt.

9. Brennkraftmaschine mit Direkteinspritzung, die versehen ist mit einem Zylinderkopf, der eine Lufteinlasseinrichtung (**46**) und eine Abgasauslasseinrichtung (**50**) enthält, einem Kolben (**45**), der sich in einem Zylinder hin und her bewegt, einem Kraftstoffeinspritzventil (**47**) zum Einspritzen von Kraftstoff in eine Brennkammer und einer Zündeinrichtung (**48**) zum Zünden des zerstäubten Kraftstoffs von dem Kraftstoffeinspritzventil (**47**), dadurch gekennzeichnet, dass das Kraftstoffeinspritzventil (**47**) nach einem der Ansprüche 1 bis 8 ausgebildet ist.

10. Kraftfahrzeug mit einer Brennkraftmaschine mit Direkteinspritzung nach Anspruch 9.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

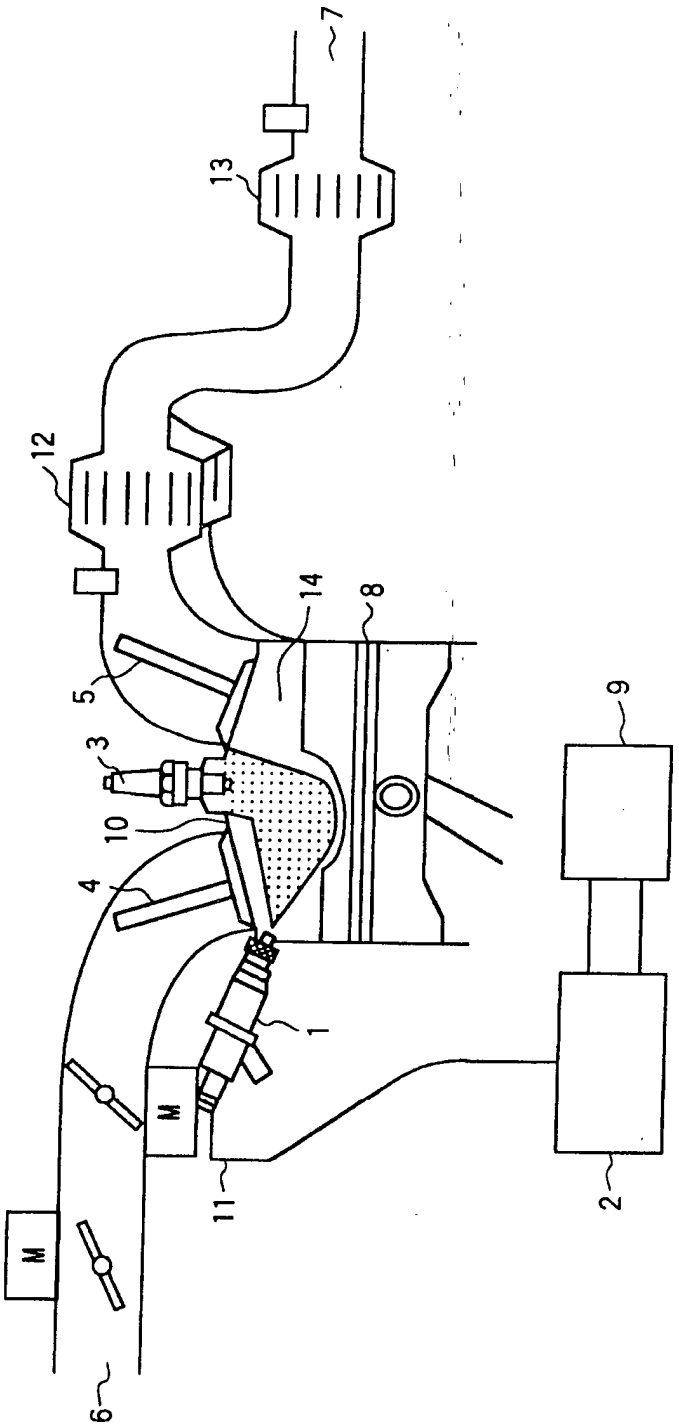


FIG.2

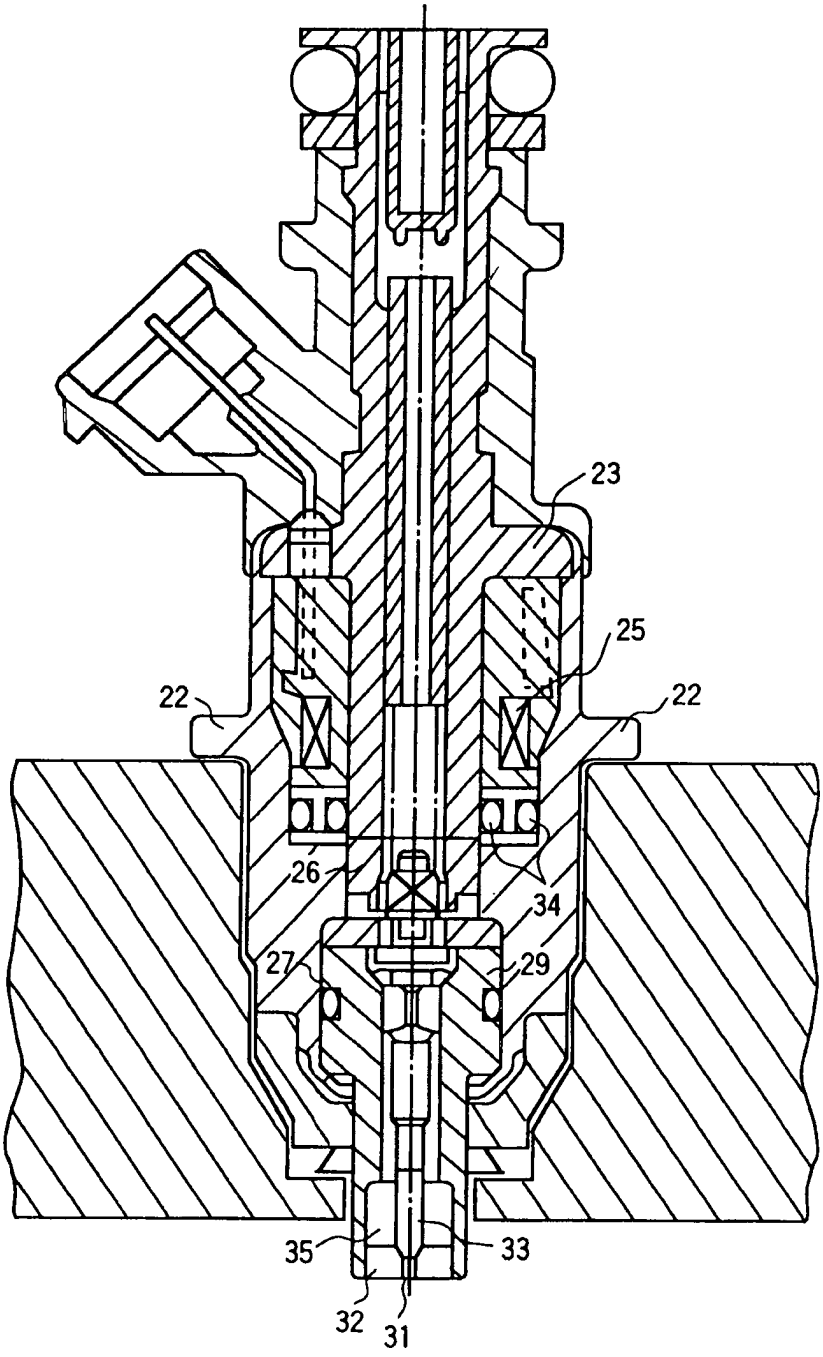


FIG.3

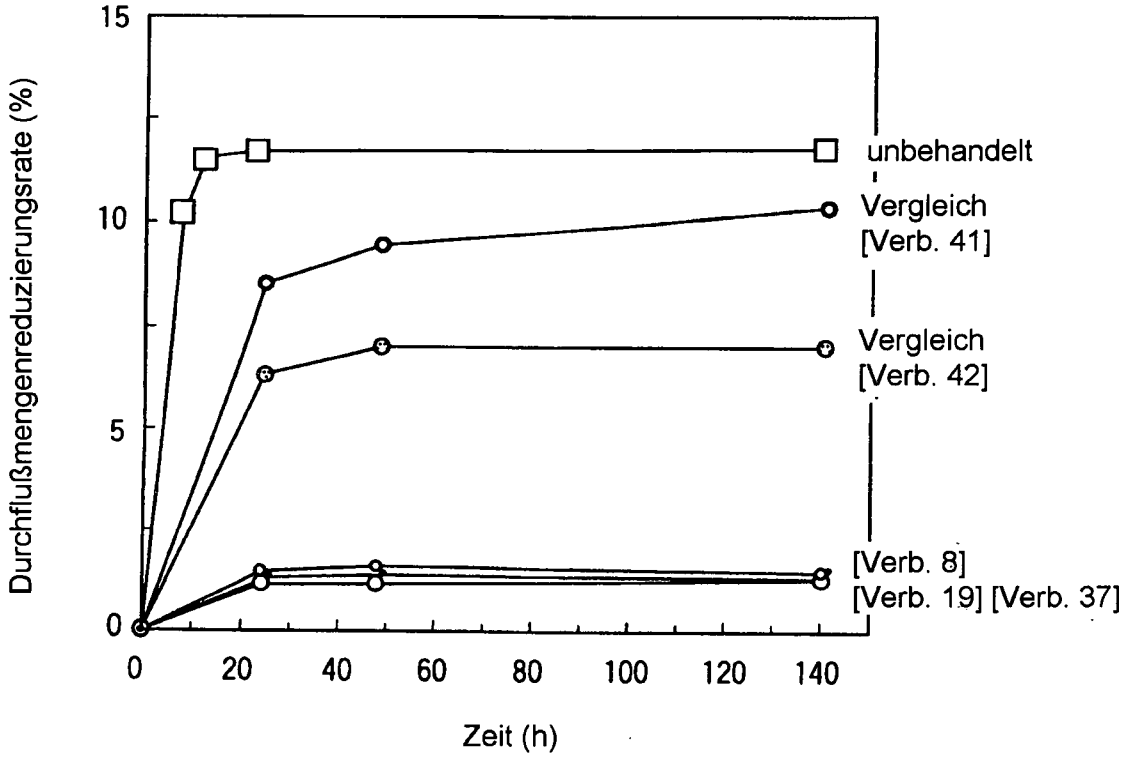

15
10
5
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Durchflußmengenreduzierungsrate (%)
Zeit (h)
unbehandelt
Vergleich
[Verb. 41]
Vergleich
[Verb. 42]
[Verb. 8]
[Verb. 19] [Verb. 37]

FIG.4

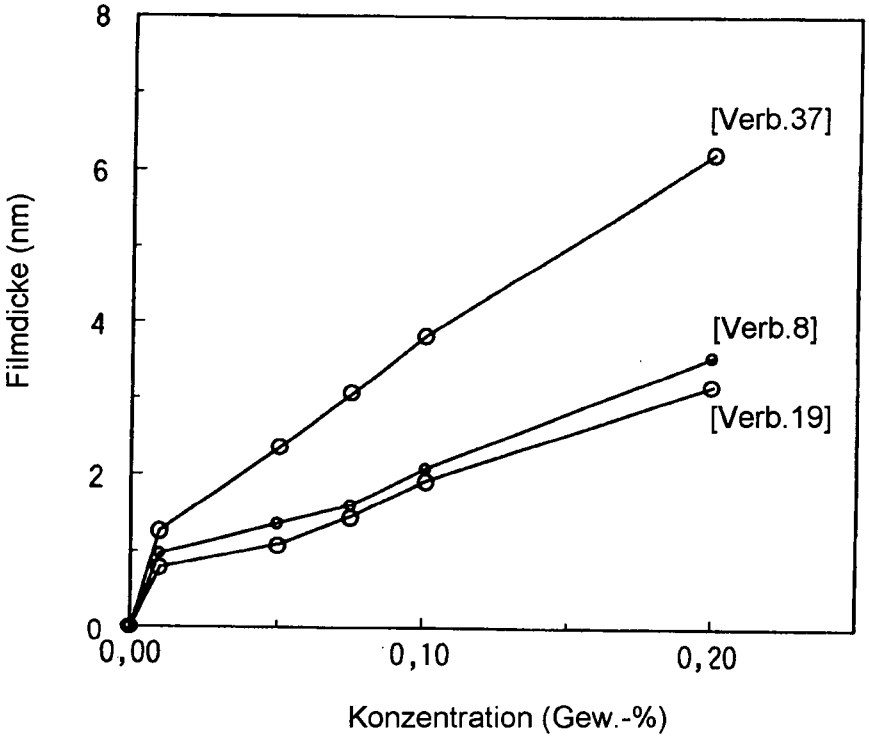

8
6
4
2
0
0,00
0,10
0,20
Filmdicke (nm)
Konzentration (Gew.-%)
[Verb.37]
[Verb.8]
[Verb.19]

FIG.5

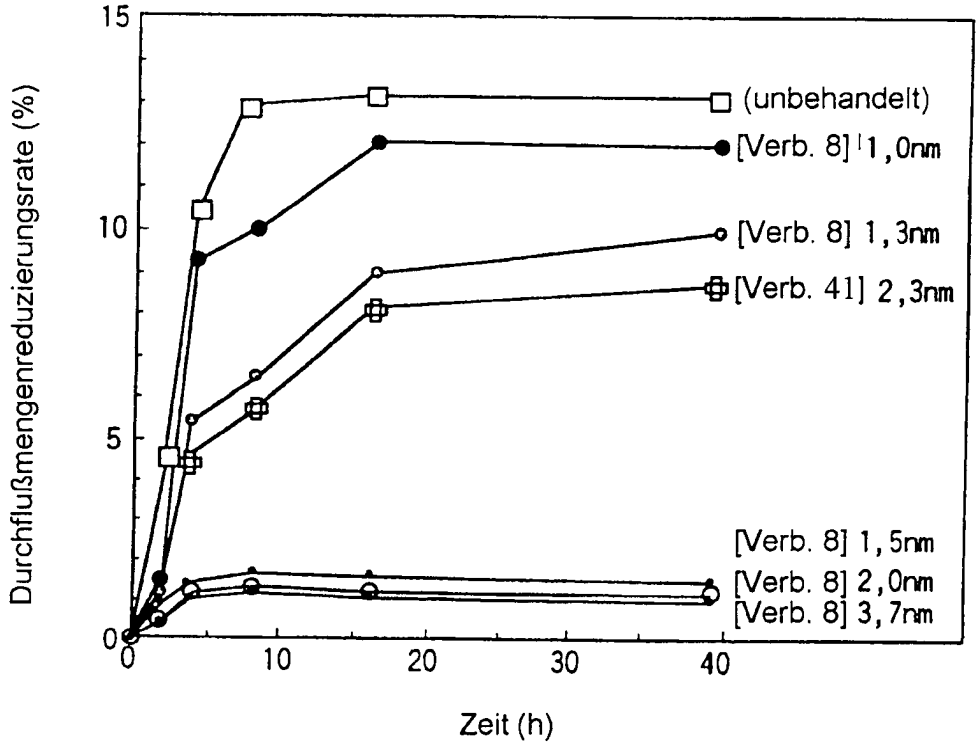

Durchflußmengenreduzierungsrate (%)
15
10
5
0
0
10
20
30
40
Zeit (h)
(unbehandelt)
[Verb. 8] 1,0nm
[Verb. 8] 1,3nm
[Verb. 41] 2,3nm
[Verb. 8] 1,5nm
[Verb. 8] 2,0nm
[Verb. 8] 3,7nm

FIG.6

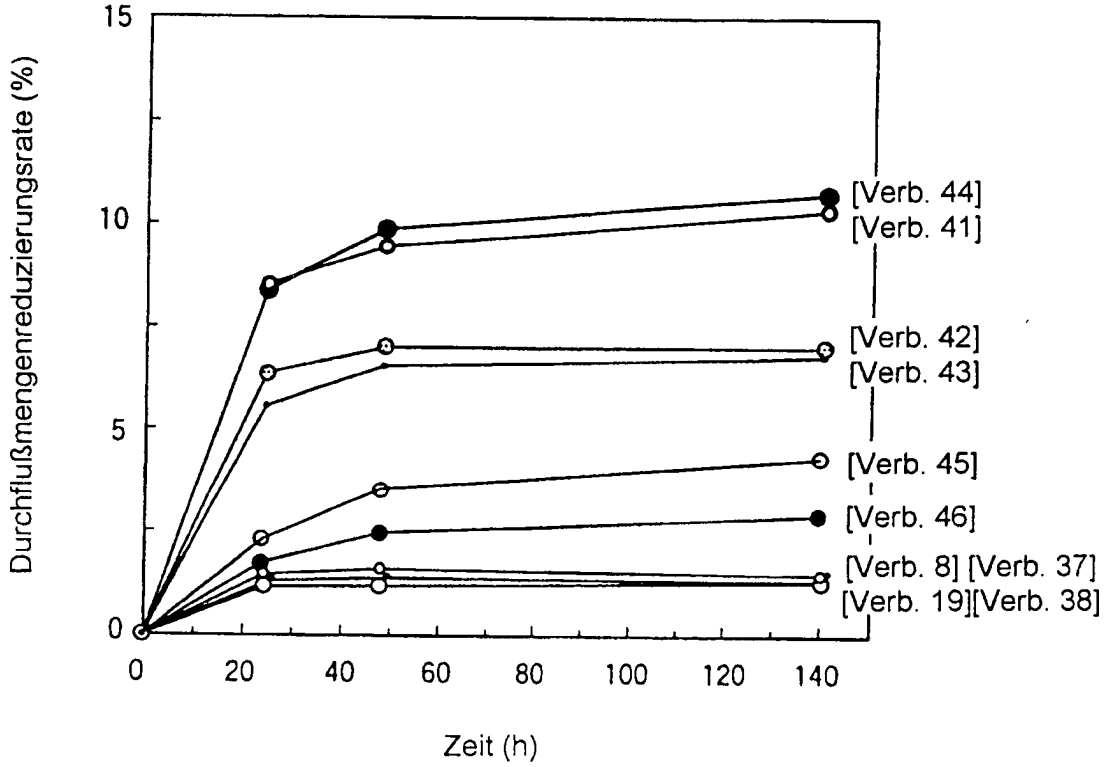

Durchflußmengenreduzierungsrate (%)
15
10
5
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Zeit (h)
[Verb. 44]
[Verb. 41]
[Verb. 42]
[Verb. 43]
[Verb. 45]
[Verb. 46]
[Verb. 8] [Verb. 37]
[Verb. 19][Verb. 38]

FIG.7

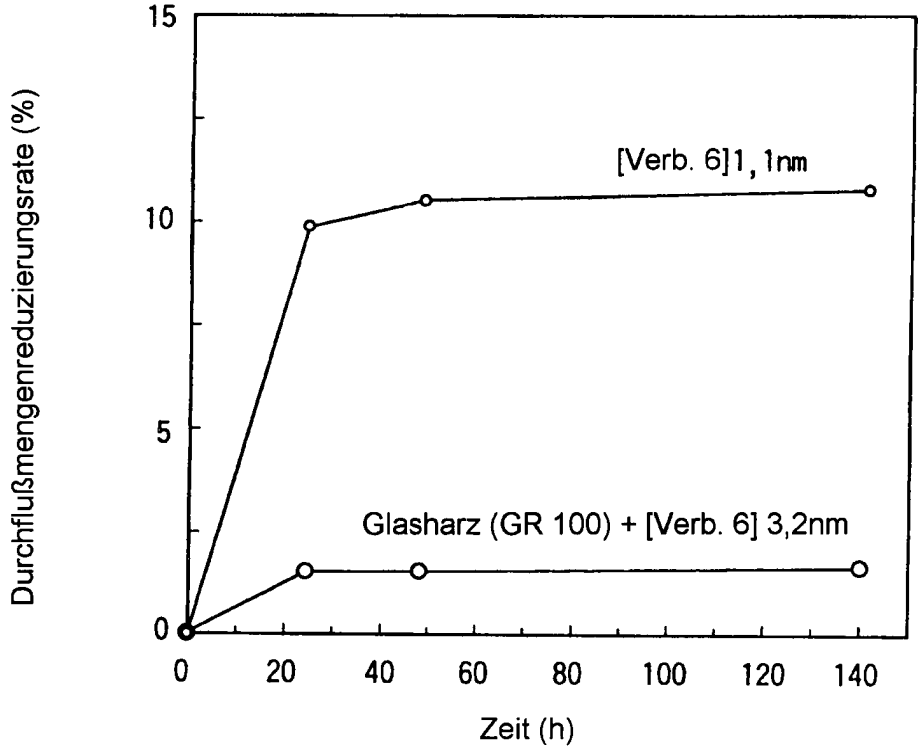

15
10
5
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Durchflußmengenreduzierungsrate (%)
Zeit (h)
[Verb. 6]1,1nm
Glasharz (GR 100) + [Verb. 6] 3,2nm

FIG.8

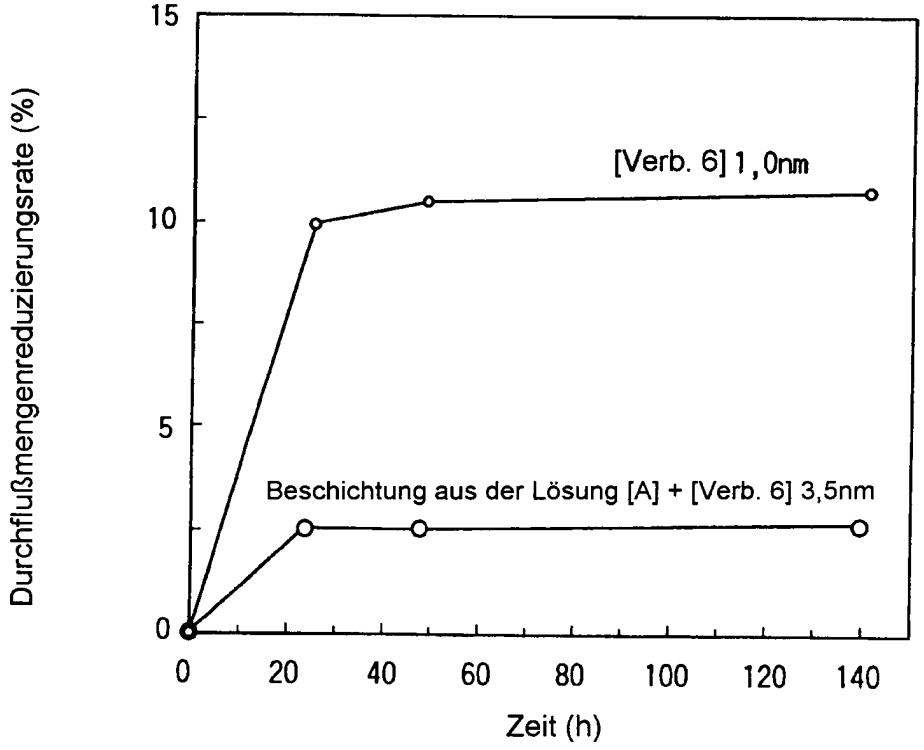

15
10
5
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Durchflußmengenreduzierungsrate (%)
Zeit (h)
[Verb. 6] 1,0nm
Beschichtung aus der Lösung [A] + [Verb. 6] 3,5nm

FIG.9

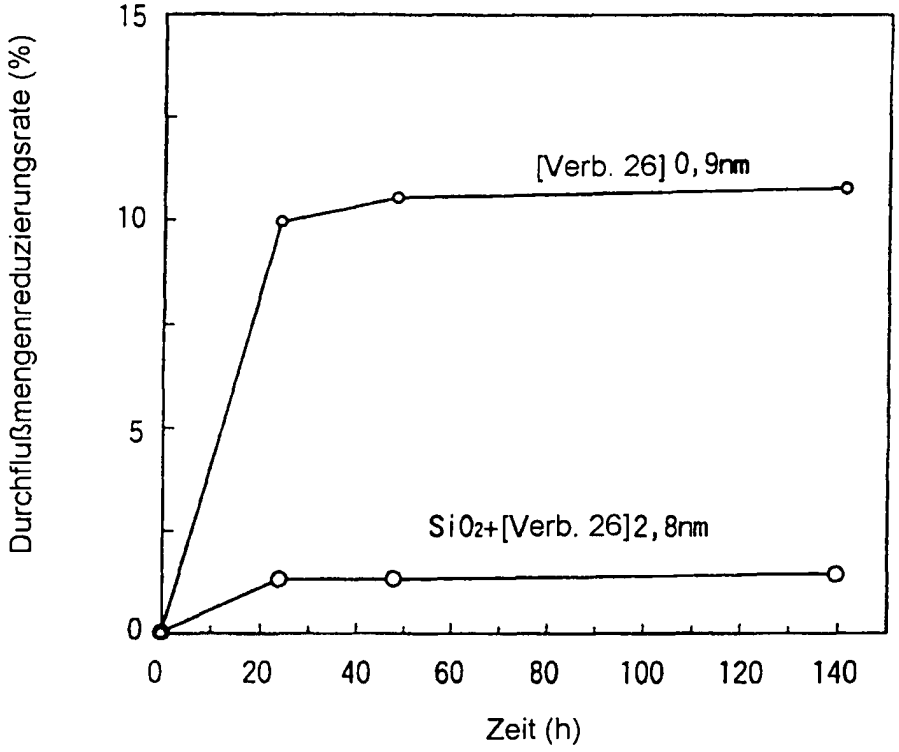

Durchflußmengenreduzierungsrate (%)
15
10
5
0
[Verb. 26] 0,9nm
SiO2+[Verb. 26]2,8nm
0
20
40
60
80
100
120
140
Zeit (h)

FIG.10

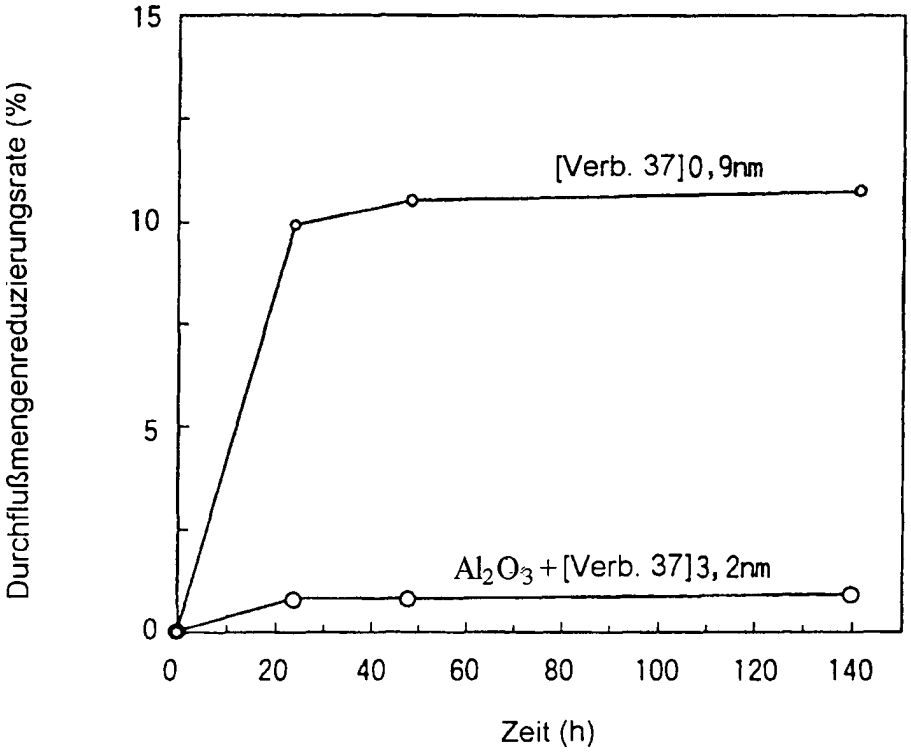

Durchflußmengenreduzierungsrate (%)
15
10
5
0
[Verb. 37]0,9nm
Al2O3+[Verb. 37]3,2nm
0
20
40
60
80
100
120
140
Zeit (h)

FIG.11

