

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5643095号
(P5643095)

(45) 発行日 平成26年12月17日(2014.12.17)

(24) 登録日 平成26年11月7日(2014.11.7)

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

請求項の数 13 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2010-526373 (P2010-526373)	(73) 特許権者	508020258
(86) (22) 出願日	平成20年9月25日 (2008.9.25)		インノスペック リミテッド
(65) 公表番号	特表2010-540710 (P2010-540710A)		I N N O S P E C L I M I T E D
(43) 公表日	平成22年12月24日 (2010.12.24)		イギリス国 シーエイチ65 4イーワイ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2008/050864		チェッシャー エルスマiaport オイル
(87) 国際公開番号	W02009/040582		ルサイツロード インノスペックマニユフ
(87) 国際公開日	平成21年4月2日 (2009.4.2)		ァクチャリングパーク
審査請求日	平成23年8月26日 (2011.8.26)	(74) 代理人	100107984
(31) 優先権主張番号	0718858.4		弁理士 廣田 雅紀
(32) 優先日	平成19年9月27日 (2007.9.27)	(72) 発明者	レイド ジャックリン
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		イギリス国 エルエル12 9ティーキュー
(31) 優先権主張番号	0808404.8		ー シマウフリンシャー シマウレイン
(32) 優先日	平成20年5月9日 (2008.5.9)		ストーンヒルバーンズ チェッシャービュー
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	審査官	森 健一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ディーゼル燃料組成物を使用する高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンにおけるエンジン性能を改善するための、該ディーゼル燃料組成物における添加剤の使用であって、前記添加剤が、

- (a) アルデヒドと、
- (b) ポリアミンと、
- (c) 置換されていてもよいフェノールと

の間のマンニッヒ反応の生成物であり、

成分(c)の1つ又はそれぞれの置換基が、300未満の平均分子量を有し、前記燃料システムが 1.350×10^5 Paを超える圧力を有する、使用。

【請求項2】

性能の改善が、エンジンの出力損失の低減及び/又はエンジンの噴射器の堆積物の低減により測定され得る、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

添加剤生成物が、1000未満の分子量を有する、請求項1又は2のいずれかに記載の使用。

【請求項4】

成分(a)がホルムアルデヒドを含む、請求項1～3のいずれかに記載の使用。

【請求項5】

10

20

成分 (b) がポリアルキレンポリアミンである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の使用。

【請求項 6】

成分 (b) が、3 ~ 8 個の窒素原子を有するポリエチレンポリアミンである、請求項 5 に記載の使用。

【請求項 7】

成分 (c) が、パラ位で一置換されているアルキル置換フェノールである、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の使用。

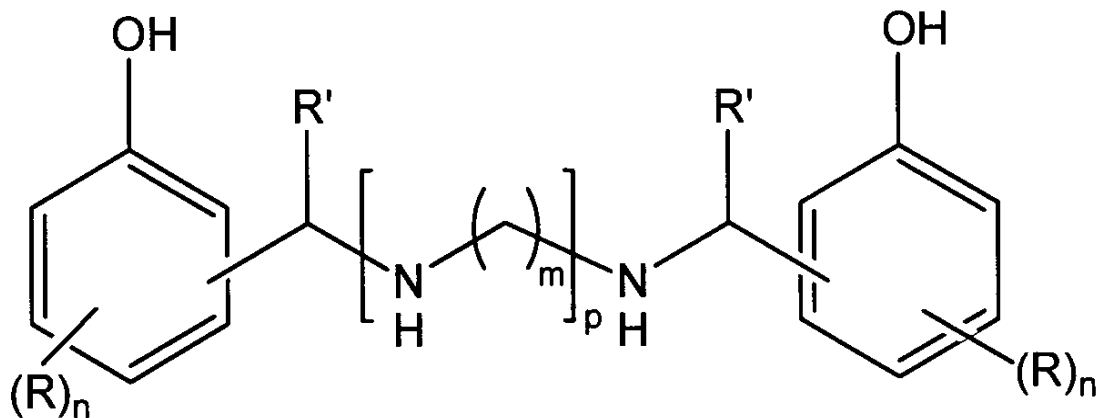
【請求項 8】

成分 (c) が C 1 2 アルキル置換基を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の使用。

【請求項 9】

性能向上添加剤が、式：

【化 1】

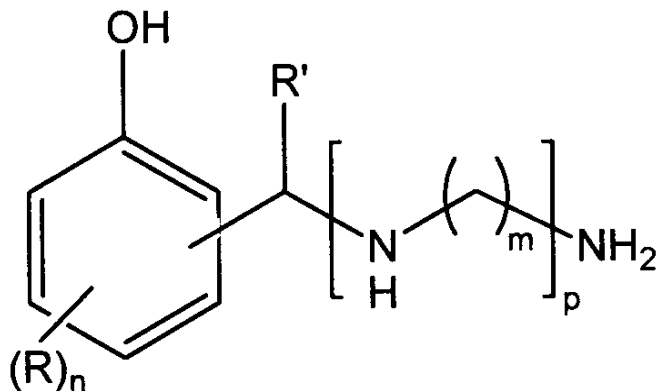


の分子を含み、式中、各 R は、置換されていてもよいアルキル基から独立して選択され、各 R は同一又は異なってもよく、R' は、アルデヒド成分 (a) の残基であり、n は 0 ~ 4 であり、m は 1 ~ 6 であり、p は 1 ~ 12 である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の使用。

【請求項 10】

性能向上添加剤が、式：

【化 2】

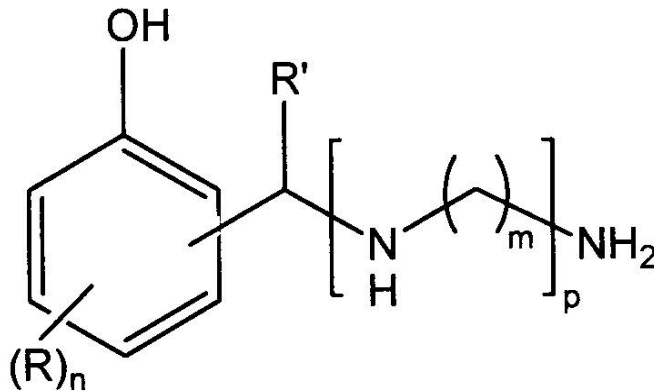


の分子をさらに含み、式中、各 R は、置換されていてもよいアルキル基から独立して選択され、各 R は同一又は異なってもよく、R' は、アルデヒド成分 (a) の残基であり、n は 0 ~ 4 であり、m は 1 ~ 6 であり、p は 1 ~ 10 である、請求項 9 に記載の使用。

【請求項 11】

性能向上添加剤が、式：

【化3】



10

の分子を含み、式中、各Rは、置換されていてもよいアルキル基から独立して選択され、各Rは同一又は異なってもよく、R'は、アルデヒド成分(a)の残基であり、nは0~4であり、mは1~6であり、pは1~10である、請求項1~8のいずれかに記載の使用。

【請求項12】

20

性能向上添加剤が、ディーゼル燃料組成物中に0.01~100ppmの量で存在する、請求項1~11のいずれかに記載の使用。

【請求項13】

ディーゼル燃料組成物が、窒素含有洗浄剤をさらに含む、請求項1~12のいずれかに記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料組成物及び該組成物への添加剤に関する。具体的には、本発明は、ディーゼル燃料組成物への添加剤、特に高圧燃料システムを備えるディーゼルエンジンにおける使用に好適な添加剤に関する。

30

【背景技術】

【0002】

消費者の需要及び法規制により、ディーゼルエンジンは近年エネルギー効率が格段に向上しており、改善された性能を示し、またエミッションが低減されている。

【0003】

性能及びエミッションにおけるこれらの改善は、燃焼行程の改善によりもたらされた。この改善された燃焼に必要な燃料微粒化を達成するために、より高い噴射圧及び縮小された燃料噴射器ノズル穴径を使用する燃料噴射機器が開発された。噴射ノズルでの燃料圧は、現在一般に1500バール(1.5×10⁸Pa)を超える。また、これらの圧力を達成するために燃料に対してなされるべき作業により、燃料の温度が上昇する。これらの高い圧力及び温度は、燃料の劣化をもたらす可能性がある。

40

【0004】

高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンは、重作業用ディーゼルエンジン及びより小型の乗用車型ディーゼルエンジンを含み得るが、これらに限定されない。重作業用ディーゼルエンジンは、最大出力4300kWの20気筒改良型を有するMTU社製シリーズ4000ディーゼル等の非常に強力なエンジン、又は、6気筒で出力が約240kWのRenault社製dXi7等のエンジンを含み得る。典型的な乗用車ディーゼルエンジンは、4気筒で出力が改良型に依存して100kW以下のPeugeot社製DW10である。

【0005】

50

本発明に関連するディーゼルエンジンのすべてにおいて、共通の特徴は高圧燃料システムである。典型的には、1350バール($1.35 \times 10^8 \text{ Pa}$)を超える圧力が使用されるが、しばしば最大2000バール($2 \times 10^8 \text{ Pa}$)以上の圧力も存在し得る。

【0006】

そのような高圧燃料システムの限定されない2つの例は、コモンレールを通して燃料を燃料噴射弁に供給する高圧ポンプを使用して燃料が圧縮される、コモンレール噴射システム、並びに、高圧ポンプ及び燃料噴射弁を1つのアセンブリとして統合し、2000バール($2 \times 10^8 \text{ Pa}$)を超える最高噴射圧を達成するユニット噴射システムである。両方のシステムにおいて、燃料の加圧時に燃料が高温となり、しばしば約100以上の温度に達する。

10

【0007】

コモンレールシステムにおいては、燃料は、噴射器に送達される前に中央蓄圧レール内又は別個の蓄圧器に高圧下で貯蔵される。多くの場合、加熱された燃料の一部が燃料システムの低圧側に戻されるか、燃料タンクに戻される。ユニット噴射システムにおいては、高噴射圧を生成するために、燃料は噴射器内で圧縮される。一方これにより、燃料の温度が上昇する。

【0008】

両方のシステムにおいて、燃料は噴射前に噴射器本体内に存在し、そこで燃焼室からの熱によりさらに加熱される。噴射器の先端における燃料の温度は、250~350まで高くなり得る。したがって、燃料は、噴射前に、1350バール($1.35 \times 10^8 \text{ Pa}$)~2000バール($2 \times 10^8 \text{ Pa}$)超の圧力、及び約100~350の温度で負荷を受け、時には燃料システム内に再循環され、こうして燃料がこれらの条件を経験する時間が増加する。

20

【0009】

ディーゼルエンジンにおける一般的な問題は、噴射器、特に噴射器本体及び噴射器ノズルの汚損である。汚損はまた、燃料フィルターにも生じ得る。噴射器ノズルの汚損は、ノズルがディーゼル燃料からの堆積物で閉塞されると生じる。燃料フィルターの汚損は、燃料の燃料タンクへの再循環に関連し得る。堆積物は燃料の劣化とともに増加する。堆積物は、炭素質のコークス様残渣、又は粘着質若しくはガム様残渣の形態をとり得る。いくつかの状況において、非常に高い添加剤の添加率(treat rate)が、堆積物の増加をもたらす。ディーゼル燃料は、加熱されるほど、特に圧力下で加熱されると、ますます不安定となる。したがって、高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンは、燃料劣化の増加をもたらす。

30

【0010】

噴射器汚損の問題は、いかなる種類のディーゼル燃料を使用する際にも生じ得る。しかしながら、いくつかの燃料が特に汚損をもたらす傾向を有し得るか、又は、これらの燃料が使用されると、汚損がより急速に生じ得る。例えば、バイオディーゼルを含有する燃料は、噴射器汚損をより生成しやすいことが判明している。金属種を含有するディーゼル燃料もまた、堆積物の増加につながる可能性がある。金属種は、添加剤組成物として燃料に意図的に添加され得るか、又は汚染物質種として存在し得る。汚染は、燃料分配システム、自動車分配システム、自動車燃料システム、その他の金属成分及び潤滑油からの金属種が燃料中に溶解又は分散した場合に生じる。

40

【0011】

具体的には、遷移金属、特に銅及び亜鉛種が、堆積物の増加をもたらす。これらは、典型的には、数ppb(10億分の1)~50ppmまでのレベルで存在し得るが、問題を引き起こしやすいレベルは、0.1~50ppm、例えば0.1~10ppmであると考えられる。

【0012】

噴射器が閉塞される、又は部分的に閉塞されると、燃料の送達がより非効率的となり、燃料の空気との混合が不十分となる。これは経時的にエンジン出力の損失、排出ガスの増

50

加及び燃費の悪化につながる。

【0013】

噴射器ノズル穴のサイズが縮小されると、堆積物蓄積の相対的影響がより顕著となる。単純計算によれば、500 μmの穴内の5 μmの堆積物層は流動面積を4%低下させ、一方200 μmの穴内の同じ5 μmの堆積物層は流動面積を9.8%低下させる。

【0014】

現在、窒素含有洗浄剤をディーゼル燃料に添加してコークス化を低減することができる。典型的な窒素含有洗浄剤は、ポリイソブチレン置換コハク酸誘導体のポリアルキレンポリアミンとの反応により形成される洗浄剤である。しかしながら、より微細な噴射器ノズルを含むより新しいエンジンはより敏感であり、現在のディーゼル燃料は、これらのより

10

【0015】

これらのより小さいノズル穴を含有するエンジンで性能を維持するためには、極めて高い添加率の既存の添加剤を使用する必要がある。これは、非効率的で費用を要し、いくつかの場合には非常に高い添加率が汚損をもたらす可能性もある。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者は、高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンにおいて使用する際、従来技術のディーゼル燃料組成物と比較して改善された性能を提供するディーゼル燃料組成物を開発した。

20

【0017】

本発明の第1の態様によれば、性能向上添加剤を含むディーゼル燃料組成物であって、性能向上添加剤は、

(a) アルデヒドと、

(b) ポリアミンと、

(c) 置換されていてもよいフェノールと

の間のマンニッヒ反応の生成物であり、

フェノール成分(c)の1つ又はそれぞれの置換基は、400未満の平均分子量を有する。

30

【0018】

好ましくは、性能向上添加剤生成物の分子は、10000未満、好ましくは7500未満、好ましくは2000未満、より好ましくは1500未満、好ましくは1300未満、例えば1200未満、好ましくは1100未満、例えば1000未満の平均分子量を有する。

【0019】

好ましくは、性能向上添加剤生成物は、900未満、より好ましくは850未満、最も好ましくは800未満の分子量を有する。

【発明を実施するための形態】

【0020】

アルデヒド成分(a)として任意のアルデヒドを使用することができる。好ましくは、アルデヒド成分(a)は、脂肪族アルデヒドである。好ましくは、アルデヒドは、1~10個の炭素原子、好ましくは1~6個の炭素原子、より好ましくは1~3個の炭素原子を有する。最も好ましくは、アルデヒドはホルムアルデヒドである。

40

【0021】

ポリアミン成分(b)は、2個以上のアミン基を含む任意の化合物から選択することができる。好ましくは、ポリアミンはポリアルキレンポリアミンである。好ましくは、ポリアミンは、アルキレン成分が1~6個、好ましくは1~4個、最も好ましくは2~3個の炭素原子を有するポリアルキレンポリアミンである。最も好ましくは、ポリアミンはポリエチレンポリアミンである。

50

【0022】

好ましくは、ポリアミンは、2～15個の窒素原子、好ましくは2～10個の窒素原子、より好ましくは2～8個の窒素原子、又はいくつかの場合には3～8個の窒素原子を有する。

【0023】

特に好ましい実施形態において、ポリアミン成分(b)は、 $R^1R^2NCHR^3CHR^4NR^5R^6$ 部分を含み、式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のそれぞれは、水素及び置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルキルアリール又はアリールアルキル置換基から独立して選択される。

【0024】

したがって、本発明のマンニッヒ反応生成物を作製するために使用されるポリアミン反応物質は、好ましくは、置換されていてもよいエチレンジアミン残基を含む。

【0025】

好ましくは、 R^1 及び R^2 のうちの少なくとも1つが水素である。好ましくは、 R^1 及び R^2 の両方が水素である。

【0026】

好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 のうちの少なくとも2つが水素である。

【0027】

好ましくは、 R^3 及び R^4 のうちの少なくとも1つが水素である。いくつかの好ましい実施形態において、 R^3 及び R^4 のそれぞれが水素である。いくつかの実施形態において、 R^3 が水素であり、 R^4 がアルキル、例えば C_1 - C_4 アルキル、特にメチルである。

【0028】

好ましくは、 R^5 及び R^6 のうちの少なくとも1つは、置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルキルアリール又はアリールアルキル置換基である。

【0029】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうちの少なくとも1つが水素ではない実施形態において、それぞれは、置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルキルアリール又はアリールアルキル部分から独立して選択される。好ましくは、それぞれは、水素及び置換されていてもよい $C(1-6)$ アルキル部分から独立して

【0030】

特に好ましい化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 のそれぞれは水素であり、 R^6 は、置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルキルアリール又はアリールアルキル置換基である。好ましくは、 R^6 は、置換されていてもよい $C(1-6)$ アルキル部分である。

【0031】

そのようなアルキル部分は、ヒドロキシル、アミノ(特に非置換アミノ; $-NH-$ 、 $-NH_2$)、スルホ、スルホキシ、 $C(1-4)$ アルコキシ、ニトロ、ハロ(特にクロロ又はフルオロ)及びメルカプトから選択される1又は複数の基で置換されていてもよい。

【0032】

アルキル鎖中に組み込まれた1又は複数のヘテロ原子、例えばO、N又はSが存在し、エーテル、アミン又はチオエーテルを成してもよい。

【0033】

特に好ましい置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 は、ヒドロキシ- $C(1-4)$ アルキル及びアミノ- $(C(1-4)$ アルキル、特に $HO-CH_2-CH_2-$ 及び $H_2N-CH_2-CH_2-$ である。

【0034】

好適には、ポリアミンはアミン官能基のみを含むか、又はアミン及びアルコール官能基を含む。

10

20

30

40

50

【0035】

ポリアミンは、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、ヘプタエチレンオクタミン、プロパン-1, 2-ジアミン、2(2-アミノ-エチルアミノ)エタノール、及び N^1, N^1 -ビス(2-アミノエチル)エチレンジアミン($N(CH_2CH_2NH_2)_3$)から選択することができる。最も好ましくは、ポリアミンは、テトラエチレンペンタミン又は特にエチレンジアミンを含む。

【0036】

市販のポリアミン源は、典型的には異性体及び/又はオリゴマーの混合物を含有し、これらの市販の混合物から調製される生成物は本発明の範囲内に包含される。

10

【0037】

置換されていてもよいフェノール成分(c)は、(フェノールのOHに加えて)芳香環上で0~4個の基で置換されていてもよい。例えば、これは、三置換又は二置換フェノールであってもよい。最も好ましくは、成分(c)は一置換フェノールである。置換は、オルト、及び/又はメタ、及び/又はパラ位であってもよい。

【0038】

各フェノール部分は、アルデヒド/アミン残基でオルト、メタ又はパラ置換されていてもよい。アルデヒド残基がオルト又はパラ置換した化合物が最も一般的に形成される。化合物の混合物を得ることもできる。好ましい実施形態において、開始フェノールはパラ置換されており、したがってオルト置換された生成物が得られる。

20

【0039】

フェノールは、任意の一般的な基、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ニトリル基、カルボン酸、エステル、エーテル、アルコキシ基、ハロ基、さらなるヒドロキシ基、メルカプト基、アルキルメルカプト基、アルキルスルホキシ基、スルホキシ基、アリール基、アリールアルキル基、置換若しくは非置換アミン基又はニトロ基のうちの1又は複数で置換されていてもよい。

【0040】

好ましくは、フェノールは、1又は複数の置換されていてもよいアルキル置換基を有する。アルキル置換基は、例えばヒドロキシル、ハロ(特にクロロ及びフルオロ)、アルコキシ、アルキル、メルカプト、アルキルスルホキシ、アリール又はアミノ残基で置換されていてもよい。好ましくは、アルキル基は、本質的に炭素及び水素原子からなる。置換フェノールは、1又は複数の二重及び/又は三重結合を含む、アルケニル又はアルキニル残基を含み得る。最も好ましくは、成分(c)はアルキル鎖が飽和したアルキル置換フェノール基である。アルキル鎖は直鎖状又は分岐状であってもよい。好ましくは、成分(c)はモノアルキルフェノール、特にパラ置換モノアルキルフェノールである。

30

【0041】

好ましくは、成分(c)は、フェノールが全部で28個未満の炭素原子、好ましくは24個未満の炭素原子、より好ましくは20個未満の炭素原子、好ましくは18個未満の炭素原子、好ましくは16個未満の炭素原子、最も好ましくは14個未満の炭素原子を有する1又は複数のアルキル鎖を有するアルキル置換フェノールを含む。

40

【0042】

好ましくは、成分(c)の1つ又はそれぞれのアルキル置換基は、4~20個の炭素原子、好ましくは6~18個、より好ましくは8~16個、特に10~14個の炭素原子を有する。特に好ましい実施形態において、成分(c)はC12アルキル置換基を有するフェノールである。

【0043】

好ましくは、フェノール成分(c)の1つ又はそれぞれの置換基は、350未満、好ましくは300未満、より好ましくは250未満、最も好ましくは200未満の分子量を有する。フェノール成分(c)の1つ又はそれぞれの置換基は、好適には、100~250、例えば150~200の分子量を有し得る。

50

【0044】

成分(c)の分子は、好ましくは1800未満、好ましくは800未満、好ましくは500未満、より好ましくは450未満、好ましくは400未満、好ましくは350未満、より好ましくは325未満、好ましくは300未満、最も好ましくは275未満の平均分子量を有する。

【0045】

成分(a)、(b)及び(c)は、それぞれ、化合物の混合物及び/又は異性体の混合物を含み得る。

【0046】

本発明の性能向上添加剤は、好ましくは、成分(a)、(b)及び(c)を、5:1:5~0.1:1:0.1、より好ましくは3:1:3~0.5:1:0.5のモル比で反応させることにより得られる反応生成物である。

10

【0047】

本発明の性能向上添加剤を形成するためには、好ましくは、成分(a)及び(b)を、4:1~1:1(アルデヒド:ポリアミン)、好ましくは2:1~1:1のモル比で反応させる。

【0048】

本発明の好ましい性能向上添加剤を形成するためには、反応混合物中の成分(c)に対する成分(a)のモル比は、好ましくは少なくとも0.75:1、好ましくは0.75:1~4:1、好ましくは1:1~4:1、より好ましくは1:1~2:1である。過剰のアルデヒドが存在してもよい。好ましい実施形態において、成分(c)に対する成分(a)のモル比は、約1:1、例えば0.8:1~1.5:1又は0.9:1~1.25:1である。

20

【0049】

本発明の好ましい性能向上添加剤を形成するためには、性能向上添加剤を調製するために使用される反応混合物中の成分(b)に対する成分(c)のモル比は、好ましくは少なくとも1.5:1、より好ましくは少なくとも1.6:1、より好ましくは少なくとも1.7:1、例えば少なくとも1.8:1、好ましくは少なくとも1.9:1である。成分(b)に対する成分(c)のモル比は、5:1までであってもよく、例えば4:1まで、又は3.5:1までであってもよい。好適には、該モル比は3.25:1まで、3:1まで、2.5:1まで、2.3:1まで、又は2.1:1までである。

30

【0050】

本発明において使用される好ましい化合物は、典型的には、成分(a)、(b)及び(c)を、2部(A)対1部(b)±0.2部(b)対2部(c)±0.4部(c);好ましくは約2:1:2(a:b:c)のモル比で反応させることにより形成される。これらは、当技術分野において、ビス-マンニヒ反応生成物として一般に知られている。したがって、本発明は、アルデヒド、ポリアミン及び置換されていてもよいフェノールのビス-マンニヒ反応生成物により形成される性能向上添加剤を含むディーゼル燃料組成物を提供し、性能向上添加剤の分子の有用な割合が、ビス-マンニヒ反応生成物の形態であると考えられる。

40

【0051】

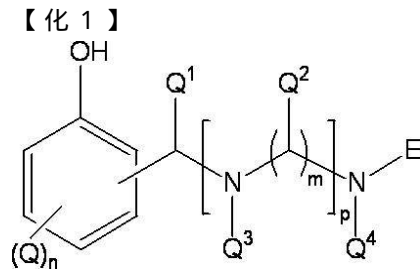
他の好ましい実施形態において、性能向上添加剤は、アルデヒド1モルとポリアミン1モル及びフェノール1モルとの反応生成物を含む。性能向上添加剤は、成分(a)、(b)、(c)の2:1:2モル比及び1:1:1モル比での反応から得られる化合物の混合物を含有し得る。代替的に、又は追加的に、性能向上添加剤は、置換されていてもよいフェノール1モルとアルデヒド2モル及びポリアミン2モルとの反応から得られる化合物を含み得る。

【0052】

本発明の反応生成物は、一般式X

【0053】

50



X

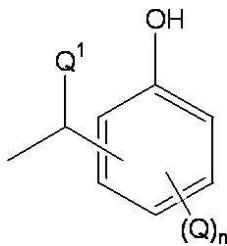
【0054】

10

により定義されると考えられ、式中、Eは、水素原子又は式

【0055】

【化2】



20

【0056】

で表される基を表し、1つ/それぞれのQは、置換されていてもよいアルキル基から独立して選択され、Q¹はアルデヒド成分の残基であり、mは1~6であり、nは0~4であり、pは0~12であり、Q²は、水素及び置換されていてもよいアルキル基から選択され、Q³は、水素及び置換されていてもよいアルキル基から選択され、Q⁴は、水素及び置換されていてもよいアルキル基から選択され、ただしpが0である場合、Q⁴はアミノ置換アルキル基である。

【0057】

nは、0、1、2、3、又は4であってもよい。好ましくは、nは1又は2であり、最も好ましくは1である。

30

【0058】

mは、好ましくは2又は3であるが、より大きくてもよく、アルキレン基は、直鎖状又は分岐状であってもよい。最も好ましくは、mは2である。

【0059】

Qは、好ましくは、30個までの炭素を有する置換されていてもよいアルキル基である。Qは、ハロ、ヒドロキシ、アミノ、スルホキシ、メルカプト、ニトロ、アリール残基で置換されていてもよく、又は、1若しくは複数の二重結合を含んでもよい。好ましくは、Qは、本質的に炭素及び水素原子からなる単純なアルキル基であり、主として飽和している。Qは、好ましくは5~20個、より好ましくは10~15個の炭素原子を有する。最も好ましくは、Qは、12個の炭素原子のアルキル鎖である。

40

【0060】

Q¹は、任意の好適な基であり得る。これは、ハロ、ヒドロキシ、ニトロ、アミノ、スルホキシ、メルカプト、アルキル、アリール若しくはアルケニルで置換されていてもよいアリール、アルキル、又はアルキニル基から選択することができる。好ましくは、Q¹は、水素又は置換されていてもよいアルキル基、例えば1~4個の炭素原子を有するアルキル基である。最も好ましくは、Q¹は水素である。

【0061】

好ましくは、pは、0~7、より好ましくは0~6、最も好ましくは0~4である。

【0062】

本発明のマンニッヒ反応生成物を形成するために使用されるポリアミンは、直鎖状又は

50

分岐状であってもよいが、直鎖型が式Xに示されている。実際には、いくつかの分岐が存在する可能性がある。また、式Xに示される構造において、2個の末端窒素原子はアルデヒド残基（複数可）を介してフェノール（複数可）に結合していてもよいが、ポリアミン鎖内の内部2級アミン部分がアルデヒドと反応し、それにより異なる異性体生成物が生じ得ることが、当業者に理解される。

【0063】

基 Q^2 は、水素でない場合、直鎖状又は分岐状アルキル基であってもよい。アルキル基は置換されていてもよい。そのようなアルキル基は、典型的には、1又は複数のアミノ置換基及び/又はヒドロキシル置換基を含み得る。

【0064】

Q^3 は、水素でない場合、直鎖状又は分岐状アルキル基であってもよい。アルキル基は置換されていてもよい。そのようなアルキル基は、典型的には、1又は複数のアミノ置換基及び/又はヒドロキシル置換基を含み得る。

【0065】

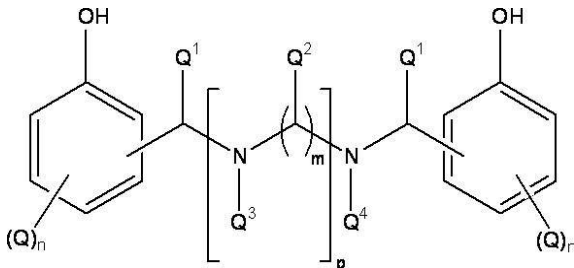
Q^4 は、水素でない場合、直鎖状又は分岐状アルキル基であってもよい。アルキル基は置換されていてもよい。そのようなアルキル基は、典型的には、1又は複数のアミノ置換基及び/又はヒドロキシル置換基を含み得る。しかしながら、上述したように、 p が0である場合は、 Q^4 はアミノ置換アルキル基である。好適には、 Q^4 は、成分(b)として本明細書に定義されるようなポリアミンの残基を含む。

【0066】

本発明の性能向上添加剤は、好適には、アルデヒド2モルとポリアミン1モル及び置換されていてもよいフェノール2モルとの反応により形成される上記式Xの化合物を含む。そのような化合物は、式

【0067】

【化3】



XI

【0068】

の定義に適合すると考えられ、式中、 Q 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 m 、 n 及び p は、上に定義された通りである。好ましくは、アルデヒド2モルとポリアミン1モル及び置換されていてもよいフェノール2モルとの反応により形成される式XIの化合物は、性能向上添加剤の少なくとも40wt%、好ましくは少なくとも50wt%、好ましくは少なくとも60wt%、好ましくは少なくとも70wt%、及び好ましくは少なくとも80wt%を提供する。また、その他の化合物、例えばアルデヒド1モルとポリアミン1モル及びフェノール1モルとの反応生成物、又はフェノール1モルとアルデヒド2モル及びポリアミン2モルとの反応生成物等も存在し得る。しかしながら、好適には、そのようなその他の化合物は、性能向上添加剤の60wt%未満、好ましくは50wt%未満、好ましくは50wt%未満、好ましくは40wt%未満、好ましくは30wt%未満、好ましくは20wt%未満の総量で存在する。

【0069】

好ましいビス-マンニツヒ生成物の一形態は、式XIIに示されるように、置換されていてもよい2個のアルデヒド-フェノール残基が、置換されていてもよいアルデヒド-フェノール残基の間の鎖の一部である異なる窒素原子と接続されている場合である。

10

20

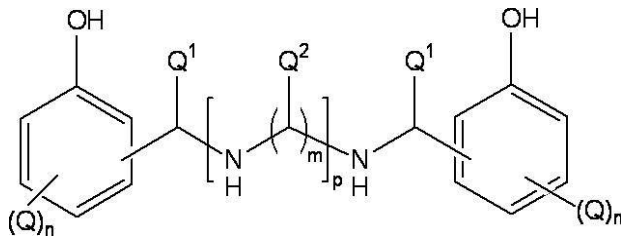
30

40

50

【0070】

【化4】



XII

10

【0071】

式中、Q、 Q^1 、 Q^2 、m及びnは、上に定義された通りであり、pは1～12、好ましくは1～7、好ましくは1～6、最も好ましくは1～4である。したがって、式Iの化合物は、式Xの化合物の部分集合であり、式中 $Q^3 = Q^4 =$ 水素であり、pは0（ゼロ）ではない。

【0072】

ビス-マンニッヒ反応生成物の特別なクラスは、単一の窒素原子が、置換されていてもよい2個のアルデヒド-フェノール残基、例えば置換されていてもよいフェノール- CH_2 -基を連結している架橋ビス-マンニッヒ生成物である。好ましくは、窒素原子は置換されていてもよいエチレンジアミン基の残基を有する。

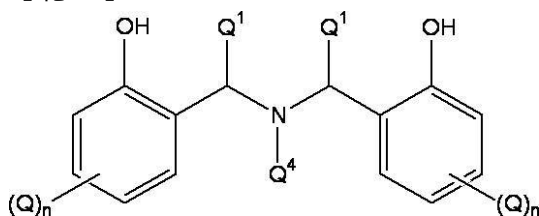
20

【0073】

図式的には、得られる好ましい化合物は、図XIIIに示される通りであると考えられる。

【0074】

【化5】



XIII

30

【0075】

式中、Q、 Q^1 及びnは上に定義された通りであり、 Q^4 は、好ましくは本明細書において成分(b)として説明されるポリアミンの残基、好ましくはポリエチレンジアミン、最も好ましくは上述のような置換されていてもよいエチレンジアミン部分である。したがって、式IIの化合物は、式Xの化合物の部分集合であり、式中pは0（ゼロ）である。アルデヒドと反応した1級窒素基は、エチレンジアミン部分の一部であってもなくてもよいが、好ましくはエチレンジアミン部分の一部である。

【0076】

本発明者は、有意な量の架橋マンニッヒ反応生成物を含む添加剤の使用が、特定の利益を提供することを見出した。いくつかの好ましい実施形態において、架橋ビス-マンニッヒ反応生成物は、ビス-マンニッヒ反応生成物の少なくとも20wt%、好ましくは少なくとも30wt%、好ましくは少なくとも40wt%、好ましくは少なくとも50wt%、好ましくは少なくとも60wt%、好ましくは少なくとも70wt%、好ましくは少なくとも80wt%、好ましくは少なくとも90wt%を提供する。

40

【0077】

所望の割合までの好ましい架橋マンニッヒ化合物の形成は、好適な反応物質の選択（上述のような有利なアミン反応物質を含む）；反応物質の有利な比率、最も好ましくは約2：1：2（a：b：c）のモル比の選択；好適な反応条件の選択；及び/又は、1個の1

50

級窒素基を自由にアルデヒドと反応させるアミンの反応部位（複数可）の化学的保護、続く反応完了後の任意選択の脱保護、のうちの任意の1又は複数を含む、いくつかの手法で促進することができる。そのような対策は、当業者の能力の範囲内である。

【0078】

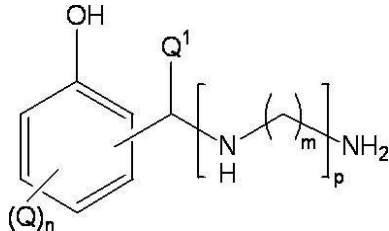
そのような場合のすべてにおいて、異性体及び/又はオリゴマーの混合物は、本発明の範囲内である。

【0079】

いくつかの代替の実施形態において、ポリアミン対アルデヒド対フェノールのモル比は1 : 1 : 1の範囲内であってもよく、得られる本発明の性能向上添加剤は、式XIV

【0080】

【化6】



XIV

【0081】

の化合物を含むことができ、式中、Q、Q'、n、m及びpは、実質的に上に定義された通りである。

【0082】

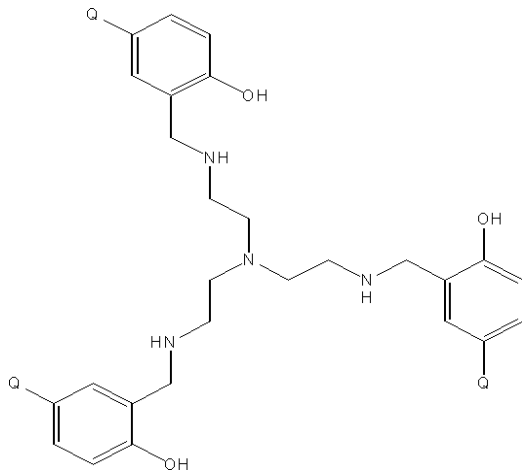
いくつかの実施形態において、性能向上添加剤は、式XI及び/又はXII及び/又はXIII及び/又はXIVの化合物を含み得る。

【0083】

いくつかの代替の実施形態において、フェノールに対するポリアミンのモル比は、約3 : 1（例えば2.5 : 1 ~ 3.5 : 1又は2.8 : 1 ~ 3.2 : 1）の範囲内であってもよい。ポリアミンが3個の1級又は2級アミン基を含む場合、トリスマンニッヒ反応生成物が形成され得る。例えば、N(CH₂CH₂NH₂)₃ 1モルをホルムアルデヒド3モル及びパラ-アルキルフェノール3モルと反応させると、構造XVに示される生成物が形成され得る。

【0084】

【化7】



XV

【0085】

そのような化合物はまた、有利な特性を有することが判明している。

10

20

30

40

50

【0086】

本発明の性能向上添加剤のマンニッヒ反応生成物は生成物の複雑な混合物であることが、当業者に認識される。しかしながら、本発明者は、ビスマンニッヒ反応生成物、特に架橋マンニッヒ反応生成物（又は代替的にトリス - 反応生成物）の形成に有利な反応物質及び/又は反応物質比及び/又は条件を使用することにより、燃料に投入されると改善された性能を示す添加剤が提供されるという知見を得た。しかしながら、本発明は、そのような実施形態に限定されない。

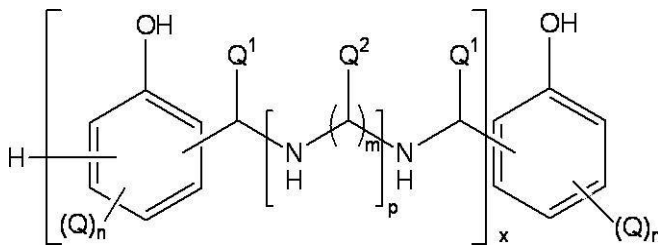
【0087】

いくつかの実施形態において、性能向上添加剤は、成分(a)、(b)及び(c)の反応から得られるオリゴマーを含み得る。これらのオリゴマーは、図III

10

【0088】

【化8】



20

III

【0089】

に示される式の分子を含むことができ、式中、Q、Q¹、Q²、n、m及びpは上述された通りであり、xは1~12、例えば1~8、より好ましくは1~4である。

【0090】

また、異性体構造も形成され得、2個を超えるアルデヒド残基が単一のフェノール及び/又はアミン残基に接続したオリゴマーも存在し得る。

【0091】

性能向上添加剤は、好ましくは、ディーゼル燃料組成物中に5000ppm未満、好ましくは1000ppm未満、好ましくは500ppm未満、より好ましくは100ppm未満、好ましくは75ppm未満、好ましくは60ppm未満、より好ましくは50ppm未満、より好ましくは40ppm未満、例えば25ppm以下等の30ppm未満の量で存在する。

30

【0092】

前述したように、バイオディーゼル又は金属を含有する燃料は、汚損を引き起こすことが知られている。重度の燃料(severe fuel)、例えば高レベルの金属及び/又は高レベルのバイオディーゼルを含有する燃料は、より軽度(less severe)の燃料よりも高い性能向上添加剤添加率を必要とし得る。

【0093】

いくつかの燃料はより軽度となり得、したがって、例えば25ppm未満、例えば20ppm未満、例えば15ppm未満、10ppm未満又は5ppm未満等のより低い性能向上添加剤添加率を必要とし得ることが想定される。

40

【0094】

いくつかの実施形態において、性能向上添加剤は、0.1~100ppm、例えば1~60ppm又は5~50ppm又は10~40ppm又は20~30ppmの量で存在し得る。

【0095】

好ましくは、燃料組成物は、窒素含有洗浄剤をさらに含む。窒素含有洗浄剤は、潤滑剤又は燃料油における使用のための当技術分野において知られた任意の好適な窒素含有無灰洗浄剤又は分散剤から選択することができる。好適には、それ自体は、

50

(a) アルデヒドと、
 (b) ポリアミンと、
 (c) 置換されていてもよいフェノールと
 の間のマンニッヒ反応の生成物ではなく、フェノール成分 (c) の 1 つ又はそれぞれの置換基は、400未満の平均分子量を有する。最も好ましくは、それ自体は、

(a) アルデヒドと、
 (b) ポリアミンと、
 (c) 置換されていてもよいフェノールと
 の間のいかなるマンニッヒ反応の生成物でもない。

【0096】

好ましい窒素含有洗浄剤は、カルボン酸由来アシル化剤及びアミンの反応生成物である。

【0097】

少なくとも8個の炭素原子のヒドロカルビル置換基を有し、カルボン酸アシル化剤をアミノ化合物と反応させることにより作製されるアシル化されたいくつかの窒素含有化合物が、当業者に知られている。そのような組成物において、アシル化剤は、イミド、アミド、アミジン又はアシルオキシアンモニウム連結を介してアミノ化合物に連結している。少なくとも8個の炭素原子のヒドロカルビル置換基は、分子のカルボン酸アシル化剤由来部分若しくは分子のアミノ化合物由来部分のいずれか、又はその両方に存在し得る。しかしながら、好ましくは、それはアシル化剤部分に存在する。アシル化剤は、ギ酸及びそのアシル化誘導体から、5,000個、10,000個又は20,000個までの炭素原子の高分子量脂肪族置換基を有するアシル化剤に至るまで、様々となり得る。アミノ化合物は、アンモニア自体から、典型的には約30個までの炭素原子の脂肪族置換基及び11個までの窒素原子を有するアミンに至るまで、様々となり得る。

【0098】

本発明における使用に好適なアシル化されたアミノ化合物の好ましいクラスは、少なくとも8個の炭素原子のヒドロカルビル置換基を有するアシル化剤及び少なくとも1個の1級又は2級アミン基を含む化合物の反応により形成されるものである。アシル化剤は、モノカルボン酸又はポリカルボン酸(又はその反応性相当物)、例えば置換コハク酸、フタル酸又はプロピオン酸等であってもよく、アミノ化合物は、ポリアミン又はポリアミンの混合物、例えばエチレンポリアミンの混合物等であってもよい。代替的に、アミンは、ヒドロキシル置換ポリアミンであってもよい。そのようなアシル化剤におけるヒドロカルビル置換基は、好ましくは少なくとも10個、より好ましくは少なくとも12個、例えば30個又は50個の炭素原子を含む。これは、約200個までの炭素原子を含み得る。好ましくは、アシル化剤のヒドロカルビル置換基は、170~2800、例えば250~1500、好ましくは500~1500、より好ましくは500~1100の数平均分子量(Mn)を有する。700~1300のMnが特に好ましい。特に好ましい実施形態において、ヒドロカルビル置換基は、700~1000、好ましくは700~850、例えば750の数平均分子量を有する。

【0099】

少なくとも8個の炭素原子を含有するヒドロカルビル置換基系の基の例は、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、テトラプロベニル、n-オクタデシル、オレイル、クロロオクタデシル、トリコンタニル(triicontanyl)等である。ヒドロカルビル系置換基は、2~10個の炭素原子を有するモノオレフィン及びジオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブタン-1、イソブテン、ブタジエン、イソブレン、1-ヘキセン、1-オクテン等のホモポリマー又はインターポリマー(例えばコポリマー、ターポリマー等)から作製することができる。好ましくは、これらのオレフィンが1-モノオレフィンである。また、ヒドロカルビル置換基は、そのようなホモポリマー又はインターポリマーのハロゲン化(例えば塩素化又は臭素化)類似体から得ることができる。代替的に、置換基は、その他の源、例えばモノマー性高分子量アルケン(例えば1-テトラコンテン)並びにそ

10

20

30

40

50

の塩素化類似体及び塩化水素化類似体、脂肪族石油留分、例えばパラフィンろう並びにその分解塩素化類似体及び塩化水素化類似体、ホワイトオイル、チーグラー - ナッタプロセス等により生成された合成アルケン（例えばポリ（エチレン）グリース）、さらに当業者に知られたその他の源から作製することができる。所望に応じて、置換基内のいかなる不飽和も、当技術分野で知られた手順に従い、水素化により低減又は排除することができる。

【0100】

「ヒドロカルビル」という用語は、本明細書において使用される場合、分子の残りの部分に直接結合した炭素原子を有し、主として脂肪族炭化水素の特性を有する基を指す。好適なヒドロカルビル系の基は、非炭化水素部分を含有し得る。例えば、10個の炭素原子毎に1個までの非ヒドロカルビル基を含有し得るが、ただしこの非ヒドロカルビル基は、基の主として炭化水素の特性を著しく改変しない。例えばヒドロキシル、ハロ（特にクロロ及びフルオロ）、アルコキシ、アルキルメルカプト、アルキルスルホキシ等を含むそのような基が、当業者には認識される。好ましいヒドロカルビル系置換基は純粋に脂肪族炭化水素の特性を有し、そのような基を含まない。

10

【0101】

ヒドロカルビル系置換基は、好ましくは主として飽和している、すなわちそれらは、10個の炭素間単結合毎に1個以下で存在する炭素間不飽和結合を含有する。最も好ましくは、それらは、50個の炭素間結合毎に1個以下で存在する炭素間非芳香族不飽和結合を含有する。

20

【0102】

好ましいヒドロカルビル系置換基は、当技術分野で知られたポリ - （イソブテン）である。

【0103】

従来のポリイソブテン及びいわゆる「高反応性」ポリイソブテンが、本発明における使用に好適である。この文脈において、高反応性ポリイソブテンは、末端オレフィン二重結合の少なくとも50%、好ましくは70%以上が、欧州特許第0565285号明細書に記載のようなピニリデン型であるポリイソブテンとして定義される。特に好ましいポリイソブテンは、80mol%を超え100%までの、欧州特許第1344785号明細書に記載のもの等の末端ピニリデン基を有するポリイソブテンである。

30

【0104】

これらのアシル化剤との反応に有用なアミノ化合物は、以下を含む：

(1) 一般式：

【0105】

【化9】



【0106】

のポリアルキレンポリアミンであり、式中、各 R^3 は、水素原子、約30個までの炭素原子を含有するヒドロカルビル基又はヒドロキシ置換ヒドロカルビル基から独立して選択され、ただし少なくとも1個の R^3 は水素原子であり、 n は1~10の自然数であり、 U は C_{1-18} アルキレン基である。好ましくは、各 R^3 は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル及びこれらの異性体から独立して選択される。最も好ましくは、各 R^3 はエチル又は水素である。 U は、好ましくは C_{1-4} アルキレン基、最も好ましくはエチレンである。

40

【0107】

(2) ヒドロキシアルキル置換ポリアミンを含むヘテロ環置換ポリアミンであり、ポリアミンは上述の通りであり、ヘテロ環置換基は、窒素含有脂肪族及び芳香族ヘテロ環、例えばピペラジン、イミダゾリン、ピリミジン、モルホリン等から選択される。

【0108】

50

(3) 一般式：

【0109】

【化10】



【0110】

の芳香族ポリアミンであり、式中、Arは、6～20個の炭素原子の芳香核であり、各R³は上に定義された通りであり、yは2～8である。

【0111】

ポリアルキレンポリアミン(1)の具体例には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリ(トリ-メチレン)テトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレン-ヘプタミン、1,2-プロピレンジアミン、及び、ポリアミンの複合混合物を含むその他の市販の材料が含まれる。例えば、より高級のエチレンポリアミンは、上記のすべて又は一部、さらに8個以上の窒素原子を含有するより高沸点の留分等を含有してもよい。ヒドロキシアルキル置換ポリアミンの具体例には、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(3-ヒドロキシブチル)テトラメチレンジアミン等が含まれる。ヘテロ環置換ポリアミン(2)の具体例は、N-2-アミノエチルピペラジン、N-2及びN-3アミノプロピルモルホリン、N-3(ジメチルアミノ)プロピルピペラジン、2-ヘブチル-3-(2-アミノプロピル)イミダゾリン、1,4-ビス(2-アミノエチル)ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、及び2-ヘプタデシル-1-(2-ヒドロキシエチル)-イミダゾリン等である。芳香族ポリアミン(3)の具体例は、各種異性体フェニレンジアミン、各種異性体ナフタレンジアミン等である。

【0112】

米国特許第3,172,892号明細書、第3,219,666号明細書、第3,272,746号明細書、第3,310,492号明細書、第3,341,542号明細書、第3,444,170号明細書、第3,455,831号明細書、第3,455,832号明細書、第3,576,743号明細書、第3,630,904号明細書、第3,632,511号明細書、第3,804,763号明細書、第4,234,435号明細書及び米国特許第6821307号明細書を含む多くの特許が、有用なアシル化された窒素化合物を記載している。

【0113】

このクラスの典型的なアシル化された窒素含有化合物は、ポリ(イソブテン)置換基が約12～約200個の炭素原子を有するポリ(イソブテン)置換コハク酸由来アシル化剤(例えば無水物、酸、エステル等)を、エチレンポリアミン1個あたり3～約9個のアミノ窒素原子及び約1～約8個のエチレン基を有するエチレンポリアミンの混合物と反応させることにより作製されるものである。これらのアシル化された窒素化合物は、アシル化剤：アミノ化合物のモル比が10：1～1：10、好ましくは5：1～1：5、より好ましくは2：1～1：2、最も好ましくは2：1～1：1の反応により形成される。特に好ましい実施形態において、アシル化された窒素化合物は、1.8：1～1：1.2、好ましくは1.6：1～1：1.2、より好ましくは1.4：1～1：1.1、最も好ましくは1.2：1～1：1のモル比でのアシル化剤のアミノ化合物に対する反応により形成される。この種類のアシル化されたアミノ化合物及びその調製は、当業者に周知であり、上で参照された米国特許に記載されている。

【0114】

このクラスに属するアシル化された窒素化合物の別の種類は、上述のアルキレンアミンを上述の置換コハク酸又は無水物及び2～約22個の炭素原子を有する脂肪族モノカルボン酸と反応させることにより作製されるものである。これらの種類のアシル化された窒素化合物において、モノカルボン酸に対するコハク酸のモル比は、約1：0.1～約1：1

10

20

30

40

50

の範囲である。モノカルボン酸の典型例は、ギ酸、酢酸、ドデカン酸、ブタン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸として知られるステアリン酸異性体の市販の混合物、トリル酸等である。そのような材料は、米国特許第3,216,936号明細書及び第3,250,715号明細書により十分に記載されている。

【0115】

本発明における使用に好適なアシル化された窒素化合物のさらなる種類は、約12~30個の炭素原子の脂肪族モノカルボン酸と、上述のアルキレンアミン、典型的には2~8個のアミノ基を含有するエチレン、プロピレン又はトリメチレンポリアミン及びこれらの混合物との反応生成物である。脂肪族モノカルボン酸は、一般に、12~30個の炭素原子を含有する直鎖及び分岐鎖脂肪族カルボン酸の混合物である。脂肪族ジカルボン酸もまた使用可能である。広く使用されているアシル化された窒素化合物の種類は、上述のアルキレンポリアミンを、5~約30モル%の直鎖酸及び約70~約95モル%の分岐鎖脂肪酸を有する脂肪酸の混合物と反応させることにより作製される。市販の混合物の中には、商業的にイソステアリン酸として広く知られているものがある。これらの混合物は、米国特許第2,812,342号明細書及び第3,260,671号明細書に記載されるように、不飽和脂肪酸の二量化からの副生成物として生成される。

10

【0116】

分岐鎖脂肪酸は、分岐が本来アルキルではないもの、例えばフェニル及びシクロヘキシルステアリン酸並びにクロロステアリン酸等も含み得る。分岐鎖脂肪族カルボン酸/アルキレンポリアミン生成物は、当技術分野において広範に説明されている。例えば、米国特許第3,110,673号明細書、第3,251,853号明細書、第3,326,801号明細書、第3,337,459号明細書、第3,405,064号明細書、第3,429,674号明細書、第3,468,639号明細書、第3,857,791号明細書を参照されたい。これらの特許は、潤滑油製剤における使用のための脂肪酸/ポリアミン縮合物の開示について参照される。

20

【0117】

窒素含有洗浄剤は、好ましくは、第1の態様の組成物中に、1000ppmまで、好ましくは500ppmまで、好ましくは300ppmまで、より好ましくは200ppmまで、好ましくは100ppmまで、最も好ましくは70ppmまでの量で存在する。窒素含有洗浄剤は、好ましくは少なくとも1ppm、好ましくは少なくとも10ppm、より好ましくは少なくとも20ppm、好ましくは少なくとも30ppmの量で存在する。

30

【0118】

本明細書に記載されるppmの値はすべて、総組成物の100万分の1の重量を指す。

【0119】

好ましくは、性能向上添加剤に対する窒素含有洗浄剤の重量比は、少なくとも0.5:1、好ましくは少なくとも1:1、より好ましくは少なくとも2:1である。性能向上添加剤に対する窒素含有洗浄剤の重量比は、100:1まで、好ましくは30:1まで、好適には10:1まで、例えば5:1までとなり得る。

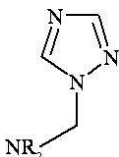
【0120】

いくつかの好ましい実施形態において、本発明のディーゼル燃料組成物は、金属不活性化化合物をさらに含む。当業者に知られた任意の金属不活性化化合物を使用することができ、例えば図IV(R及びR'は置換されていてもよいアルキル基又は水素から独立して選択される)の置換トリアゾール化合物が含まれる。

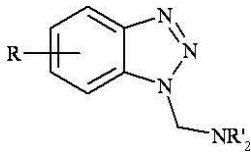
40

【0121】

【化11】



50



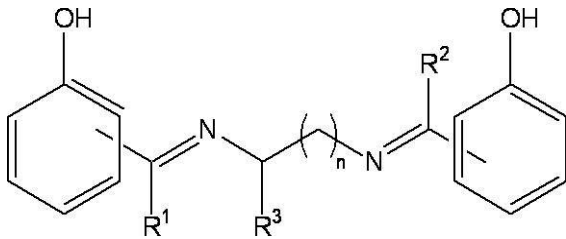
IV

【0122】

好ましい金属不活性化化合物は、式V：

【0123】

【化12】



V

【0124】

の化合物であり、式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、置換されていてもよいアルキル基又は水素、好ましくは1～4個の炭素原子のアルキル基又は水素から独立して選択される。 R^1 は好ましくは水素であり、 R^2 は好ましくは水素であり、 R^3 は好ましくはメチルである。 n は0～5の整数、最も好ましくは1である。

10

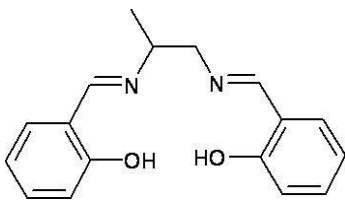
20

【0125】

特に好ましい金属不活性化剤は、N, N' - ジサリシクリデン (disalicyclidene) - 1, 2 - ジアミノプロパンであり、図VIに示される式で表される。

【0126】

【化13】



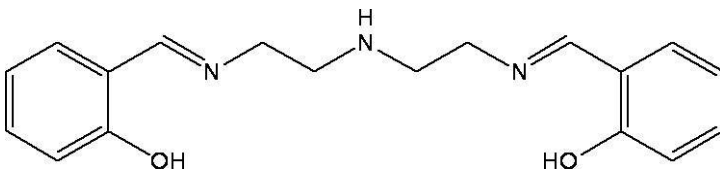
VI

【0127】

別の好ましい金属不活性化化合物は、図VIIに示される。

【0128】

【化14】



VII

【0129】

金属不活性化化合物は、好ましくは100 ppm未満、より好ましくは50 ppm未満、好ましくは30 ppm未満、より好ましくは20 ppm未満、好ましくは15 ppm未満、好ましくは10 ppm未満、より好ましくは5 ppm未満の量で存在する。金属不活性化剤は、好ましく

30

40

50

は0.0001~50ppm、好ましくは0.001~20、より好ましくは0.01~10ppm、最も好ましくは0.1~5ppmの量で存在する。

【0130】

金属不活性化剤に対する性能向上添加剤の重量比は、好ましくは100:1~1:100、より好ましくは50:1~1:50、好ましくは25:1~1:25、より好ましくは10:1~1:10、好ましくは5:1~1:5、好ましくは3:1~1:3、より好ましくは2:1~1:2、最も好ましくは1.5:1~1:1.5である。

【0131】

本発明のディーゼル燃料組成物は、ディーゼル燃料において一般に見られるもの等の1又は複数のさらなる添加剤を含み得る。これらには、例えば、酸化防止剤、分散剤、洗浄剤、ワックス沈降防止剤、低温流動性向上剤、セタン価向上剤、防曇剤(dehazer)、安定剤、乳化破壊剤、消泡剤、腐食防止剤、潤滑向上剤、染料、マーカー、燃焼向上剤、臭気マスキング剤、抗力減少剤及び導電性向上剤が含まれる。

10

【0132】

特に、本発明の組成物は、高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンの性能を向上させることが知られている1又は複数の添加剤をさらに含み得る。そのような添加剤は当業者に知られており、例えば、欧州特許第1900795号明細書、欧州特許第1887074号明細書、欧州特許第1884556号明細書に記載される化合物が含まれる。

【0133】

好適には、ディーゼル燃料組成物は、カルボン酸のジ-n-ブチルアミン又はトリ-n-ブチルアミンとの反応により形成される塩を含む添加剤を含み得る。好適には、脂肪酸は式 $[R'(COOH)_x]_y$ の脂肪酸であり、式中、各R'は独立して2~45個の炭素原子の炭化水素基であり、xは1~4の整数である。

20

【0134】

好ましくは、R'は、8~24個の炭素原子、より好ましくは12~20個の炭素原子の炭化水素基である。好ましくは、xは1又は2であり、より好ましくは、xは1である。好ましくは、yは1であり、この場合酸は単一のR'基を有する。代替的に、酸は、二量体、三量体又はそれより高次のオリゴマー酸であってもよく、この場合、yは1を超える、例えば2、3又は4以上となる。R'は、好適には、直鎖状又は分岐状であってもよいアルキル又はアルケニル基である。本発明において使用可能なカルボン酸の例には、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ネオデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、カプロレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ココナツ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、魚油脂肪酸、菜種油脂肪酸、牛脂脂肪酸及びヤシ油脂肪酸が含まれる。任意の割合の2種以上の酸の混合物もまた好適である。また、カルボン酸の無水物、その誘導体及びその混合物も好適である。好ましい実施形態において、カルボン酸は、トール油脂肪酸(TOFA, tall oil fatty acid)を含む。5重量%未満の飽和分を有するTOFAが特に好適であることが判明している。

30

【0135】

そのような添加剤が噴射器堆積物を低減する唯一の手段としてディーゼル燃料内に存在する場合、添加剤は、典型的には、20~400ppm、例えば20~200ppmの添加率で添加される。

40

【0136】

そのような添加剤の添加率は、本発明の性能向上添加剤と併用される場合、典型的には、これらの範囲の上限未満、例えば400ppm未満又は200ppm未満であり、またこの範囲の下限未満、例えば20ppm未満、例えば5ppm又は2ppmまでとなり得る。

【0137】

好適には、ディーゼル燃料組成物は、ヒドロカルビル置換コハク酸又は無水物とヒドラージンの間の反応生成物を含む添加剤を含み得る。

50

【 0 1 3 8 】

好ましくは、ヒドロカルビル置換コハク酸又は無水物のヒドロカルビル基は、 $C_8 - C_{36}$ 基、好ましくは $C_8 - C_{18}$ 基を含む。限定されない例には、ドデシル、ヘキサデシル及びオクタデシルが含まれる。代替的に、ヒドロカルビル基は、200～2500、好ましくは800～1200の数平均分子量を有するポリイソブチレン基であってもよい。異なる長さのヒドロカルビル基を有する種の混合物、例えば $C_{16} - C_{18}$ 基の混合物もまた好適である。

【 0 1 3 9 】

ヒドロカルビル基は、当技術分野において知られた方法を使用して、コハク酸又は無水物部分に結合される。追加的に、又は代替的に、好適なヒドロカルビル置換コハク酸又は無水物は、例えばドデシルコハク酸無水物 (D D S A、dodecylsuccinic anhydride)、ヘキサデシルコハク酸無水物 (H D S A、hexadecylsuccinic anhydride)、オクタデシルコハク酸無水物 (O D S A、octadecylsuccinic anhydride) 及びポリイソブチルコハク酸無水物 (P I B S A、polyisobutylsuccinic anhydride) 等、市販されている。

【 0 1 4 0 】

ヒドラジンは、下記の式で表される。



【 0 1 4 1 】

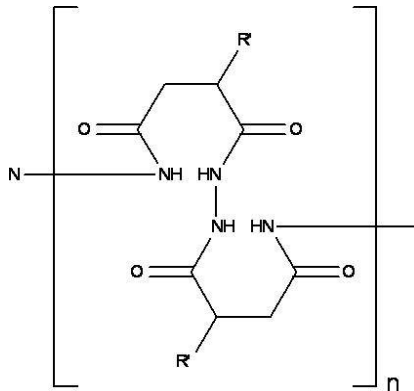
ヒドラジンは、水和であっても無水和であってもよい。ヒドラジーン水和物が好ましい。

【 0 1 4 2 】

ヒドロカルビル置換コハク酸又は無水物とヒドラジンとの間の反応は、欧州特許第1887074号明細書に開示されるような様々な生成物を生成する。良好な洗浄力には、反応生成物が比較的高分子量の種を有意な割合で含有することが好ましいと考えられる。実体はまだ明確に断定されていないが、発明者らが知る限り、反応の主要な高分子量生成物は、構造：

【 0 1 4 3 】

【 化 1 5 】



【 0 1 4 4 】

を主として有するオリゴマー種であると考えられ、式中、 n は整数であり、1より大きく、好ましくは2～10、より好ましくは2～7、例えば3、4又は5である。オリゴマーの各端部は、様々な基のうちの1又は複数によりキャッピングされ得る。これらの末端基のいくつかの可能な例には、以下が含まれる。

【 0 1 4 5 】

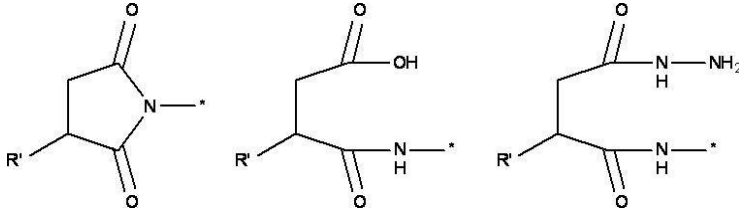
10

20

30

40

【化16】

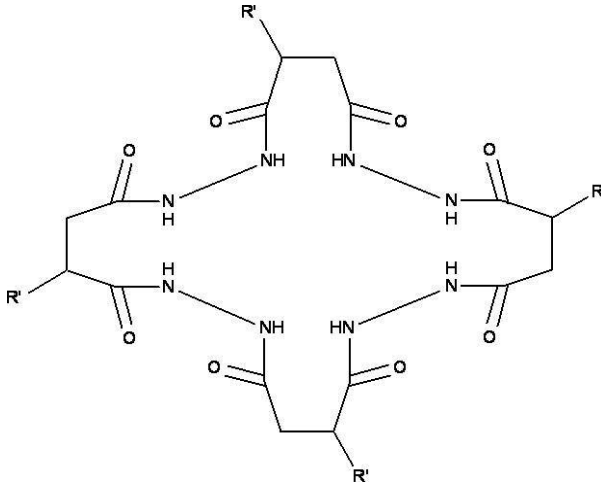


【0146】

代替的に、オリゴマー種は、末端基を有さない環を形成し得る。

【0147】

【化17】



【0148】

そのような添加剤が噴射器堆積物を低減する唯一の手段としてディーゼル燃料内に存在する場合、添加剤は、典型的には、10～500ppm、例えば20～100ppmの添加率で添加される。

【0149】

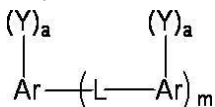
そのような添加剤の添加率は、本発明の性能向上添加剤と併用される場合、典型的には、これらの範囲の上限未満、例えば500ppm未満又は100ppm未満であり、またこの範囲の下限未満、例えば20ppm未満又は10ppm未満、例えば5ppm又は2ppmまでとなり得る。

【0150】

好適には、ディーゼル燃料組成物は、式(I)及び/又は式(II)：

【0151】

【化18】



(I)

【0152】

(式中、各Arは、独立して、アルキル、アルコキシ、アルコキシアルキル、アリーロキシ、アリーロキシアルキル、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、ハロ及びこれらの組合せからなる群から選択される0～3個の置換基を有する芳香族部分を表し、

各Lは、独立して、炭素間単結合又は連結基を含む連結部分であり、

各Yは、独立して、 $-OR^{1'}$ 又は式 $H(O(CR^{1_2})_n)_yX$ の部分であり、式

中Xは、 $(CR^{1_2})_2$ 、O及びSからなる群から選択され、 R^{1_1} 及び $R^{1'}$ は、それぞれ独立して、H、 $C_1 - C_6$ アルキル及びアリールから選択され、 $R^{1'}$ は、 $C_1 - C$

10

20

30

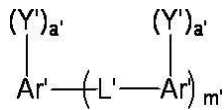
40

50

100 アルキル及びアリーールから選択され、 z は $1 \sim 10$ であり、 n は、 X が $(CR^1_2)_2$ である場合 $0 \sim 10$ 、 X が O 又は S である場合 $2 \sim 10$ であり、 y は $1 \sim 30$ であり、
各 a は独立して $0 \sim 3$ であるが、ただし少なくとも 1 個の Ar 部分は少なくとも 1 個の基 Y を有し、 m は $1 \sim 100$ である)

【0153】

【化19】



10

(11)

【0154】

(式中、

各 Ar' は、独立して、アルキル、アルコキシ、アルコシアルキル、ヒドロキシ、ヒドロシアルキル、アシルオキシ、アシルオシアルキル、アシルオシアルコキシ、アリーールオキシ、アリーールオシアルキル、アリーールオシアルコキシ、ハロ及びこれらの組合せからなる群から選択される $0 \sim 3$ 個の置換基を有する芳香族部分を表し、

各 L' は、独立して、炭素間単結合又は連結基を含む連結部分であり、

各 Y' は、独立して、式 $ZO -$ 又は $Z(O(CR^2_2)_n')$ y' X' - の部分であり、
式中 X' は、 $(CR^2_2)_z'$ 、 O 及び S からなる群から選択され、 R^2 及び R^2' は、それぞれ独立して、 H 、 $C_1 - C_6$ アルキル及びアリーールから選択され、 z' は $1 \sim 10$ であり、 n' は、 X' が $(CR^2_2)_z'$ である場合 $0 \sim 10$ 、 X' が O 又は S である場合 $2 \sim 10$ であり、 y' は $1 \sim 30$ であり、 Z は、 H 、アシル基、ポリアシル基、ラク톤エステル基、酸エステル基、アルキル基又はアリーール基であり、

20

各 a' は独立して $0 \sim 3$ であるが、ただし少なくとも 1 個の Ar' 部分は少なくとも 1 個の基 Y' (Z は H ではない) を有し、 m' は $1 \sim 100$ である) の少なくとも 1 種の化合物を含む添加剤を含み得る。

【0155】

そのような添加剤が噴射器堆積物を低減する唯一の手段としてディーゼル燃料内に存在する場合、添加剤は、典型的には、 $50 \sim 300$ ppm の添加率で添加される。

30

【0156】

そのような添加剤の添加率は、本発明の性能向上添加剤と併用される場合、典型的には、これらの範囲の上限未満、例えば 300 ppm 未満であり、またこの範囲の下限未満、例えば 50 ppm 未満、例えば 20 ppm 又は 10 ppm までとなり得る。

【0157】

好適には、ディーゼル燃料組成物は、(a) ヒドロカルビル置換アシル化剤、及び前記アシル化剤と縮合することができ、さらに 3 級アミノ基を有する、酸素又は窒素原子を有する化合物と、(b) 3 級アミノ基の 4 級窒素への変換に好適な 4 級化剤との反応生成物を含む 4 級アンモニウム塩を含む添加剤を含むことができ、 4 級化剤は、硫酸ジアルキル、ハロゲン化ベンジル、ヒドロカルビル置換カーボネート、酸と組み合わせたヒドロカルビルエポキシド又はこれらの混合物からなる群から選択される。

40

【0158】

4 級アンモニウム塩及び該塩を調製するための方法の例は、参照により本明細書に組み入れられる、米国特許第 $4,253,980$ 号明細書、米国特許第 $3,778,371$ 号明細書、米国特許第 $4,171,959$ 号明細書、米国特許第 $4,326,973$ 号明細書、米国特許第 $4,338,206$ 号明細書及び米国特許第 $5,254,138$ 号明細書に記載されている。

【0159】

好適なアシル化剤及びヒドロカルビル置換基は、本明細書において前に定義された通り

50

である。

【0160】

アシル化剤と縮合することができ、さらに3級アミノ基を有する窒素又は酸素含有化合物の例は、N,N-ジメチル-アミノプロピルアミン、N,N-ジエチル-アミノプロピルアミン、N,N-ジメチル-アミノエチルアミンを含み得るが、これらに限定されない。アシル化剤と縮合することができ、さらに3級アミノ基を有する窒素又は酸素含有化合物は、アミノアルキル置換ヘテロ環式化合物、例えば1-(3-アミノプロピル)イミダゾール及び4-(3-アミノプロピル)モルホリン、1-(2-アミノエチル)ピペリジン、3,3-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、及び3',3'-アミノビス(N,N-ジメチルプロピルアミン)をさらに含み得る。アシル化剤と縮合することができ、3級アミノ基を有する窒素又は酸素含有化合物の他の種類は、トリエタノールアミン、トリメタノールアミン、N,N-ジメチルアミノプロパノール、N,N-ジエチルアミノプロパノール、N,N-ジエチルアミノブタノール、N,N,N-トリス(ヒドロキシエチル)アミン及びN,N,N-トリス(ヒドロキシメチル)アミンを含むがこれらに限定されない、アルカノールアミンを含む。

10

【0161】

本発明の組成物は、3級アミノ基の4級窒素への変換に好適な4級化剤を含有することができ、4級化剤は、硫酸ジアルキル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化ベンジル、ヒドロカルビル置換カーボネート、酸と組み合わせたヒドロカルビルエポキシド又はこれらの混合物からなる群から選択される。

20

【0162】

4級化剤は、塩化物、ヨウ化物又は臭化物等のハロゲン化物、水酸化物、スルホネート、バイサルファイト、硫酸ジメチル等の硫酸アルキル、スルホン、ホスフェート、C1-12アルキルホスフェート、ジC1-12アルキルホスフェート、ボレート、C1-12アルキルボレート、ニトリット、ニトレート、カーボネート、バイカーボネート、アルカノエート、O,O-ジC1-12アルキルジチオホスフェート、又はこれらの混合物を含み得る。

【0163】

一実施形態において、4級化剤は、硫酸ジメチル等の硫酸ジアルキル、N-オキシド、プロパン及びブタンスルホン等のスルホン、塩化、臭化若しくはヨウ化メチル及びエチル、又は塩化ベンジル等のハロゲン化アルキル、アシル又はアラルキル、並びにヒドロカルビル(又はアルキル)置換カーボネートから得ることができる。ハロゲン化アシルが塩化ベンジルである場合、芳香環はアルキル又はアルケニル基でさらに置換されていてもよい。ヒドロカルビル置換カーボネートのヒドロカルビル(又はアルキル)基は、基1個あたり1~50個、1~20個、1~10個又は1~5個の炭素原子を含有し得る。一実施形態において、ヒドロカルビル置換カーボネートは、同一又は異なってもよい2個のヒドロカルビル基を含有する。好適なヒドロカルビル置換カーボネートの例には、炭酸ジメチル又は炭酸ジエチルが含まれる。

30

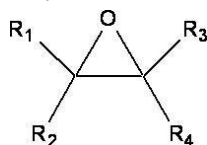
【0164】

別の実施形態において、4級化剤は、酸と組み合わせた下記の式：

40

【0165】

【化20】



【0166】

により表されるようなヒドロカルビルエポキシドであってもよく、式中、R1、R2、R3及びR4は、独立してH又はC1-50ヒドロカルビル基であってもよい。

【0167】

50

ヒドロカルビルエポキシドの例は、スチレンオキシド、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、スチルベンオキシド及びC₂-50エポキシドを含み得る。

【0168】

そのような4級アンモニウム塩添加剤が噴射器堆積物を低減する唯一の手段としてディーゼル燃料内に存在する場合、添加剤は、典型的には、5~500ppm、例えば10~100ppmの添加率で添加される。

【0169】

そのような添加剤の添加率は、本発明の性能向上添加剤と併用される場合、典型的には、これらの範囲の上限未満、例えば500ppm未満又は100ppm未満であり、またこの範囲の下限未満、例えば10ppm未満又は5ppm未満、例えば5ppm又は2ppmまでとなり得る。

10

【0170】

本発明のディーゼル燃料組成物は、石油系燃料油、特に中間留出燃料油を含んでもよい。そのような留出燃料油は、一般に、110~500、例えば150~400の範囲内で沸騰する。ディーゼル燃料は、大気圧留出物又は真空留出物、分解軽油、又は、熱分解及び/若しくは触媒分解並びに水素化分解留出物等の直留及び製油留分の任意の割合のブレンドを含み得る。

【0171】

本発明のディーゼル燃料組成物は、ガス液化(GTL、gas-to-liquid)燃料、石炭液

20

【0172】

化(CTL、coal-to-liquid)燃料及びオイルサンド液化(OTL、oil sands-to-liquid)と言われる燃料等の、再生不可能なフィッシュアトロプシユ燃料を含み得る。

【0173】

ディーゼル燃料組成物は、第1世代バイオディーゼルを含み得る。第1世代バイオディーゼルは、例えば植物油、動物性脂肪及び使用済み調理油のエステルを含有する。この形態のバイオディーゼルは、油、例えば菜種油、大豆油、ペニバナ油、ヤシ25油、コーン油、落花生油、綿実油、獣脂、ココナツ油、ナンヨウアブラギリ油(ヤトロパ(Jatropha))、ヒマワリ油、使用済み調理油、水素添加植物油又はこれらの任意の混合物等の、アルコール、通常はモノアルコールとの触媒存在下でのエステル交換により得ることができる。

30

【0174】

ディーゼル燃料組成物は、第2世代バイオディーゼルを含み得る。第2世代バイオディーゼルは、植物油及び動物性脂肪等の再生可能な資源から得られ、多くは製油所において、しばしばPetrobras社により開発されたH-Bioプロセス等の水素化処理を使用して処理される。第2世代バイオディーゼルは、石油系燃料油ストリーム、例えば、植物油、動物性脂肪等から生成される再生可能ディーゼルと特性及び品質が類似し得、ConocoPhillips社からRenewable Dieselとして、またNeste社からNExBTLとして販売されている。

40

【0175】

本発明のディーゼル燃料組成物は、第3世代バイオディーゼルを含み得る。第3世代バイオディーゼルは、ガス化及びフィッシュアトロプシユ技術を利用しており、バイオマス液化(BTL、biomass-to-liquid)燃料と言われる燃料を含む。第3世代バイオディーゼルはいくつかの第2世代バイオディーゼルと大幅には異ならないが、植物全体(バイオマス)を利用することを目的とし、それにより原料基盤を拡大している。

【0176】

ディーゼル燃料組成物は、上記ディーゼル燃料組成物のいくつか又はすべてのブレンドを含有してもよい。

【0177】

50

いくつかの実施形態において、本発明のディーゼル燃料組成物は、バイオディーゼルを含むブレンドされたディーゼル燃料であってもよい。そのようなブレンドにおいて、バイオディーゼルは、例えば、0.5%まで、1%まで、2%まで、3%まで、4%まで、5%まで、10%まで、20%まで、30%まで、40%まで、50%まで、60%まで、70%まで、80%まで、90%まで、95%まで、又は99%までの量で存在し得る。

【0178】

いくつかの実施形態において、ディーゼル燃料組成物は、2次燃料、例えばエタノールを含んでもよい。しかしながら、好ましくは、ディーゼル燃料組成物は、エタノールを含有しない。

【0179】

好ましくは、ディーゼル燃料は、最大0.05重量%、より好ましくは最大0.035重量%、特に最大0.015%の硫黄分を有する。さらにより低いレベルの硫黄を有する燃料、例えば50重量ppm未満の硫黄、好ましくは20ppm未満、例えば10ppm以下を有する燃料等もまた好適である。

【0180】

一般に、存在する場合、例えば燃料中に存在する、又は潤滑油からの酸性種による金属及び金属酸化物表面の腐食により、金属含有種が汚染物質として存在する。使用中、ディーゼル燃料等の燃料は、例えば自動車燃料供給システム、燃料タンク、燃料運搬手段内等の金属表面と終始接触する。典型的には、金属含有汚染物は、亜鉛、鉄及び銅等の遷移金属、並びに鉛等のその他の金属を含む。

【0181】

ディーゼル燃料に存在し得る金属含有汚染物に加え、金属含有種が燃料に意図的に添加され得る場合がある。例えば、当技術分野において知られているように、粒子トラップの再生を補助するために金属含有燃料添加触媒種を添加することができる。そのような触媒は、多くの場合、混合物として、又は単独での、鉄、セリウム、第I族及び第II族金属、例えばカルシウム及びストロンチウム等の金属に基づく。白金及びマンガンもまた使用される。そのような触媒の存在はまた、燃料が高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンにおいて使用される場合、噴射器堆積物を生じさせる可能性がある。

【0182】

その源に依存して、金属含有汚染物は、不溶性粒子状物質又は可溶性化合物若しくは錯体の形態となり得る。金属含有燃料添加触媒は、多くの場合、可溶性化合物若しくは錯体又はコロイド種である。

【0183】

いくつかの実施形態において、金属含有種は燃料添加触媒を含む。

【0184】

いくつかの実施形態において、金属含有種は亜鉛を含む。

【0185】

典型的には、ディーゼル燃料中の金属含有種の量は、種における金属の総重量に関して表現すると、ディーゼル燃料の重量を基準として0.1~50重量ppm、例えば0.1~10重量ppmである。

【0186】

本発明の燃料組成物は、高圧及び高温に曝されるディーゼルエンジンにおいて使用された場合、従来技術のディーゼル燃料と比較して改善された性能を示す。

【0187】

本発明の第2の態様によれば、ディーゼル燃料組成物を使用する高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンのエンジン性能を改善するための、前記ディーゼル燃料組成物における添加剤の使用であって、添加剤が、

(a) アルデヒドと、

(b) ポリアミンと、

(c) 置換されていてもよいフェノールと

10

20

30

40

50

の間のマンニッヒ反応の生成物であり、成分(c)の1つ又はそれぞれの置換基は、400未満の平均分子量を有する使用が提供される。

【0188】

したがって、添加剤は、性能向上添加剤とみなすことができる。第3の態様において、本発明は、第1及び第2の態様に関連して本明細書において定義されたようなマンニッヒ反応の生成物である添加剤を含む添加剤パッケージを提供する。

【0189】

添加剤パッケージは、未加工の性能向上添加剤及び任意選択の未加工の窒素含有洗浄剤及び任意選択のさらなる添加剤、例えば上述の添加剤の混合物を含み得る。代替的に、添加剤パッケージは、例えば炭化水素及び/又は芳香族溶媒の混合物中の添加剤の溶液を含み得る。

10

【0190】

第2及び第3の態様の好ましい態様は、第1の態様に関連して定義された通りである。

【0191】

好ましい実施形態において、第2の態様は、高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンの性能を改善するための、第1の態様に関連して定義されたような性能向上添加剤の使用を含む。

【0192】

高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンの性能の改善は、いくつかの手法で測定することができる。

20

【0193】

性能の改善を測定することができる手法の1つは、例えば実施例4に関連して説明されるような制御エンジン試験における出力損失を測定することによるものである。

【0194】

この試験において、本発明の性能向上添加剤を使用すると、10%未満、好ましくは5%未満、好ましくは4%未満、例えば3%未満、2%未満又は1%未満の出力損失を生じる燃料が提供される。

【0195】

好ましくは、高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンにおける第1の態様の燃料組成物の使用は、基準燃料と比較して、そのエンジンの出力損失を少なくとも2%、好ましくは少なくとも10%、好ましくは少なくとも25%、より好ましくは少なくとも50%、最も好ましくは少なくとも80%低減する。

30

【0196】

高圧燃料システムを備えたディーゼルエンジンの性能の改善は、燃費の改善により測定することができる。

【0197】

性能の改善はまた、性能向上添加剤の使用が高圧燃料システムを備えたエンジンの噴射器の堆積物の量を好ましく低減する程度を考慮することによっても評価することができる。

40

【0198】

堆積物蓄積の直接的な測定は通常行われませんが、通常は前述の出力損失又は噴射器を通る燃料の流速から推測される。堆積物の代替的測定は、エンジンから噴射器を取り外して試験装置に設置することにより得ることができる。好適な試験装置はDIT31である。DIT31は、背圧、圧力降下又は噴射時間の測定による、汚損された噴射器の3種類の試験方法を有する。

【0199】

背圧を測定するためには、噴射器は1000バール(10⁸Pa)に加圧される。圧力を降下させ、圧力が2つの設定点の間を降下するのに要する時間が測定される。これは、設定期間の間圧力を維持すべき噴射器の完全性を試験する。性能に任意の不具合がある場

50

合、圧力はより急速に降下する。これは、特にガムによる内部汚損の良い指標である。例えば、典型的な乗用車の噴射器は、圧力が2つの設定点の間を降下するのに最低10秒を必要とし得る。

【0200】

圧力降下を測定するためには、噴射器は1000バール(10^8 Pa)に加圧される。圧力を降下させ、設定点(750バール - 7.5×10^7 Pa)で点火する。点火期間中の圧力降下が測定され、基準と比較される。典型的な乗用車の噴射器の場合、これは80バール(8×10^6 Pa)となり得る。噴射器内に任意の閉塞があれば、基準よりも低い圧力降下をもたらされる。

【0201】

圧力降下測定中、噴射器が開いている時間が測定される。典型的な乗用車の噴射器の場合、これは $10\text{ms} \pm 1\text{ms}$ となり得る。いかなる堆積物もこの開放時間に作用し、圧力降下が影響される可能性がある。したがって、汚損された噴射器は、より低い圧力降下だけでなく短縮された開放時間も有し得る。

【0202】

本発明は、燃料が再循環され、それを通して燃料がエンジンに送達される複数の微細な開口を備える、高圧及び高温で動作するエンジンの噴射器の堆積物の低減に特に有用である。本発明は、重作業用車両及び乗用車のエンジンにおける実用性を有する。例えば、高速直噴(又はHSDI、high speed direct injection)エンジンを組み込んだ乗用車は、本発明による利益を得ることができる。

【0203】

第2の態様の使用は、 $500\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $200\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 未満の直径の開口を有する噴射器の堆積物を低減することにより、エンジンの性能を改善することができる。いくつかの実施形態において、この使用は、 $100\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $80\mu\text{m}$ 未満の直径の開口を有する噴射器の堆積物を低減することにより、エンジンの性能を改善することができる。この使用は、噴射器が複数の開口、例えば4個を超える開口、例えば6個以上の開口を有するエンジンの性能を改善することができる。

【0204】

噴射器本体内において、可動部の間にはわずかに $1 \sim 2\mu\text{m}$ の間隔しか存在せず、粘着した噴射器、特に粘着して開いたままとなった噴射器により引き起こされるエンジンの問題が現場では報告されている。この領域の堆積物の制御が非常に重要となり得る。

【0205】

第2の態様の使用は、噴射器本体内のガム及びラッカーを含む堆積物を低減することにより、エンジンの性能を改善することができる。

【0206】

また、第2の態様の使用は、自動車燃料フィルターの堆積物を低減することにより、エンジンの性能を改善することができる。

【0207】

自動車燃料フィルターの堆積物の低減は、定量的又は定性的に測定することができる。いくつかの場合において、これは、フィルターを取り外した時のフィルターの検査だけで決定することができる。他の場合において、堆積物のレベルは、使用中に推定することができる。

【0208】

多くの車両には、使用中に目視検査して固体蓄積のレベル及びフィルター交換の必要性を決定することができる燃料フィルターが装着されている。例えば、1つのそのようなシステムは、フィルター、フィルターの燃料レベル、及びフィルター閉塞の程度を観察できる透明な筐体内のフィルターキャニスターを使用する。

【0209】

驚くべきことに、本発明の燃料組成物を使用すると、本発明の性能向上添加剤を含有しない燃料組成物と比較して、燃料フィルターの堆積物のレベルが著しく低減されることが

10

20

30

40

50

判明した。これにより、フィルター交換の頻度が極めて低減され、サービス間に燃料フィルターが故障しないことを確実にすることができる。したがって、本発明の使用は、維持費の削減をもたらすことができる。

【 0 2 1 0 】

好適には、本発明の性能向上添加剤の使用は、好適には少なくとも5%、好ましくは少なくとも10%、より好ましくは少なくとも20%、例えば少なくとも30%又は少なくとも50%、フィルター交換の間隔を延長させる。

【 0 2 1 1 】

ヨーロッパでは、輸送燃料、潤滑剤及びその他の燃料の性能試験の開発のための欧州規格諮問委員会 (Co-ordinating European Council、CECとして知られる産業体) は、ディーゼル燃料が「ユーロ5」規制として知られる新たな欧州連合エミッション規制に適合するエンジンにおける使用に好適かどうかを評価するための、CEC F - 9 8 - 0 8 という名称の新たな試験を開発した。試験は、ユーロ5噴射器を使用したPeugeot社製DW10エンジンに基づくもので、本明細書において以降DW10試験と呼ぶ。これは、実施例の説明においてより詳細に説明される。

10

【 0 2 1 2 】

好ましくは、本発明の性能向上添加剤の使用は、DW10試験において堆積物の低減をもたらす。

【 0 2 1 3 】

本出願の優先日の前に、発明者は、その時点で利用可能であったDW10試験の基本的手順を使用し、ディーゼル燃料組成物における本発明の性能向上添加剤の使用が、性能向上添加剤を含有しない同じ燃料と比較して、出力損失の低減をもたらすことを見出した。試験法の詳細は実施例4に記載される。

20

【 0 2 1 4 】

上述のような噴射器汚損発生の予防又は低減に加え、本発明者はまた、本発明の組成物を使用して、噴射器にすでに形成されていた堆積物の一部又はすべてを除去することができることも見出した。これは、性能の改善を測定することができるさらなる手法である。

【 0 2 1 5 】

したがって、本発明は、高圧ディーゼルエンジンにおいて形成された堆積物を除去するための、第1の態様のディーゼル燃料組成物の使用をさらに提供する。

30

【 0 2 1 6 】

また、高圧燃料システムを備えたエンジンの噴射器の堆積物は、熱水プロセスシミュレーター (又はHLP S、hot liquid process simulator) を使用して測定することができる。この機器は、金属部品、典型的にはスチール又はアルミニウムロッドの汚損の測定を可能とする。

【 0 2 1 7 】

当業者に一般に知られるHLP S機器は、そこから燃料が圧力下でポンピングされて加熱されたステンレススチール管に通過される燃料貯蔵容器を含む。次いで、ある特定の期間後の管上の堆積物のレベルを測定することができる。これは、どれ程の量の燃料が噴射器に堆積するかを予測する良い手法であると考えられる。機器は、燃料が再循環し得るように変更されている。

40

【 0 2 1 8 】

したがって、本発明は、ディーゼル燃料からの堆積物を低減するための、第1の態様に関連して定義されたような性能向上添加剤の使用を提供する。これは、例えば実施例3に記載されるような方法を使用して、熱水プロセスシミュレーターにより測定することができる。

【 0 2 1 9 】

本発明のディーゼル燃料組成物は、高温及び高圧で動作するエンジンの改善された性能を提供するが、これはまた従来のディーゼルエンジンにおいても使用することができる。新たなエンジン及び旧型の車両において使用可能な単一の燃料が提供されなければなら

50

いため、これは重要である。

【0220】

必要に応じて、本発明の任意の態様の任意の特徴を、任意の他の特徴と組み合わせてもよい。

【0221】

ここで、以下の限定されない実施例を参照して本発明をさらに明確化する。これらの実施例において、用語「発明」は本発明に従う実施例を指し、「参照」は基準燃料の特性を示す実施例を指し、「比較」は、本発明の実施例ではない比較例を指す。しかしながら、これは読者の補助のためだけのものであり、最終的な試験は、実施例が本明細書における任意の実際の又は潜在的な特許請求の範囲内に含まれるかどうかであることに留意されたい。以下の実施例において、添加率に関し100万分の1(ppm)で示される値は、活性物質の量を指し、添加された時の活性物質を含有する製剤の量ではない。

【実施例1】

【0222】

0.0287モルeq.(当量)の4-ドデシルフェノール、0.0286モルeq.のパラホルムアルデヒド、0.0143モルeq.のテトラエチレンペンタミン及び0.1085モルeq.のトルエンを混合することにより、添加剤Cを調製した。混合物を110に加熱し、6時間還流した。次いで、溶媒及び反応水を真空下で除去した。この実施例において、アルデヒド(a):ポリアミン(b):フェノール(c)のモル比は2:1:2であった。

【実施例2】

【0223】

0.0311モルeq.の4-ドデシルフェノール、0.0309モルeq.のパラホルムアルデヒド、0.0306モルeq.のテトラエチレンペンタミン及び0.1085モルeq.のトルエンを混合することにより、添加剤Dを調製した。反応物を110に加熱し、6時間還流した。次いで、溶媒及び反応水を真空下で除去した。この実施例において、アルデヒド(a):ポリアミン(b):フェノール(c)のモル比は1:1:1であった。

【実施例3】

【0224】

下記表1に列挙された添加剤を含むディーゼル燃料組成物を調製し、すべて1ppmの亜鉛(ネオデカン酸亜鉛として)を含有するRF06基準燃料の共通のバッチから取り出した一定量に添加した。

【0225】

下記表2は、RF06基準燃料の仕様を示す。

【0226】

調製された燃料組成物のそれぞれを、熱水プロセスシミュレーター(HLPS)機器を使用して試験した。この試験において、燃料800mlが500psi(3.44×10^6 Pa)に加圧され、270に加熱されたスチール管に流される。試験期間は5時間である。試験方法は、劣化した燃料を貯蔵容器に戻し新鮮な燃料と混合させるように、燃料貯蔵容器内のピストンを取り除くことにより変更されている。試験の最後に、スチール管を取り除き、堆積物のレベルを表面炭素として測定する。

【0227】

また、実施例3の試験においては、添加剤A及び添加剤B(両方とも比較)も使用した。添加剤Aは、Mnが約750のポリイソブテンから得られたポリイソブテニルコハク酸無水物の、平均組成がテトラエチレンペンタミンに近いポリエチレンポリアミン混合物との縮合反応から得られたポリイソブテニルスクシンイミドの60%活性成分溶液(芳香族溶媒中)である。添加剤Bは、N,N'-ジサリシクリデン-1,2-ジアミノプロパンである。

【0228】

この結果も表 1 に示す。

【 0 2 2 9 】

【表 1】

表1

燃料 組成物	A (ppm活性)	B (ppm活性)	C (ppm活性)	D (ppm活性)	表面炭素 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
1(参照)					117
2(比較)	48				124
3(比較)	96				101
4(比較)	144				49
5(比較)	192				29
6(比較)	48	2			20
7(発明)	48		2		30
8(発明)	48		20		16
9(発明)	48	2	2		5
10(発明)	48	2		2	4
11(発明)		2	2		9

10

20

【 0 2 3 0 】

表 1 からは、従来の窒素含有洗浄剤（添加剤 A）のみを使用して堆積物の低減を達成するためには、非常に高い添加率が必要であることを明確に見ることができる。本発明の添加剤も使用されると、性能の著しい改善が見られる。これらの添加剤は、従来の窒素含有洗浄剤である添加剤 A の現在ディーゼル燃料において使用されている量（すなわち 48 ppm）と使用された場合、非常に低い濃度で効果的である。

【 0 2 3 1 】

【表 2】

表2

特性	単位	限界		方法	
		最小	最大		
セタン価		52.0	54.0	EN ISO 5165	
15℃での密度	kg/m ³	833	837	EN ISO 3675	
留出					
50体積%留出点	℃	245	-		10
95体積%留出点	℃	345	350		
FBP	℃	-	370		
引火点	℃	55	-	EN 22719	
低温フィルター目詰まり点	℃	-	-5	EN 116	
40℃での粘度	mm ² /sec	2.3	3.3	EN ISO 3104	
多環芳香族炭化水素	% m/m	3.0	6.0	IP 391	
硫黄分	mg/kg	-	10	ASTM D 5453	
銅腐食		-	1	EN ISO 2160	
10%蒸留残渣に対するコン ラドソン残留炭素	% m/m	-	0.2	EN ISO 10370	20
灰分	% m/m	-	0.01	EN ISO 6245	
水分	% m/m	-	0.02	EN ISO 12937	
中和(強酸)価	mg KOH/g	-	0.02	ASTM D 974	
酸化安定性	mg/mL	-	0.025	EN ISO 12205	
HFRR (WSD1,4)	Mm	-	400	CEC F-06-A-96	
脂肪酸メチルエステル			禁止		

【実施例 4】

【0232】

表3に列挙された添加剤を含むディーゼル燃料組成物を調製し、すべて1ppmの亜鉛(ネオデカン酸亜鉛として)を含有するRF06基準燃料の共通のバッチから取り出した一定量に添加し、CEC DW10法に従い試験した。

【0233】

噴射器汚損試験のエンジンは、PSA DW10BTED4である。要約すると、エンジン特性は以下の通りである。

設計：直列4気筒、オーバーヘッドカムシャフト、EGRによるターボチャージ

容量：1998cm³

燃焼室：4弁、ボールインピストン、ウォールガイド直噴

出力：4000rpmで100kW

トルク：2000rpmで320Nm

噴射システム：圧電式電子制御6穴噴射器によるコモンレール

最大圧力：1600バール(1.6×10⁸Pa)。SIEMENS VDO社による独自設計

エミッション規制：排ガス後処理システム(DPF)と組み合わせるとユーロIV制限値に適合。

【0234】

このエンジンは、現在及び将来のヨーロッパのエミッション要件に適合することができる、現代のヨーロッパの高速直噴ディーゼルエンジンの代表的設計として選択された。コモンレール噴射システムは、最適な流体フローのための円形入口端及び円錐形噴霧孔を備えた高効率ノズル設計を使用している。この種類のノズルは、高燃料圧と組み合わせられる

30

40

50

と、燃焼効率、ノイズの低減及び燃料消費の低減における改善の達成を可能としたが、噴霧孔における堆積物形成等、燃料フローを阻害し得る影響に敏感である。これらの堆積物の存在は、エンジン出力の著しい損失及び未処理エミッションの増加をもたらす。

【 0 2 3 5 】

試験は、予想されるユーロV噴射器技術の将来の代表的噴射器設計で行う。

【 0 2 3 6 】

汚損試験を開始する前に、噴射器の状態の確実なベースラインを確立する必要があると考えられるため、汚損のない参照燃料を使用して、試験噴射器に対する16時間の慣らし運転スケジュールを定めた。

【 0 2 3 7 】

CEC F - 9 8 - 0 8 試験法の完全な詳細は、CECから入手可能である。コークス化サイクルを以下に要約する。

【 0 2 3 8 】

1. 以下の条件に従った暖機サイクル(12分)：

【 0 2 3 9 】

【表3】

ステップ	期間 (分)	エンジン速度 (rpm)	トルク(Nm)
1	2	アイドリング	5未満
2	3	2000	50
3	4	3500	75
4	3	4000	100

【 0 2 4 0 】

2. 以下のサイクルの8回の反復からなる8時間のエンジン運転

【 0 2 4 1 】

【表4】

ステップ	期間 (分)	エンジン速度 (rpm)	負荷 (%)	トルク (Nm)	IC後のブースト エア(°C)
1	2	1750	(20)	62	45
2	7	3000	(60)	173	50
3	2	1750	(20)	62	45
4	7	3500	(80)	212	50
5	2	1750	(20)	62	45
6	10	4000	100	*	50
7	2	1250	(10)	20	43
8	7	3000	100	*	50
9	2	1250	(10)	20	43
10	10	2000	100	*	50
11	2	1250	(10)	20	43
12	7	4000	100	*	50

*予想範囲に関してはCEC法CEC-F-98-08を参照されたい。

【 0 2 4 2 】

3. アイドリングまでの60秒での冷却及び10秒間のアイドリング

【 0 2 4 3 】

4. 8時間のソーキング期間

【 0 2 4 4 】

標準 C E C F - 9 8 - 0 8 試験法は、上記ステップ 1 ~ 3 の 4 回の反復に対応する 3 2 時間のエンジン運転及びステップ 4 の 3 回の反復、すなわち暖機及び冷却を除く全 5 6 時間の試験時間からなる。

【 0 2 4 5 】

この結果も以下の表 3 に報告する。

【 0 2 4 6 】

2 4 時間のエンジン運転後の結果が報告されている場合、これは上記ステップ 1 ~ 3 の 3 回の反復、及びステップ 4 の 2 回の反復に対応する。

【 0 2 4 7 】

4 8 時間のエンジン運転後の結果が報告されている場合、これは上記ステップ 1 ~ 3 の 6 回の反復、及びステップ 4 の 5 回の反復を含む、標準的手順への修正に対応する。

【 0 2 4 8 】

【表 5】

表3

燃料組成物	添加剤A (ppm活性)	添加剤B (ppm活性)	添加剤C (ppm活性)	X時間のエンジン運転後の出力損失%		
				X = 24	X = 32	X = 48
12(参照)	-	-	-	9	10.9	13
13(比較)	288	-	-	2	3.1	8
14(比較)	96	-	-		6.6	
15(発明)	192	5	25	3	3.0	2.5
16(発明)	96	-	25		3.0	
17(発明)	48	-	25	3	3.4	3.5

【実施例 5】

【 0 2 4 9 】

下記表 4 に列挙された添加剤を含むディーゼル燃料組成物を調製し、すべて 1 0 % の菜種油メチルエステル形態のバイオディーゼルを含有する R F 0 6 基準燃料の共通のバッチから取り出した一定量に添加し、C E C D W 1 0 法に従い試験した。それぞれ 3、4 及び 6 回の運転サイクルに対応する 2 4 時間、3 2 時間及び 4 8 時間のエンジン運転期間の後に、出力損失を記録した。

【 0 2 5 0 】

【表 6】

表4

燃料組成物	A (ppm)	C (ppm)	X時間のエンジン運転後の出力損失%		
			X = 24	X = 32	X = 48
18(参照)	-	-	7.5	10.2	13
19(比較)	192	-	15	-	-
20(比較)	384	-	4.5	-	-
21(比較)	576	-	0	-	-
22(発明)	384	100	0.1	0.5	1
23(発明)	192	100	-1	-	-
24(発明)	96	100	2.1	2	2.5
25(発明)	96	50	1.9	2.5	4

【実施例 6】

【 0 2 5 1 】

10

20

30

40

50

実施例 1 に記載の方法と同様の方法を使用して、さらなる化合物を調製した。

【 0 2 5 2 】

それぞれの場合において、ホルムアルデヒド及びパラ - ドデシルフェノールを、表 1 に列挙したアミンと前述のモル比で反応させることにより、マンニッヒ反応を行った。化合物は、示された添加率で、すべて R F 0 6 基準燃料の共通のバッチから取り出した一定量に添加した。次いで、得られた燃料組成物を、実施例 3 の H L P S 試験に供し、表面炭素を測定した。結果は、本発明の性能向上添加剤が、より高分子量のフェノールのマンニッヒ生成物よりも表面炭素を低減することを示している。

【 0 2 5 3 】

【表 7】

表5

燃料組成物	添加剤	添加率 ppm	表面炭素 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
26 (比較)		132	93
27 (比較)		48	169
28 (比較)		48	113
29 (比較)		48	120
30 (発明)		48	23
31 (発明)		48	14
32 (発明)		48	22

【 0 2 5 4 】

P I B 7 8 0 は、平均分子量が 7 8 0 のポリイソブテン残基を指す。

【実施例 7】

【 0 2 5 5 】

下記表 6 に列挙された添加剤（実施例 1 に従う方法により調製された添加剤）を含むディーゼル燃料組成物 3 2 ~ 3 6 を調製した。上記添加剤 A を使用して、ディーゼル燃料組成物 3 1 を調製した。添加剤は、すべて 1 p p m の亜鉛（ネオデカン酸亜鉛として）を含有する R F 0 6 基準燃料の共通のバッチから取り出した一定量に添加した。使用した基準燃料は、上述の試験において使用されたバッチとは異なるバッチからのものであり、H L P S 試験においてより低い表面炭素量が得られた。

10

20

30

40

50

【 0 2 5 6 】

燃料組成物のそれぞれを、実施例 3 に記載の熱水プロセスシミュレーター（H L P S）機器を使用して試験した。

【 0 2 5 7 】

【表 8】

表6

燃料組成物	フェノール	アミン	HCHO:アミン: フェノールの モル比	添加率 活性 ppm	表面炭素 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
33(参照)	-	-	-	0	58
34(比較) (添加剤A)	-	-	-	48	52
35(発明) (添加剤C)	P1	A1	2:1:2	12	8
36(発明)	P1	A2	3:1:3	12	14.5
37(発明)	P1	A3	2:1:2	12	2.7
38(発明)	P1	A4	2:1:2	12	7.5
39(比較)	P2	A1	2:1:2	12	66.5

フェノールP1:p-ドデシルフェノール

フェノールP2:MW780のポリイソブテンで置換されたフェノール

アミンA1:テトラエチレンペンタミン(TEPA)

アミンA2:トリス(2-アミノ-エチル)アミン(TREN)

アミンA3:エチレンジアミン(EDA)

アミンA4:アミノエチルエタノールアミン(AEEA)

【実施例 8】

【 0 2 5 8 】

すべて定量試験である上述の試験とは異なり、この実施例は定性試験に関連し、a) 比較及びb) 本発明による2つの異なる試験条件の下で現れる燃料フィルターの状態の視覚的決定を提供するために行われる。

【 0 2 5 9 】

a) 1 ppmの亜鉛（ネオデカン酸亜鉛として）を含有するRF06基準燃料のバッチを使用して、32時間のエンジン運転時間の間、DW10試験法を適用した。新しい燃料フィルターを使用した。試験期間の最後に、燃料フィルターを取り外して検査したところ、著しい変色が見られ、フィルター表面を黒い残渣が被覆していた。

【 0 2 6 0 】

b) 新しい燃料フィルター（ただし燃料噴射器は交換しない）で、再び32時間のエンジン運転時間の間方法を繰り返した。燃料は同じバッチのRF06ディーゼル燃料であったが、1 ppmの亜鉛（ネオデカン酸亜鉛として）、添加剤A（192 ppm活性）及び添加剤C（50 ppm）を含有していた。試験期間の最後に、燃料フィルターを取り外して検査したところ、変色はほとんど見られず、クリーム色のフィルター表面であった。

【実施例 9】

【 0 2 6 1 】

実施例 1 に記載の方法と同様の方法を使用して、添加剤 E を調製した。この場合、パラホルムアルデヒド、エチレンジアミン及び 4 - ドデシルフェノールを、アルデヒド (a) : ポリアミン (b) : フェノール (c) のモル比 2 : 1 : 2 で反応させた。

【実施例 10】

【0262】

実施例 1 に記載の方法と同様の方法を使用して、添加剤 F を調製した。この場合、パラホルムアルデヒド、アミノエチルエタノールアミン及び 4 - ドデシルフェノールを、アルデヒド (a) : ポリアミン (b) : フェノール (c) のモル比 2 : 1 : 2 で反応させた。

【実施例 11】

【0263】

表 7 に列挙された添加剤を含むディーゼル燃料組成物を調製し、すべて 1 p p m の亜鉛 (ネオデカン酸亜鉛として) を含有する R F 0 6 基準燃料の共通のバッチから取り出した一定量に添加した。これらは、実施例 4 に関連して詳説したように C E C D W 1 0 法に従い試験した。3 2 時間のエンジン運転後の出力損失を測定した。

【0264】

【表 9】

表7

燃料組成物	添加剤A (ppm活性)	添加剤E (ppm活性)	添加剤F (ppm活性)	32時間での %出力損失
40(比較)	96	-	-	6.6
41(発明)	-	121	-	-2.0
42(発明)	96	25	-	3.9
43(発明)	96	50	-	0.3
44(発明)	96	-	50	0.2

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2006/100083(WO, A1)
特表平03-502819(JP, A)
特開平02-292392(JP, A)
特表2004-537641(JP, A)
米国特許第03437583(US, A)
特開昭54-087706(JP, A)
国際公開第2000/009634(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 1/00 - 1/32
JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)