

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6810749号
(P6810749)

(45) 発行日 令和3年1月6日 (2021. 1. 6)

(24) 登録日 令和2年12月15日 (2020. 12. 15)

(51) Int. Cl. F I
C 1 0 L 1/196 (2006. 01) C 1 0 L 1/196

請求項の数 6 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2018-540711 (P2018-540711)	(73) 特許権者	390023685
(86) (22) 出願日	平成29年2月3日 (2017. 2. 3)		シェル・インターナショナル・リサーチ
(65) 公表番号	特表2019-508542 (P2019-508542A)		・マーチヤツビイ・ペー・ウイ
(43) 公表日	平成31年3月28日 (2019. 3. 28)		SHELL INTERNATIONAL
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/052436		E RESEARCH MAATSCHA
(87) 国際公開番号	W02017/134251		PPIJ BESLOTEN VENNO
(87) 国際公開日	平成29年8月10日 (2017. 8. 10)		OTSHAP
審査請求日	令和2年1月27日 (2020. 1. 27)		オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
(31) 優先権主張番号	16158570.8		ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラーン
(32) 優先日	平成28年3月3日 (2016. 3. 3)		30
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	PCT/US2016/016693	(74) 代理人	100118902
(32) 優先日	平成28年2月5日 (2016. 2. 5)		弁理士 山本 修
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

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】

燃焼エンジンに動力供給するためのディーゼル燃料組成物であって、前記組成物が、ディーゼルベース燃料と、少なくとも以下のモノマー：

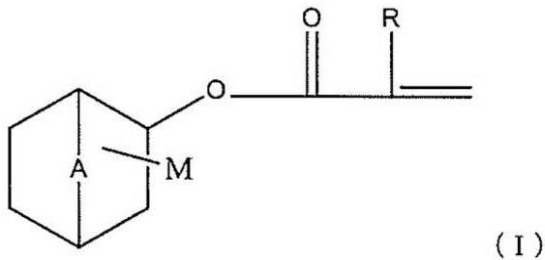
- ・ 82～99.95重量%の1種以上の二環式（メタ）アクリル酸エステル（a）と、
- ・ 0.05～12重量%のスチレン（b）と、
- ・ 0～15重量%の、モノマー（a）または（b）ではない他のエチレン性不飽和モノマーと、

を最大で合計100重量%として共重合することによって得ることができるコポリマーと、
を含み、前記コポリマーは、二環式（メタ）アクリル酸エステルとスチレンとの合計を
95重量%以上の量で含み、前記モノマーの重量百分率が、前記モノマー全ての総重量を
基準とする、ディーゼル燃料組成物。

【請求項 2】

前記二環式（メタ）アクリル酸エステルが、一般式（I）のものであり、

【化 1】



式中、

R は、H または $-CH_3$ であり、

A は、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、または $-C(CH_3)_2-$ であり、M は、六員環の炭素原子に共有結合し、水素及びメチル基またはその複数からなる群から選択される、請求項 1 に記載のディーゼル燃料組成物。

【請求項 3】

前記コポリマーが、ランダムコポリマーである、請求項 1 または 2 に記載のディーゼル燃料組成物。

【請求項 4】

前記コポリマーが、イソボルニルメタクリレート及びスチレンから生成される、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のディーゼル燃料組成物。

【請求項 5】

前記燃料組成物中に存在するコポリマーの量が、前記燃料組成物の 10 重量 ppm ～ 300 重量 ppm の範囲内である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のディーゼル燃料組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のディーゼル燃料組成物の使用であって、

(i) 燃料霧化を補助すること、

(i i) 点火遅れを減少させること、及び

(i i i) 前記組成物での燃焼点火エンジン運転の出力を改善することのうちの 1 つ以上を目的とした、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、所定の (コ) ポリマーを含有する燃料組成物に関する。また、本発明の態様は、燃料組成物における (コ) ポリマーの使用、及び (コ) ポリマーを含有する燃料組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマーは、以前から、ポリマーを含有する流体のレオロジーを改変するために使用されてきた。ガソリン及びディーゼル燃料等の液体燃料の流動及び噴霧特性を調節するために使用され得るポリマーが必要とされている。

【0003】

液体燃料は、効果的な燃焼のために、気化され、空気または酸素と混合されなければならない。中間蒸留物またはより重質の留分は、低い蒸気圧を有するため、効率的な霧化は、そのような燃料の噴霧燃焼の特に重要な側面である。

【0004】

霧化は、細かい液体燃料粒子を生成し、その広い表面積が、急速な蒸発を、ひいては迅速及び効率的な燃焼をもたらす。効率的な霧化であっても、化学量論的燃焼は達成されない。この点において、燃焼プロセス及び機器の時間及びサイズスケールにおいて完璧な混合の条件に達することができないことにより、制限が課される。したがって、完全燃焼を得るためには、システムに過剰の空気を供給することが必要である。

【 0 0 0 5 】

完全燃焼を提供する範囲での過剰の空気は、燃焼効率を増加させるのに役立つ。しかしながら、過度に多量の空気は、熱回収の減少をもたらす得る。燃焼プロセスに関与しない酸素の全て、及び空気中の窒素の全ては、加熱され、したがってスタック外に熱を運搬する。更に、過剰空気が多いほど、システムを通る質量流が大きく、熱伝達の時間スケールがより短い。したがって、効率的な燃焼及び熱回収を達成するには、最適化された燃焼チャンバ及び熱回収システム設計に加えて、霧化及び過剰空気の微妙なバランスが必要である。

【 0 0 0 6 】

G B 1 5 6 9 3 4 4 は、燃焼効率の改善を目指した、燃料特性を改変するためのポリマー、特にポリ - イソブチレンの使用に関する。 - 7 5 のガラス転移温度 (T g) により例証される、取扱いが非常に困難であるというポリ - イソブチレンの問題が判明した。他の知られているポリマー、例えばポリ - ラウリルメタクリレートもまた、そのような低い T g の問題を有する。ポリイソボルニル (メタ) アクリレート等の他のポリマーは、許容可能なコストで所望のレオロジー特性を与えず、溶解性に乏しいという問題を有することが判明した。

10

【 0 0 0 7 】

より高い T g を有する他のポリマーは、視覚的に、または曇り点の決定により判断されるように、燃料に対するポリマーの不十分な溶解度の問題を有することが判明したが、このことからそれらのポリマーは燃料レオロジーの変更には不適切である。

20

【 0 0 0 8 】

容易に取り扱うことができ、燃料に対する十分な溶解度を有し、燃料中でより低い用量割合で 사용할 ことができ、また改善された燃料効率を可能とし得る、石油系燃料のレオロジーを改変する能力を有する代替のポリマーが必要とされている。

【 発明の概要 】

【 0 0 0 9 】

したがって、本発明の 1 つの目的は、燃料を使用した内燃エンジン運転における燃焼効率にプラスの影響を与えることができる様式で、組成物のベース燃料のレオロジーを改変する能力を有するポリマーを含む燃料組成物を提供することである。

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、この目的は、これより詳細に説明される組成物によって少なくとも部分的に達成され得ることを発見した。

30

【 0 0 1 1 】

特に、特定量の 1 種以上の二環式 (メタ) アクリル酸エステル及び特定量のスチレンを含む (コ) ポリマーを含む燃料組成物が、有利な燃料効率特性を有することが予想外にも見出された。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 1 の態様によれば、燃焼エンジンに動力供給するための燃料組成物であって、その組成物が、液体ベース燃料と、以下のモノマー：

- ・好ましくは 8 0 重量 % を超えるレベルの、1 種以上の二環式 (メタ) アクリル酸エステル (a) と、
- ・ 2 0 重量 % 未満、好ましくは最大で 1 5 重量 % のスチレン (b) と、
- ・任意選択でモノマー (a) または (b) ではない他のエチレン性不飽和モノマーと、

を最大で合計 1 0 0 重量 % として (共) 重合することによって得ることができる (コ) ポリマーと、を含み、モノマーの重量百分率が、モノマー全ての総重量を基準とする、燃料組成物が提供される。

40

【 0 0 1 3 】

本発明に関連して、「 (メタ) アクリレート」という用語は、アクリレートまたはメタクリレートを示し、「 (コ) ポリマー」は、ポリマーまたはコポリマーを示す。「ポリマー」という用語及び「コポリマー」という用語も、本明細書において互換的に使用される

50

。

【発明を実施するための形態】

【0014】

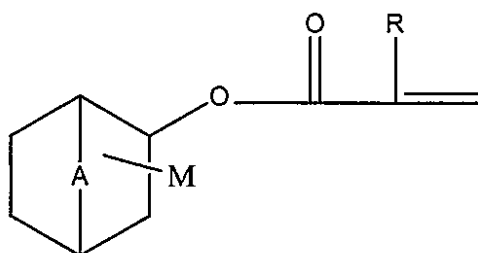
本発明のポリマーがポリマーを含有するベース燃料のレオロジーを改変するのに好適であるためには、ポリマーは前述のベース燃料に十分に可溶性でなければならない。本文献を通して、80：20の石油ディーゼル：ガス・トゥー・リキッドディーゼル燃料（v/v）中の2重量%のポリマーの溶液の曇り点を分析することによってベース燃料中の十分な溶解度が決定される。十分な溶解度は、10 未満の曇り点であると定義される。好ましくは、ポリマーが0 付近の温度で溶液から沈殿しないように、曇り点は0 未満である。この分析に使用される曇り点の決定の詳細は、以下の実験の項に見られる。

10

【0015】

二環式（メタ）アクリル酸エステルは、二環式環、好ましくは六員炭素原子架橋環の任意の炭素原子に結合した（メタ）アクリロイル基を含有し、該エステルは、デカヒドロナフチル（メタ）アクリレート、及びアダマンチル（メタ）アクリレート等の生成物を含む。好ましいのは、一般式（I）による生成物であり、

【化1】



(I)

20

式中、

Rは、Hまたは $-CH_3$ であり、

Aは、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、または $-C(CH_3)_2-$ であり、

1つ以上のMは、二環式環の任意の炭素、好ましくは六員環の炭素原子に共有結合し、各Mは、水素、ハロゲン、メチル、及びメチルアミノ、またはそれらの複数からなる群から独立して選択される）に従う生成物である。

30

【0016】

二環式（メタ）アクリル酸エステルの限定されない例は、イソボルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、フェンチル（メタ）アクリレート、イソフェンチル（メタ）アクリレート、ノルボルニルメタクリレート、シス、（エンド）3-メチルアミノ-2-ボルニル（メタ）アクリレート、1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロビスシクロ[2.2.1]-ヘプタ-5-エン-2-オールメタクリレート（HCBOMA）、及び1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロビスシクロ[2.2.1]-ヘプタ-5-エン-2-メタノールメタクリレート（HCBMA）、ならびにそのような二環式メタクリレートの混合物を含む。塩素化合物は、燃焼すると腐食性HClを放出し得るため、より好ましくない。好ましくは、二環式メタクリル酸エステルは、イソボルニルメタクリレートである。二環式（メタ）アクリル酸エステル自体は知られており、知られている様式で調製することができる、または商業的供給源から得ることができる。

40

【0017】

二環式（メタ）アクリレートは、好ましくは、重合すると、液体燃料、より好ましくはディーゼル燃料、例えば80：20の石油ディーゼル：ガス・トゥー・リキッドディーゼル燃料に可溶性であるホモポリマーを形成するモノマーから選択される。

【0018】

任意選択で存在するエチレン性不飽和モノマーは、

1）（メタ）アクリロイル基が、直鎖または分岐状、置換または非置換、飽和または不飽和であってもよい、 $C_8 \sim C_{24}$ アルキル基、好ましくは $C_{10} \sim C_{22}$ 基として本明細

50

書で定義される脂肪アルキル基に結合した化合物である脂肪 - アルキル (メタ) アクリレートを含む。脂肪アルキル (メタ) アクリレートの例は、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、メタクリル酸エステル 13 . 0 (C A S # : 9 0 5 5 1 - 7 6 - 1)、テトラデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、メタクリル酸エステル 17 . 4 (C A S # : 9 0 5 5 1 - 8 4 - 1)、及びステアリル (メタ) アクリレートを含む。好ましい脂肪アルキル (メタ) アクリレートは、重合すると、ディーゼル燃料に可溶性であるホモポリマーを形成するモノマーから選択される。別の実施形態では、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、メタクリル酸エステル 13 . 0 (C A S # : 9 0 5 5 1 - 7 6 - 1)、メタクリル酸エステル 17 . 4 (C A S # : 9 0 5 5 1 - 8 4 - 1)、及び / またはステアリル (メタ) アクリレートが使用される。更に別の実施形態では、ラウリル (メタ) アクリレート及び / またはメタクリル酸エステル 13 . 0 (C A S # : 9 0 5 5 1 - 7 6 - 1) が使用される。好適には、ラウリルメタクリレートが使用される。

10

2) 芳香族基に結合したビニル基を含有する、スチレン以外の芳香族ビニルモノマー。その例は、置換スチレン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、及びそれらの混合物を含む。好ましい置換スチレンは、オルト - 、メタ - 及び / またはパラ - アルキル、アルキルオキシ、またはハロゲン置換スチレン、例えばメチルスチレン、4 - t e r t - ブチルスチレン、t e r t - ブチルオキシスチレン、2 - クロロスチレン、及び 4 - クロロスチレンを含む。芳香族ビニルモノマーは、好ましくは、重合すると、液体燃料、好ましくはディーゼル燃料、より好ましくは 80 : 20 の石油ディーゼル : ガス・トゥー・リキッドディーゼル燃料に可溶性ではないホモポリマーを形成するモノマーから選択される。

20

3) 上記で定義されたグループ 1 及び 2 におけるモノマーとは異なるエチレン性不飽和モノマー。そのような他のモノマーの例には、低級アルキル (メタ) アクリレート (低級アルキルは、8 個未満の炭素原子を有するアルキル基を意味する)、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) (アクリレート)、及びヘキシル (メタ) アクリレートだけでなく、エチレン性不飽和酸、例えば、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、N - [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド、N - [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] アクリルアミド、(3 - アクリルアミドプロピル) - トリメチル - アンモニウムクロライド、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリルアミド、N - アルキル (メタ) アクリルアミド、N - ビニルピロリドン、ビニルホルムアミド、ビニルアセトアミド、及び N - ビニルカプロラクタムを含むがこれらに限定されないカチオン性、非イオン性、及びアニオン性のエチレン性不飽和モノマーが含まれる。

30

【 0 0 1 9 】

本発明の一実施形態では、任意に存在するエチレン性不飽和モノマーのいずれかについて、前述のモノマーは、塩素または他の元素、例えば硫黄 (燃焼時に排気系にそれぞれ H C l 及び H ₂ S O ₄ 等の腐食性生成物をもたらす) を含まない。

40

【 0 0 2 0 】

一実施形態では、使用されるエチレン性不飽和モノマーは、前述のエチレン性不飽和モノマーが燃料中に存在する場合に N O x 化合物の放出を増加させる元素を含まない。

【 0 0 2 1 】

更に別の実施形態では、エチレン性不飽和モノマーの全ては、得られるポリマーが、燃料に使用され、かつ前述の燃料が燃焼されるときに、前述の燃料を燃焼するエンジンによって生成される k W 当たりの N O x 化合物の放出の減少をもたらすように選択される。

【 0 0 2 2 】

更に別の実施形態では、エチレン性不飽和モノマーの全ては、得られるポリマーが、燃

50

料に使用され、かつ前述の燃料が燃焼されるときに、（ポリマーを有しない同じ燃料の燃焼と比較して）前述の燃料を燃焼するエンジンによって生成されるkW当たりの粒子状物質の放出の減少をもたらすように選択される。

【0023】

（コ）ポリマーは、当業者に知られているビニル付加重合、例えば、これらに限定されないが、溶液重合、沈殿重合、ならびに懸濁重合及びエマルジョン重合を含む分散重合のための従来の方法により合成されてもよい。

【0024】

一実施形態において、ポリマーは、懸濁重合により形成され、水に不溶性または水に難溶性であるモノマーは、水中の液滴として懸濁される。モノマー液滴懸濁は、機械的攪拌及び安定剤の添加により維持される。表面活性ポリマー、例えばセルロースエーテル、ポリ（ビニルアルコール-コ-酢酸ビニル）、ポリ（ビニルピロリドン）、及び（メタ）アクリル酸含有ポリマーのアルカリ金属塩、ならびにコロイド状（水不溶性）無機粉末、例えばリン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、硫酸バリウム、カオリン、及びケイ酸マグネシウムが、安定剤として使用され得る。また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の少量の界面活性剤が、安定剤（複数可）と共に使用され得る。重合は、油溶性開始剤を使用して開始される。好適な開始剤は、ペルオキシド、例えばベンゾイルペルオキシド、ペルオキシエステル、例えばtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、及びアゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）を含む。重合の完了時、固体ポリマー生成物は、濾過により反応媒体から分離することができ、水、酸、塩基、または溶媒で洗浄して、未反応モノマーまたは遊離安定剤を除去することができる。

【0025】

別の実施形態において、ポリマーは、エマルジョン重合により形成され、1種以上のモノマーが水相に分散され、水溶性開始剤を使用して重合が開始される。モノマーは、典型的には、水に不溶性または水に非常に難溶性であり、水相中のモノマー液滴を安定化するために、界面活性剤または石鹸が使用される。重合は、膨潤したミセル及びラテックス粒子中で生じる。エマルジョン重合において存在し得る他の構成成分は、分子量を制御するためのメルカプタン（例えば、ドデシルメルカプタン）等の連鎖移動剤、水相の極性を調節するための少量の水溶性有機溶媒、例えば限定されないが、アセトン、2-ブタノン、メタノール、エタノール、及びイソプロパノール、ならびにpHを制御するための電解質を含む。好適な開始剤は、過硫酸塩のアルカリ金属またはアンモニウム塩、例えば過硫酸アンモニウム、水溶性アゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩、ならびに酸化還元系、例えばFe(II)及びクメンヒドロペルオキシド、及びtert-ブチルヒドロペルオキシド-Fe(II)-アスコルビン酸ナトリウムを含む。好適な界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、例えば脂肪酸石鹸（例えば、ステアリン酸ナトリウムまたはカリウム）、硫酸塩及びスルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、スルホコハク酸塩（例えば、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム）；非イオン性界面活性剤、例えばオクチルフェノールエトキシレートならびに直鎖及び分岐状アルコールエトキシレート；カチオン性界面活性剤、例えばセチルトリメチルアンモニウムクロライド；ならびに両性界面活性剤を含む。アニオン性界面活性剤、ならびにアニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の組み合わせが、最も一般的に使用される。ポリ（ビニルアルコール-コ-酢酸ビニル）等のポリマー安定剤もまた、界面活性剤として使用され得る。水性媒体を含まない固体ポリマー生成物は、最終エマルジョンの不安定化/凝集に続く濾過、ラテックスからのポリマーの溶媒沈殿、またはラテックスの噴霧乾燥を含むいくつかのプロセスによって得ることができる。

【0026】

所定の界面活性剤及び開始剤系は、燃料中では望ましくない残渣をポリマー中に残留させる可能性があることが、当業者に認識される。これらは、硫黄含有種及びハライドだけでなく、一価及び多価金属またはそれらのイオンを含み得る。そのような残渣を残留させ

10

20

30

40

50

ない代替の界面活性剤及び開始剤を選択する、または任意の不要な残渣を除去もしくは最小限化する単離／精製プロセスを選択することができる。

【0027】

一実施形態では、コポリマーは、以下のモノマー：

80重量%を超える1種以上の二環式（メタ）アクリル酸エステルと、
20重量%未満のスチレンと、任意の更なるエチレン性不飽和モノマーと、を共重合させることによって得ることができる。

【0028】

好ましくは、コポリマーは、

60～99.95重量%、好ましくは80重量%超から99.95重量%以下の二環式（メタ）アクリル酸エステル（a）と、

0.05～15重量%のスチレン（b）と、

0～25重量%の、モノマー（a）または（b）ではないエチレン性不飽和モノマーと、から重合される。

【0029】

本文書全体にわたり、（コ）ポリマーを構成するモノマーの重量百分率（重量%）は、使用されるモノマーの総重量を基準とし、モノマーの総重量は最大で100重量%となる。

【0030】

より好ましくは、本発明で使用されるコポリマーは、

63～99.95重量%、好ましくは65～99.95重量%、より好ましくは75～99.95重量%、更により好ましくは81～99.95重量%、82～99.95重量%、83～99.95重量%、または85～99.95重量%、最も好ましくは90～99.95重量%の二環式（メタ）アクリル酸エステル（a）と、

0.05～12重量%、好ましくは1～10重量%、より好ましくは2.5～8.0重量%のスチレン（b）と、

0～25重量%、好ましくは0～20重量%、より好ましくは0～19重量%、更により好ましくは0～18重量%、最も好ましくは0～15重量%の、モノマー（a）または（b）ではないエチレン性不飽和モノマーと、から合成される。

【0031】

好ましくは、本発明において、最も好適には実施態様のそれぞれに使用されるコポリマーにおいて、モノマー（a）とモノマー（b）の合計は、モノマー組成物全体の80重量%以上、より好ましくは83重量%以上、更により好ましくは90重量%以上、更により好ましくは95重量%以上、最も好ましくは99重量%以上である。

【0032】

好ましくは、本発明において、最も好適には実施態様のそれぞれに使用されるコポリマーにおいて、a）またはb）ではない他のエチレン性不飽和モノマーの量は、10重量%を超えず、より好ましくは5重量%を超えず、更により好ましくは1重量%を超えず、所定の実施形態では、モノマーa）、及びスチレンと一緒に、モノマーの100重量%を構成してコポリマーを形成する。

【0033】

但し、本発明に使用されるコポリマーは、少なくとも1種の二環式（メタ）アクリル酸エステル、少なくとも1種の脂肪アルキル（メタ）アクリレート、及び少なくとも1種の低級アルキル（メタ）アクリレートから構成されない。また、それらは、少なくとも1種の二環式（メタ）アクリル酸エステル、少なくとも1種の脂肪アルキル（メタ）アクリレート、少なくとも1種の低級アルキル（メタ）アクリレート、及び少なくとも1種の芳香族ビニルモノマーのコポリマーであって、二環式（メタ）アクリレートの重量百分率が、芳香族ビニルモノマーの量よりも15重量%超高い、コポリマーでなくてもよい。この条件の実施形態では、コポリマーは、20重量%を超える、好ましくは10重量%を超える、より好ましくは5重量%を超える脂肪アルキル（メタ）アクリレートを含有する。この

10

20

30

40

50

条件の別の実施形態では、コポリマーは、20重量%を超える、好ましくは10重量%を超える、より好ましくは5重量%を超える低級アルキル(メタ)アクリレートを含む。

【0034】

別の条件では、本発明で使用されるコポリマーは、少なくとも1種の二環式(メタ)アクリル酸エステル、少なくとも1種の脂肪アルキル(メタ)アクリレート、任意選択で少なくとも1種の芳香族ビニルモノマー、及び任意選択で他のエチレン性不飽和モノマーから構成されない。この条件の実施形態では、コポリマーは、20~95重量%の二環式(メタ)アクリル酸エステル、5~80重量%、好ましくは5~40重量%の脂肪アルキル(メタ)アクリレート、最大で65重量%の芳香族ビニルモノマー、及び任意選択で他のエチレン性不飽和モノマーから構成されない。この条件の実施形態では、コポリマーは、20重量%を超える、好ましくは10重量%を超える、より好ましくは5重量%を超える脂肪アルキル(メタ)アクリレートを含む。この条件の別の実施形態では、コポリマーは、20重量%を超える、好ましくは10重量%を超える、より好ましくは5重量%を超える芳香族ビニルモノマーを含む。この条件の別の実施形態では、コポリマーは、20重量%を超える、好ましくは10重量%を超える、より好ましくは5重量%を超える他のエチレン性不飽和モノマーを含む。

10

【0035】

スチレンのホモポリマーは、80:20の石油ディーゼル:ガス・トゥー・リキッドディーゼル燃料(>150)中で非常に高い曇り点を有するが、少量のこれらのモノマーをイソボルニルメタクリレートと共重合して、12.5 未満の曇り点を有する高溶解性コポリマーを得ることができることが確認された。更に、スチレンの非常に具体的な濃度範囲において、コポリマーの曇り点は、0.5~3 の曇り点を有するポリ(イソボルニルメタクリレート)の曇り点よりも一層低いことが判明した。好ましい実施形態では、コポリマーは0 より低い曇り点を有する。

20

【0036】

所望により、特にポリマーの分子量及び分子量分布を制御するため、ならびに/またはポリマーの溶液のレオロジー挙動を制御するために、モノマーのミックス中に少量のジビニルベンゼンが使用され得る。典型的には、ジビニルベンゼンレベルは、5重量%未満、好ましくは2重量%未満、より好ましくは1重量%未満である。

30

【0037】

本発明において使用されるコポリマーにおいて、モノマーは、任意の様式、例えばブロックとして、またはランダムに配置され得る。好ましくは、コポリマーは、ランダムに配置されたコポリマーである。

【0038】

本発明において使用される(コ)ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、実験の項に記載された方法に従って測定された場合、好ましくは少なくとも100,000ダルトン(D)または200,000D、一実施形態では少なくとも250,000D、別の実施形態では少なくとも400,000Dである。上限の分子量は、使用されることが意図される燃料における溶解度により決定される。好適なMwは50,000,000以下、好ましくは25,000,000未満である。本発明における使用に関して定義される組成、及び100,000~50,000,000、好ましくは250,000~5,000,000Dの分子量を有するポリマーは、低濃度で有用であることが判明しており、これによって、これらのポリマーは、燃料における用途、特に燃料用の添加剤パッケージにおける使用にとりわけ好適である。本発明において使用されるコポリマーの多分散性指数(PDI)、すなわちMw/Mnは、好適には1~10、好ましくは1~5の範囲内である。したがって、一実施形態では、本発明のポリマーのMnは20,000D以上である。

40

【0039】

本発明において使用される(コ)ポリマーのガラス転移温度は、示差走査熱量測定(DSC)により決定されるように、好ましくは50~220 、より好ましくは65~21

50

0、別の実施形態では95～200の範囲内である。本明細書において、ガラス転移温度(T_g)は、DSC Q200(TA Instruments、New Castle、Delaware)を使用して、以下のプログラムで測定された。

- 1) 20で15分の等温でのDSC運転を開始する、
- 2) 10/分で、材料のT_gより約20上まで温度を傾斜させる、
- 3) その温度で5分間等温で運転する、
- 4) T_gより20上から20/分で20まで温度を傾斜させる、
- 5) 20で5分間等温で運転する、
- 6) 60秒毎に+/-1.280のプロセス条件で、変調モードを開始する、
- 7) 2/分で180まで温度を傾斜させる。

10

【0040】

ポリマーの組成は、重合に供給されるモノマーの相対量から確実に推定され得る。代替として、(コ)ポリマーの組成は、Varian MR-400MHz及び/またはAgilent DD2 MR 500MHz NMR分光器を使用して、炭素-13NMRスペクトルから好適に決定される。

【0041】

本発明のポリマーは、燃焼エンジンを運転するのに好適な石油系燃料、例えば従来ガソリン及びディーゼル燃料として知られる燃料に有利に添加される。ポリマーは、好ましくは、燃焼効率改善効果を得るのに効果的な量で燃料に添加される。典型的には、本発明において使用されるポリマーは、10,000ppm(重量パーセント百万)未満、例えば5ppmから、10ppmから、50ppmから、100ppmから、または500ppmから、好ましくは最大で3000または5000ppmの濃度を達成するように、燃料に添加される。「ppm」という用語は、1kg当たり1mgに等しい。一実施形態では、コポリマーは、好ましくは、燃料組成物中に、燃料組成物の総重量を基準として10ppm～300ppmの範囲内、より好ましくは10～100の範囲内、例えば25ppm～80ppmの量で存在する。

20

【0042】

本発明において使用される(コ)ポリマーは以下の利点を有する：(1)それらが従来のポリマーよりも、石油系燃料の流動及び噴霧特性の調節により良好に適合する、(2)コポリマーの曇り点が、0の温度においてポリマーの取扱いを可能にするのに十分に低い、(3)これらの(コ)ポリマーのコストがポリ(イソボルニルメタクリレート)及び他の従来のポリマーのそれよりも低い、及び(4)それらが燃料における使用のための添加剤パッケージに使用され得る。

30

【0043】

一実施形態において、本発明の燃料組成物は、以下のモノマー：
・1種以上の二環式(メタ)アクリル酸エステル(a)と、
・最大で15重量%のスチレン(b)と、
・任意選択でモノマー(a)または(b)ではない他のエチレン性不飽和モノマーと、
を最大で合計100重量%として(共)重合することによって得ることができる1種以上のコポリマーからなるか、またはそれを含む、コポリマー成分を含み、モノマーの重量百分率は、モノマー全ての総重量を基準とする。

40

【0044】

一実施形態では、コポリマーは、好ましくは、燃料組成物中に、燃料組成物の総重量を基準として10ppm～300ppmの範囲内、より好ましくは10～100の範囲内、例えば25ppm～80ppmの量で存在する。

【0045】

好ましくは、該コポリマー成分は、上述のような1種以上の(コ)ポリマーからなる。

【0046】

「～からなる」という用語は、本明細書において使用される場合、「実質的に～からなる」も包含するが、任意選択で、「完全に～からなる」というその厳密な意味に限定され

50

得る。

【 0 0 4 7 】

本出願では、ディーゼル中の (コ) ポリマーの溶解度を決定するために、E N 5 9 0 ディーゼル燃料仕様に従う 8 0 : 2 0 の石油ディーゼル (B 0) : ガス・トゥー・リキッド (G T L) ディーゼル燃料 (v / v) が使用される。(B 0 は、ディーゼル燃料が 0 % のバイオ燃料を含有することを意味する)。この燃料は、ポリマーの溶解性に関して最も要求の厳しい燃料であると考えられる。したがって、この燃料中での溶解度基準に合格するポリマーは、任意の燃料への溶解に有用であると考えられる。

【 0 0 4 8 】

本発明のコポリマーは、好ましくは、そのような 8 0 : 2 0 の石油ディーゼル : ガス・トゥー・リキッドディーゼル燃料 (v / v) に可溶性である。本明細書で使用されるコポリマーは、必要に応じて、加熱後に、2 5 の燃料中の少なくとも 2 . 0 重量 % のコポリマーの溶液が作製され得る場合、燃料に可溶性であるとみなされる。好ましくは、8 の燃料中の 2 . 0 重量 % のポリマー溶液が作製され得る。別の実施形態では、2 5 の燃料中の 9 . 1 重量 % のポリマー溶液が作製され得る。好ましくは、本明細書で使用されるコポリマーは、以下で実験の項において説明されるように分析された場合、1 0 未満の曇り点、より好ましくは 5 未満の曇り点、更により好ましくは 0 未満の曇り点を示す。

【 0 0 4 9 】

コポリマー成分は、本明細書において、ベース燃料に添加される成分として理解されるべきである。好ましくは、コポリマー成分は、組成物を構成するコポリマー (複数可) の唯一の源であってもよい、またはそのように考えられてもよいが、これは必須ではない。

【 0 0 5 0 】

本発明のいくつかの実施形態において、コポリマー成分は、コポリマー成分の全体的特性に対する実質的な影響を有さない少量の不純物、例えばポリマー合成の副生成物を含んでもよい。そのような不純物は、例えば、多くても約 3 重量 % の量でコポリマー成分中に存在してもよい。本発明の実施形態において、最大で 3 重量 % のそのような不純物は、コポリマー成分の一部とみなされてもよく、その場合、成分は、実質的にコポリマー化合物からなる。

【 0 0 5 1 】

ベース燃料は、任意の好適な種類の液体ベース燃料であってもよい。

【 0 0 5 2 】

ベース燃料は、少なくとも部分的に、誘導された、例えば石油、コールタール、または天然ガスから誘導された化石燃料であってもよい。

【 0 0 5 3 】

ベース燃料は、少なくとも部分的に生物由来であってもよい。生物由来成分は、少なくとも約 0 . 1 d p m / g C の炭素 - 1 4 を含む。当技術分野において、約 5 7 0 0 年の半減期を有する炭素 - 1 4 は、生物学的に誘導された材料中に見られるが、化石燃料中には見られないことが知られている。炭素 - 1 4 レベルは、液体シンチレーション計測によりその崩壊プロセス (炭素 1 グラム当たりの壊変毎分または d p m / g C) を測定することによって決定され得る。

【 0 0 5 4 】

ベース燃料は、少なくとも部分的に合成であってもよく、例えば、フィッシュアトロプシユ合成により誘導されてもよい。

【 0 0 5 5 】

便利には、ベース燃料は、任意の知られている様式で、例えば直流ストリーム、合成的に生成された芳香族炭化水素混合物、熱分解もしくは接触分解された炭化水素、水素化分解石油留分、接触改質炭化水素、またはこれらの混合物から誘導されてもよい。

【 0 0 5 6 】

一実施形態において、ベース燃料は、蒸留物である。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

典型的には、ベース燃料は、炭化水素ベース燃料であってもよく、すなわち炭化水素を含んでもよい、またはそれからなってもよい。しかしながら、ベース燃料はまた、当技術分野において知られているように、含酸素添加剤、例えばアルコールまたはエステルを含んでもよい、またはそれらからなってもよい。

【0058】

ベース燃料自体は、2つ以上の異なる成分の混合物を含んでもよく、及び/または、例えば以下で説明されるように、添加剤が加えられてもよい。

【0059】

燃料中のコポリマーは、中間蒸留物またはより重質のベース燃料に関連した特定の利点を提供する。一実施形態において、ベース燃料は、中間蒸留物、例えばディーゼル及び/またはケロシンベース燃料を含む。

10

【0060】

好ましくは、ベース燃料は、ディーゼルベース燃料であってもよい。ディーゼルベース燃料は、ディーゼル燃料組成物における使用に、したがって圧縮点火（ディーゼル）エンジン内での燃焼に好適な、及び/またはそれ用に構成された、任意の燃料成分またはその混合物であってもよい。これは、典型的には、中間蒸留物ベース燃料である。

【0061】

ディーゼルベース燃料は、グレード及び使用に依存して、典型的には、150または180 から370または410 までの範囲内（ASTM D86またはEN ISO 3405）で沸騰する。

20

【0062】

ディーゼルベース燃料は、任意の好適な様式で誘導され得る。ディーゼルベース燃料は、少なくとも部分的に石油から誘導されてもよい。ディーゼルベース燃料は、少なくとも部分的に、原油からの所望の範囲の留分の蒸留により得られてもよい。ディーゼルベース燃料は、少なくとも部分的に合成であってもよく、例えば、少なくとも部分的にフィッシュャートロプシュ縮合の生成物であってもよい。ディーゼルベース燃料は、少なくとも部分的に生物学的起源から誘導されてもよい。

【0063】

石油誘導ディーゼルベース燃料は、典型的には、重質炭化水素の開裂により得られる1種以上の分解生成物を含む。石油誘導ガスオイルは、例えば、粗石油源を精製及び任意選択で（水素化）処理することにより得られてもよい。ディーゼルベース燃料は、そのような精製プロセスから得られた単一のガスオイルストリーム、または異なる処理経路により精製プロセスにおいて得られたいくつかのガスオイル留分のブレンドを含んでもよい。そのようなガスオイル留分の例は、直留ガスオイル、真空ガスオイル、熱分解プロセスにおいて得られるようなガスオイル、流体接触分解ユニット内で得られるような軽質及び重質循環油、ならびに水素化分解ユニットから得られるようなガスオイルである。任意選択で、石油誘導ガスオイルは、いくつかの石油誘導ケロシン留分を含んでもよい。

30

【0064】

好ましくは、そのような留分は、5～40、より好ましくは5～31、更により好ましくは6～25、最も好ましくは9～25の範囲内の炭素数を有する成分を含有し、そのような留分は、好ましくは、15 で650～1000 kg/m³の密度、20 で1～80 mm²/sの動粘度、及び150～410 の沸点範囲を有する。

40

【0065】

そのようなガスオイルは、その硫黄含量をディーゼル燃料組成物中に含まれるのに好適なレベルまで低減するために、水素化脱硫（HDS）ユニット内で処理されてもよい。

【0066】

ディーゼルベース燃料は、フィッシュャートロプシュ誘導ディーゼル燃料成分、典型的にはフィッシュャートロプシュ誘導ガスオイルを含んでもよい、またはそれからなってもよい。

【0067】

50

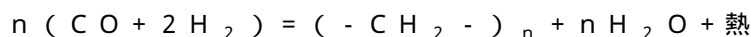
本発明に関連して、「フィッシャートロブシュ誘導」という用語は、材料が、フィッシャートロブシュ縮合プロセスの合成生成物である、またはそれから誘導されることを意味する。「非フィッシャートロブシュ誘導」という用語は、それに従って解釈され得る。したがって、フィッシャートロブシュ誘導燃料または燃料成分は、添加された水素以外の実質的な部分が、フィッシャートロブシュ縮合プロセスから直接的または間接的に誘導される、炭化水素ストリームである。

【0068】

フィッシャートロブシュ燃料は、例えば、天然ガス、天然ガス液、石油もしくはシェール油、石油もしくはシェール油処理残渣、石炭またはバイオマスから誘導され得る。

【0069】

フィッシャートロブシュ反応は、適切な触媒の存在下、ならびに典型的には高い温度（例えば、125～300、好ましくは175～250）及び/または圧力（例えば、0.5～10MPa、好ましくは1.2～5MPa）で、一酸化炭素及び水素を、より長鎖の、通常はパラフィン性の炭化水素に変換する。



所望により、2：1以外の水素：一酸化炭素比が採用され得る。

【0070】

一酸化炭素及び水素は、それ自体、有機、無機、天然または合成起源から、典型的には天然ガスまたは有機的に誘導されたメタンから誘導され得る。

【0071】

本発明において使用されるフィッシャートロブシュ誘導ディーゼルベース燃料は、精製もしくはフィッシャートロブシュ反応から直接的に、または、例えば分留もしくは水素化処理生成物をもたらすための精製または合成生成物の分留もしくは水素化処理により間接的に得られてもよい。水素化処理は、沸点範囲を調節するための水素化分解（例えば、GB 2077289及びEP-A-0147873を参照されたい）、ならびに/または分岐パラフィンの割合を増加させることにより低温流動特性を改善し得る水素異性化を含んでもよい。

【0072】

パラフィン系炭化水素のフィッシャートロブシュ合成のための典型的な触媒は、触媒活性成分として、元素周期表の第VIII族からの金属、特にルテニウム、鉄、コバルトまたはニッケルを含む。好適なそのような触媒は、例えばEP-A-0583836に記載されている。

【0073】

フィッシャートロブシュに基づくプロセスの例は、Shell（商標）「天然ガス液化」または「GtL」技術（以前はSMDS（シェル中間蒸留物合成）として知られ、「The Shell Middle Distillate Synthesis Process」, van der Burgt et al, 5th Synfuels Worldwide Symposium, Washington DC, November 1985において発表された論文、及びShell International Petroleum Company Ltd, London, UKからの同表題の1989年11月の出版物において説明されている）である。このプロセスは、天然ガスから重質長鎖炭化水素（パラフィン）ワックスへの変換により、中間蒸留物範囲の生成物を生成し、次いでこのワックスは、水素転化及び分留され得る。

【0074】

本発明における使用のために、フィッシャートロブシュ誘導燃料成分は、好ましくは、天然ガス液化合成から誘導された任意の好適な成分（以降、GtL成分と呼ばれる）、または類似のフィッシャートロブシュ合成（例えば、ガス、バイオマスまたは石炭から液体への変換）から誘導された成分（以降、XtL成分と呼ばれる）である。フィッシャートロブシュ誘導成分は、好ましくは、GtL成分である。これは、BtL（バイオマス液化）成分であってもよい。一般に、好適なXtL成分は、例えば、当技術分野において知ら

10

20

30

40

50

れているように、ケロシン、ディーゼル、及びガスオイル留分から選択される中間蒸留物燃料成分であってもよく、そのような成分は、一般に、合成プロセス燃料または合成プロセス油として分類され得る。好ましくは、ディーゼル燃料成分としての使用のためのX成分は、ガスオイルである。

【0075】

ディーゼルベース燃料は、生物由来燃料成分（バイオ燃料成分）を含んでもよく、またはそれからなってもよい。そのような燃料成分は、通常のディーゼル沸点範囲内の沸点を有し得、直接的または間接的に問わず、生物学的起源から誘導されている。

【0076】

ディーゼル燃料成分に脂肪酸アルキルエステル（FAAE）、特に脂肪酸メチルエステル（FAME）を含めることが知られている。ディーゼル燃料に含まれるFAAEの例は、菜種油メチルエステル（RME）である。FAAEは、典型的には、生物学的起源から誘導可能であり、燃料生産及び消費プロセスの環境への影響を低減すること、または潤滑性を改善することを含む様々な理由で添加され得る。典型的には、FAAEは、便利には組成物が内燃エンジンまたは組成物で運転される他のシステムに導入される前に、ブレンド（すなわち物理的混合物）として燃料組成物に添加される。また、FAAEの添加前または添加後に、及び燃焼システムにおける組成物の使用前または使用中に、他の燃料成分及び/または燃料添加剤が組成物に組み込まれてもよい。添加されるFAAEの量は、任意の他のベース燃料及び問題のFAAEの性質、ならびに目標の曇り点に依存する。

【0077】

FAAE（本文脈で最も一般的に使用されるものはメチルエステルである）は、再生可能ディーゼル燃料（いわゆる「バイオディーゼル」燃料）としてすでに知られている。これは、それぞれ一端にアルコール分子が結合した長鎖カルボン酸分子（一般に10～22炭素原子の長さ）を含有する。植物油（リサイクルされた植物油を含む）及び動物脂肪（魚油を含む）等の有機的に誘導された油は、アルコール（典型的にはC₁～C₅アルコール）によるエステル交換プロセスに供され、典型的にはモノアルキル化された対応する脂肪酸エステルを形成し得る。好適には酸または塩基により、例えば塩基KOHにより触媒されるこのプロセスは、油の脂肪酸成分をそのグリセロール骨格から分離することにより、油に含有されるトリグリセリドを脂肪酸エステル及び遊離グリセロールに変換する。FAAEはまた、使用済み調理油から調製することができ、また脂肪酸からの標準的エステル化により調製することができる。

【0078】

本発明において、FAAEは、任意のアルキル化脂肪酸または脂肪酸の混合物であってもよい。その脂肪酸成分（複数可）は、好ましくは、生物学的起源、より好ましくは植物起源から誘導される。それらは、飽和または不飽和であってもよく、後者の場合、1つ以上、好ましくは6つまでの二重結合を有してもよい。それらは、直鎖または分岐状、環式もしくは多環式であってもよい。好適には、それらは、6～30個、好ましくは10～30個、より好適には10～22個または12～24個または16～18個の炭素原子を有し、酸基（複数可）-CO₂Hを含む。

【0079】

FAAEは、典型的には、その起源に依存して、異なる鎖長の異なる脂肪酸エステルの混合物を含む。

【0080】

FAAEは、好ましくは、天然脂肪油、例えばトール油から誘導される。FAAEは、好ましくは、C₁～C₅アルキルエステル、より好ましくはメチル、エチル、プロピル（好適にはiso-プロピル）またはブチルエステル、更により好ましくはメチルまたはエチルエステル、特にメチルエステルである。FAAEは、好適には、トール油のメチルエステルであってもよい。一般に、FAAEは、天然または合成、精製または未精製（「粗」）であってもよい。

【0081】

F A A E は、製造プロセスの結果として不純物または副生成物を含有してもよい。

【 0 0 8 2 】

F A A E は、組成物が供される使用目的（例えばどの地理的領域であるか、及び 1 年のうちのいつであるか）を踏まえて、好適には、燃料組成物の残り、及び / またはそれが添加される別のベース油に適用される仕様に準拠する。特に、F A A E は、好ましくは、1 0 1 超の引火点（I P 3 4）、1 . 9 ~ 6 . 0 m m ² / s、好ましくは 3 . 5 ~ 5 . 0 m m ² / s の 4 0 における動粘度（I P 7 1）、1 5 において 8 4 5 ~ 9 1 0 k g / m ³、好ましくは 8 6 0 ~ 9 0 0 k g / m ³ の密度（I P 3 6 5、E N I S O 1 2 1 8 5 または E N I S O 3 6 7 5）、5 0 0 p p m 未満の含水量（I P 3 8 6）、3 6 0 未満の T 9 5（燃料の 9 5 % が蒸発した温度、I P 1 2 3 に従って測定）、0 . 8 m g K O H / g 未満、好ましくは 0 . 5 m g K O H / g 未満の酸価（I P 1 3 9）、及び燃料 1 0 0 g 当たり 1 2 5 グラム未満、好ましくは 1 2 0 グラム未満、または 1 1 5 グラム未満のヨウ素（I 2）のヨウ素価（I P 8 4）を有する。F A A E はまた、好ましくは、0 . 2 % w / w 未満の遊離メタノール、0 . 0 2 % w / w 未満の遊離グリセロール、及び 9 6 . 5 % w / w 超のエステルを含有する（例えばガスクロマトグラフィー（G C）により）。一般に、F A A E は、ディーゼル燃料としての使用のための脂肪酸メチルエステルに関する欧州仕様 E N 1 4 2 1 4 に適合することが好ましくなり得る。

10

【 0 0 8 3 】

本発明のベース燃料中に、2 種以上の F A A E が存在してもよい。

【 0 0 8 4 】

20

好ましくは、ベース燃料または全燃料組成物中の脂肪酸アルキルエステル濃度は、以下のパラメータのうちの 1 つ以上に合致する：（i）少なくとも 1 % v、（i i）少なくとも 2 % v、（i i i）少なくとも 3 % v、（i v）少なくとも 4 % v、（v）少なくとも 5 % v、（v i）最大で 6 %、（v i i）最大で 8 % v、（v i i i）最大で 1 0 % v、（x i）最大で 1 2 % v、（x）最大で 3 5 % v であり、（i）及び（x）、（i i）及び（i x）、（i i i）及び（v i i i）、（i v）及び（v i i）、ならびに（v）及び（v i）の特徴を有する範囲が、それぞれ徐々に好ましい。（v）及び（v i i i）の特徴を有する範囲もまた好ましい。

【 0 0 8 5 】

ディーゼルベース燃料は、好適には、ディーゼル燃料組成物に関して以下に列挙されるような該当する現在の標準的ディーゼル燃料仕様（複数可）に準拠し得る。

30

【 0 0 8 6 】

本発明の燃料組成物は、特に、ディーゼル燃料組成物であってもよい。本発明の燃料組成物は、任意の種類の圧縮点火（ディーゼル）エンジン内で使用されてもよく、及び / またはその使用に好適であってもよく、及び / またはその使用のために構成されてもよく、及び / またはその使用が意図されてもよい。ガソリン燃料組成物は、特に、自動車燃料組成物であってもよい。

【 0 0 8 7 】

ディーゼル燃料組成物は、標準ディーゼル燃料成分を含んでもよい。ディーゼル燃料組成物は、主要な割合のディーゼルベース燃料、例えば上述の種類のものを含んでもよい。「主要な割合」とは、典型的には、組成物全体を基準として 8 5 % w / w 以上、より好適には 9 0 または 9 5 % w / w 以上、最も好ましくは 9 8 または 9 9 または 9 9 . 5 % w / w 以上を意味する。

40

【 0 0 8 8 】

本発明によるディーゼル燃料組成物において、ベース燃料自体は、上述の種類の 2 種以上のディーゼル燃料成分の混合物を含んでもよい。

【 0 0 8 9 】

燃料組成物は、好適には、例えば E N 5 9 0（欧州）または A S T M D 9 7 5（米国）等の該当する現在の標準ディーゼル燃料仕様（複数可）に準拠し得る。例として、組成物全体は、1 5 で 8 2 0 ~ 8 4 5 k g / m ³ の密度（A S T M D 4 0 5 2 もしくは E

50

N I S O 3 6 7 5)、3 6 0 以下のT 9 5 沸点 (A S T M D 8 6 もしくはE N I S O 3 4 0 5)、4 0 以上、理想的には5 1 以上の測定セタン価 (A S T M D 6 1 3)、2 ~ 4 . 5 センチストークス (m m ² / s) の4 0 における動粘度 (V K 4 0) (A S T M D 4 4 5 もしくはE N I S O 3 1 0 4)、5 5 以上の引火点 (A S T M D 9 3 もしくはE N I S O 2 7 1 9)、5 0 m g / k g 以下の硫黄含量 (A S T M D 2 6 2 2 もしくはE N I S O 2 0 8 4 6)、- 1 0 未満の曇り点 (A S T M D 2 5 0 0 / I P 2 1 9 / I S O 3 0 1 5)、及び/または1 1 % w / w 未満の多環式芳香族炭化水素 (P A H) 含量 (E N 1 2 9 1 6) を有してもよい。組成物全体は、例えばI S O 1 2 1 5 6 に従う高周波往復リグを使用して測定され、「H F R R 磨耗傷」として表現される、4 6 0 μ m 以下の潤滑性を有し得る。

10

【 0 0 9 0 】

しかしながら、関連する仕様は、国ごとに、及び年々異なる可能性があり、また組成物の使用目的に依存し得る。更に、ブレンド全体の特性は、その個々の構成要素の特性とはしばしば大幅に異なり得るため、組成物は、これらの範囲外の特性を有する個々の燃料成分を含有し得る。

【 0 0 9 1 】

本発明に従って調製されるディーゼル燃料組成物は、好適には、5 0 0 0 p p m (重量パーセント) 以下、典型的には2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 p p m、または1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 p p m、または代替として最大で1 0 0 0 p p m の硫黄を含有する。例えば、組成物は、例えば多くとも5 0 0 p p m、好ましくは3 5 0 p p m 以下、最も好ましくは1 0 0 または5 0 または更には1 0 p p m 以下の硫黄を含有する、低硫黄もしくは超低硫黄燃料、または硫黄不含燃料であってもよい。

20

【 0 0 9 2 】

本発明による燃料組成物、またはそのような組成物において使用されるベース燃料は、添加剤が加えられてもよく (添加剤含有)、または添加剤が加えられていなくてもよい (添加剤不含)。例えば製油所において添加剤が加えられる場合、燃料組成物は、例えばセタン増強添加剤、帯電防止剤、パイプライン摩擦低減剤、流動性改善剤 (例えば、エチレン / 酢酸ビニルコポリマーまたはアクリレート / 無水マレイン酸コポリマー)、潤滑性添加剤、酸化防止剤及びワックス沈降防止剤から選択される、少量の1 種以上の添加剤を含有する。したがって、組成物は、コポリマーに加えて、低い割合 (好ましくは1 % w / w 以下、より好ましくは0 . 5 % w / w (5 0 0 0 p p m) 以下、最も好ましくは0 . 2 % w / w (2 0 0 0 p p m) 以下) の1 種以上の燃料添加剤を含有してもよい。

30

【 0 0 9 3 】

組成物は、例えば、洗剤を含有してもよい。洗剤含有ディーゼル燃料添加剤は知られており、市販されている。そのような添加剤は、エンジン堆積物の蓄積を低減、除去、または抑制することが意図されるレベルで、ディーゼル燃料に添加され得る。本発明の目的での燃料添加剤における使用に好適な洗剤の例は、ポリアミンのポリオレフィン置換スクシンイミドまたはスクシンアミド、例えばポリイソブチレンスクシンイミドまたはポリイソブチレンアミンスクシンアミド、脂肪族アミン、マンニヒ塩基またはアミン及びポリオレフィン (例えばポリイソブチレン) 無水マレイン酸を含む。スクシンイミド分散剤添加剤は、例えば、G B - A - 9 6 0 4 9 3、E P - A - 0 1 4 7 2 4 0、E P - A - 0 4 8 2 2 5 3、E P - A - 0 6 1 3 9 3 8、E P - A - 0 5 5 7 5 1 6 及びW O - A - 9 8 / 4 2 8 0 8 に記載されている。特に好ましいのは、ポリイソブチレンスクシンイミド等のポリオレフィン置換スクシンイミドである。

40

【 0 0 9 4 】

本発明に従って調製される燃料組成物において使用可能な燃料添加剤混合物は、洗剤に加えて他の成分を含有してもよい。その例は、潤滑性向上剤 ; ヘーズ除去剤、例えばアルコキシル化フェノールホルムアルデヒドポリマー ; 消泡剤 (例えば、ポリエーテル修飾ポリシロキサン) ; 点火改善剤 (セタン改善剤) (例えば、2 - エチルヘキシルニトレート (E H N)、シクロヘキシルニトレート、ジ - t e r t - ブチルペルオキシド、及びU S

50

- A - 4 2 0 8 1 9 0 のカラム 2、2 7 行目からカラム 3、2 1 行目までに開示されているもの) ; 防錆剤 (例えば、テトラプロベニルコハク酸のプロパン - 1 , 2 - ジオール半エステル、またはコハク酸誘導体の多価アルコールエステル (コハク酸誘導体は、そのアルファ炭素原子の少なくとも 1 つに、2 0 ~ 5 0 0 個の炭素原子を含有する非置換または置換脂肪族炭化水素基を有する)、例えばポリイソブチレン置換コハク酸のペンタエリスリトールジエステル) ; 腐食阻害剤 ; 付香剤 ; 磨耗防止添加剤 ; 酸化防止剤 (例えば、2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール等のフェノール、または N , N ' - ジ - s e c - ブチル - p - フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン) ; 金属不活性化剤 ; 燃焼改善剤 ; 静電気拡散添加剤 ; 低温流動性改善剤 ; ならびにワックス沈降防止剤である。

【 0 0 9 5 】

10

そのような燃料添加剤混合物は、特に燃料組成物が低い (例えば 5 0 0 p p m 以下の) 硫黄含量を有する場合、潤滑性向上剤を含有してもよい。添加剤が加えられた燃料組成物において、潤滑性向上剤は、便利には、1 0 0 0 p p m 未満、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 0 p p m の間、より好ましくは 7 0 ~ 1 0 0 0 p p m の間の濃度で存在する。好適な市販の潤滑性向上剤は、エステル系及び酸系添加剤を含む。

【 0 0 9 6 】

また、燃料組成物が消泡剤を、より好ましくは防錆剤及び / または腐食阻害剤及び / または潤滑性向上添加剤と組み合わせて含有することも好ましくなり得る。

【 0 0 9 7 】

別段に指定されない限り、添加剤が加えられた燃料組成物中のそれぞれのそのような添加剤成分の (活性物質) 濃度は、好ましくは最大で 1 0 0 0 0 p p m、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 0 p p m、有利には 0 . 1 ~ 3 0 0 p p m、例えば 0 . 1 ~ 1 5 0 p p m の範囲内である。

20

【 0 0 9 8 】

燃料組成物中の任意のヘーズ除去剤の (活性物質) 濃度は、好ましくは、0 . 1 ~ 2 0 p p m、より好ましくは 1 ~ 1 5 p p m、更により好ましくは 1 ~ 1 0 p p m、有利には 1 ~ 5 p p m の範囲内である。存在する任意の点火改善剤の (活性物質) 濃度は、好ましくは 2 6 0 0 p p m 以下、より好ましくは 2 0 0 0 p p m 以下、便利には 3 0 0 ~ 1 5 0 0 p p m である。燃料組成物中の任意の洗剤の (活性物質) 濃度は、好ましくは、5 ~ 1 5 0 0 p p m、より好ましくは 1 0 ~ 7 5 0 p p m、最も好ましくは 2 0 ~ 5 0 0 p p m

30

【 0 0 9 9 】

所望に応じて、上で列挙されたもの等の 1 種以上の添加剤成分は、添加剤濃縮物として、好ましくは好適な希釈剤 (複数種可) と共に同時混合されてもよく、次いで、添加剤濃縮物は、ベース燃料または燃料組成物中に分散されてもよい。コポリマーは、本発明によれば、そのような添加剤配合物中に組み込まれてもよい。

【 0 1 0 0 】

ディーゼル燃料組成物において、燃料添加剤混合物は、例えば、任意選択で上述のような他の成分と一緒に、洗剤、及びディーゼル燃料に適合する希釈剤を含有し、希釈剤は、鉱物油、S h e l l 社により「S H E L L S O L」という商標で販売されているもの等の溶媒、エステル等の極性溶媒、ならびに、特に、アルコール、例えばヘキサノール、2 - エチルヘキサノール、デカノール、イソトリデカノール及びアルコール混合物、例えば S h e l l 社により「L I N E V O L」の商標で販売されているもの、特に、市販の C₇ ~ C₉ の第 1 級アルコールの混合物、または C₁₂ ~ C₁₄ アルコール混合物である L I N E V O L 7 9 アルコールであってもよい。

40

【 0 1 0 1 】

燃料組成物中の添加剤の全含量は、好適には、0 ~ 1 0 0 0 0 p p m の間、好ましくは 5 0 0 0 p p m 未満であってもよい。

【 0 1 0 2 】

本明細書において、成分の量 (濃度、% v / v、p p m、% w / w) は、活性物質の量

50

であり、すなわち、揮発性溶媒／希釈材料を除く。

【0103】

本発明は、燃料組成物の増加したセタン価と同様の性能上の利益を与えるために使用され得る。本発明は、追加的または代替的に、セタン価と同等の、またはそれに関連した燃料組成物の任意の特性を調節するため、例えば、組成物の燃焼性能を改善するため（例えば、燃料組成物で運転される燃料消費システムにおいて、点火遅れを短縮するため、常温始動を容易化するため、ならびに／または不完全燃焼及び／もしくは関連した排出を低減するため）、及び／または燃焼騒音を改善するため、及び／または出力を改善するために使用され得る。

【0104】

原則として、ベース燃料はまた、ディーゼルベース燃料以外のある種の液体ベース燃料を含んでもよい、またはそれからなってもよい。

【0105】

好適には、ベース燃料は、重質蒸留物燃料油を含んでもよい、またはそれからなってもよい。一実施形態において、ベース燃料は、工業用ガスオイルまたは家庭用灯油を含む。

【0106】

好適には、ベース燃料は、ケロシンベース燃料、ガソリンベース燃料、またはそれらの混合物を含んでもよい、またはそれらからなってもよい。

【0107】

ケロシンベース燃料は、典型的には、グレード及び使用に依存して、130～300の通常のケロシン範囲内の沸点を有する。ケロシンベース燃料は、典型的には、15において775～840 kg/m³、好ましくは780～830 kg/m³の密度を有する（例えば、ASTM D4502またはIP365）。ケロシンベース燃料は、典型的には、130～160の範囲内の初留点及び220～300の範囲内の最終沸点を有する。その-20における動粘度（ASTM D445）は、好適には、1.2～8.0 mm²/sであってもよい。

【0108】

ガソリンベース燃料は、ガソリン燃料組成物における使用に、したがって火花点火（ガソリン）エンジン内での燃焼に好適な、及び／またはそれ用に構成された、任意の燃料成分またはその混合物であってもよい。

【0109】

典型的には、ガソリンベース燃料は、0～250（ASTM D86もしくはEN ISO3405）または20もしくは25～200もしくは230の範囲内で沸騰する炭化水素を含有する、液体炭化水素蒸留物燃料成分、またはそのような成分の混合物である。そのようなベース燃料の最適な沸点範囲及び蒸留曲線は、典型的には、それらの使用目的の条件、例えば、気候、季節及び任意の該当する地域の規制基準または消費者の好みにより変動する。

【0110】

ガソリンベース燃料は、例えば、石油、コールタール、天然ガスまたは木、特に石油から誘導され得る。ガソリンベース燃料は、合成であってもよく、例えば、フィッシュアロプシュ合成の生成物であってもよい。

【0111】

ガソリンベース燃料は、典型的には、80以上、または85、または90、または93、または94、または95、または98以上、例えば80～110、または85～115、または90～105、または93～102、または94～100のリサーチオクタン価（RON）（ASTM D2699またはEN25164）を有する。ガソリンベース燃料は、典型的には、70以上、または75、または80、または84、または85以上、例えば70～110、75～105、または84～95のモーターオクタン価（MON）（ASTM D2700またはEN25163）を有する。

【0112】

10

20

30

40

50

ガソリンベース燃料は、好適には、低硫黄または超低硫黄含量、例えば多くても100 ppm（重量パーセント）、または500 ppm以下、または100 ppm以下、または50もしくは更に10 ppm以下の硫黄を有する。ガソリンベース燃料はまた、好適には、例えば多くても0.005 g/lの低い全鉛含量を有し、一実施形態において、ガソリンベース燃料は、鉛不含（「無鉛」）であり、すなわち中に鉛成分を有さない。

【0113】

ガソリンベース燃料は、典型的には、15で0.720~0.775 kg/m³の密度（ASTM D4052またはEN ISO3675）を有し得る。夏用ガソリン燃料における使用には、ベース燃料は、典型的には、45~70 kPa、または45~60 kPaの、37.8における蒸気圧（DVPE）（EN13016-1またはASTM D4953-06）を有し得る。冬用燃料における使用には、ベース燃料は、典型的には、50~100 kPa、例えば50~80 kPa、または60~90 kPa、または65~95 kPa、または70~100 kPaのDVPEを有し得る。

10

【0114】

ガソリンベース燃料は、生物学的起源から誘導される1種以上のバイオ燃料成分を含んでもよい、またはそれからなってもよい。例えば、ガソリンベース燃料は、追加的な燃料成分として1種以上の含酸素添加剤、特に210未満の沸点を有するアルコールまたはエーテルを含んでもよい。好適なアルコールの例は、C₁~C₄、またはC₁~C₃脂肪族アルコール、特にエタノールを含む。好適なエーテルは、C₅またはC₅+エーテルを含む。ベース燃料は、当技術分野において周知の種類の1種以上のガソリン燃料添加剤を含んでもよい。ベース燃料は、改質ガソリンベース燃料、例えばエタノール等の含酸素添加剤の添加に対応するように改質されたものであってもよい。

20

【0115】

実施形態において、本発明の燃料組成物は、ガソリン燃料組成物である。

【0116】

ガソリン燃料組成物は、火花点火（ガソリン）内燃エンジンにおける使用に好適であってもよく、及び/またはそれ用に構成されてもよい。ガソリン燃料組成物は、特に、自動車燃料組成物であってもよい。

【0117】

ガソリン燃料組成物は、例えば、上述のような主要な割合のガソリンベース燃料を含んでもよい。これに関連して、「主要な割合」とは、典型的には、燃料組成物全体を基準として85% w/w以上、より好適には90または95% w/w以上、最も好ましくは98または99または99.5% w/w以上を意味する。

30

【0118】

ガソリン燃料組成物は、好適には、例えば欧州連合におけるEN228等の該当する現在の標準ガソリン燃料仕様（複数可）に準拠し得る。例として、配合物全体は、15で0.720~0.775 kg/m³の密度（ASTM D4052もしくはEN ISO3675）、210以下の最終沸点（ASTM D86もしくはEN ISO3405）、95.0以上のRON（ASTM D2699）、85.0以上のMON（ASTM D2700）、0~20% v/vのオレフィン性炭化水素含量（ASTM D1319）、及び/または0~5% w/wの酸素含量（EN1601）を有してもよい。

40

【0119】

しかしながら、関連する仕様は、国ごとに、及び年々異なる可能性があり、また組成物の使用目的に依存し得る。更に、ブレンド全体の特性は、その個々の構成要素の特性とはしばしば大幅に異なり得るため、組成物は、これらの範囲外の特性を有する個々の燃料成分を含有し得る。

【0120】

燃料組成物は、任意の好適な順番でその成分を単にブレンドすることにより調製され得る。第2の態様から、本発明は、燃料組成物をブレンドする方法であって、コポリマーを

50

ベース燃料とブレンドすることを含む方法を提供する。方法は、組成物を攪拌して、コポリマーをベース油中に分散または溶解することを含んでもよい。

【0121】

実施形態において、本発明は、少なくとも1,000リットル、または少なくとも5,000または10,000または20,000または50,000リットルの(コ)ポリマー含有燃料組成物を生成するために使用され得る。

【0122】

本発明の第3の態様によれば、燃料組成物における(コ)ポリマーの使用であって、
(i) 燃料組成物の霧化を補助すること、
(ii) 組成物の点火遅れを減少させること、及び
(iii) 組成物での燃焼点火エンジン運転の出力を改善することのうちの1つ以上を目的とした、使用が提供される。

10

【0123】

本発明に関連して、燃料組成物における(コ)ポリマーの「使用」は、典型的には、1種以上の他の燃料成分、例えばベース燃料及び任意選択で1種以上の燃料添加剤、好ましくはディーゼルベース燃料及び任意選択で1種以上のディーゼル燃料添加剤とのブレンド(すなわち、物理的混合物)として、(コ)ポリマーを組成物中に組み込むことを意味する。(コ)ポリマーは、便利には、組成物で運転されるエンジンまたは他のシステムに組成物が導入される前に組み込まれる。その代わりに、またはそれに加えて、(コ)ポリマーの使用は、典型的には組成物をエンジンの燃焼チャンバ内に導入することにより、(コ)ポリマーを含有する燃料組成物で燃料消費システム、典型的には内燃エンジンを運転することを含んでもよい。これは、(コ)ポリマーを含有する燃料組成物で燃料消費システムにより駆動される車両を運転することを含んでもよい。そのような場合、燃料組成物は、好適には、ディーゼル燃料組成物であり、エンジンは、好適には、圧縮点火(ディーゼル)エンジンである。上述の様式での(コ)ポリマーの「使用」はまた、(コ)ポリマーを、燃料組成物、特にディーゼル燃料組成物中でのその使用のための説明書と共に提供することを包含してもよい。(コ)ポリマー自体は、燃料添加剤としての使用に好適である、及び/またはそれが意図される組成物の一部として提供されてもよい。

20

【0124】

本発明の第4の態様は、本発明の第1の態様による燃料組成物の使用であって、
(i) 燃料霧化を補助すること、
(ii) 点火遅れを減少させること、及び
(iii) 組成物での燃焼点火エンジン運転の出力を改善することのうちの1つ以上を目的とした、使用が提供される。

30

【0125】

燃焼エンジンは、好ましくは、内燃エンジンであり、より好ましくは、燃料組成物は、ディーゼル燃料組成物であり、燃焼エンジンは、圧縮点火(ディーゼル)エンジンである。

【0126】

補助すること、減少させること及び改善することの目的は、特に、前述の(コ)ポリマーを実質的に含まない燃料組成物に関して達成され得る。

40

【0127】

本発明に従って調製または使用される燃料組成物は、改善、例えば点火遅れの減少及び/または出力の改善の利益があるという表示と共にマーケティングされてもよい。そのような組成物のマーケティングは、(a) 関連した表示を含む容器内で組成物を提供すること；(b) 表示を含む製品パンフレットと共に組成物を供給すること；(c) 組成物を説明する出版物または貼紙に表示を提供すること(例えば販売場所で)；及び(d) 例えばラジオ、テレビまたはインターネットで放映される宣伝に表示を提供することを含んでもよい。任意選択で、そのような表示において、改善は、少なくとも部分的に(コ)ポリマーの存在によるものであってもよい。組成物の使用は、その調製中または調製後に、組成

50

物から得られる関連特性（例えば点火遅れ、及び／または出力）を評価することを含んでもよい。これは、例えば（コ）ポリマーが組成物において関連した改善に寄与することを確認するために、（コ）ポリマーを組み込む前及び組み込んだ後の両方において関連特性を評価することを含んでもよい。

【0128】

本明細書の説明及び特許請求の範囲全体にわたり、「含む（comprise）」及び「含有する」という用語ならびにそれらの用語の変形、例えば「含んでいる（comprising）」及び「含む（comprises）」は、「含むがそれに限定されない」を意味し、他の部分、添加剤、成分、整数、またはステップを除外しない。更に、文脈により他の意味が必要とされない限り、単数形は複数形を包含し、特に、不定冠詞が使用される場合、本明細書は、文脈により他の意味が必要とされない限り、複数形と共に単数形を企図するものとして理解されるべきである。

10

【0129】

本発明の各態様の好ましい特徴は、他の態様のいずれかに関連して説明された通りであってもよい。本発明の他の特徴は、以下の実施例から明らかとなる。一般的に、本発明は、本明細書（任意の添付の特許請求の範囲及び図面を含む）において開示される特徴の任意の新規な１つ、または任意の新規な組み合わせに及ぶ。したがって、本発明の特定の態様、実施形態、または例と併せて説明される特徴、整数、特性、化合物、化学部分、または基は、適合しない場合を除いて、本明細書に記載の任意の他の態様、実施形態、または例に適用可能であることが理解されるべきである。例えば、誤解を避けるために、燃料組成物、ベース燃料、または（コ）ポリマーの任意選択的及び好ましい特徴は、燃料組成物、ベース燃料、または（コ）ポリマーが言及された本発明の全ての態様に適用される。

20

【0130】

更に、別段に指定されない限り、本明細書において開示される任意の特徴は、同じまたは同様の目的を果たす代替の特徴により置き換えられてもよい。

【0131】

特性、例えば燃料組成物の濃度に対して上限及び下限が引用されている場合、上限のいずれかと下限のいずれかとの組み合わせにより定義される値の範囲もまた暗示され得る。

【0132】

本明細書において、燃料及び燃料成分の特性への言及は、別段に指定されない限り、周囲条件下で、すなわち周囲圧力、及び１６～２２もしくは２５、または１８～２２もしくは２５、例えば約２０の温度で測定された特性への言及である。

30

【0133】

ここで、以下の限定されない実施例を参照しながら、本発明を更に説明する。

【0134】

本明細書に開示された詳細な説明の様々な態様及び実施形態は、本発明を作製及び使用する特定の方法の例示であり、特許請求の範囲及び詳細な説明を考慮した場合に発明の範囲を限定するものではないことを理解されたい。また、本発明の異なる態様及び実施形態からの特徴は、本発明の異なる態様及び実施形態からの特徴と組み合わせられ得ることが理解される。

40

【実施例】

【0135】

一連の例示的（コ）ポリマー（合成例Ｓ５、Ｓ６、Ｓ７、Ｓ８、Ｓ９、Ｓ１０、Ｓ１１、Ｓ１２、Ｓ１３、Ｓ１４、及びＳ１５）及び比較ポリマー（比較例ＣＥ１、ＣＥ２、ＣＥ３、及びＣＥ４）を、イソボルニルメタクリレート及びスチレンの異なる組み合わせを使用して作製した。イソボルニルメタクリレートは、Sigma-AldrichまたはEvonik（VISIOMER（登録商標）terra IBOMA）から入手した。スチレン及びポリスチレン（２８０，０００のMw）は、Sigma-Aldrichから入手した。

【0136】

50

分子量：

ポリマーの分子量はGPC-MALSにより決定した。

カラム：Phenogel Guard 10⁶ A

カラムオープン：40

移動相：テトラヒドロフラン

検出：Wyatt Dawn Heleos 18 angle MALS 633 nm及び

Wyatt Optilab T-REX屈折率検出器

【0137】

曇り点決定法 - ポリスチレンを除く全てのポリマー

10

40 mLの透明なバイアルに、0.40 gのポリマー及び19.6 gの80：20の石油ディーゼル：ガス・トゥー・リキッドディーゼル燃料（v/v）を入れた。バイアルをゆるくキャップし、混合物を周囲温度（約20～25）で1時間磁気攪拌棒を使用して攪拌した。次いで、均一な溶液が得られるまで攪拌しながら混合物を約70～80に加熱した。溶液が周囲温度に冷却された後、キャップを取り外し、温度計をバイアルに導入した。温度計で攪拌しながら、バイアルをドライアイス/イソプロパノール浴に浸漬することによって溶液を冷却した。報告された曇り点は、溶液が目に見えて濁ったかまたは曇った温度である。チェックとして、ポリマーの曇り点が決定されたら、初めに観察された曇り点よりも低い乾燥氷/イソプロパノール浴を使用して透明なポリマー溶液を冷却し、次いで不透明な溶液を、その溶液が温度計を用いて攪拌しながら再度透明になる温度を過ぎるまで温めた。透明ポリマー溶液が曇った温度及び曇ったポリマー溶液が透明になった温度が、互いに1以内（好ましくは、0.5以内）であった場合に、曇り点が確認されたと判断した。10未満の曇り点を有するポリマーの場合、それらが冷却されている間にポリマー溶液から水分を排除するように注意した。これは、パラフィルムを使用して、温度計が挿入されたバイアル用の粗くて柔軟なカバーを作成することによって好都合に行われた。

20

【0138】

曇り点決定法 - ポリ（スチレン）

オーバーヘッド型機械攪拌器、温度計、凝縮器、及びセプタム/栓を装着した4口の500 mL丸底フラスコに、1.3317 gのポリ（スチレン）及び65.65 gの80：20の石油ディーゼル：ガス・トゥー・リキッドディーゼル燃料（v/v）を入れた。得られた混合物を攪拌しながら合計3時間150に加熱した。150で3時間後、ポリスチレンはこの燃料に完全に溶解していなかった。この観察に基づいて、80：20の石油ディーゼル：ガス・トゥー・リキッドディーゼル燃料（v/v）中のポリスチレンの曇り点は、150よりも高いと推定された。

30

【0139】

合成例S5～S15

乳化重合プロセスによるコポリマーの調製。

材料：

【表 1】

初期充填：	
脱イオン水	310.50 g
Aerosol（登録商標）OT-75PG（ジオクチルスルホ コハク酸ナトリウム、プロピレングリコール及び水中で75%； Cytacから入手可能）	5.46 g
1%NaOH	必要に応じて
共溶媒：アセトン	70.0 g
モノマー合計：	150.0 g
イソボルニルメタクリレート：スチレン	表1を参照
酸化剤溶液	
t-ブチルヒドロペルオキシド、70%（TBHP）	0.0266 g
脱イオン水	2.50 g
還元剤溶液	
脱イオン水	3.75 g
アスコルビン酸ナトリウム	0.036 g
硫酸鉄（II）七水和物、脱イオン水中に0.25%	0.30 g

10

【0140】

重合手順

20

1 Lの4つ口丸底フラスコにオーバーヘッド型機械攪拌器を装着した。Y字管は、窒素パージ排出口頂部型凝縮器及び温度計及び2つのセプタムを装着していた。フラスコに、脱イオン水及びAerosol OT-75PGを入れた。サーモスタット水浴を使用して、反応温度を約50とした。次いで、11分間の表面下窒素パージを、200 rpmの攪拌速度を維持しながらセプタムのうちの1つを通して挿入された針を介して開始した。

【0141】

窒素パージを維持しながら、イソボルニルメタクリレートとスチレンとの混合物及びアセトンを反応容器に入れた。モノマー/アセトンの添加の後、表面下の窒素パージを続けた。

30

【0142】

別の容器に、脱イオン水に溶解したアスコルビン酸ナトリウム及び硫酸鉄（II）七水和物からなる還元剤溶液を調製した。硫酸鉄（II）七水和物は、そのアスコルビン酸塩が溶解した後で、かつ還元剤溶液の使用の直前に添加した。

【0143】

モノマー/アセトンの添加後、反応物を更に15分間窒素でパージし、次いで、表面下窒素パージを維持しながら、得られた暗色青色アスコルビン酸塩溶液をシリンジを介して単回で反応容器に添加した。

【0144】

第2の別の容器において、脱イオン水中のt-ブチルヒドロペルオキシド（70%）からなる酸化剤溶液を調製した。還元剤の添加から約12分後に、酸化剤溶液を、表面下窒素パージを維持しながら、単回でシリンジを介して反応物に添加した。

40

【0145】

約6分以内に、発熱の開始が認められ、表面下窒素パージを表面上窒素パージのために停止した。反応が進行するにつれて、エマルジョンに青みがかった色合いが認められ、それは次第により半透明となり、若干の粘度の増加が認められた。反応温度が約55の最大に達した後（初期温度：49.7）、それは約30分後に低下し始めた。その後、水浴を使用して反応温度を48～50に維持した。合計4.5時間の反応時間後、反応物を冷却し、チーズクロスを通して容器内に注いだ。

【0146】

50

希釈されていないエマルジョンポリマーを大過剰のメタノールに添加することにより、固体ポリマーを単離した。得られた沈殿物を真空濾過により収集し、メタノールで大規模に洗浄した。

【0147】

合成例S7のポリマー生成物のMWを従来のGPC-MALSにより測定し、 M_n : 1,700,000; M_w : 3,150,000; PDI: 1.91であることが判明し、NMRによって分析した場合のポリマー生成物の組成は、90.5重量%のイソボルニルメタクリレート; 9.5重量%のスチレンであることが判明した。固体含量(重量測定法-重複実行で測定した)は26.99%であった。

【0148】

合成例S9、S10、S11及びS12のポリマー生成物の場合、TBHPの使用量を0.0195gに減少させた。合成例S13、S14及びS15の場合、0.039gのTBHP及び0.072gのアスコルビン酸ナトリウムを使用した。合成例S10、S12、S14及びS15では、共溶媒を使用しなかった。合成例S11、S12及びS14では、スルホコハク酸ジオクチルナトリウムの量は2.055gであった。

【0149】

比較ポリマーCE1~CE4の組成及び特性ならびに合成例S5~S15のそれを以下の表1に要約する。

【表2】

表1

例	P #	IBXMA	スチレン	2 %での8 0 : 2 0 燃料 における曇り 点 (℃)	Mw (kD)	Mn (kD)
		重量%				
CE 1	P 4 1	1 0 0	0	+0. 5 ~ 3	3, 2 0 0	1, 8 0 0
CE 2		0	1 0 0	> 1 5 0	NA	
CE 3	P 4 6	6 7. 5	3 2. 5	4 5	2, 6 7 0	1, 2 5 0
CE 4		8 0	2 0	2 1	NA	
S 5		8 5	1 5	1 2	NA	
S 6		8 8. 5	1 1. 5	3	NA	
S 7	P 7 3	9 2	8	- 4	3, 1 5 0	1, 7 0 0
S 8	P 7 5 A	9 5	5	- 4	4, 9 0 0	3, 1 0 0
S 9	P 7 5 B	9 5	5	- 4	4, 4 0 0	2, 4 0 0
S 1 0	P 7 5 C	9 5	5	- 4 *	5, 6 5 0	3, 8 5 0
S 1 1	P 7 5 D	9 5	5	- 4 *	4, 5 5 0	3, 1 0 0
S 1 2	P 7 5 E	9 5	5	- 4 *	3, 6 5 0	NA
S 1 3	P 7 5 F	9 5	5	- 4 *	3, 8 5 0	NA
S 1 4	P 7 5 G	9 5	5	- 4 *	3, 8 0 0	2, 2 0 0
S 1 5	P 7 5 H	9 5	5	- 4 *	2, 9 5 0	1, 6 5 0

IBXMA=イソボルニルメタクリレート

NA=未分析

*=予測されたもので測定されていない

【0150】

コポリマーS5~S15は、驚くほど低い曇り点を有し、広い温度範囲にわたって燃料組成物中でそれらを使用することが可能になる。

【0151】

ディーゼルエンジン試験

表2に示される燃料ブレンドは、ベンチエンジン試験のために調製した。

【表 3】

表 2

例	燃料／燃料ブレンド#	燃料ブレンド組成	
		コポリマー#	コポリマーの量 (ppm)
ディーゼルベース燃料	B5ディーゼル燃料(5%バイオディーゼル燃料)+2000ppmのShell Sol A150	なし	0
燃料組成物 1	B5ディーゼルベース燃料+2000ppmのShell Sol A150+コポリマー	S7 (P73)	84
燃料組成物 2	B5ディーゼルベース燃料+2000ppmのShell Sol A150+コポリマー	S7 (P73)	120

10

【0152】

合成例 S7 で調製したコポリマー (P73) 84 ppm を 2000 ppm の Shell Sol A150 (RTM) (Shell Chemicals から商業的に入手可能な C₉ ~ C₁₀ 芳香族炭化水素溶媒) に添加し、次いで得られた混合物を B5 ディーゼルベース燃料に溶解して、所望の mg/kg 濃度を有する燃料組成物を生成することによって燃料組成物 1 を調製した。合成例 S7 で調製したコポリマー (P73) 120 ppm を 2000 ppm の Shell Sol A150 (RTM) に添加し、次いで得られた混合物を B5 ディーゼルベース燃料に溶解して、所望の mg/kg 濃度を有する燃料組成物を生成することによって燃料組成物 2 を調製した。存在するコポリマーの量は、燃料組成物の総重量を基準として ppm で示されている。燃料ブレンドを調製するために使用されたディーゼルベース燃料 (B5) は、以下の表 3 に示された仕様を有していた。

20

【0153】

2 つの添加剤含有燃料組成物及びディーゼルベース燃料それ自体を、定常状態条件下で VW TDI コモンレールベンチエンジンでエンジン試験に供した。エンジンは、100% のアクセルペダル位置 (APP) で 2000 rpm で保持し、最大トルク及び最大出力条件での試験を提供した。エンジンの仕様を以下の表 4 に示す。表 3 に示されるディーゼルベース燃料 (RF-06-08 参照燃料) と同様に、添加剤含有燃料のそれぞれについて、トルク及びピークシリンダー圧力等のパラメータを測定した。

30

【 表 4 】

表 3 : B5 ディーゼルベース燃料 (RF-06-08) の仕様

パラメータ	方法	単位	最小仕様制限	最大仕様制限	結果
セタン価 (CFR)	EN ISO 5156	—	52.0	54.0	53.9
15℃における密度	EN ISO 3675	kg/m ³	833.0	837.0	833.9
蒸留 IBP	EN ISO 3405	°C	—	—	204.5
蒸留 50% v/v	EN ISO 3405	°C	245.0	—	285.3
蒸留 95% v/v	EN ISO 3405	°C	345.0	350.0	347.7
蒸留 FBP	EN ISO 3405	°C	—	370.0	362.8
引火点	EN ISO 2719	°C	55	—	91
CFPP	EN 116	°C	—	—5	—20
40℃での粘度	EN ISO 3104	mm ² /s	2.300	3.300	3.191
芳香族、ポリ (2+3)	EN 12916	%重量	2.0	6.0	3.7
芳香族、合計	EN 12916	%重量	—	—	19.2
芳香族、モノ	EN 12916	%重量	—	—	15.5
芳香族、ジ	EN 12916	%重量	—	—	3.6
芳香族、トリ+	EN 12916	%重量	—	—	<0.1
硫黄	EN ISO 20846	mg/kg	—	10.0	<3.0
腐食—銅	EN ISO 2160	—	—	1	1A
炭素残留物	EN ISO 10370	%重量	—	0.20	<0.10
10%蒸留残留物	—	—	—	—	—
灰含量	EN ISO 6245	%重量	—	0.010	<0.001
水	EN ISO 12937	mg/kg	—	200	28
強酸価	ASTM D974	mg KOH/g	—	0.02	<0.01
酸化安定性	EN ISO 12205	g/m ³	—	25	1.1
酸化安定性	EN 15751	時間	20.0	—	33.3
HFRR (wsd 1, 4)	EN ISO 12156-1	μm	—	400	195
FAME	EN 14078	%体積	4.5	5.5	5.0
計算された酸素含量	EN 14078	%重量	—	—	0.64
炭素	ASTM D3343	%重量	—	—	85.83
水素	ASTM D3343	%重量	—	—	13.54
C : H比 (H=1)	ASTM D3343	—	—	—	6.34
H : C比 (C=1)	ASTM D3343	—	—	—	0.158
真発熱量	ASTM D3338	MJ/kg	—	—	42.988
真発熱量	ASTM D3338	Btu/lb	—	—	18479

10

20

30

40

【表 5】

表 4 : VW TDI エンジンの仕様

エンジン	VW TDI コモンレール
製造者エンジン ID	C F F B
シリンダー／シリンダー当たりのバルブ	4 / 4 (DOHC)
変位	1.968 L
最大出力	103 kW@4200 分 ⁻¹
最大トルク	320 Nm@1750~2500 分 ⁻¹
圧縮	16.5 : 1
エンジン管理	B o s c h E D C 1 7
排出基準	E u r o 5
インジェクター	ソレノイド操作
空気／排出管理	VGT 及び事後冷却器、高圧 EGR、DOC、ならびに DPF を有する単段ターボ
車両に設置 (例)	VW Passat, BlueMotion, 2.0 TDI
燃料消費 (NEDC)	合計で 119 g の CO ₂ / km

10

【0154】

結果

トルク及びピークシリンダー圧力のパラメータを、表 2 に示される燃料ブレンドの各々について測定した。統計的に有意な利益が、これらのパラメータの全てについて、ディーゼルベース燃料に対して、燃料組成物 1 及び燃料組成物 2 について測定された。

20

【0155】

トルク測定結果を以下の表 5 に示す。ベース燃料に対する百分率の変化は、95% の信頼水準の値となる。

【表 6】

表 5

例	P #	エンジン スピード (rpm)	コポリマー の用量割合 (ppm)	ベース燃料に 対するトルク 利益 (%)
ディーゼルベース燃料 + 2000 ppm の Shell A150	—	2000	0	—
燃料組成物 1	P 7 3	2000	84	0.277%
燃料組成物 2	P 7 3	2000	120	0.318%

30

【0156】

ピークシリンダー圧力の測定結果を以下の表 6 に示す。ベース燃料に対する百分率の変化は、95% の信頼水準の値となる。

【表 7】

表 6

例	P #	エンジン スピード (rpm)	コポリマー の用量割合 (ppm)	ベース燃料に対す るピークシリン ダー圧力利益 (%)
ディーゼルベース燃料 (+ 2000 ppm の Shell A150)	—	2000	0	—
燃料組成物 1	P 7 3	2000	84	0.309%
燃料組成物 2	P 7 3	2000	120	0.341%

40

50

【 0 1 5 7 】

表 5 及び表 6 におけるデータは、ディーゼル燃料中で使用された場合、合成例 S 7 で生成されたコポリマーが、性能上の利益を提供したことを示している。特に、このデータは、コポリマーを組み込む燃料組成物が、改善された燃焼特性を有することを示している。本発明の燃料組成物は、そのコポリマーを含まないベース燃料よりも改善した力（トルク）を示す。また、本発明の燃料組成物は、そのコポリマーを含まないベース燃料よりも改善したピークシリンダー圧力を示す。

【 0 1 5 8 】

ディーゼル車両試験

表 7 に示される燃料ブレンドは、シャシダイナモでの車両試験のために調製された。

【表 8】

表 7

例	燃料／燃料ブレンド #	燃料ブレンド組成	
		コポリマー #	コポリマーの量 (p p m)
ディーゼルベース燃料 (+添加剤パッケージ)	B 5 ディーゼルベース燃料 (5% バイオディーゼル) + 添加剤パッケージ	なし	0
燃料組成物 3	B 5 ディーゼルベース燃料 + 添加剤パッケージ	S 9 (P 7 5 B)	7 0

【 0 1 5 9 】

合成例 S 9 で調製したコポリマー（P 7 5 B）7 0 p p m をディーゼル添加剤パッケージ（洗剤、消泡剤、耐腐食添加剤、及び溶媒を含有する）に添加し、次いで得られた混合物を B 5 ディーゼルベース燃料に溶解して、所望の m g / k g (p p m) 濃度を有する燃料組成物を生成することによって燃料組成物 3 を調製した。存在するコポリマーの量は、燃料組成物の総重量を基準として p p m で示されている。そのディーゼルベース燃料は、ディーゼル添加剤パッケージを添加したがレオロジー改善コポリマーを添加せずに、表 3 で上記に示された R F - 0 6 - 0 8 仕様に入る B 5 ディーゼルベース燃料であった。

【 0 1 6 0 】

ディーゼルベース燃料（添加剤パッケージを含む）及び燃料組成物 3 を、シャシダイナモでの D P F 及びリーニン N O x トラップを有する E u r o - 6 B M W 3 2 0 D での試験に供した。B M W 車両の仕様は、以下で表 8 に説明されている。試験には、1 2 0 0 r p m ~ 4 3 0 0 r p m のワイドオープンスロットル（W O T）加速、5 0 0 r p m ステップで 1 5 0 0 r p m ~ 4 0 0 0 r p m の W O T パワー試験が含まれていた。

【表 9】

表 8：BMW 車両の仕様

車両モデル	k W / r p m	ギアボックス
BMW 3 2 0 d	1 3 5 / 4 0 0 0	6 速、マニュアル

【 0 1 6 1 】

結果

トルク、加速、及びピークシリンダー圧力のパラメータを、表 7 に示される燃料ブレンドの各々について測定した。統計的に有意な利益が、これらのパラメータの全てについて、ディーゼルベース燃料（添加剤パッケージを有する）に対して、燃料組成物 3 について測定された。

【 0 1 6 2 】

トルク及びピークシリンダー圧力の測定結果を以下の表 9 に示す。組成物 3 に対する組成物 4 の加速の改善は以下の表 1 0 にある。S 9 ポリマーを含有しない燃料に対する百分率の変化は、9 5 % の信頼水準の値となる。

【表 10】

表 9

エンジンスピード	ディーゼルベース燃料（添加剤パッケージを有する）に対する燃料組成物 3 のトルク利益	ディーゼルベース燃料（添加剤パッケージを有する）に対する燃料組成物 3 のピーク圧力の増加
2000rpm	0.231%	有意ではない
2500rpm	0.336%	0.147%
3000rpm	0.385%	0.256%
3500rpm	0.418%	0.303%
4000rpm	0.288%	0.293%

10

【表 11】

表 10

エンジンスピード範囲	添加剤パッケージを有するディーゼルベース燃料に対する燃料組成物 3 の加速の改善
1200~4000rpm	0.400%

【0163】

表 9 及び表 10 におけるデータは、ディーゼル燃料中で使用された場合、合成例 S9 で生成されたコポリマーが、性能上の利益を提供したことを示している。特に、このデータは、コポリマーを組み込む燃料組成物が、改善された燃焼特性を有することを示している。本発明の燃料組成物は、そのコポリマーを含まないベース燃料と比較して改善した力（トルク）及び加速を示す。また、本発明の燃料組成物は、そのコポリマーを含まないベース燃料と比較して改善したピークシリンダー圧力を示す。

20

【0164】

理論に制限されることを望まないが、改善された性能の利益は、燃料中のコポリマーの使用に起因する改変されたレオロジーによるものであり、これが燃料の改善された送達及び霧化ならびにより完全な燃焼をもたらすと考えられる。

以下に本発明の実施態様を記載する。

[1] 燃焼エンジンに動力供給するための燃料組成物であって、前記組成物が、液体ベース燃料と、少なくとも以下のモノマー：

30

・1種以上の二環式（メタ）アクリル酸エステル（a）と、
 ・最大で15重量%のスチレン（b）と、
 ・任意選択でモノマー（a）または（b）ではない他のエチレン性不飽和モノマーと、を最大で合計100重量%として（共）重合することによって得ることができる（コ）ポリマーと、を含み、前記モノマーの重量百分率が、前記モノマー全ての総重量を基準とする、燃料組成物。

[2] 前記二環式（メタ）アクリル酸エステルが、前記一般式（I）のものである、[1]に記載の燃料組成物。

[3] 前記コポリマーが、ランダムコポリマーである、[1]または[2]に記載の燃料組成物。

40

[4] 前記コポリマーが、
 ・60~99.95重量%、好ましくは63~99.95重量%、より好ましくは65~99.95重量%、更により好ましくは75~99.95重量%の前記二環式（メタ）アクリル酸エステル（a）と、

・0.05~15重量%、好ましくは0.05~12重量%のスチレン（b）と、
 ・0~25重量%、好ましくは0~20重量%、より好ましくは0~19重量%の、モノマー（a）または（b）ではないエチレン性不飽和モノマーと、

を最大で合計100重量%で含み、前記モノマーの重量百分率が、前記モノマー全ての総重量を基準とする、[1]~[3]のいずれか1項に記載の燃料組成物。

[5] 前記コポリマーが、

50

- ・ 85 ～ 99 . 95 重量 % の前記二環式 (メタ) アクリル酸エステル (a) と、
- ・ 1 ～ 10 重量 % のスチレン (b) と、
- ・ 0 ～ 10 重量 % の、モノマー (a) または (b) ではないエチレン性不飽和モノマーと

、
を最大で合計 100 重量 % で含み、前記モノマーの重量百分率が、前記モノマー全ての総重量を基準とする、[1] ～ [4] のいずれか 1 項に記載の燃料組成物。

[6] 前記コポリマーが、

- ・ 90 ～ 99 . 95 重量 % の前記二環式 (メタ) アクリル酸エステル (a) と、
- ・ 2 . 0 ～ 8 . 0 重量 % のスチレン (b) と、
- ・ 0 ～ 5 重量 % の、モノマー (a) または (b) ではないエチレン性不飽和モノマーと、

を最大で合計 100 重量 % で含み、前記モノマーの重量百分率が、前記モノマー全ての総重量を基準とする、[1] ～ [5] のいずれか 1 項に記載の燃料組成物。

[7] 前記コポリマーが、二環式 (メタ) アクリル酸エステルとスチレンとの合計を全モノマーの 80 重量 % 、好ましくは 83 重量 % 、より好ましくは 90 重量 % 、またはそれ以上の量で含む、[1] ～ [6] のいずれか 1 項に記載の燃料組成物。

[8] 前記コポリマーが、二環式 (メタ) アクリル酸エステルとスチレンとの合計を 95 重量 % 以上、好ましくは 99 重量 % 以上の量で含む、[1] ～ [7] のいずれか 1 項に記載の燃料組成物。

[9] 前記コポリマーが、イソボルニルメタクリレート及びスチレンから生成される、[1] ～ [8] のいずれか 1 項に記載の燃料組成物。

[10] 前記コポリマーが、12 . 5 以下、好ましくは 0 以下の燃料中の曇り点を有する、[1] ～ [9] のいずれか 1 項に記載の燃料組成物。

[11] 前記コポリマーが、100 , 000 ～ 50 , 000 , 000 D の重量平均分子量を有する、[1] ～ [10] のいずれか 1 項に記載の燃料組成物。

[12] 前記ベース燃料が、ディーゼルベース燃料であり、前記燃料組成物が、ディーゼル燃料組成物である、[1] ～ [11] のいずれか 1 項に記載の燃料組成物。

[13] 前記燃料組成物中に存在する (コ) ポリマーの量が、前記燃料組成物の 10 重量 ppm ～ 300 重量 ppm 、好ましくは 10 重量 ppm ～ 100 重量 ppm 、より好ましくは 25 重量 ppm ～ 80 重量 ppm の範囲内である、[1] ～ [12] のいずれか 1 項に記載の燃料組成物。

[14] 前記 [1] ～ [13] のいずれかに記載の燃料組成物をブレンドする方法であって、前記方法が、前記 (コ) ポリマー、または前記 (コ) ポリマーを含有する添加剤パッケージを、前記ベース燃料とブレンドすることを含む、方法。

[15] 燃料組成物、好ましくはディーゼル燃料組成物における、[1] ～ [13] のいずれか 1 項に記載の (コ) ポリマー、または前記 (コ) ポリマーを含有する添加剤パッケージの使用であって、

(i) 前記燃料組成物の霧化を補助すること、

(i i) 前記組成物の点火遅れを減少させること、及び

(i i i) 前記組成物での燃焼点火エンジン運転の出力を改善することのうちの 1 つ以上を目的とした、使用。

[16] 前記 [1] ～ [13] のいずれか 1 項に記載の燃料組成物の使用であって、

(i) 燃料霧化を補助すること、

(i i) 点火遅れを減少させること、及び

(i i i) 前記組成物での燃焼点火エンジン運転の出力を改善することのうちの 1 つ以上を目的とした、使用。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100106208
弁理士 宮前 徹
- (74)代理人 100120112
弁理士 中西 基晴
- (74)代理人 100129311
弁理士 新井 規之
- (74)代理人 100205453
弁理士 柴田 朝彦
- (72)発明者 ブリュワー, マーク・ローレンス
オランダ国 2288 ヘーエス レイスウェイク, ケスラー・パーク 1
- (72)発明者 トーマイズ, ジョン・ソクラテス
アメリカ合衆国ニュージャージー州07922, バークレー・ハイツ, ウェントワース・ドライブ
65
- (72)発明者 モラレス, ジョン・エム
アメリカ合衆国ニュージャージー州07059, ウォレン, デビー・レーン 8
- (72)発明者 ヘ, チーウェイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州08502, ベル・ミード, メドー・ラーク・レーン 76
- (72)発明者 バディージョ, ダミアン・クリスチャン
アメリカ合衆国ニュージャージー州08873, フランクリン, ハワース・プレイス 216
- (72)発明者 フィルビン, マイケル・ティモシー
アメリカ合衆国ニュージャージー州08525, ホープウェル, ルート・31 342
- (72)発明者 カール, ヨーン
ドイツ国 21107 ハンブルグ, ホーエ - シャール - シュトラッセ 36
- (72)発明者 ラウンスウェイト, ニコラス・ジェームス
イギリス国 ロンドン エスイー1 7エヌイー, シェル・センター

審査官 森 健一

- (56)参考文献 国際公開第2016/188839 (WO, A1)
国際公開第2016/188837 (WO, A1)
国際公開第2016/188858 (WO, A1)
国際公開第2016/188850 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 1/00 - 1/32