

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3979677号
(P3979677)

(45) 発行日 平成19年9月19日(2007.9.19)

(24) 登録日 平成19年7月6日(2007.7.6)

(51) Int.C1.

F 1

C1OL 1/22 (2006.01)
C1OL 10/00 (2006.01)C1OL 1/22
C1OL 10/00

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平10-543243
(86) (22) 出願日	平成10年3月20日(1998.3.20)
(65) 公表番号	特表2001-521565(P2001-521565A)
(43) 公表日	平成13年11月6日(2001.11.6)
(86) 國際出願番号	PCT/EP1998/001895
(87) 國際公開番号	W01998/042808
(87) 國際公開日	平成10年10月1日(1998.10.1)
審査請求日	平成17年3月22日(2005.3.22)
(31) 優先権主張番号	97301931.8
(32) 優先日	平成9年3月21日(1997.3.21)
(33) 優先権主張国	歐州特許庁(EP)

(73) 特許権者	インフィニューム ホールディングス ベ スローテン フェンノートシャップ オランダ エヌエル—2596ハーエル デン ハーフ カーレル ファン ピーラ ントラーン 30
(74) 代理人	弁理士 中村 稔
(74) 代理人	弁理士 大塚 文昭
(74) 代理人	弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	弁理士 宍戸 嘉一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオウ濃度が最大で0.05重量%の多量の液体炭化水素中間留出燃料油、及び(A)モノエチレン系不飽和C₄-C₁₀ジカルボン酸材料のポリアルケニル誘導体であって、ポリアルケニル鎖の数平均分子量(Mn)が850~1150の範囲であり、及びポリアルケニル鎖ごとのジカルボン酸部分の比率が1.2:1以下である該ポarialケニル誘導体と、(B)一般式



で示されるポリアミン(式中、mは2~4の範囲、nは1~6の範囲である)とを、モル比A:Bが4:3~1:10の範囲で反応させることにより得られる少量の分散添加剤を含有する燃料油組成物。

10

【請求項 2】

ポリアルケニル鎖が少なくとも1種のC₂-5モノオレフィンのポリマーから誘導される請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

モノオレフィンがイソブチレンである請求項2記載の組成物。

【請求項 4】

nが1~3の範囲である請求項1~3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項 5】

モル比A:Bが6:5~1:2の範囲である請求項1~4のいずれか1項記載の組成物。

【請求項 6】

20

分散添加剤の量が、全組成物量を基準として10~400重量ppm活性物質の範囲である請求項1~5のいずれか1項記載の組成物。

【請求項7】

分散添加剤の量が、全組成物量を基準として40~200重量ppm活性物質の範囲である請求項1~6のいずれか1項記載の組成物。

【請求項8】

さらに、全組成物量を基準として50~500重量ppmの範囲で潤滑添加剤を含有する請求項1~7のいずれか1項記載の組成物。

【請求項9】

請求項1~8のいずれか1項記載の燃料油組成物の製造方法であって、分散添加剤又は分散添加剤を含有する添加剤濃縮物と燃料油とを混合することを含む前記方法。 10

【請求項10】

圧縮点火エンジンの操作方法であって、前記エンジンの燃焼室に請求項1~8のいずれか1項記載の燃料油組成物を導入することを含む前記方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、燃料油組成物、その製造方法、及びその圧縮点火エンジンにおける使用に関する。

WO 95 33805 (Exxon) に述べられているように、環境問題により、イオウ含有量の低減された燃料、特にディーゼル燃料及び灯油が要望されている。しかし、低イオウ含有量の燃料を製造する精製方法によると、低粘度で、かつ、燃料の潤滑性に寄与する燃料中の他の成分、例えば、多環式芳香族及び極性化合物の含有量も少ない製品が製造される。さらに、一般的にイオウ含有化合物は耐摩耗特性を与えると考えられており、潤滑性を与える他の成分の比率が減少する共に、その耐摩耗特性が減少する結果、低イオウ燃料を使用したディーゼルエンジンの燃料ポンプの不良、例えば、カム板、ローラー、スピンドル及びドライブシャフトにおける摩耗に起因する不良についての報告が増加している。 20

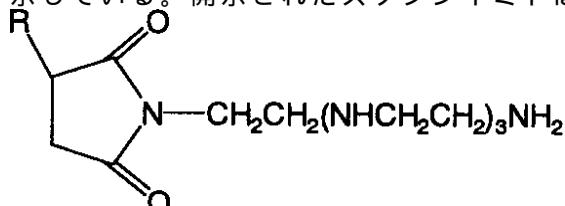
この問題は将来さらに悪化すると考えられる。一般的に排気ガスに対する厳しい要求に合致させるために、高圧燃料ポンプ、例えばロータリー及びユニットインジェクター系が導入されると、これらは、現在の装置よりもさらに厳密な潤滑性が要求され、同時に燃料の低イオウレベルがさらに要求されると予想されるからである。

現在、ディーゼル燃料の典型的なイオウ含有量は、重量で約0.25% (2500重量ppm) である。ヨーロッパでは、最大イオウレベルは、0.05% (500重量ppm) に低減され；スウェーデンでは、0.005% (50重量ppm) (クラス2) 及び0.001% (10重量ppm) (クラス1) 以下のレベルの燃料グレードが既に導入されている。 30

本明細書においては、低イオウ燃料は、重量で約0.05% (500重量ppm) 以下のイオウレベルを有する燃料を意味する。

長年に渡って、エンジン清浄化、例えば吸気系（例えばキャブレター、吸気マニホールド、インレットバルブ）或いはスパーク点火エンジンの内燃室の表面における付着物を減少或いは除去するための、又は圧縮点火エンジンにおけるインジェクターノズルの汚損を減少或いは防止するための多くの添加剤について述べられてきた。

例えば、1964年6月10日公表のイギリス特許明細書第960,493号 (California Research Corporation) は、内燃エンジンのベース燃料において、テトラエチレンペニタミンのポリオレフィン置換スクシンイミドの形態で、メタルフリーの界面活性剤を導入することを開示している。開示されたスクシンイミドは一般式 40



に相当する。ここで、Rは2~5個の炭素原子を含むオレフィンのポリマーRHから誘導され

、そのポリマーは30～200個の炭素原子を含む。遊離基Rの分子量は、400～3000、さらによくは900～1200の範囲であり、約1000の分子量のイソブテンポリマーから有利に誘導される。このようなスクシンイミドの調製についての唯一の例は、分子量約1000のポリイソブチレンに基づいており、試験は、得られたスクシンイミドをガソリン及び高イオウディーゼル燃料（イオウ含有量が0.5重量%、すなわち5,000重量ppm）中で使用して示されている。

最近の公報、例えばイギリス特許第960,493号及びそれと均等な公報の有効期限以降の公報では、燃料組成物に幾分異なったスクシンイミド及び他のコハク酸誘導体を使用することを示唆している。

そして、EP-B-147 240 (Ethyl) は、(a) 有機硝酸塩点火促進剤及び(b) ヒドロカルビル置換スクシンイミド又はスクシンアミド、及び任意に：(c) 3～60個の炭素原子及び1～10個の窒素原子を有するヒドロカルビルアミンを混合した、又はヒドロカルビルアミン(c) と(d) N,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノプロパンを混合した燃料で作動される間接型噴射圧縮点火エンジンのノズルにおけるコーティングを抑制し、好ましくは最少化するために十分な量含有する間接型噴射圧縮点火エンジン用の留出燃料組成物について記載している。そのヒドロカルビル置換スクシンイミドは、オレフィンポリマー置換スクシンイミドであることが好ましく、オレフィンポリマー置換基の平均分子量が500～500,000で、好ましくは平均分子量が700～5,000のポリイソブテン置換基である。スクシンイミド部分は式H₂N-(R-NH)_n-Hのポリアルキレンアミンから誘導されることが好ましい。ここで、Rは2～4個の炭素原子を有する二価の脂肪族炭化水素であり、nは1～10の整数であり、これらの混合物も含み、ポリアルキレンアミンは、2～6個のエチレン単位を有するポリアルキレンアミンであることが好ましい。最も好ましくは、スクシンイミド-スクシンアミド成分は市販品「HITEC E-644」（登録商標）であり、これは実施例で使用され、「2モルのポリイソブテニル無水コハク酸を、テトラエチレンペンタミンに相当する平均組成を有する1モルのポリエチレンアミン混合物と反応させて製造される」と記載されている（7ページ、4～6行）。実施例で使用されたベース燃料は、高イオウ燃料（イオウ含有量0.41重量%、すなわち4,100重量ppm）であった。

EP-A-482 253 (Ethyl) は、少なくとも1の燃料可溶性の無灰分散剤を少なくとも50ppmの量で含有する液体中間油留分炭化水素燃料を含む燃料組成物について記載しており、前記燃料組成物の燃焼での排気量低減を促進することを開示している。実施例では、無灰分散剤は、「ポリイソブテニル基の数平均分子量が約950；高芳香族性溶媒中75%溶液として使用される、テトラエチレンペンタミンのポリイソブテニルスクシンイミド」として記載され（10ページ、11～13行）、ベース燃料は高イオウ燃料（イオウ含有量0.125重量%（10ページ、27行）、すなわち1,250重量ppm）であった。テトラエチレンペンタミンを含むエチレンポリアミンのスクシンイミドに関する一般的な説明は、単に「これらエチレンポリアミンは各末端に一級アミン基を有しているためモノ-アルケニルスクシンイミド及びビス-アルケニルスクシンイミドを形成できる」と述べているだけである（3ページ、9及び10行）。モノ-スクシンイミドとビス-スクシンイミドとの区別又は優先度については何ら示されていない。

EP-A-613 938 (BP) は、炭化水素燃料及び二級アミンから誘導されたヒドロカルビルスクシンジアミドを含んでなる炭化水素燃料組成物を開示している。炭化水素燃料は、「ガソリン範囲で沸騰する炭化水素留分又はディーゼル範囲で沸騰する留分を適宜含んでよい」（5ページ、10及び11行）。イオウの含有量については議論されていない。実施例のエンジン試験は、Open Kadettエンジン（明確にはスパーク点火エンジン）において行われ、比較例として(1) PIB Mn約1000のポリイソブチレン無水コハク酸及びテトラエチレンペンタミンから誘導されたモノ-スクシンイミド及び(2) 同じポリイソブチレン無水コハク酸とトリエチレンテトラミンから誘導されたビス-スクシンイミドが使用されている。モノ-スクシンイミドは、ビス-スクシンイミドよりもかなり劣った結果を与えた（付着物が40mg / バルブに対して229mg / バルブ；バルブ評点9.70に対して8.0）（9ページ、表2）。

10

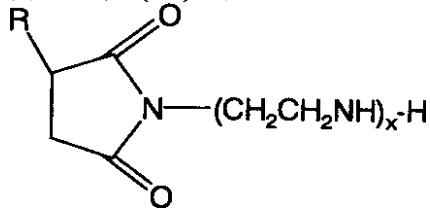
20

30

40

50

EP-B-557 561 (Chevron) は、ガソリン範囲又はディーゼル範囲で沸騰する炭化水素を主要量と、(a)式



で示されるポリイソブテニルスクシンイミド（式中、Rは数平均分子量が1200～1500、好ましくは1200～1400、さらに好ましくは1250～1350、最も好ましくは約1300のポリイソブテニル基、xは1又は2である）；及び(b)不揮発性パラフィン系若しくはナフテン系キャリアー油又はそれらの混合物を含んでなる添加剤組成物を界面活性剤として有効量含む燃料組成物を開示している。その発明は、「ポリイソブテニルスクシンイミドがエチレンジアミン又はジエチレントリアミンから誘導され、ポリイソブテニル基の数平均分子量が1200～1500であるポリイソブテニルスクシンイミドとキャリアー油の特異な組合せが、先行技術の低分子量のポリイソブテニルスクシンイミドに比し、予想外に優れた付着制御性能を示すという驚くべき発見に基づいている」と述べられている（3ページ、8～12行）。燃料のイオウ含有量については議論されていない。実施例における付着制御試験はガソリンについて為され、比較例としてエチレン・ジアミン（実施例1）及びジエチレントリアミン（実施例2）のモノスクシンイミド（PIB Mn 950）について記載されている。これらは、吸気バルブ付着重量（それぞれ、平均127.9及び105.2mg）が、Mnが1300のPIBから誘導された直接的均等物と比較して（それぞれ、平均72.2及び35.1mg）、かなり劣っていることが示されている。10 20

米国特許第5,478,367号（ass.Exxon）は、燃焼における粒子状の排気を減少させるための、ポリイソブチレン無水コハク酸と特定のポリアミンとの反応から誘導される特定の大環状ポリアミンを含有するディーゼル燃料組成物を開示している。実施例で使用されたディーゼル燃料は、高イオウ燃料（イオウ含有量0.23重量%、すなわち2,300重量ppm）であった。その大環状ポリアミンは、1900と1500波数の間に4本のピークを有するIRスペクトルで特徴付けられた。これは、非環状の均等物のIRスペクトルが、この範囲に3本のピークのみ示すことと対照的である（9欄、16～22行）。30

WO 94 20593（Mobil）は、セタン価が50～60の範囲で、

(i) 初留点が170～190、終点が315以下、イオウ含有量が0.1重量パーセント未満（好ましくはイオウ含有量が0.005～0.05重量%、すなわち50～500重量ppm）、かつ、芳香族化合物含有量が18～30重量パーセント、最大比重が15で0.83及びAPI比重が38～43である直留炭化水素留分、及び

(ii) 界面活性剤、摩擦低減添加剤及びセタン価改良剤を含む添加剤パッケージを包含する低排気ディーゼル燃料について開示している。実施例では、2つのベース燃料が使用され、1つはイオウ含有量が0.01重量%（100重量ppm）、1つは0.06重量%（600重量ppm）である。実施例で用いられたポリイソブチレンスクシンイミド界面活性剤は、詳細には同定されていないが、一般的な説明が詳細に為されており（6ページ、10～14行）、好ましい界面活性剤は、ポリブテニル無水コハク酸とテトラエチレンペンタミン（2:1の比率、pb分子量約1200）を四酢酸エチレンジアミンと組み合わせて生成されたポリブテニルビス（スクシンイミド）であると述べている。40

WO 9623855（Exxon）は、低イオウディーゼル燃料の潤滑性の問題について詳細に議論し、イオウが重量で0.05%（すなわち、500重量ppm）以下で、95%蒸留温度が350以下の燃料油を主要量と、

(a) アシリル化窒素化合物を含む無灰分散剤、及び

(b) カルボン酸、又はカルボン酸とアルコールのエステル（酸は、2～50個の炭素原子を有し、アルコールは1個以上の炭素原子を有する）

を包含する添加剤組成物を少量含んでなる燃料油組成物について開示している。好ましい50

アシル化窒素化合物は、ポリイソブテニル無水コハク酸をエチレンポリアミンの混合物と反応させて調製される。実施例で、用いた無灰分散剤は、「1.5当量のPIBSA（ポリイソブチル無水コハク酸、ゲル透過クロマトグラフィーで測定した数平均分子量が約950のポリイソブチレンを有する）と、平均組成がペンタエチレンヘキサミンに近似するポリエチレンポリアミン混合物1当量との反応生成物であるスクシンイミド無灰分散剤」として記載されている。高周波往復リグ試験は、イオン含有量が0.05重量%（500mpw）の低イオウディーゼル燃料と、（b）として「等モル量のエチレングリコールとジリノール酸、続いてメタノールと反応させた、エステルの混合物である反応生成物」中；及びイオウ含有量が0.03重量%（300重量ppm）の低イオウディーゼル燃料と、前記と同じ反応生成物と、（b）の代わりの「ダイマー脂肪酸、主にジリノール酸の市販混合物、」中における無灰分散剤についてのデータを示している。他の実施例は、イオウ含有量が0.00045%（4.5重量ppm）の低イオウディーゼル燃料を用い、（b）として、エーテル、ソルビタンモノ-オレイン酸エステル又はグリセロールモノ-オレイン酸エステルと共にこの無灰分散剤を使用した濾過性試験である。

Danping Wei及びH.A.Spikesの論文「ディーゼル燃料の潤滑性」、Wear、III（1986）217-235の観点から発展させた低イオウディーゼル燃料の潤滑性改良剤に関する多くの特許があり、例えば以下に示すものがある。

WO 95 33805（Exxon）は、コールドフロー改良剤を使用して低イオウ燃料の潤滑性を高めることを開示している。

WO 94 17160（Exxon）は、圧縮点火エンジンの噴射系における摩耗低減のための燃料油用添加剤として、酸が2~50個の炭素原子を有し、アルコールが1個以上の炭素原子を有するカルボン酸とアルコールとの特定のエステル、特にグリセロールモノオレイン酸エステル及びアジピン酸ジイソデシルの使用について開示している。

米国特許第5,484,462号（Texaco）は、市販の低イオウディーゼル燃料用潤滑性改良剤として二量体化リノール酸に言及し（1欄、38行）、また燃料の潤滑性改良剤としてアミノアルキルモルフォリンを提供している。

米国特許第5,490,864号（Texaco）は、低イオウディーゼル燃料用の耐摩耗潤滑添加剤（tribricity additive）として特定のジチオホスフォリック ジエステル-ジアルコールを開示している。

本発明の出願人の1996年7月5日出願の欧州特許出願第96304975.4（出願人の参考TS 7520 EPC）は、燃料油、特に低イオウディーゼル燃料に導入すると、耐摩耗潤滑効果を与える得る、少なくとも1のカルボキシル基が芳香核に結合している特定のアルキル芳香族化合物を開示している。そのアルキル芳香族化合物は、少なくとも1の6~30個の炭素原子のアルキル基が芳香核に結合され、少なくとも1のカルボキシル基及び任意に1又は2のヒドロキシル基が芳香核に結合している。好ましいアルキル芳香族化合物は、1又は2のアルキル基、好ましくは6~30個の炭素原子、さらに好ましくはC₈₋₂₀アルキル基、有利には、C₈₋₁₈アルキル基を含むアルキル安息香酸又はアルキルサリチル酸である。

驚くべきことに、ある特定の狭い範囲の分散添加剤を低イオウディーゼル燃料中で使用すると、類似の分散添加剤よりもインジェクター洗浄性が劇的に高められることがわかった。このような劇的な相違は、従来の高イオウディーゼル燃料で種々の分散添加剤を使用した場合には観測されず、また予期もされない。

本発明により、イオウ濃度が最大で0.05重量%の多量の液体炭化水素中間留出燃料油、及び（A）モノエチレン系不飽和C₄-C₁₀ジカルボン酸材料のポリアルケニル誘導体（ポリアルケニル鎖の数平均分子量（Mn）が850~1150の範囲である）と、（B）一般式



で示されるポリアミン（式中、mは2~4の範囲、nは1~6の範囲である）とを、モル比A:Bが4:3~1:10の範囲で反応させることにより得られる少量の分散添加剤を含有する燃料油組成物を提供する。

他の観点において、本発明は、イオウ濃度が最大で0.05重量%の多量の液体炭化水素中間留出燃料油、及び分散添加剤と潤滑添加剤を含んでなる少量の添加剤組成物を提供する。

10

20

30

40

50

ここで、分散添加剤は、(A)モノエチレン系不飽和C₄-C₁₀ジカルボン酸材料のポリアルケニル誘導体(ポリアルケニル鎖の数平均分子量(Mn)が850~1150の範囲である)と、(B)一般式



で示されるポリアミン(式中、mは2~4の範囲、nは1~6の範囲である)とを、モル比A:Bが4:3~1:10の範囲で反応させることにより得られる。

中間留出燃料油は石油から誘導され、典型的には100~500、例えば150~400の範囲の沸騰範囲を有する。このような石油由来の燃料油は、常圧留分或いは減圧留分、又は分解ガス油或いはあらゆる比率の直留分と、熱的及び/又は触媒的分解留分の混合物を含んでよい。本発明の最良の燃料油組成物はディーゼル燃料組成物である。ディーゼル燃料は、一般的に初留温度が約160で終留温度が約290-360であり、燃料のグレード及び用途に依存する。
10

燃料油自体が添加剤含有油でもよく、又は添加剤非含有油でもよい。燃料油が添加剤含有油の場合、1以上の添加剤、例えば、帯電防止剤、パイプライン抗力減少剤、流れ改良剤(例えば、エチレン/ビニルアセテートコポリマー又はアクリレート/無水マレイン酸コポリマー)及びワックス沈降防止剤(例えば、登録商標「PARAFLOW」(例えば、「PARAFLOW」450;Paraminsから)、「OCTEL」(例えば、「OCTEL」W 5000;Octelから)及び「DODIFLOW」(例えば、「DODIFLOW」v 3958;Hoechstから)の市販品)からなる群より選択される少なくとも1以上の添加剤を少量含む。

燃料油は、重量で最大0.05%(500重量ppm)のイオウを含有する(「重量ppm」は百万分の1重量部)。本発明の有利な組成物は、燃料油のイオウ含有量が重量で0.005%以下又は重量で平均0.001%以下の場合でも得られる。
20

モノエチレン系不飽和C₄-C₁₀ジカルボン酸材料は公知の化合物であり、又は公知の方法と同様の方法で調製することができる。そして、このような誘導体は、例えば、GB-A-949,981に記載されているように、ポリアルケンと特定量のモノエチレン系不飽和C₄-C₁₀ジカルボン酸材料を混合し、その混合物に塩素を通過させて調製できる。代わりに、例えば、GB-A-1,483,729に記載されているように、適温で熱的にポarialケンを特定量のジカルボン酸材料と反応させて誘導体を調製してもよい。誘導体を調製する特に優れた方法は、EP-A-542,380に記載されているように、ポarialケンを、ジカルボン酸材料:ポarialケンのモル比が1:1より大きく、温度が150~260の範囲で、所望により重付加開始量のスルホン酸の存在下反応させることを含む。
30

ポarialケンは、例えば、少なくとも1のC₂-C₁₀モノオレフィンのホモポリマー又はコポリマーが好都合である。好ましくは、ポarialケンは、少なくとも1のC₂-C₅モノオレフィン、例えばエチレン-プロピレンコポリマーである。モノオレフィンは、C₃-C₄オレフィンが好ましく、それから誘導される好ましいポarialケンは、ポリイソブチレン及びアタクチック又はアイソタクチックプロピレンオリゴマーを包含する。

モノオレフィンはイソブチレンが最も好ましく、ポリイソブチレンがポarialケンの最良の形態である。好適な市販のポリイソブチレンの例としては、登録商標「HYVIS 10」、「NAPVIS 10」及び「ULTRAVIS 10」としてBPによって販売されているもの、登録商標「PARAPOL 950」としてExxonによって販売されているもの、登録商標「GLISSOPAL 1000」としてBASFによって販売されているもの及び登録商標「INDOPOL H 100」としてAmocoによって販売されているものがある。
40

ポarialケンの数平均分子量、Mnは、近似した同様の結果を与えるいくつかの方法で決定することができる。Mnは、例えば、W.W.Yau,J.J.Kirkland及びD.D.Bly、「最新サイズ排除液体クロマトグラフィー」、John Wiley及びSons、New York、1979に記載されているような最新のゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって決定すると便利である。

ポarialケニル鎖の数平均分子量は、850~1150、好ましくは850~1000の範囲である。

C₄-C₁₀ジカルボン酸材料(例えば、US-A-4,086,251及びUS-A-4,235,786参照)は、マレイイン酸、シトラコン酸(メチルマレイン酸)、イタコン酸(メチレンコハク酸)及びエチルマレイン酸のような、例えば、C₄-C₆ジカルボン酸の例えは無水物でよい。C₄-C₁₀ジカル
50

ポン酸材料は、無水マレイン酸が好ましい。

C_4-C_{10} ジカルボン酸材料が無水マレイン酸の場合、ポリアルケニル誘導体は、ポリアルケニルコハク酸誘導体である。

ポリアルケニル鎖ごとのジカルボン酸部分の比率（ジカルボン酸材料が無水マレイン酸の場合は「スクシネーション比」と言われる）、rは、実施例において後述する方法で容易に決定することができる。「r」は、1.2:1以下であることが好ましい。

上式Iのポリアミンの例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、トリプロピレンテトラミン、及び「Polyamine H」、「Polyamine 400」及び「Polyamine S」のような対応する市販の混合物が挙げられる。好ましくは、nは1~3の範囲である。 m は2が好ましいので、最良のポリアミンはポリエチレンアミンである。10

モル比A:Bは、6:5未満であるのが好ましく、より好ましくは6:5~1:2の範囲である。過剰のポリアミンを使用する場合、未反応のアミンは、エバボレーションにより、又はメタノール／水混合物等の水性媒質を使用して洗浄することにより適切に除去することができる。

分散添加剤は、一般的に、赤外線分光学により示されるように、アミドとイミド種との混合物である。

分散添加剤は、全組成物量を基準として10~400重量ppm、より好ましくは40~200重量ppm活性物質の範囲の量で存在するのが好ましい。

本発明の燃料油組成物は、さらに、全組成物量を基準として50~500重量ppm活性物質の範囲で潤滑添加剤を含有するのが好ましい。潤滑添加剤は、例えば、上述したような任意の潤滑添加剤であってよい。市販の潤滑添加剤としては、EC831（パラミン製（Paramines））、「HITEC」（商標）E580（エチル社製）及び"PARADYNE"（商標）655（エクソンケミカル社製）として入手できるものがあげられる。20

本発明はさらに、上述の本発明の燃料油組成物の製造方法であって、分散添加剤又は分散添加剤を含有する添加剤濃縮物と燃料油とを混合することを含む前記方法を提供する。

燃料油組成物に導入するのに適当な添加剤濃縮物は、好ましくは潤滑添加剤と共に分散添加剤並びにキャリアー油（例えば、鉛油）；キャップされているか又はキャップされていなくてもよいポリエーテル；トルエン、キシレン、ホワイトスピリット及びロイマルダッチ／シェルグループの関連会社から商標"SHELLSOL"で販売されているもの等の非極性溶媒；及び／又はエステル、及び特にヘキサノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、イソトリデカノール等のアルコール及びロイマルダッチ／シェルグループの関連会社から商標"LINEVOL"で販売されているアルコール混合物、特にC7-9第一級アルコールの混合物である"LINEVOL 79"又はSidobre Sinnova、フランスから商標"SIPOL"で商業的に入手できるC12-14アルコールの混合物等の極性溶媒であってよい燃料相溶性希釈剤を含有する。30

添加剤濃縮物及びそこから製造される燃料油組成物はさらに、例えば、商業的に入手できる"NALCO"（商標）EC 5462A（旧7D07）（Nalco製）及び"TOLAD"（商標）2683（Petrolite製）といったアルコキシリ化フェノールホルムアルデヒドポリマー等の曇り防止剤；起泡抑制剤（例えば、"TEGOPREN"（商標）5851Q25907（ダウコーニング製）、"SAG"（商標）TP-325（OSi製）、又は"RHODORSIL"（商標）（ローヌブーラン製）として商業的に入手できるポリエーテル変性ポリシロキサン）；点火改良剤（例えば、2-エチルヘキシリニトレート、シクロヘキシリニトレート、ジ-tert.ブチルパーオキシド及び米国特許第4,208,190号明細書、第2欄27行~第3欄21行に記載されているもの）；防錆剤（例えば、Rhein Chemie, マンハイム、ドイツから"RC 4801"として商業的に販売されている、テトラプロペニルコハク酸のプロパン-1,2-ジオールセミエステル、又はコハク酸誘導体の多価アルコールエステル、少なくとも1つの炭素原子の位置に炭素数20~500の不飽和又は飽和脂肪炭化水素基を有するのコハク酸誘導体（例えばポリイソブチレン置換コハク酸のペンタエリトリトールジエステル））、消臭剤、磨耗防止添加剤；酸化防止剤（例えば2,6-ジ-tert-ブチルフェノール等のフェノール類、又はN,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン）；及び金属失活剤等のさらなる添加剤を含有することができ4050

る。

特に記載しなければ、ディーゼル燃料中のさらなる各添加剤の（活性物質）濃度は、1重量%まで、より好ましくは5~1000重量ppm（ディーゼル燃料の重量の百万分の一）の範囲、有利には75~300重量ppm、例えば95~150重量ppmであるのが好ましい。

ディーゼル燃料中の曇り防止剤の（活性物質）濃度は、1~20重量ppm、より好ましくは1~15重量ppm、さらに好ましくは1~10重量ppm、有利には1~5重量ppmであるのが好ましい。他の添加剤（点火改良剤を除く）の（活性物質）濃度は、それぞれ、0~20重量ppm、より好ましくは0~10重量ppmの範囲であるのが好ましい。ディーゼル燃料中の点火改良剤の（活性物質）濃度は、0~600重量ppm、より好ましくは0~500重量ppmの範囲であるのが好ましい。点火改良剤がディーゼル燃料に導入される場合、300~500重量ppmの量で適当に使用することができる。 10

本発明はさらに、圧縮点火エンジンの操作方法であって、前記エンジンの燃焼室に上述の本発明の燃料油組成物を導入することを含む前記方法を提供する。

本発明は、テスト材料を以下のようにして製造した、以下に具体的に示した実施例によりさらに理解されるであろう。

以下の記載において、特に他に記載がなければ全ての部及びパーセンテージは重量基準によるものであり、温度は摂氏である。略語を使用する場合、以下の意味を有する。

“AV”は、酸価を示し、これは、溶媒系を変更した（75重量%トルエン、12.5重量%アセトニトリル、12.5重量%酢酸）ASTM D 66489に基づく方法による“Metrohm 670”（商標）電位差滴定計を使用することにより測定した。 20

“TBN”は、全塩基性窒素を示し、これは、溶媒系を変更した（75重量%トルエン、12.5重量%アセトニトリル、12.5重量%酢酸）ASTM D 2896に基づく方法による“Metrohm 670”（商標）電位差滴定計を使用することにより測定した。

“AM”は、活性物質含有量を示し、これは、溶離液としてジエチルエーテルを使用し、酸化アルミニウムカラム上で、得られた生成物中の不活性物質を所望の活性物質から分離することにより測定した。得られた生成物に関してパーセンテージとして表す。

“スクシネーション比”、rは、ポリイソブチレンと無水マレイン酸との反応から得られる反応生成物中におけるポリイソブテニル鎖当たりの無水コハク酸基の比であり、以下の式から計算される。

$$r = (M_h \times AV) / (20 \times AM - AV \times M_{DA})$$

式中、

M_n=ポリアルケンの数平均分子量

AV=反応生成物の酸価（meq/g）

AM=反応生成物中の活性物質（重量%）

M_{DA}=ジカルボン酸材料の分子量（無水マレイン酸について98）

他の略語は、文脈から明らかである。

本明細書においてM_nで与えられる値は、例えば、W.W.Yan, J.J.Kirkland and D.D.Bly, “Modern Size Exclusion Liquid Chromatography”, John Wiley and Sons, New York, 1979に記載されているゲル透過クロマトグラフィーにより測定される。

ポリイソブテニル無水コハク酸（PIBSA）材料は、2つの公知の熱方法の一つにより製造した。第一の方法（1）により、ポリイソブチレン（PIB）と無水マレイン酸（MALA）とを、モル比PIB:MALA=1:1.5で6時間、圧力下でオートクレーブ中で反応させた。次に、未反応のMALAを減圧蒸留により除去した。残渣を約20重量%の鉛油（“HVI 60”ベースオイル-100）における粘度が4.4~4.9mm²/s（ASTM D 445）の明るく透明な高粘度指数のベースオイル）により希釈し、濾過して不溶性物質を除去した。第二の方法（2）により、コンデンサー及びオーバーヘッドスターーラーを備えた3首フラスコ中でPIBを攪拌しながら2~10まで加熱した。最終モル比がPIB:MALA=1:3になるまでMALAを30分かけて添加し、得られた混合物を210で8時間攪拌した。未反応のMALAを減圧蒸留により除去し、残渣をn-ヘプタンにより希釈し、濾過して不溶性物質を除去し、減圧下で乾燥してn-ヘプタンを除去した。 40 50

これらの方針により製造し、分散添加剤テスト材料の製造に使用したPIBSA材料の詳細を、以下の表1に示す。

表1

PIBSA	A	B	C	D	E	F	G
PIB M _n	950	884	950	780	570	350	1300
製造方法	1	2	2	2	2	2	2
AV(meq/g)	1.2	1.05	0.9	1.04	1.85	4.3	0.46
AM(重量%)	56.8	52	42.8	38.2	51.4	77	41.4
スキンネーション比,r	1.1:1	1.0:1	1.1:1	1.23:1	1.25:1	1.35:1	0.77:1

10

20

30

40

分散添加剤テスト材料は、以下の方法の一つ又は他の方法により製造した。

方法A（以下の表2のテスト材料1について）

オーバーヘッド機械スターラー、ディーンスタークトラップ、還流冷却器及び温度計を備えた3首フラスコに、テトラエチレンペニタミン（TEPA）（34.7g、0.184モル）のキシレン（150ml）溶液を入れた。該溶液を攪拌し、オイルバス中で90℃まで加熱し、ポリイソブテニル無水コハク酸（PIBSA A）（233g、56.8%活性物質において0.125モル）のキシレン（200ml）溶液を1.5時間かけて滴下した。添加終了後、反応混合物を、反応により生成した水を除去しながら還流温度で4時間加熱した。捕集した水の量は2mlであった（理論量2.25ml）。

ロータリーエバボレーターを使用してキシレン溶媒を除去したところ、褐色油状の残渣が

50

残った。この油状物質を1リットルのヘプタン中に溶解させ、9:1メタノール／水混合物(3×300ml)により洗浄して過剰のアミンを除去した。ロータリーエバポレーターを使用して再度溶媒を除去し、所望の生成物264gを得た。

方法B(以下の表2のテスト材料2について)

オーバーヘッド機械スターラー、ディーンスタークトラップ、還流冷却器及び温度計を備えた3首フラスコに、ポリイソブテニル無水コハク酸(PIBSA A)(1000g、56.8%活性物質において0.536モル)を入れた。これを、攪拌しながら140まで加熱し、TEPA(101.46g、0.536モル)を10分かけて滴下した。添加終了後、反応混合物の温度を160まであげて160において2時間維持した。ロータリーエバポレーターを使用して揮発性物質を除去し、所望の生成物を1136gの褐色液体として得た。

10

方法C(以下の表2のテスト材料3について)

オーバーヘッド機械スターラー、ディーンスタークトラップ、還流冷却器及び温度計を備えた3首フラスコに、ジエチレントリアミン(DETA)(18.0g、0.175モル)を入れた。これを、攪拌しながら60まで加熱し、ポリイソブテニル無水コハク酸(PIBSA B)(170g、52%活性物質において0.09モル)を添加した。反応混合物を160まで加熱し、冷却及びヘプタン1リットルに溶解させる前に、160においてさらに2時間維持した。該溶液を9:1メタノール／水混合物(3×300ml)で洗浄して過剰のアミンを除去した。ロータリーエバポレーターを使用して溶媒を除去し、所望の生成物を91gの褐色油状物質として得た。得られたテスト材料の詳細は、以下の表2に示す。ここで、イミド、sec-アミド及びtert-アミドカルボニル含有量は、四塩化炭素に溶解させたテスト材料のサンプルについて赤外分光分析により評価した。イミド含有量は 1710cm^{-1} 付近の最大吸収バンドから、sec-アミド含有量は 1680cm^{-1} 付近の吸収バンドから、及びtert-アミドは 1660cm^{-1} 付近の吸収バンドから計算した。

20

表2

分散添加剤 テスト材料	1	2	3	組成物 A	組成物 B	組成物 C	組成物 D	組成物 E	組成物 F	組成物 G
PIBSA 出発物質	A	A	B	A	C	D	E	F	G	
PIB M _n	950	950	884	950	950	780	570	350	1300	
アミン	TEPA	TEPA	DETA	TEPA	TEPA	DAP	TEPA	DETA	TEPA	
カツオリグ"比- イソティック (モル PIBSA:モル ア ミン)	1:1.45	1:1	1:1.95	1.5:1	2:1	1:1.4	1:1.1	1:1.2	1:1.4	1:1
製造方法	A	B	C	B	B	A	A	B	A	A
収率(AM)(%)	60.2	57.8	52.9	78	56	45.2	39.5	51.9	83.6	41.7
TBN (実験値)(%)	2.8	2.23	1.1	1.95	1.04	0.64	2.1	2.95	4.6	2.8
IR カルボニルピーケーク (cm ⁻¹)	1770.6	1770.6	1770.6	1771.0	1774.3	1772.6	1771.4	1770.6	1771.0	
	1704.3	1704	1704.3	1699.0	1706.5	1705.0	1704.6	1699.4	1704.5	
	1667.9	1665		1652.0		1668.9	1667.9	1650.8	1661.3	
C=O(mmol/g)	0.93	1	1.05	1.46	0.99	0.81	1.16		3.69	1.27
イミド	0.46	0.48	0.4	0.98	0.55	0.72	0.76		0.58	0.18
sec. アミド	0.29	0.29	0.39	0.27	0.35	0.06	0.27		1.63	0.03
tert. アミド	0.18	0.23	0.26	0.22	0.10	0.02	0.13		1.49	0.48
アミド/アミド比	1:1	1:1	2:3	2:1	5:4	8:1	2:1		1:5	1:6

上述の表に示したIRカルボニルピークデータにより、米国特許第5,478,367号明細書の回

大環状化合物（各化合物は 1900cm^{-1} 及び 1500cm^{-1} の間に4つのIRピークを有した（米国特許第5,478,367号明細書、第9欄13~21行参照））と対比することにより、化合物が非環状物質であることを確認した。

添加剤濃縮物組成物及びテスト燃料組成物を製造するのに使用するために、表2の分散添加剤テスト材料を、“SHELLSOL R”（商標）溶媒を添加することにより、活性物質濃度27重量%まで希釈した。“SHELLSOL R”溶媒は、沸騰範囲205~270℃、平均分子量156の芳香族炭化水素溶媒（74%芳香族）である。220重量ppm及び250重量ppmの得られた分散添加剤のディーゼル燃料中の処理率は、それぞれ活性物質の54重量ppm及び68重量ppmに対応する。

低イオウディーゼル燃料用添加剤濃縮物組成物を、(A)200重量部又は(B)250重量部(10pbw)の上述の分散剤溶液と300pbwの2-エチルヘキシリニトレート(EHN)点火改良剤、5pbwの防錆剤、5pbwの起泡抑制剤、5pbwの曇り防止剤、100pbwのアルコール溶媒及び100pbwの潤滑添加剤と混合することにより製造した。

使用した特定の防錆剤は、テトラプロペニルコハク酸のヒドロキシプロピルエステル（テトラプロペニルコハク酸のプロパン-1,2-ジオールセミエステル）（英国特許第1,306,233号明細書の実施例IV参照）である。

起泡抑制剤は、Osi Specialties(UK)Ltd、Harefield、英国から“SAG TP-325”的商品名（“SAG”は商標である）で市販されているシリコーン起泡抑制添加剤である。

曇り防止剤は、Nalco社から“NALCO”EC5462A(旧7D07)（商標）として入手できるアルコキシリ化フェノールホルムアルデヒドポリマー曇り防止剤である。20

アルコール溶媒は、ロイヤルダッチ/シェルグループの関連会社から“LINEVOL 79”（商標）として入手できるC7-9第一級アルコールの混合物である。

使用した潤滑剤は、エクソンケミカル社、Fareham、英国から商品名“PARADYNE 655”（“PARADYNE”は商標である）として入手できる合成エステル含有潤滑添加剤である。

比較するために、慣用の（高イオウ）ディーゼル燃料用の添加剤濃縮物組成物を、(A)200pbw又は(B)250pbwの上述の添加剤溶液と300pbwのEHN、5pbwの上述の防錆剤、5pbwの上述の起泡抑制剤、5pbwの上述の曇り防止剤及び25pbwの上述のアルコール溶媒とを混合することにより製造した。

テスト燃料組成物を製造するために、種々の添加剤濃縮物組成物を、各“重量部”が燃料組成物の1重量ppmとなるような量で、例えば、各燃料組成物が300重量ppmのEHNを含有する量でベース燃料に添加した。30

使用したベース燃料は以下の通りである：

	低イオウ燃料	高イオウ燃料
密度(kg/l)(15°C) (ASTM D 4052)	0.827	0.853
イオウ(重量 ppm) (IP 373)	375	1800
蒸留 °C(ASTM D 86)		
IBP	155.5	174
10%	192.5	226
20%	210.5	249
50%	269	286
90%	343	340
95%	356	355
FBP	365	367
セタン価 (ASTM D 613)	51.7	50.0

実施例1及び2

インジェクターノズル タイプDNO SD 308を使用するBosch燃料インジェクションシステムを備えた、4気筒VW Passat AAZ 1.9 TD（ターボディーゼル）IDI（インダイレクトインジェクション）排気量1896ccのディーゼルエンジンを使用する以下の方法により、定常状態のインジェクターノズルよごれテストを行った。

このテスト方法において、定常状態沈殿物蓄積状態に関してエンジンのウォームアップには同じインジェクターノズルを使用した。N-ヘプタンで洗浄した新しいノズルを各テストに使用した。

エンジンを、1500rpmエンジンスピード、25Nm動力計負荷で20分間ウォームアップした。次に、エンジンスピードを2000rpmまで上げ、動力計負荷を90Nmまで15秒かけて大きくし、エンジンをそのスピード及び負荷で3時間作動させた。

よごれ指数は、インジェクターノズルを通る空気流の測定結果から求めた。評価は、テスト前（清浄な流）の新しいノズルと、テスト後（汚れた流）の汚れたノズルについて行った。ISO 4010によりRicardo空気流リグにおいて空気流を測定した。測定結果は、600mBar（60,000Pa）の減圧で、0.1、0.2及び0.3mmのニードルリフトにおいて記録した。

ノズル中で沈殿物が蓄積することにより測定される空気流が減少し、ノズルよごれの程度（F）を以下のようにして計算した。

$$F = \{ (\text{清浄な流} - \text{汚れた流}) / \text{清浄な流} \} \times 100$$

一つのノズルのよごれ値は、3つのことなるニードルリフトにおいて得られる3つのF値を平均することにより求めた。よごれ指数（FI）は、4つの全てのノズルからのよごれ値を平均することにより得た。

テストは、上述したように200重量ppm及び250重量ppmのテスト材料1（実施例1及び2）、及び比較のための組成物A（比較例I及びII）の分散剤溶液を含有する低イオウ燃料組成物について行った。上述したように、200重量ppm及び250重量ppmのテスト材料1（比較例III及びIV）、及び組成物A（比較例V及びVI）の分散剤溶液を含有する高イオウ燃料組成物について比較テストも行った。ベース燃料に関する値は比較例VII及びVIIIとして記載した。

これらのテスト結果を以下の表3に示す。

10

20

30

40

実施例	分散添加剤 テスト材料	処理率 (重量 ppm)	ベース燃料	FI (%)
1	1	250	LS	12
2	1	200	LS	15
比較例 I	組成物 A	250	LS	24
比較例 II	組成物 A	200	LS	31
比較例 III	1	250	HS	19
比較例 IV	1	200	HS	22
比較例 V	組成物 A	250	HS	22
比較例 VI	組成物 A	200	HS	26
比較例 VII	—	—	LS	34
比較例 VIII	—	—	HS	37

テスト組成物III～VIにおいて、組成物III及び組成物VIと組成物V及び組成物VIとの間のFI値は、本質的に互いに類似することができる。組成物III及び組成物IVは、Mn95のPIBとTEPAとから誘導されるアミンとしてのポリイソブテニルモノスクシンイミドを、セタン価36及びイオウ濃度0.5% (5000重量ppm) の高イオウ燃料中で濃度200重量ppmでテストした、英國特許第960,493号明細書の第5頁28～52行に記載されている燃料に対応する。

分散添加剤組成物Aを低イオウディーゼル燃料中で使用したとき、FIは高イオウディーゼル燃料中で使用したときよりも大きくなった。

驚くべきことに、分散添加剤1を低イオウディーゼル燃料中で使用したとき、高イオウディーゼル燃料中で使用したときよりもFIが非常に低くなつたばかりでなく、分散添加剤1のFI値も組成物Aの値のわずかに半分となつた。

実施例3及び4

実施例1及び2の手順に従つて、250重量ppmのテスト材料1及び2並びに比較テスト材料組成物A、組成物D、組成物E及び組成物G、及び370重量ppmの比較テスト材料組成物B及び組成物Cをそれぞれ含有する低イオウディーゼル燃料組成物についてテストした。結果を以下の表4に示す。

10

20

30

表4

実施例	分散添加剤 テスト材料	処理率 (重量ppm)	PIB Mn	アミン	カップリング比— ビテウ (PIBSA:アミン)	FI (%)
3	1	250	950	TEPA	1:1.45	12
4	2	250	950	TEPA	1:1	12
比較例 I	組成物 A	250	950	TEPA	1.5:1	24
比較例 X	組成物 B	370	950	TEPA	2:1	28
比較例 XI	組成物 C	370	950	DAP	1:1.4	25
比較例 XII	組成物 D	250	780	TEPA	1:1.1	22
比較例 XIII	組成物 E	250	570	TEPA	1:1.2	19
比較例 VII	組成物 G	250	1300	TEPA	1:1	26
	—	—	—	—	—	34

上述の表から、実施例3及び4と比較例XI、比較例XII及び比較例XIIIとを比較することにより、PIBのMnが異なることを除いて類似しているテスト材料について、PIB Mn950の本発明の材料は、PIB Mn780以下のもの又はPIB Mn1300のものよりも、非常に有意に優れていることが容易に理解できる。

同様に、実施例3及び4と比較例I及び比較例IXとを比較することにより、カップリング比の低い本発明の分散添加剤の結果は、カップリング比(PIBSA:アミン)が1.5:1又は2:1の他の類似の材料に比べて非常に有意に優れていることが分かる。

さらに、実施例3及び4と比較例Xとを比較することにより、本発明の分散添加剤は、異なる構造のアミン、すなわち3-ジメチル-アミノプロピルアミンとの反応により製造される他の類似の材料に比べて非常に有意に優れていることが分かる。

実施例5及び6

添加剤濃縮物組成物を、異なる量の分散剤溶液を使用し、300pbwの“SHELLSOL R”溶媒を

100pbwアルコール溶媒の代わりに使用し、起泡抑制剤がGoldschmidt A.G.、エッセン、ドイツにより商品名“TEGOPREN 5851”（“TEGOPREN”は商標である）で販売されているシリコーン起泡抑制剤であり、潤滑剤がEthyl Petroleum Additives Inc.社、セントルイス、米国から商品名“HITEC E580”（“HITEC”は商標である）で入手できる脂肪酸ダイマーベース材料であることを除いて、上述したようにして製造した。

ベース燃料として低イオウ燃料を使用して、テスト燃料組成物を上述したのと同じようにして製造した。

得られた燃料を使用して、定常状態のインジェクターノズルよごれテストを、インジェクターノズル タイプDN 125D 1750を使用するBoschインジェクターシステムを備えた、フィアット、レガッタディーゼル自動車に使用されているフィアットIDI 1929ccタイプ149A 10 1.000ディーゼルエンジンを使用して行った。

エンジンを1500rpmエンジンスピード及び25Nm動力計負荷で20分間ウォームアップした。

次にインジェクターノズルをテストノズルに交換した。

さらに、エンジンを2700rpm及び75Nmで8.5時間作動させ、その後エンジンのスイッチを切った。冷却剤オイル／水温度を 90 ± 4 に維持した。

各ディーゼル燃料の性能を、エンジンのインジェクターノズルにおいて製造される汚れレベルの空気流測定により定性的に評価した。タイプBosch DN 12 SD1750のノズルをISO 40 10によりRicardo空気流リグに設置し、空気流測定結果を、600mBar (60,000Pa) の減圧により0.2、0.2及び0.3mmのニードルリフトにおいて記録した。

汚れ指数値は、実施例1及び2について記載した計算方法により空気流測定から誘導した。
20

これらのテスト結果は以下の表5に示す。ここで処理率に関する重量ppmで表される値は、添加剤濃縮物組成物中で使用した重量部を表す。

表5

実施例	分散添加剤 テスト材料	処理率 (重量 ppm)	PIB Mn	アミン	カップリング比- イソブチル (PIBSA:アミン)	FI (%)
5	1	370	950	TEPA	1:1.45	2.4
6	3	370	884	DETA	1:1.95	0.6
比較例 XIV	組成物 A	280	950	TEPA	1.5:1	28
比較例 XV	組成物 F	370	350	DETA	1:1.4	ニードル詰まり
比較例 XVI	-	-	-	-	-	56.6

これらのテストにおいて、本発明の2つの分散添加剤テスト材料について優れた結果が得られたことが分かる。カップリング比が異なることを除いて実施例5と類似する比較例XI VIは著しく劣った結果を示し、350とPIB Mnの低いことを除いて実施例VIと類似する組成物XVIは、ノズル中でインジェクターニードルが詰まるという厳しいノズル汚れとなった。

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 竹内 英人

(74)代理人

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人

弁理士 小川 信夫

(74)代理人

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 グランディー マイケル ジョン

イギリス チェシャー シーエイチ1 3エスエイチ チェスター インス プール レーン(番地なし)

(72)発明者 ピアソン マイケル

イギリス チェシャー シーエイチ1 3エスエイチ チェスター インス プール レーン(番地なし)

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特表平05-508436(JP,A)

特開昭63-159497(JP,A)

特開平07-268365(JP,A)

特開平04-213390(JP,A)

特開平02-101070(JP,A)

特開平04-272995(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 1/22

C10L 10/00