

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4099604号
(P4099604)

(45) 発行日 平成20年6月11日(2008.6.11)

(24) 登録日 平成20年3月28日(2008.3.28)

(51) Int.Cl. F I
C 1 0 L 1/182 (2006.01) C 1 0 L 1/182
C 1 0 L 1/19 (2006.01) C 1 0 L 1/19

請求項の数 2 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願平10-35507	(73) 特許権者	396023948
(22) 出願日	平成10年2月2日(1998.2.2)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホー
(65) 公開番号	特開平10-219263		ルディング インコーポレーテッド
(43) 公開日	平成10年8月18日(1998.8.18)		C i b a S p e c i a l t y C h e m
審査請求日	平成17年2月2日(2005.2.2)		i c a l s H o l d i n g I n c .
(31) 優先権主張番号	97810052.7		スイス国, 4 0 5 7 バーゼル, クリベツ
(32) 優先日	平成9年2月3日(1997.2.3)		クシュトラーセ 1 4 1
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100068618
			弁理士 粁 経夫
		(74) 代理人	100093193
			弁理士 中村 壽夫
		(72) 発明者	マルク リベアウド
			スイス国, 2 8 0 0 デレモント, レス
			クラリネス 1 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された燃料潤滑性のための液体多官能性添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

耐摩耗燃料組成物であって、

) ディーゼル燃料と、および

) 成分 a)、b) および c) を反応させることによって得られる少なくとも 1 種の生成物であって、成分 a) は次式 I

【化 1】



(式中、

a は 2 ないし 4 の整数を表し、

a が 2 を表す場合、

Y はヒドロキシ基を表し、及び

X は - C_cH_{2c} - を表し、

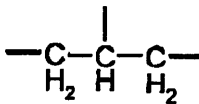
c は 2、3 又は 4 の数を表し、又は

a が 3 を表す場合、

Y はヒドロキシ基を表し、及び

X は

【化 2】



を表し、又は

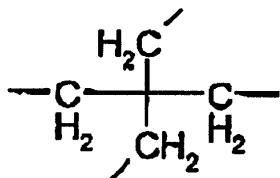
a が 4 を表す場合、

Y はヒドロキシ基を表し、及び

X は

【化 3】

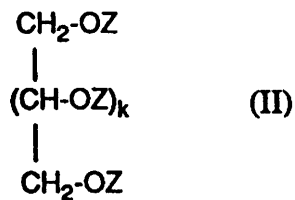
10



を表す。) で表される化合物または式 I で表される化合物の混合物であり、成分 b) は次式 I I

【化 4】

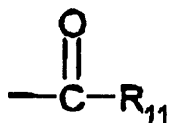
20



(式中、Z は水素原子又は式

【化 5】

30



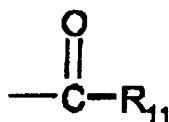
で表される基を表し、

k は 1 の数を表し、及び

R₁₁ は、炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル基又は炭素原子数 8 ないし 20 のアルケニル基を表す。) で表される化合物または式 I I で表される化合物の混合物であるが、但し、式 I I で表される化合物は次式

40

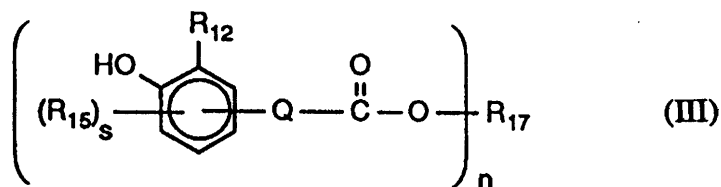
【化 6】



で表される基を含み、また成分 c) は次式 I I I

50

【化 7】



(式中、 R_{12} は第三ブチル基を表し、

R_{15} は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、そしてOH基に関してオルト位に結合され、

s は1の数を表し、

Q は次式 $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ (式中、 m は2を表す。) で表される基を表し、そしてOH基に関してパラ位に結合され、

n は1を表し、また

R_{17} は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表す。) で表される化合物または式IIIで表される化合物の混合物であるところの生成物とからなる組成物。

【請求項 2】

式Iで表される化合物がペンタエリトリオール、1,4-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、グリセロールであり、式IIで表される化合物がヒマワリ油、ヤシ脂肪、ナタネ油、トウモロコシ胚種油、ベニバナ油、オリーブ油、落花生油又はラジアミュールス (radia muls) であり、式IIIで表される化合物がメチル3-(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート又はメチル3-(3'-第三ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)プロピオネートである、請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐摩耗燃料組成物であって、好ましくは低い硫黄および/または芳香族含有量を有するディーゼルおよび他の燃料と、および液体多官能性添加剤とからなる組成物、およびエンジン燃料系のための耐摩耗剤および潤滑改良剤としての液体多官能性添加剤の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

アメリカ合衆国政府は、市販ディーゼル燃料の硫黄および芳香族含有量における削減を指令している。他の国々における取締部局はそのような要求を導入しているか、またはそうしようと考えている。この取締制度は、規則に従う燃料は減ぜられた潤滑性を示すであろうと燃料産業が認識している限り、問題を引き起こす。これらの燃料を製造するに必要とされる精製方法は、燃料から極性種を除去し、そしてその潤滑性を減ずるより厳密なヒドロ処理 (hydro treatment) を必要とする。潤滑性は過剰な摩耗を引き起こすこと無しにエンジンを通して流れる燃料の能力の尺度である。潤滑性における些細な変化でさえ、長期間の使用にわたって燃料ポンプ、バルブおよび噴射ノズルの摩耗を顕著に増加し得る。

【0003】

WO 96/16143は、特定のリン酸エステルが炭化水素燃料、酸素化燃料またはそれらの混合物、特に減ぜられた硫黄および/または芳香族含有量を有するディーゼルまたは航空燃料の潤滑性 (耐摩耗性) を改良することを開示する。

U.S. 5478875に関するEP-A-0565487は、ポリマーおよび潤滑剤のための安定剤としての液体酸化防止剤を開示する。

【0004】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

硫黄および／または芳香族含有量が減ぜられた場合でさえ、潤滑性が損なわれない新たな燃料についての必要が存在する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

驚くべきことに、これらの液体酸化防止剤はまた、低い硫黄および／または芳香族含有量を有する燃料において、耐摩耗性、潤滑性改良性および腐食抑制性を有することが今や見出された。

【0006】

従って、本発明は耐摩耗燃料組成物であって、

10

）燃料と、および

）成分 a)、b) および c) を反応させることによって得られる少なくとも 1 種の生成物であって、成分 a) は次式 I

【化 8 0】

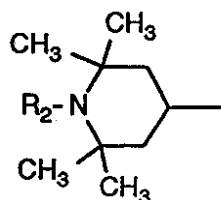


[式中、

基 Y は互いに独立して OH、(HOCCH₂CH₂)₂N - または -HNRR₁ を表し、また R₁ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、次式

20

【化 8 1】



(式中、R₂ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、O⁺、OH、NO、-CH₂CN、炭素原子数 1 ないし 18 のアルコキシ基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 3 ないし 6 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってフェニル環について一 -、二 - または三置換された炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基を表すか、または R₂ はさらに炭素原子数 1 ないし 8 のアシル基または HOCCH₂CH₂ - を表す。) で表される基、炭素原子数 3 ないし 6 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、フェニル基、または 1 ないし 3 個の基 A₁ によって置換されたフェニル基を表し、基 A₁ は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メトキシ基またはエトキシ基を表し、また

30

a は 1、2、3、4 または 6 の数を表し、ここで、

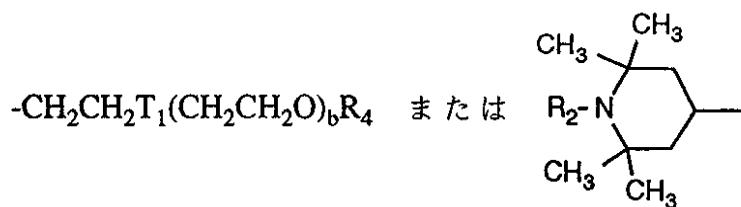
【0007】

40

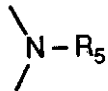
Y が OH を表しかつ a が 1 を表す場合、

X は炭素原子数 1 ないし 45 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、次式

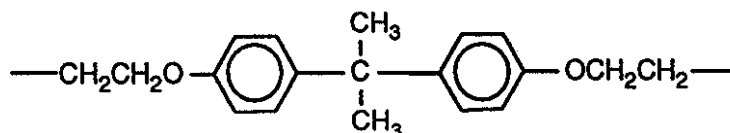
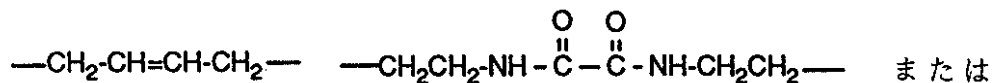
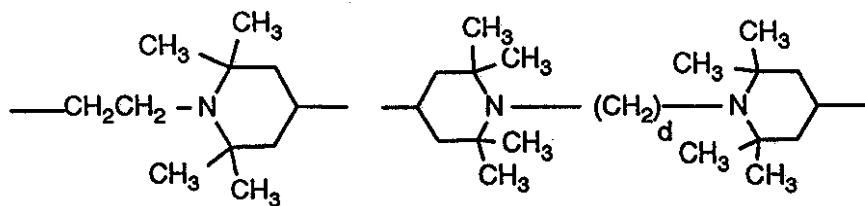
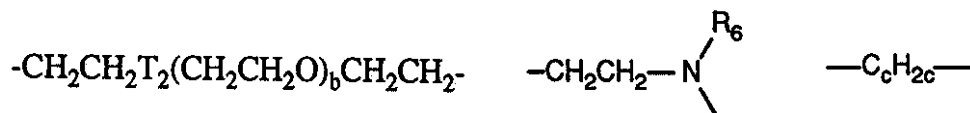
【化 8 2】



(式中、 R_2 は上記で定義されたものを表し、
 T_1 は酸素原子、硫黄原子または次式
 【化 8 3】



で表される基を表し、
 R_4 は炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル基を表し、
 b は 0 ないし 10 の範囲の整数を表し、また
 R_5 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基またはフェニル基を表す。) で表
 される基を表し、または、
 Y が OH を表しかつ a が 2 を表す場合、
 X は次式
 【化 8 4】



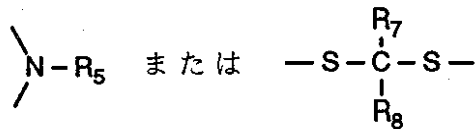
(式中、 b は上記で定義されたものを表し、
 T_2 は酸素原子、硫黄原子、次式
 【化 8 5】

10

20

30

40



で表される基を表し、

R_5 は上記で定義されたものを表し、

R_6 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基またはフェニル基を表し、

c は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、

d は 2 ないし 6 の範囲の整数を表し、また

R_7 および R_8 は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基またはフェニル基を表すか、または R_7 および R_8 はそれらが結合された C 原子と一緒に炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル環を形成する。) で表される基を表し、または

【0008】

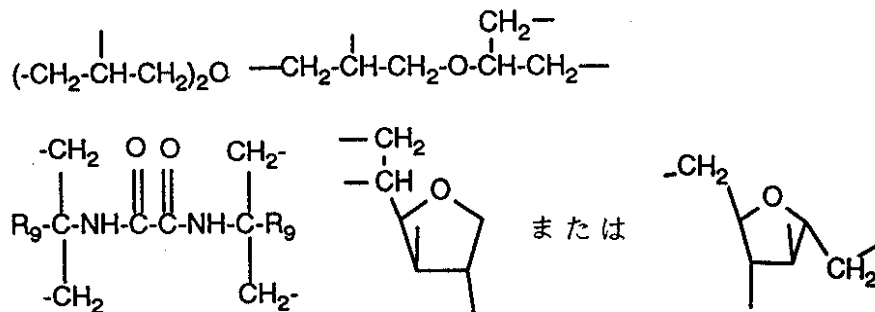
a が 3 を表す場合、

X は炭素原子数 3 ないし 10 のアルカントリイル基または $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2-)_3$ を表し、または、

Y が OH を表しかつ a が 4 を表す場合、

X は炭素原子数 4 ないし 10 のアルカントテイル基、次式

【化86】

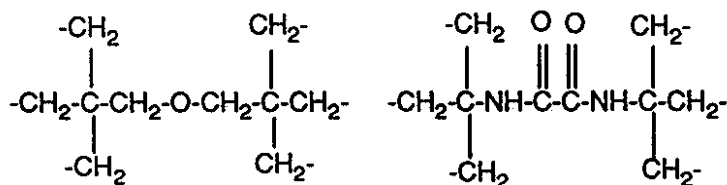


(式中、 R_9 は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表す。) で表される基を表し、または、

Y が OH を表しかつ a が 6 を表す場合、

X は次式

【化87】

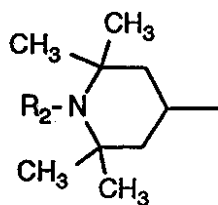


で表される基または炭素原子数 6 ないし 10 のアルカンヘキサイル基を表し、または、

Y が $-\text{HNR}_1$ を表しかつ a が 1 を表す場合、

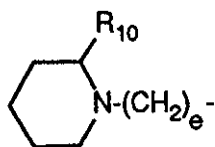
X は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基、フェニル基または次式

【化88】



(式中、 R_2 は上記で定義されたものを表す。) で表される基を表すか、または X はさらに次式

【化 8 9】



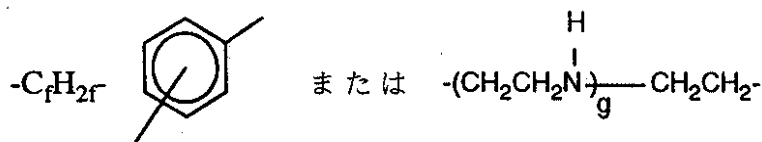
(式中、 R_{10} は水素原子またはメチル基を表し、また e は 2 または 3 を表す。) で表される基を表すか、または X は R_1 と一緒になって次式 - $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ - または - $CH_2CH_2OCH_2CH_2$ - で表される基

を表し、または、

Y が - HNR_1 を表しかつ a が 2 を表す場合、

X は次式

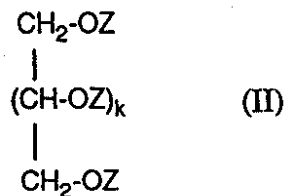
【化 9 0】



(式中、 f は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、また g は 1 ないし 6 の範囲の整数を表す。) で表される基を表す。] で表される化合物または式 I で表される化合物の混合物であり、成分 b) は次式 I I

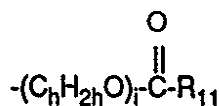
【0 0 0 9】

【化 9 1】



[式中、
基 Z は水素原子または次式

【化 9 2】



10

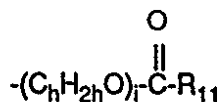
20

30

40

50

(式中、 h は2または3を表し、
 i は0ないし12の範囲の整数を表し、また
 R_{11} は炭素原子数1ないし30のアルキル基、炭素原子数8ないし30のアルケニル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、フェニル基または炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表す。)で表される基を表し、また
 k は0ないし6の範囲の整数を表し、但し、式I Iで表される化合物は次式
 【化93】

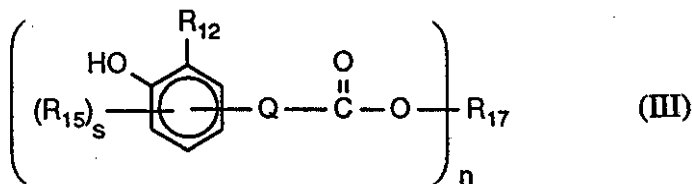


10

で表される基を有する。】で表される化合物または式I Iで表される化合物の混合物であり、また成分c)は次式I I I

【0010】

【化94】



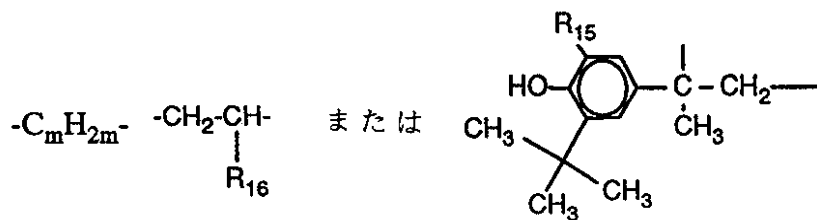
20

[式中、
 R_{12} は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、フェニル基または炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表し、
 R_{15} は水素原子、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、フェニル基または炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表し、
 s は0、1または2を表し、

Qは次式

【化95】

30



(式中、 R_{15} は上記で定義されたものを表し、
 m は0ないし3の範囲の整数を表し、また
 R_{16} は炭素原子数1ないし8のアルキル基を表す。)で表される基を表し、また n は1ないし6の範囲の整数を表し、ここで、

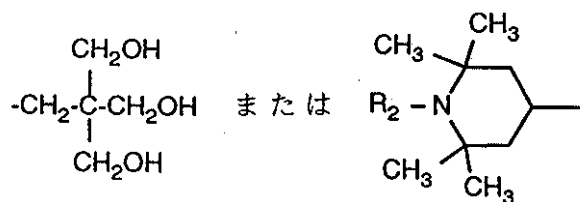
【0011】

n が1を表す場合、

R_{17} は水素原子、炭素原子数1ないし45のアルキル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルケニル基、ヘキソースの一価基、ヘキシトールの一価基、次式

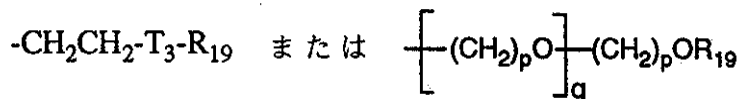
【化96】

40



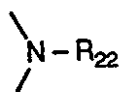
(式中、 R_2 は上記で定義されたものを表す。) で表される基を表すか、またはさらに R_{17} は次式

【化 9 7】



(式中、 T_3 は酸素原子、硫黄原子または次式

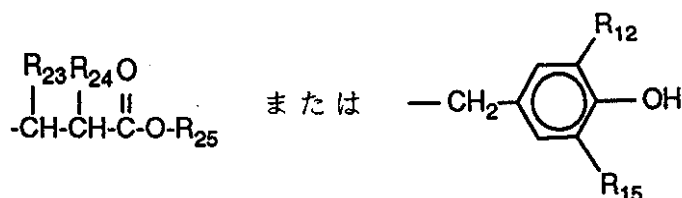
【化 9 8】



で表される基を表し、

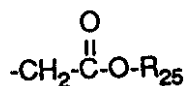
R_{19} は次式

【化 9 9】



で表される基を表し、ここで R_{12} および R_{15} は上記で定義されたものを表すか、または R_{19} はさらに水素原子、炭素原子数 1 ないし 24 のアルキル基、フェニル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基または次式

【化 100】



で表される基を表し、

p は 2 ないし 4 の範囲の整数を表し、

q は 2 ないし 20 の範囲の整数を表し、

R_{22} は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、フェニル基または 1 ないし 3 個の基 A_1 によって置換されたフェニル基を表し、ここで基 A_1 は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基またはエトキシ基を表すか、または R_{22} はさらに炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表し、

R_{23} および R_{24} は互いに独立して水素原子またはメチル基を表し、但し、 R_{23} および R_{24} は同時にはメチル基を表さず、また

R_{25} は水素原子または炭素原子数 1 ないし 24 のアルキル基を表す。) で表される基を表し、または、

10

20

30

40

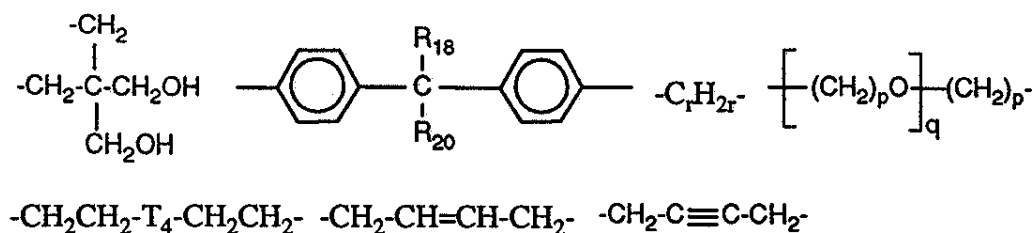
50

【 0 0 1 2 】

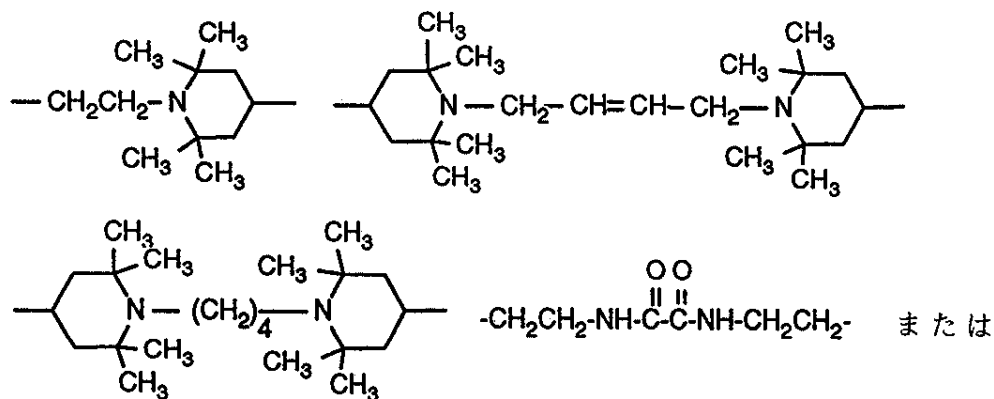
n が 2 を表す場合、

R₁₇ はヘキソースの二価基、ヘキシトールの二価基、次式

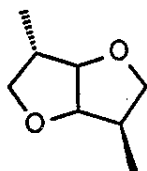
【 化 1 0 1 】



10



20



(式中、p および q は上記で定義されたものを表し、

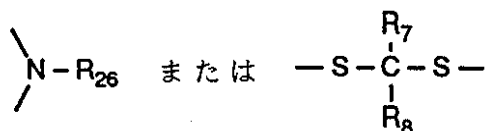
R₁₈ および R₂₀ は互いに独立して水素原子または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表すか、または一緒になって次式 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- で表される基を表し、

30

r は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、

T₄ は硫黄原子、次式

【 化 1 0 2 】



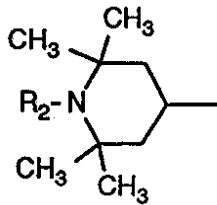
で表される基を表し、

R₇ および R₈ は上記で定義されたものを表し、

40

R₂₆ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、フェニル基または 1 ないし 3 個の基 A₁ によって置換されたフェニル基を表し、ここで基 A₁ は式 I において上記で定義されたものを表すか、または R₂₆ はさらに炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基または次式

【 化 1 0 3 】



で表される基を表し、また

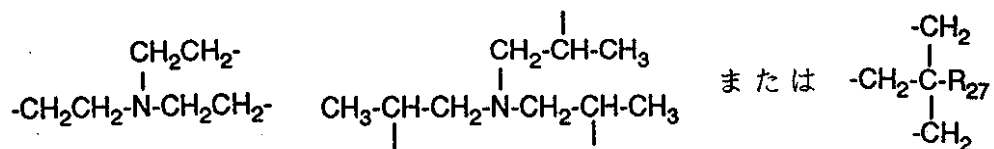
R_2 は上記で定義されたものを表す。) で表される基を表し、または、

【 0 0 1 3 】

n が 3 を表す場合、

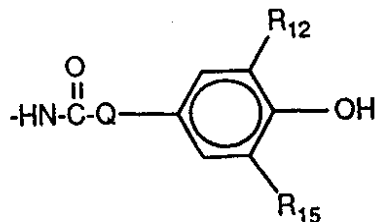
R_{17} はヘキソースの三価基、ヘキシトールの三価基、次式

【 化 1 0 4 】



(式中、 R_{27} は水素原子、 CH_2OH 、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキルアミド基または次式

【 化 1 0 5 】



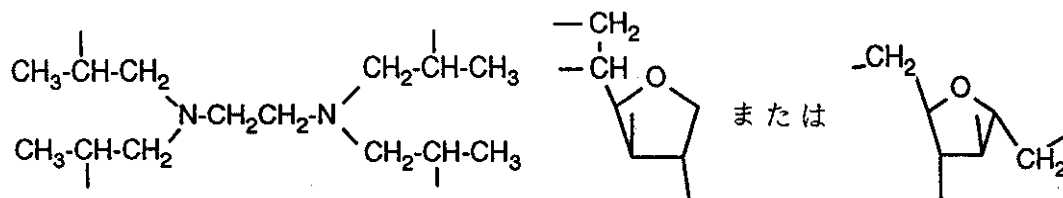
で表される基を表し、また

Q 、 R_{12} および R_{15} は上記で定義されたものを表す。) で表される基を表し、または、

n が 4 を表す場合、

R_{17} はヘキソースの四価基、ヘキシトールの四価基、炭素原子数 4 ないし 10 のアルカンテトライル基、次式

【 化 1 0 6 】



で表される基を表し、または、

n が 5 を表す場合、

R_{17} はヘキソースの五価基またはヘキシトールの五価基を表し、または、

n が 6 を表す場合、

R_{17} はヘキシトールの六価基または次式

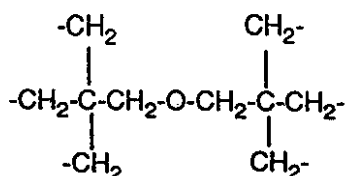
【 化 1 0 7 】

10

20

30

40



で表される基を表す。]で表される化合物または式 I I I で表される化合物の混合物であるところの生成物とからなる組成物に関する。

【0014】

45個以下のC原子を有するアルキル基は、枝分れ鎖または直鎖の基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、2-エチルブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルペンチル基、1,3-ジメチルブチル基、n-ヘキシル基、1-メチルヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、1-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1,1,3,3-トリメチルヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、1-メチルウンデシル基、ドデシル基、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基またはペンタコシル基である。R₁、R₄およびR₁₆の好ましい意味の一つは、例えば、炭素原子数1ないし4のアルキル基であり、R₂の好ましい意味の一つはメチル基であり、R₁₁の好ましい意味の一つは炭素原子数1ないし20のアルキル基であり、R₁₂およびR₁₅の好ましい意味の一つは炭素原子数1ないし4のアルキル基、特に第三ブチル基であり、またR₁₇の好ましい意味の一つは炭素原子数1ないし18のアルキル基である。

【0015】

12個以下のC原子を有するシクロアルキル基は、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基またはシクロドデシル基である。R₁、R₁₁、R₁₂およびR₁₅の好ましい意味の一つは炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基である。シクロヘキシル基は特に好まれる。

30個以下のC原子を有するアルケニル基は、例えば、ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、n-ペンタ-2,4-ジエニル基、3-メチルブテ-2-エニル基、n-オクテ-2-エニル基、n-ドデセ-2-エニル基、イソドデセニル基、オレイル基、n-オクタデセ-2-エニル基またはn-オクタデセ-4-エニル基である。R₁、R₂およびXが炭素原子数3ないし6のアルケニル基を表す場合、窒素原子に結合されたC原子は有利に飽和される。

7ないし9個のC原子を有するフェニルアルキル基は、例えば、ベンジル基、-メチルベンジル基、-ジメチルベンジル基またはフェニルエチル基である。ベンジル基が好まれる。

【0016】

1ないし3個の基A₁によって置換されたフェニル基の例は、o-、m-またはp-メチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2-メチル-6-エチルフェニル基、2-メチル-4-第三ブチルフェニル基、2-エチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,6-ジエチル-4-メチルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、4-第三ブチルフェニル基、p-ノニルフェニル基、o-、m-またはp-クロロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,6-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、2,4,5-トリクロロフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、o-、m-またはp-ヒドロキシフェニル基、o-、m-またはp-メトキシフェニル基、o-またはp-エトキシフェニル基、2,4-ジメ

トキシフェニル基、2, 5 - ジメトキシフェニル基、2, 5 - ジエトキシフェニル基、o - 、m - または p - メトキシカルボニル基、2 - クロロ - 6 - メチルフェニル基、3 - クロロ - 2 - メチルフェニル基、3 - クロロ - 4 - メチルフェニル基、4 - クロロ - 2 - メチルフェニル基、5 - クロロ - 2 - メチルフェニル基、2, 6 - ジクロロ - 3 - メチルフェニル基、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル基、3 - ヒドロキシ - 4 - メチルフェニル基、2 - メトキシ - 5 - メチルフェニル基、4 - メトキシ - 2 - メチルフェニル基、3 - クロロ - 4 - メトキシフェニル基、3 - クロロ - 6 - メトキシフェニル基、3 - クロロ - 4, 6 - ジメトキシフェニル基および 4 - クロロ - 2, 5 - ジメトキシフェニル基である。好ましくは 1 または 2 個、特に 1 個の基 A_1 によって置換されたフェニル基であり、 A_1 は、特にアルキル基である。

10

【0017】

1 ないし 18 個の C 原子を有するアルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、イソブトキシ基、ペントキシ基、イソペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、デシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基またはオクタデシルオキシ基である。 R_2 の好ましい意味の一つは炭素原子数 6 ないし 12 のアルコキシ基である。ヘプトキシ基およびオクトキシ基が特に好まれる。

5 ないし 12 個の C 原子を有するシクロアルコキシ基は、例えば、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基、シクロヘプトキシ基、シクロオクトキシ基、シクロデシルオキシ基またはシクロドデシルオキシ基である。 R_2 の好ましい意味の一つは炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルコキシ基である。シクロペントキシ基およびシクロヘキソキシ基が特に好まれる。

20

【0018】

炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基によってフェニル環について一 - 、二 - または三置換された炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルアルキル基の例は、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基または第三ブチルベンジル基である。

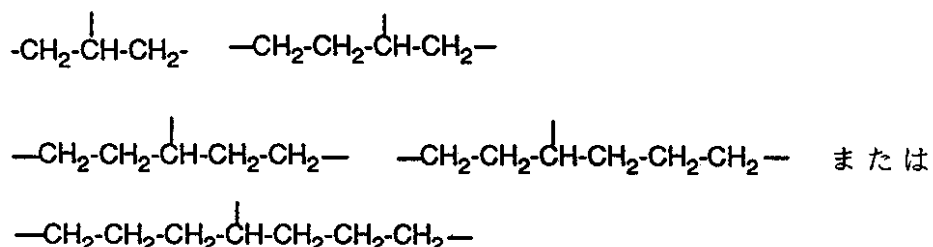
1 ないし 8 個の C 原子を有するアシル基は、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基、アクリロイル基またはクロトニル基である。炭素原子数 1 ないし 8 のアルカノイル基、炭素原子数 3 ないし 8 のアルケノイル基またはベンゾイル基、特にアセチル基が好まれる。

30

【0019】

3 ないし 10 個の C 原子を有するアルカントリイル基は、例えば、次式

【化108】

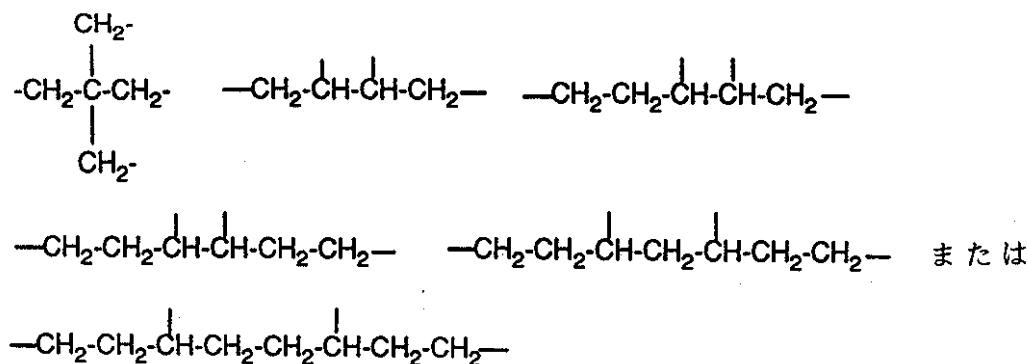


40

で表される基である。グリセリル基が好まれる。

4 ないし 10 個の C 原子を有するアルカンテトライル基は、例えば、次式

【化109】

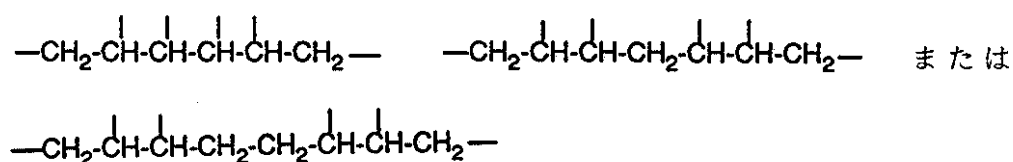


10

で表される基である。ペンタエリトリチル基が好まれる。

6 ないし 10 個の C 原子を有するアルカンヘキサイル基は、例えば、次式

【化 1 1 0】



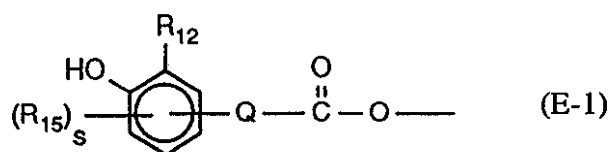
20

で表される基である。

【0 0 2 0】

$n = 1$ ないし 6 で R_{17} がヘキソースの n - 価基を表す場合、この基は、例えば、アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトースまたはタロースから誘導され、すなわち式 I I I で表される対応する化合物を得るに、1、2、3、4、5 または 6 個の -OH 基が、次式

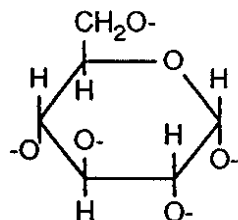
【化 1 1 1】



30

[式中、 R_{12} 、 R_{15} 、 s および Q は上記で定義されたものを表す。] で表されるエステル基 E - 1 によって置換されなければならない。例えば、 $n = 5$ で R_{17} は次式

【化 1 1 2】



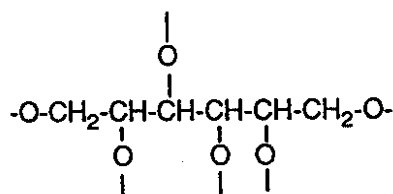
40

で表される基であることができる。

【0 0 2 1】

R_{17} がヘキシトールの n - 価基である場合、式 I I I で表される対応する化合物は、 n 個の -OH 基を上記エステル基 E - 1 によって置換することによって得られる。ヘキシトールの六価基としての R_{17} は、例えば、次式

【化 1 1 3】



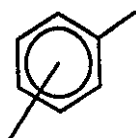
で表されるきであることができる。この基はD - ソルビトールから誘導される。

1 ないし 1 8 個の C 原子を有するアルキルアミド基は、例えば、 $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} -$ 、 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} -$ 、 $\text{C}_6 \text{H}_{13} - \text{CO} - \text{NH} -$ または $\text{C}_{18} \text{H}_{37} - \text{CO} - \text{NH} -$ である。

10

次式

【化 1 1 4】



で表される基は、オルト - 、メタ - またはパラ - 置換されることができるフェニル環を意味する。

20

【0 0 2 2】

三つの成分 a)、b) および c) は、互いに反応させられ、あらゆる所望の配列における本発明の生成物を与えることができる。

好ましくは、成分 a) が最初に成分 b) と反応させられ、そしてその後成分 c) が添加される。

反応は触媒の存在において有利に行われる。適した触媒はルイス酸または塩基である。

適した塩基触媒の例は、金属水素化物、金属アルキリド、金属アリリド、金属水酸化物、金属アルコレート、金属フェノレート、金属アミドまたは金属カルボキシレートである。

好ましい金属水素化物の例は、水素化リチウム、水素化ナトリウムまたは水素化カリウムである。

30

【0 0 2 3】

好ましい金属アルキリドの例は、ブチルリチウムまたはメチルリチウムである。

好ましい金属アリリドの例は、フェニルリチウムである。

好ましい金属水酸化物の例は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムまたは水酸化アルミニウムである。

好ましい金属アルコレートの例は、ナトリウムメタノレート、ナトリウムエタノレート、カリウムメタノレート、カリウムエタノレート、ナトリウムイソプロピレートまたはカリウム第三ブチレートである。

好ましい金属フェノレートの例は、ナトリウムフェノレートまたはカリウムフェノレートである。

40

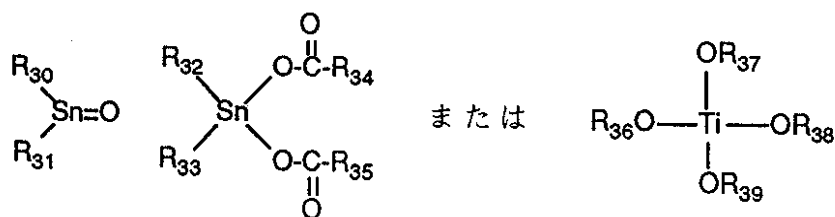
好ましい金属アミドの例は、ナトリウムアミドまたはリチウムアミドである。

好ましい金属カルボキシレートの例は、酢酸カルシウムである。

【0 0 2 4】

適したルイス酸触媒の例は、次式

【化 1 1 5】



〔式中、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} および R_{39} は、互いに独立して、例えば炭素原子数1ないし18のアルキル基またはフェニル基を表す。炭素原子数1ないし8のアルキル基が好まれる。〕で表される化合物である。特に好ましいルイス酸触媒は、ジブチル錫オキシドである。

10

触媒は、例えば重量ミルあたり0.05ないし10の量、好ましくは重量ミルあたり0.1ないし5の量で成分a)、b)およびc)に添加される。重量ミルあたり1ないし2のジブチル錫オキシドの添加が特に好まれる。

【0025】

成分a)、b)およびc)は、溶媒、例えばキシレン中でまたは溶媒無しで反応させられることができる。反応は好ましくは溶媒無しで行われる。

反応温度は、例えば、130と250の間である。反応は130ないし190の温度範囲において好ましく行われる。

20

成分()の生成物の製造のための好ましい方法は、0.1:1:0.1ないし15:1:30のモル量比において成分a)、b)およびc)を反応させることからなり、またU.S. 5478875に関するEP-A-0565487において開示される。

【0026】

成分a)、b)およびc)が市販で入手可能でない場合、それらは既知の方法または類似の方法によって製造されることができる。式IIIで表される化合物のための可能な製造方法は、例えば以下の刊行物において見出されることができる、GB-A-996502、U.S. 3330859、U.S. 3944594、U.S. 4593057、EP-A-154518またはU.S. 3960928。

興味深いものは、成分()生成物として、式IIIで表される化合物において、sは1または2の数を表すものからなる組成物である。

30

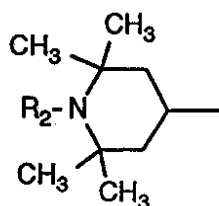
【0027】

特に興味深いものは成分()生成物として、

式Iで表される化合物において、

基Yは互いに独立してOH、 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ -または $-\text{HN}R_1$ を表し、また R_1 は水素原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、次式

【化116】



40

(式中、 R_2 は水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、OH、 $-\text{CH}_2\text{CN}$ 、炭素原子数6ないし12のアルコキシ基、炭素原子数5ないし8のシクロアルコキシ基、アリル基、ベンジル基、アセチル基または $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$ を表す。)で表される基、炭素原子数3ないし6のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、またaは1、2、3、4または6の数を表し、ここで、

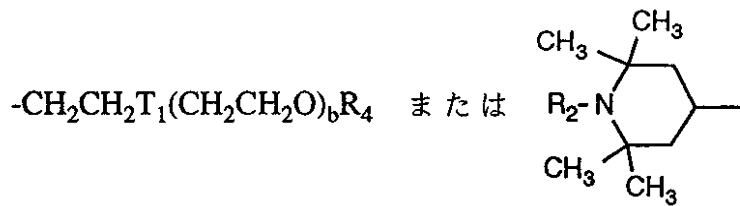
50

【 0 0 2 8 】

Y が O H を表しかつ a が 1 を表す場合、

X は炭素原子数 1 ないし 3 0 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 1 8 のアルケニル基、次式

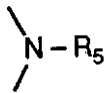
【 化 1 1 7 】



10

(式中、 R_2 は上記で定義されたものを表し、 T_1 は酸素原子、硫黄原子または次式

【 化 1 1 8 】



20

で表される基を表し、

 R_4 は炭素原子数 1 ないし 1 0 のアルキル基を表し、

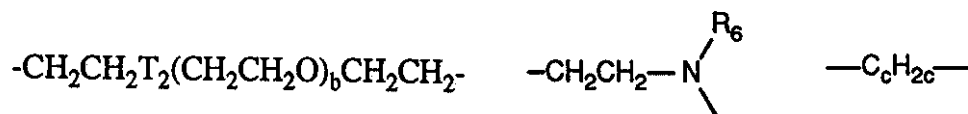
b は 0 ないし 1 0 の範囲の整数を表し、また

 R_5 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 1 0 のアルキル基またはフェニル基を表す。) で表される基を表し、または、

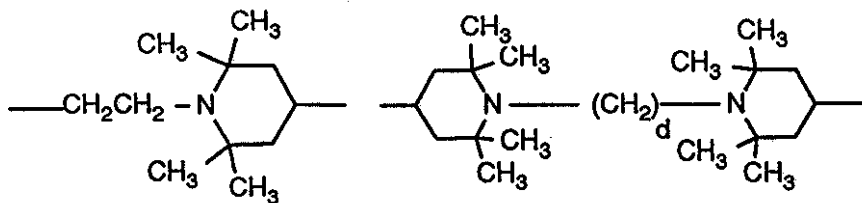
Y が O H を表しかつ a が 2 を表す場合、

X は次式

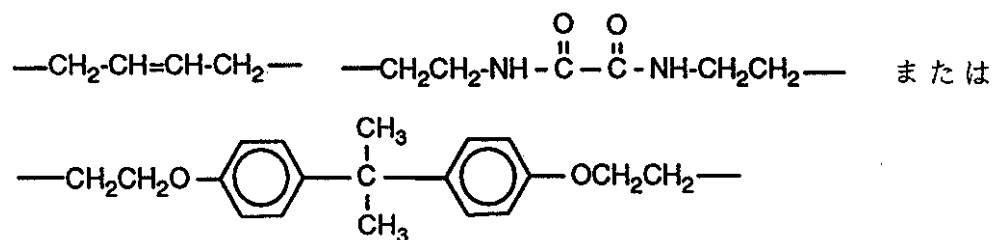
【 化 1 1 9 】



30



40

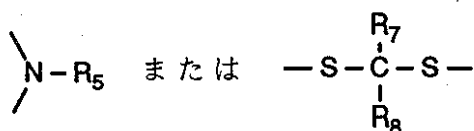


(式中、b は上記で定義されたものを表し、

 T_2 は酸素原子、硫黄原子、次式

【 化 1 2 0 】

50



で表される基を表し、

R_5 は上記で定義されたものを表し、

R_6 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基またはフェニル基を表し、

c は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、

10

d は 2 ないし 6 の範囲の整数を表し、また

R_7 および R_8 は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基またはフェニル基を表すか、または R_7 および R_8 はそれらが結合された C 原子と一緒になって炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル環を形成する。) で表される基を表し、または、

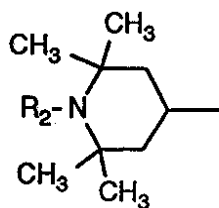
【0029】

Y が $-\text{HNRR}_1$ を表しかつ a が 1 を表す場合、

X は炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基または次式

【化121】

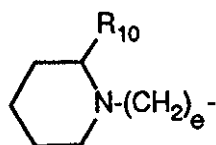
20



(式中、 R_2 は上記で定義されたものを表す。) で表される基を表すか、または X はさらに次式

【化122】

30



(式中、 R_{10} は水素原子またはメチル基を表し、また

e は 2 または 3 を表す。) で表される基を表すか、または X は R_1 と一緒になって次式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ で表される基を表し、また、

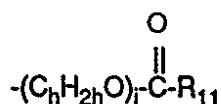
【0030】

式 I I で表される化合物において、

40

基 Z は水素原子または次式

【化123】



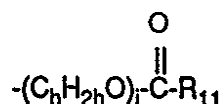
(式中、 h は 2 または 3 を表し、

i は 0 ないし 6 の範囲の整数を表し、また

R_{11} は炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル基、炭素原子数 8 ないし 20 のアルケニル基、

50

炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す。) で表される基を表し、また
 k は 0 ないし 4 の範囲の整数を表し、但し、式 I I で表される化合物は次式
 【化 1 2 4】



で表される基を含み、また、

【0 0 3 1】

式 I I I で表される化合物において、

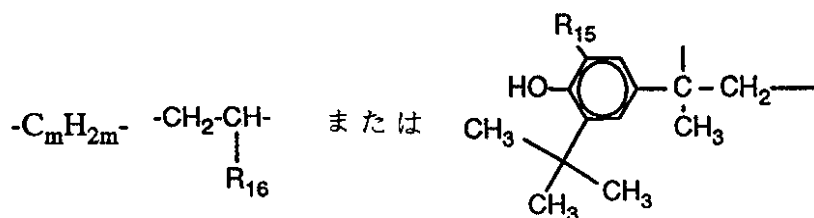
R_{12} は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し、

R_{15} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し、

s は 1 または 2 を表し、

Q は次式

【化 1 2 5】



(式中、 R_{15} は上記で定義されたものを表し、

m は 0 ないし 3 の範囲の整数を表し、また

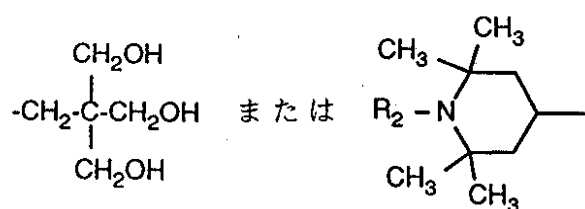
R_{16} は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表す。) で表される基を表し、また n は 1 ないし 6 の範囲の整数を表し、ここで、

【0 0 3 2】

n が 1 を表す場合、

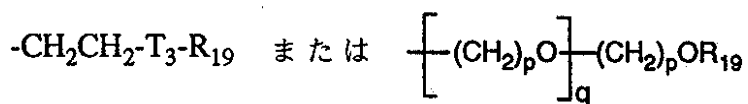
R_{17} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 30 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 18 のアルケニル基、ヘキソースの一価基、ヘキシトールの一価基、次式

【化 1 2 6】



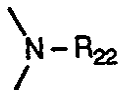
(式中、 R_2 は上記で定義されたものを表す。) で表される基を表すか、またはさらに R_{17} は次式

【化 1 2 7】



(式中、 T_3 は酸素原子、硫黄原子または次式

【化 1 2 8】

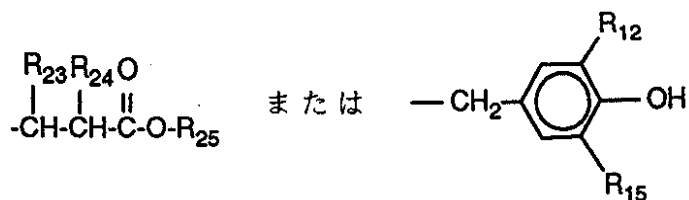


10

で表される基を表し、

R_{19} は次式

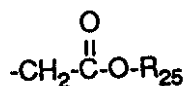
【化 1 2 9】



20

で表される基を表し、ここで R_{12} および R_{15} は上記で定義されたものを表すか、または R_{19} はさらに水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、フェニル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基または次式

【化 1 3 0】



で表される基を表し、

30

p は 2 ないし 4 の範囲の整数を表し、

q は 2 ないし 20 の範囲の整数を表し、

R_{22} は炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、フェニル基または炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表し、

R_{23} および R_{24} は互いに独立して水素原子またはメチル基を表し、但し、 R_{23} および R_{24} は同時にはメチル基を表さず、また

R_{25} は水素原子または炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基を表す。) で表される基を表し、または、

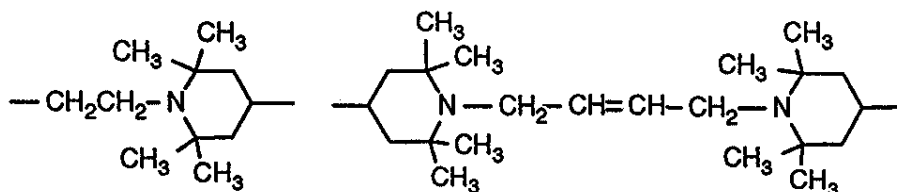
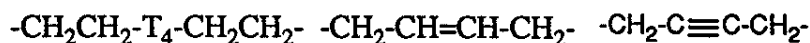
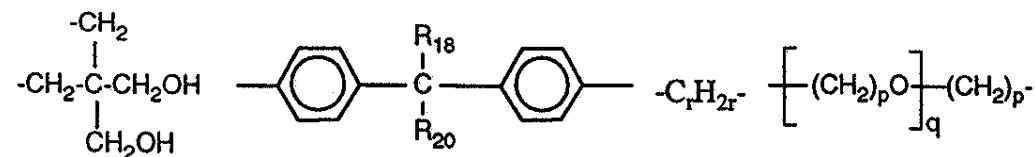
【0 0 3 3】

n が 2 を表す場合、

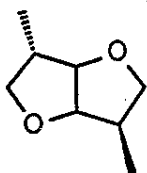
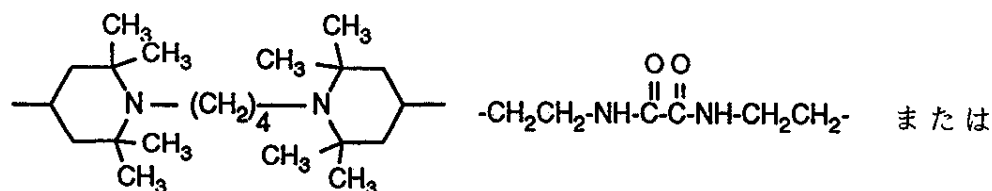
40

R_{17} はヘキソースの二価基、ヘキシトールの二価基、次式

【化 1 3 1】



10



20

(式中、p および q は上記で定義されたものを表し、

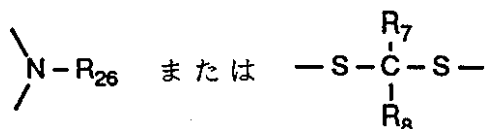
R₁₈ および R₂₀ は互いに独立して水素原子または炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表すか、または一緒になって次式 -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- で表される基を表し、

r は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、

T₄ は硫黄原子、次式

【化 1 3 2】

30



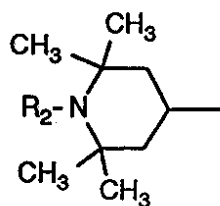
で表される基を表し、

R₇ および R₈ は上記で定義されたものを表し、

R₂₆ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、フェニル基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基または次式

【化 1 3 3】

40



で表される基を表し、また

R₂ は上記で定義されたものを表す。) で表される基を表す生成物からなる組成物である

。

50

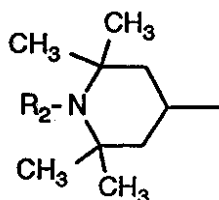
【 0 0 3 4 】

好ましいものは成分 () 生成物として、

式 I で表される化合物において、

基 Y は互いに独立して OH、 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ - または $-\text{HNRR}_1$ を表し、また R_1 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基または次式

【 化 1 3 4 】



10

(式中、 R_2 は水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、OH、アリル基、ベンジル基、アセチル基または $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$ を表す。) で表される基を表し、また a は 1、2、3、4 または 6 の数を表し、ここで、

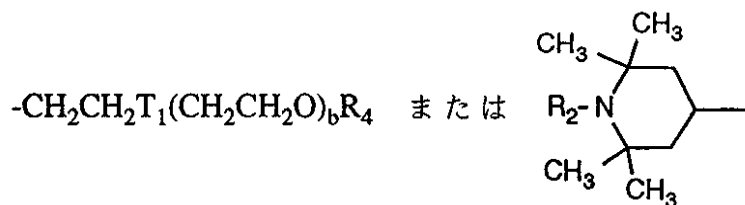
【 0 0 3 5 】

Y が OH を表しかつ a が 1 を表す場合、

X は炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、次式

20

【 化 1 3 5 】



(式中、 R_2 は上記で定義されたものを表し、

T_1 は酸素原子を表し、

30

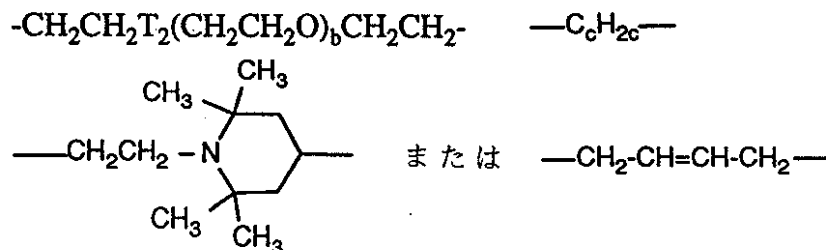
R_4 は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し、また

b は 0 ないし 10 の範囲の整数を表す。) で表される基を表し、または、

Y が OH を表しかつ a が 2 を表す場合、

X は次式

【 化 1 3 6 】

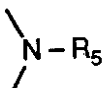


40

(式中、b は上記で定義されたものを表し、

T_2 は酸素原子、硫黄原子または次式

【 化 1 3 7 】



50

で表される基を表し、

R_5 は水素原子を表し、また

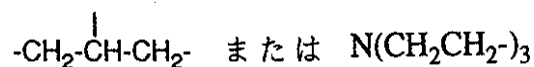
c は 2 ないし 8 の範囲の整数を表す。) で表される基を表し、または、

【 0 0 3 6 】

a が 3 を表す場合、

X は次式

【 化 1 3 8 】



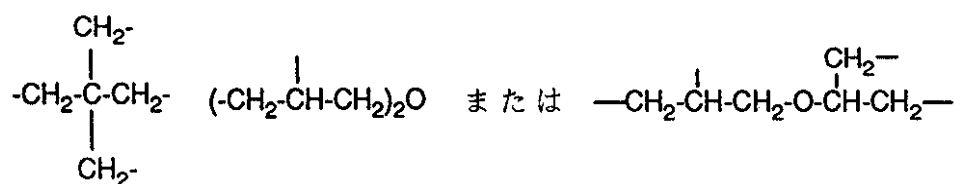
10

で表される基を表し、または、

Y が OH を表しかつ a が 4 を表す場合、

X は次式

【 化 1 3 9 】



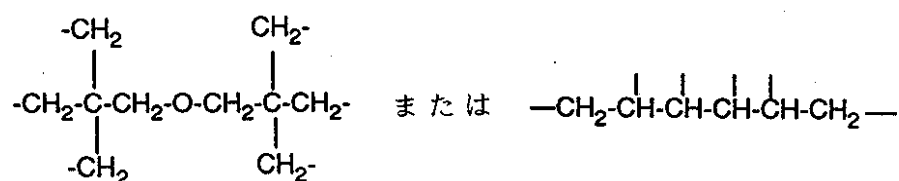
20

で表される基を表し、または、

Y が OH を表しかつ a が 6 を表す場合、

X は次式

【 化 1 4 0 】



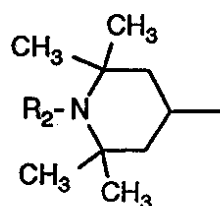
30

で表される基を表し、または、

Y が $-\text{HNR}_1$ を表しかつ a が 1 を表す場合、

X は炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 18 のアルケニル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基または次式

【 化 1 4 1 】



40

(式中、 R_2 は上記で定義されたものを表す。) で表される基を表し、または、 Y が $-\text{HNR}_1$ を表しかつ a が 2 を表す場合、

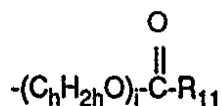
X は次式 $-\text{C}_f\text{H}_{2f}-$ (式中、 f は 2 ないし 10 の範囲の整数を表す。) で表される基を表し、また、

【 0 0 3 7 】

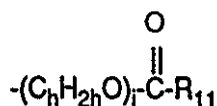
50

式 I I で表される化合物において、
基 Z は水素原子または次式

【化 1 4 2】



(式中、h は 2 または 3 を表し、
i は 0 ないし 4 の範囲の整数を表し、また
R₁₁ は炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル基または炭素原子数 8 ないし 20 のアルケニル
基を表す。) で表される基を表し、また
k は 1、2 または 3 を表し、但し、式 I I で表される化合物は次式
【化 1 4 3】



で表される基を含み、また、

【0 0 3 8】

式 I I I で表される化合物において、

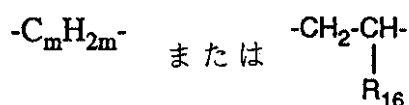
R₁₂ は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基または炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル
基を表し、

R₁₅ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基または炭素原子数 5 ないし 7 のシク
ロアルキル基を表し、

s は 1 または 2 を表し、

Q は次式

【化 1 4 4】



(式中、m は 0 ないし 3 の範囲の整数を表し、また

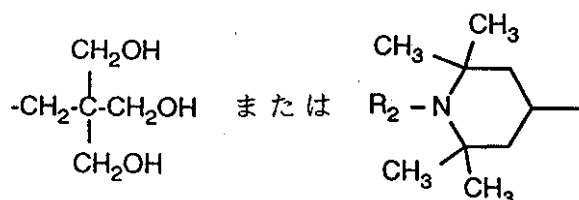
R₁₆ は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表す。) で表される基を表し、また n は 1 ないし 6 の範囲の整数を表し、ここで、

【0 0 3 9】

n が 1 を表す場合、

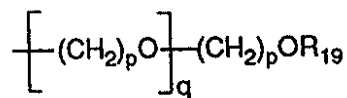
R₁₇ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 7 のシクロ
アルキル基、炭素原子数 2 ないし 18 のアルケニル基、ヘキソースの一価基、ヘキシトール
の一価基、次式

【化 1 4 5】



(式中、 R_2 は上記で定義されたものを表す。) で表される基を表すか、またはさらに R_{17} は次式

【化 1 4 6】



(式中、 R_{19} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 18 のアルキル基または炭素原子数 5 ないし 7 のシクロアルキル基を表し、

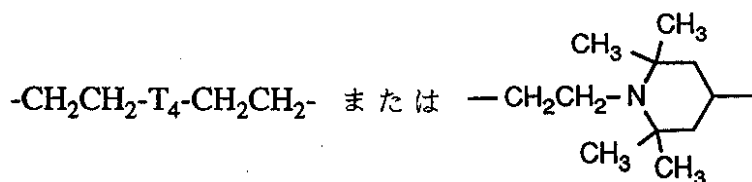
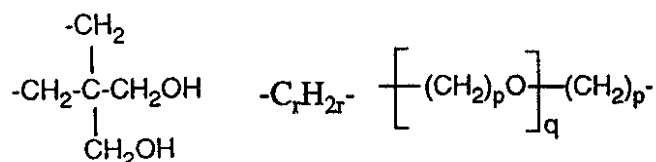
p は 2 ないし 4 の範囲の整数を表し、また

q は 2 ないし 10 の範囲の整数を表す。) で表される基を表し、または、

n が 2 を表す場合、

R_{17} はヘキソースの二価基、ヘキシトールの二価基、次式

【化 1 4 7】

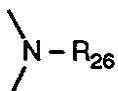


(式中、 p および q は上記で定義されたものを表し、

r は 2 ないし 10 の範囲の整数を表し、

T_4 は硫黄原子または次式

【化 1 4 8】



で表される基を表し、また

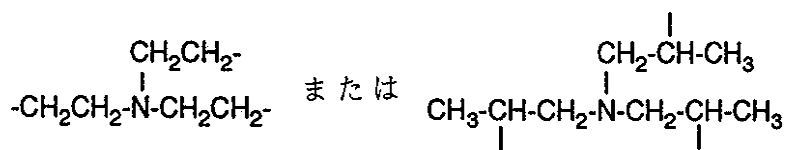
R_{26} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基または炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基を表す。) で表される基を表し、または、

【0 0 4 0】

n が 3 を表す場合、

R_{17} はヘキソースの三価基、ヘキシトールの三価基、次式

【化 1 4 9】



で表される基を表し、または、

n が 4 を表す場合、

R_{17} はヘキソースの四価基、ヘキシトールの四価基、次式

10

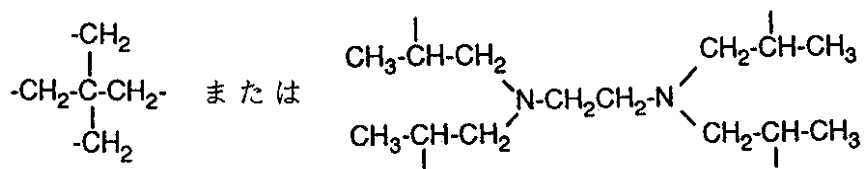
20

30

40

50

【化 1 5 0】



で表される基を表す生成物からなる組成物である。

【 0 0 4 1】

10

好ましいものはまた、成分 () 生成物として、

式 I で表される化合物において、

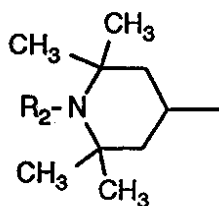
基 Y は互いに独立してヒドロキシル基または $-\text{NH}_2$ を表し、また

a は 1 ないし 4 の範囲の整数を表し、ここで、

a が 1 を表す場合、

X は次式

【化 1 5 1】



20

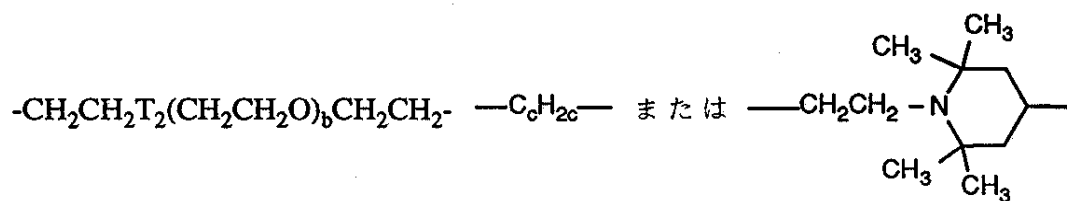
(式中、 R_2 は水素原子、メチル基または $\text{H O C H}_2 \text{ C H}_2 -$ を表す。) で表される基を表し、または、

Y が OH を表しかつ a が 2 を表す場合、

X は次式

【化 1 5 2】

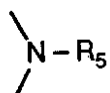
30



(式中、 T_2 は酸素原子、硫黄原子または次式

【化 1 5 3】

40



で表される基を表し、

R_5 は水素原子を表し、

b は 0 または 1 の数を表し、また

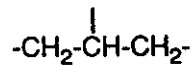
c は 2、3 または 4 の数を表す。) で表される基を表し、または、

Y が OH を表しかつ a が 3 を表す場合、

X は次式

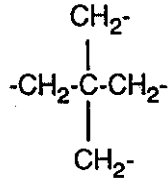
50

【化 1 5 4】



で表される基を表し、または、
Y が O H を表しかつ a が 4 を表す場合、
X は次式

【化 1 5 5】



10

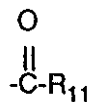
で表される基を表し、また、

【0 0 4 2】

式 I I で表される化合物において、
基 Z は水素原子または次式

【化 1 5 6】

20

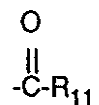


(式中、 R_{11} は炭素原子数 1 ないし 2 0 のアルキル基または炭素原子数 8 ないし 2 0 のアルケニル基を表す。) で表される基を表し、また

k は 1 の数を表し、但し、式 I I で表される化合物は次式

【化 1 5 7】

30



で表される基を含み、また、

式 I I I で表される化合物において、

R_{12} は第三ブチル基を表し、

R_{15} は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し、そして O H 基に関してオルト位に結合され、

s は 1 の数を表し、

40

Q は次式 $-\text{C}_m\text{H}_{2m}-$ (式中、m は 2 の数を表す。) で表される基を表し、そして O H 基に関してパラ位に結合され、

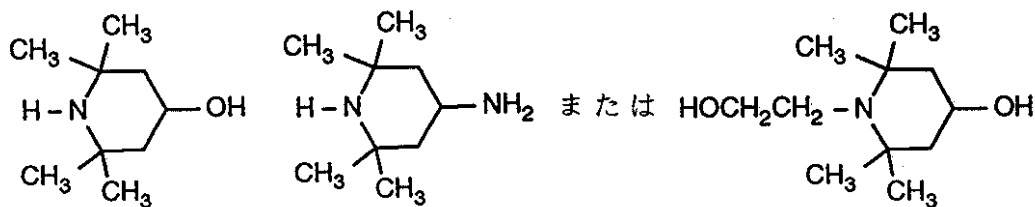
n は 1 を表し、また

R_{17} は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表すものからなる組成物である。

【0 0 4 3】

式 I で表される好ましい化合物の例はペンタエリトリール、チオジエチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 2 - プロパジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエタノールアミン、グリセロール、次式

【化 1 5 8】



で表される化合物である。グリセロールまたはチオジエチレングリコールが特に好まれる。

10

式ⅠⅠで表される好ましい化合物は、天然に生じる植物油、脂肪およびワックス、動物油および脂肪並びに人工ポリオール誘導体である。

好ましい植物油、脂肪およびワックスは、例えば、ヒマワリ油、ヤシ脂肪、ナタネ油、大豆油、トウモロコシ胚種油、ベニバナ油、オリーブ油、落花生油、綿実油、ゴマ油、ヒマシ油、牛脂油、南瓜種油または亜麻仁油である。

好ましい動物油または脂肪は、例えば、バター脂肪、ラード、魚油、鯨油、牛脚油または海獣油である。

好ましい人工ポリオール誘導体の例は、ラジアミュールス（グリセロールトリ炭素原子数 8 / 炭素原子数 10）またはソルピタン誘導体である。ソルピタン誘導体は市販で入手可能であり、例えば、登録商標スパン（Span）20、スパン40、スパン60、スパン65、スパン80、スパン85、登録商標トウィーン（Tween）20、トウィーン40、トウィーン60、トウィーン65、トウィーン80またはトウィーン85である。

20

ヒマワリ油、ヤシ脂肪またはナタネ油が特に好まれる。

【0044】

特に興味深いものは、成分（ ）生成物として、

式ⅠⅠⅠで表される化合物において、

R_{12} は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基またはシクロヘキシル基を表し、

R_{15} は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基またはシクロヘキシル基を表し、そして OH 基に関してオルト位に結合され、

s は 1 の数を表し、

30

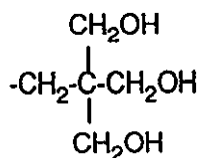
Q は次式 $-C_m H_{2m}-$ （式中、 m は 0 ないし 3 の範囲の整数を表す。）で表される基を表し、そして OH 基に関してパラ位に結合され、また

n は 1 ないし 4 の範囲の整数を表し、ここで、

n が 1 を表す場合、

R_{17} は水素原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、シクロヘキシル基、炭素原子数 2 ないし 18 のアルケニル基または次式

【化159】



40

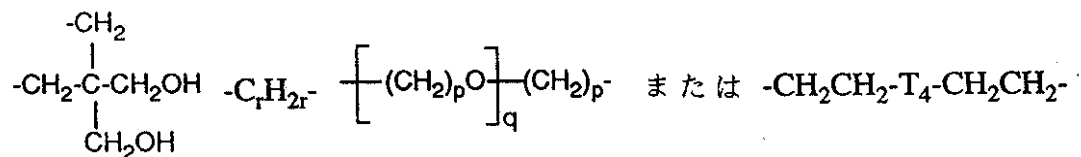
で表される基を表し、または、

【0045】

n が 2 を表す場合、

R_{17} は次式

【化160】



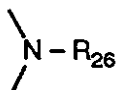
(式中、pは2ないし4の範囲の整数を表し、

qは2ないし10の範囲の整数を表し、

rは2ないし6の範囲の整数を表し、

T₄は硫黄原子または次式

【化161】



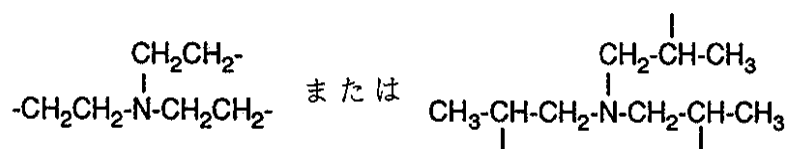
で表される基を表し、また

R₂₆は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表す。)で表される基を表し、または、

nが3を表す場合、

R₁₇は次式

【化162】

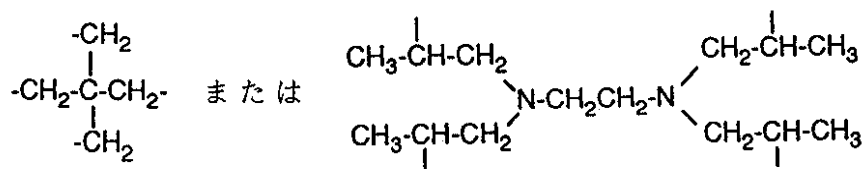


で表される基を表し、または、

nが4を表す場合、

R₁₇は次式

【化163】



で表される基を表す生成物からなる組成物である。

【0046】

特に興味深いものはまた、成分()生成物として、

式IIIで表される化合物において、

R₁₂は第三ブチル基を表し、

R₁₅は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、そしてOH基に関してオルト位に結合され、

sは1の数を表し、

Qは次式 -C_mH_{2m}- (式中、mは2の数を表す。)で表される基を表し、そしてOH基に関してパラ位に結合され、また

nは1、2または4の整数を表し、ここで、

nが1を表す場合、

R₁₇は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、または、

10

20

30

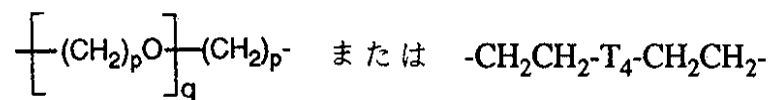
40

50

n が 2 を表す場合、

R₁₇ は次式

【化 1 6 4】



(式中、p は 2 の数を表し、

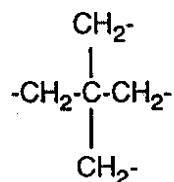
q は 2 の数を表し、また

T₄ は硫黄原子を表す。) で表される基を表し、または、

n が 4 を表す場合、

R₁₇ は次式

【化 1 6 5】



10

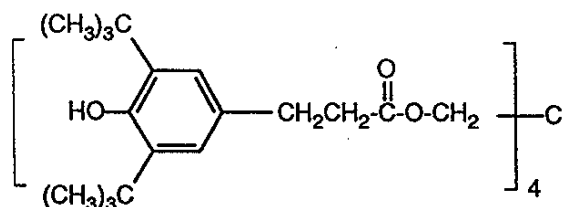
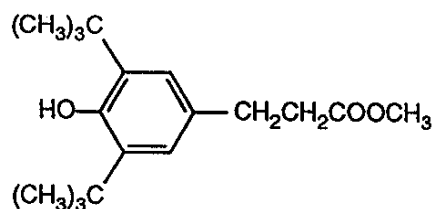
20

で表される基を表す生成物からなる組成物である。

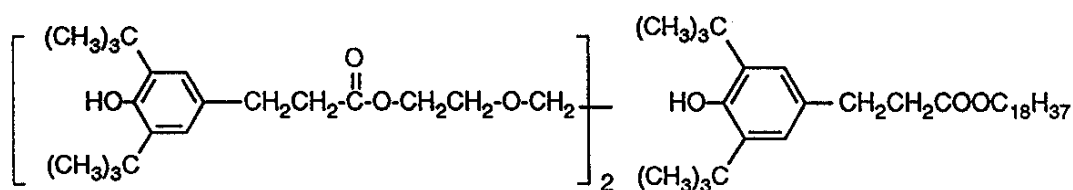
【 0 0 4 7】

式 I I I で表される他の好ましい化合物は、次式

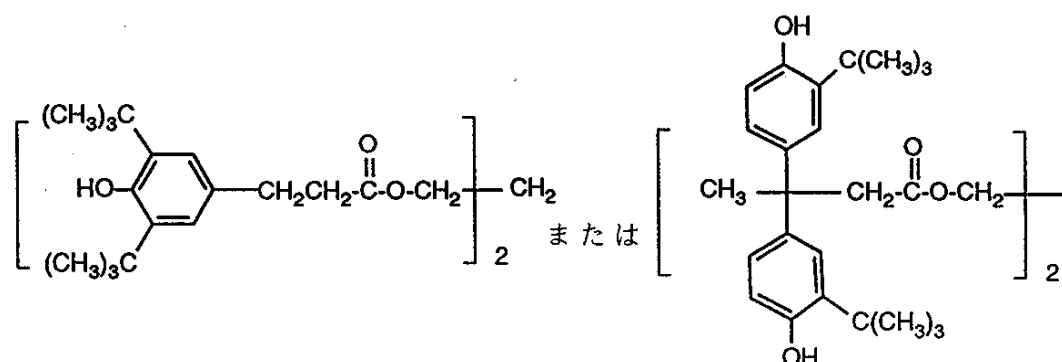
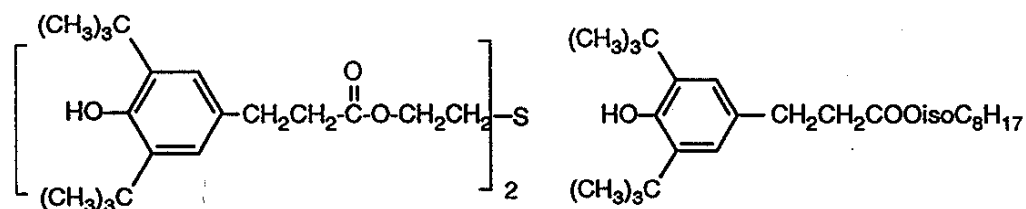
【化 1 6 6】



10



20



30

で表される化合物である。

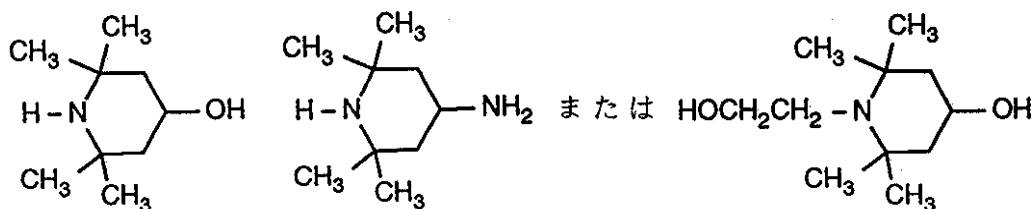
式ⅡⅡで表される特に好ましい化合物は、メチル 3 - (3' , 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートおよびメチル 3 - (3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) プロピオネートである。

40

【 0 0 4 8 】

特に好ましいものはまた、成分 () 生成物として、成分 a) 、 b) および c) を反応させることによって得ることができ、成分 a) は式Ⅰで表される化合物、特にペンタエリトリール、チオジエチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエタノールアミン、グリセロール、次式

【 化 1 6 7 】



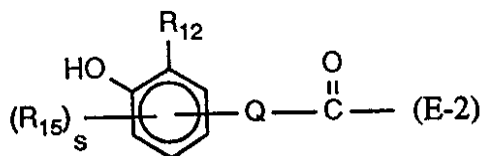
で表される化合物またはこれらの混合物であり、成分 b) は式 I I で表される化合物、特にヒマワリ油、ヤシ油、ナタネ油、トウモロコシ胚種油、ベニバナ油、オリーブ油、落花生油またはラジアミュールスまたはこれらの混合物であり、成分 c) は式 I I I で表される化合物、特にメチル 3 - (3 ' , 5 ' - ジ - 第三ブチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートまたはメチル 3 - (3 ' - 第三ブチル - 4 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチルフェニル) プロピオネートである成分からなる組成物である。

【 0 0 4 9 】

本発明はさらに、成分 () 生成物として、成分 a) 、 b) および c) を 0 . 1 : 1 : 0 . 1 ないし 1 5 : 1 : 3 0 のモル量比において反応させることによって得ることができる成分からなる組成物に関する。1 : 1 : 1 ないし 1 0 : 1 : 2 0 のモル量比が好まれる。4 : 1 : 5 ないし 1 0 : 1 : 2 0 のモル量比が特に好まれる。5 : 1 : 1 0 のモル量比がより特に好まれる。

特に興味深いものは、成分 () 生成物として、成分 () 中の次式

【 化 1 6 8 】



で表される活性基 E - 2 の重量が 3 0 ないし 8 0 重量 % 、好ましくは 3 5 ないし 8 0 重量 % 、特に 5 0 ないし 8 0 重量 % であるものからなる組成物である。

【 0 0 5 0 】

既に述べたように、成分 () の本生成物は、燃料中での耐摩耗性および腐食抑制性を有する。低い硫黄および / または芳香族含有量を有する燃料の潤滑性 (耐摩耗性) の顕著な改良が特に述べられる。

従って、本発明はまた、エンジン燃料系のための耐摩耗剤としての成分 () の生成物の使用にも関する。

一般に、成分 () の生成物は、成分 () の重量に基づいて 0 . 0 0 0 1 ないし 1 0 . 0 % 、好ましくは 0 . 0 0 1 ないし 0 . 2 % 、特に 0 . 0 0 5 ないし 0 . 1 % の量で燃料に添加される。

成分 () の生成物はまた、燃料ベースストックまたは配合された燃料へのその後の添加のための濃縮物を形成するように、最終生成燃料に適合する、液体キャリアーと共に混合され得る。そのような濃縮物は、成分 () の生成物の混合、配合、注入または移行 (バルクまたは線) を容易にし得る。

【 0 0 5 1 】

代表的に、キャリアーは例えばキシレンもしくはトルエンのような炭化水素、エーテル、アルコールまたはそれらの混合物のような成分 () の生成物のための有機溶媒であり、または最終生成物として意図された燃料ベースストックまたは配合された燃料の一部であり得る。最終生成燃料を形成する配合された燃料のベースストックへの濃縮物の添加は、例えば小売りまたは他の販売店での固形濃縮物の単位容器からのような回分式であることができ、または精製または燃料流通地での計量によって添加され得る。添加の他の様式は

明らかであるであろう。

濃縮物中の成分()の生成物の量は、粘度のような所望の濃縮物の性質に依存して変化し得る。一般に、キャリアー媒体中の成分()の生成物の約10ないし90重量%が適しており、より普通には約20ないし50重量%である。

【0052】

最終生成燃料は、炭水化物燃料、酸素化燃料または二つの混合物であり得る。燃料組成物のために使用され得る炭化水素画分は、ケロシンおよび軽油範囲(165ないし565)において沸騰する留出燃料を含む。この種の代表的な中間留出燃料は、200ないし370の範囲の沸騰範囲を有する自動車ディーゼル油または他のディーゼル油およびジェット燃料、ケロシン、軽油およびサイクル油である。そのような中間留出燃料は直留留出油、触媒もしくは熱分解された留出燃料油または直留留出油、ナフサおよびそのような原料と分解された留出原料との混合物であり得る。これらの燃料は通常原油から誘導されるが、しかしそれらは頁岩、タール砂、石炭、亜炭、バイオマスおよび類似の源のような他の源から少なくとも一部誘導され得る。燃料はメチル第三ブチルエーテル(MTBE)を含むアルコールまたはエーテルのような酸素化配合成分を含み得る。燃料はまた、メタノールおよび/またはエタノールのような酸素化物から完全になり得る。燃料はまた、酸または塩基での処理、水素化、溶媒精製または粘度処理のような慣用の処理方法を受けたものでもあり得る。

【0053】

特に興味深いものは、成分()としてディーゼル燃料からなる組成物である。

燃料は、例えばジェットエンジン、自動車エンジン、ガスタービンエンジンまたはディーゼルエンジンの運転において使用され得る。本発明の好ましい態様において、燃料はディーゼルエンジンにおける使用のために適したものである。

これらのディーゼル燃料の組成物は、粗油の性質、精製方法、粗燃料に配合された成分、および燃料が市販される地域と共に大きく変化する。上記したように、本発明は、規制の要求に従うために現在製造されている、減ぜられた硫黄および/または芳香族含有量を有するディーゼルエンジンにおける特別な用途を見出した。これらの燃料は代表的に500ppm(0.05%)未満の硫黄含有量および/または35重量%未満の芳香族含有量を有する。

従って、特に興味深いものはまた、成分()として0.10重量%未満、好ましくは0.05重量%未満、特に0.01重量%未満の硫黄を含有する燃料からなる組成物である。

【0054】

燃料の組成物およびそれ故その固有の潤滑性は、地域の取締制度の厳密さに従って変化し得る。

発明はまた、ジェットタービンエンジンにおいて慣用に使用されるもののような航空燃料における用途をも見出した。そのような燃料は低い芳香族および低い硫黄含有量を有するディーゼルエンジンに近い組成を有する。これらの燃料への本発明の成分()の生成物の添加は、エンジンにおける摩耗を減ずることができる。

本発明はまた、航空機および自動車におけるピストンエンジンにおいていまや慣用に使用されるような、無鉛または再配合動力燃料への用途も見出した。これらの燃料への成分()の生成物の添加は、エンジン性能を改良することができ、そして有鉛燃料が現在使用されているピストンエンジン航空機のような使用において、該燃料が有鉛燃料に置き換わることを可能にし得る。

従って本発明はまた、エンジン燃料系における摩耗の減少方法であって、燃料に成分()の生成物を添加することからなる方法にも関する。

【0055】

成分()の生成物に加えて、本発明に従う組成物はまた、慣用の添加剤であって、ハンドブック”潤滑剤および燃料添加剤”、出版クリンアンドカンパニーインコーポレイテッドインターナショナルビジネスコンサルタンツ(Kline & Company, Inc

. International Business Consultants)、フェアフィールド、ニュージャージー、アメリカ合衆国、頁309ないし320、(1990)において開示されたように、さらに燃料の基本性質を改良するに添加される慣用の添加剤を含有することもできる。これらは酸化防止剤、金属奪活剤、錆抑制剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、分散剤、洗浄剤、高圧添加剤、耐摩擦添加剤、耐摩耗添加剤、解乳化剤、曇り点降下剤、ワックス耐沈降添加剤、帯電防止添加剤、消泡剤、脱曇り(dehazer)添加剤、殺生物剤、臭気マスク、染料、セタン価改良剤、不凍剤、耐ノッキング添加剤、導電率改良剤、PFI/IVD清浄添加剤および他の潤滑添加剤である。そのような慣用の添加剤の例は以下のものである。

【0056】

1. 酸化防止剤

1. 1. アルキル化モノフェノール、例えば、
 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール、
 2 - 第三ブチル - 4, 6 - ジメチルフェノール、
 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - エチルフェノール、
 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - n - ブチルフェノール、
 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール、
 2, 6 - ジシクロペンチル - 4 - メチルフェノール、
 2 - (- メチルシクロヘキシル) - 4, 6 - ジメチルフェノール、
 2, 6 - ジオクタデシル - 4 - メチルフェノール、
 2, 4, 6 - トリシクロヘキシルフェノール、
 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メトキシメチルフェノール、
 2, 6 - ジ - ノニル - 4 - メチルフェノール、
 2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチルウンデシ - 1' - イル)フェノール、
 2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチルヘプタデシ - 1' - イル)フェノール、
 2, 4 - ジメチル - 6 - (1' - メチルトリデシ - 1' - イル)フェノールおよびそれらの混合物。

【0057】

1. 2. ヒドロキノンおよびアルキル化ヒドロキノン、例えば、
 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - メトキシフェノール、
 2, 5 - ジ - 第三ブチルヒドロキノン、
 2, 5 - ジ - 第三アミルヒドロキノン、
 2, 6 - ジ - フェニル - 4 - オクタデシルオキシフェノール、
 2, 6 - ジ - 第三ブチルヒドロキノン、
 2, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、
 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、
 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルステアレート、
 ビス(3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)アジペート。

【0058】

1. 3. アルキリデンビスフェノール、例えば、
 2, 2' - メチレンビス(6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール)、
 2, 2' - メチレンビス(6 - 第三ブチル - 4 - エチルフェノール)、
 2, 2' - メチレンビス[4 - メチル - 6 - (- メチルシクロヘキシル)フェノール]
 、
 2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、
 2, 2' - メチレンビス(6 - ノニル - 4 - メチルフェノール)、
 2, 2' - メチレンビス(4, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、
 2, 2' - エチリデンビス(4, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、
 2, 2' - エチリデンビス(6 - 第三ブチル - 4 - イソブチルフェノール)、
 2, 2' - メチレンビス[6 - (- メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、

10

20

30

40

50

2, 2' - メチレンビス [6 - (, - ジメチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]
 、
 4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール)、
 4, 4' - メチレンビス (6 - 第三ブチル - 2 - メチルフェノール)、
 1, 1 - ビス (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、
 2, 6 - ビス (3 - 第三ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェノール、
 1, 1, 3 - トリス (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) ブタン、
 1, 1 - ビス (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 3 - n - ドデシルメルカプトブタン、
 エチレングリコールビス [3, 3 - ビス (3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) ブチレート]、
 ビス (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、
 ビス [2 - (3' - 第三ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルベンジル) - 6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェニル] テレフタレート、
 1, 1 - ビス (3, 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ブタン、
 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、
 2, 2 - ビス (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4 - n - ドデシルメルカプトブタン、
 1, 1, 5, 5 - テトラキス (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)

10

20

【 0 0 5 9 】

1. 4. 0 - および N - ベンジル化合物、例えば、
 3, 5, 3', 5' - テトラ - 第三ブチル - 4, 4' - ジヒドロキシジベンジルエーテル
 または
 トリス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) アミン。
 1. 5. ヒドロキシベンジル化マロネート、例えば、
 ジオクタデシル - 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 2 - ヒドロキシベンジル) マロネート、
 ジオクタデシル - 2 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) マロネート、
 ジドデシルメルカプトエチル - 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート、
 ビス [4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェニル] - 2, 2 - ビス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート。

30

【 0 0 6 0 】

1. 6. 芳香族ヒドロキシベンジル化合物、例えば、
 1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、
 1, 4 - ビス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 3, 5, 6 -
 テトラメチルベンゼン、
 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) フェノール。

40

【 0 0 6 1 】

1. 7. トリアジン化合物、例えば
 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェノキシ) - 1, 2, 3 - トリアジン、
 1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、
 1, 3, 5 - トリス (4 - 第三ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレート、

50

2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、
 1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル)
 ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン、
 1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート。

【 0 0 6 2 】

1. 8. ベンジルホスホネート、例えば、
 ジメチル - 2, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、
 ジエチル - 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、
 ジオクタデシル - 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、
 ジオクタデシル - 5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルベンジルホスホネート、
 3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸のモノエチルエステルのカルシウム塩。

10

1. 9. アシルアミノフェノール、例えば、
 4 - ヒドロキシラウラニリド、
 4 - ヒドロキシステアラニリド、
 オクチル N - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) カルバメート。

【 0 0 6 3 】

1. 10. - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の以下の一価または多価アルコールとのエステル、
 アルコール例、メタノール、エタノール、オクタデカノール、
 1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、
 1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、
 チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、
 ペンタエリトリオール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、
 N, N' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウンデカノール、
 3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、
 トリメチロールプロパン、
 4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ [2. 2. 2]
 オクタン。

20

30

【 0 0 6 4 】

1. 11. - (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸の以下の一価または多価アルコールとのエステル、
 アルコール例、メタノール、エタノール、オクタデカノール、
 1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、
 1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、
 チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、
 ペンタエリトリオール、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、
 N, N' - ビス (ヒドロキシエチル) オキサミド、3 - チアウンデカノール、
 3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、
 トリメチロールプロパン、
 4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ [2. 2. 2]
 オクタン。

40

【 0 0 6 5 】

1. 12. - (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸の以下の一価または多価アルコールとのエステル、
 アルコール例、メタノール、エタノール、オクタデカノール、
 1, 6 - ヘキサンジオール、1, 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、
 1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、

50

チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、
 ペンタエリトリール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、
 N, N' - ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3 - チアウンデカノール、
 3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、
 トリメチロールプロパン、
 4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ [2 . 2 . 2]
 オクタン。

【 0 0 6 6 】

1 . 1 3 . 3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸の以下の一価または多
 価アルコールとのエステル、

10

アルコール例、メタノール、エタノール、オクタデカノール、

1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、エチレングリコール、

1 , 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、

チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、

ペンタエリトリール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、

N, N' - ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3 - チアウンデカノール、

3 - チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、

トリメチロールプロパン、

4 - ヒドロキシメチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ [2 . 2 . 2]
 オクタン。

20

【 0 0 6 7 】

1 . 1 4 . - (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のア
 ミド、例えば

N, N' - ビス (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヘキ
 サメチレンジアミン、

N, N' - ビス (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) トリ
 メチレンジアミン、

N, N' - ビス (3 , 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヒド
 ラジン。

【 0 0 6 8 】

30

アミン酸化防止剤の例

N, N' - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、

N, N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、

N, N' - ビス (1 , 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、

N, N' - ビス (1 - エチル - 3 - メチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、

N, N' - ビス (1 - メチルヘプチル) - p - フェニレンジアミン、

N, N' - ジシクロヘキシル - p - フェニレンジアミン、

N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、

N, N' - ビス (2 - ナフチル) - p - フェニレンジアミン、

N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、

40

N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、

N - (1 - メチルヘプチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、

N - シクロヘキシル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、

4 - (p - トルエンスルファモイル) ジフェニルアミン、

N, N' - ジメチル - N, N' - ジ - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、

ジフェニルアミン、N - アリルジフェニルアミン、

4 - イソプロポキシジフェニルアミン、

N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、

N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、

オクチル化ジフェニルアミン、例えば

50

- p, p' - ジ - 第三オクチルジフェニルアミン、
 4 - n - ブチルアミノフェノール、
 4 - ブチリルアミノフェノール、
 4 - ノナノイルアミノフェノール、
 4 - ドデカノイルアミノフェノール、
 4 - オクタデカノイルアミノフェノール、
 ビス(4 - メトキシフェニル)アミン、
 2, 6 - ジ - 第三ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、
 2, 4' - ジアミノジフェニルメタン、
 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、
 N, N, N', N' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、
 1, 2 - ビス[(2 - メチルフェニル)アミノ]エタン、
 1, 2 - ビス(フェニルアミノ)プロパン、
 (o - トリル)ピグアニド、
 ビス[4 - (1', 3' - ジメチルブチル)フェニル]アミン、
 第三オクチル化 N - フェニル - 1 - ナフチルアミン、
 モノ - およびジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルジフェニルアミンの混合物、
 モノ - およびジアルキル化イソプロピル / イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、
 モノ - およびジアルキル化第三ブチルジフェニルアミンの混合物、
 2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチル - 4 H - 1, 4 - ベンゾチアジン、
 フェノチアジン、
 N - アリルフェノチアジン、
 N, N, N', N' - テトラフェニル - 1, 4 - ジアミノブテ - 2 - エン、
 N, N - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジ - 4 - イル)ヘキサメチレンジアミン、
 ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジ - 4 - イル)セバケート、
 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オンおよび
 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オル。
 【0069】
 他の酸化防止剤の例
 脂肪族または芳香族ホスフィット、チオジプロピオン酸またはチオジ酢酸のエステル、またはジチオカルバミン酸またはジチオリン酸の塩、2, 2, 12, 12 - テトラメチル - 5, 9 - ジヒドロキシ - 3, 7, 11 - トリチアトリデカンおよび2, 2, 15, 15 - テトラメチル - 5, 12 - ジヒドロキシ - 3, 7, 10, 14 - テトラチアヘキサデカン。
 【0070】
 例えば銅のための金属奪活剤の例
 a) ベンゾトリアゾールおよびそれらの誘導体、例えば
 4 - または5 - アルキルベンゾトリアゾール(例えば、トルトリアゾール)およびそれらの誘導体、
 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロベンゾトリアゾールおよび
 5, 5' - メチレンビスベンゾトリアゾール、
 ベンゾトリアゾールまたはトルトリアゾールのマンニッヒ塩基、例えば
 1 - [ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチル]トルトリアゾールおよび
 1 - [ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、およびアルコキシアルキルベンゾトリアゾール、例えば
 1 - (ノニルオキシメチル)ベンゾトリアゾール、
 1 - (1 - ブトキシエチル)ベンゾトリアゾールおよび
 1 - (1 - シクロヘキシルオキシブチル)トルトリアゾール。
 【0071】

10

20

30

40

50

- b) 1, 2, 4 - トリアゾールおよびそれらの誘導体、例えば
 3 - アルキル (またはアリール) - 1, 2, 4 - トリアゾール、および
 1, 2, 4 - トリアゾールのマンニッヒ塩基、例えば
 1 - [ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチル] - 1, 2, 4 - トリアゾール、
 アルコキシアルキル - 1, 2, 4 - トリアゾール、例えば
 1 - (1 - ブトキシエチル) - 1, 2, 4 - トリアゾール、および
 アシル化 3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール。
- c) イミダゾール誘導体、例えば
 4, 4' - メチレンビス(2 - ウンデシル - 5 - メチルイミダゾール)および
 ビス[(N - メチル)イミダゾリ - 2 - イル]カルピノールオクチルエーテル。
 【0072】
- d) 硫黄原子含有ヘテロ環式化合物、例えば
 2 - メルカプトベンゾチアゾール、
 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールおよびそれらの誘導体、および
 3, 5 - ビス[ジ(2 - エチルヘキシル)アミノメチル] - 1, 3, 4 - チアジアゾリノ
 - 2 - オン。
- e) アミノ化合物、例えば
 サリチリデンプロピレンジアミン、サリチルアミノグアニジンおよびそれらの塩。
 【0073】
- 錯抑制剤の例
- a) 有機酸、それらのエステル、金属塩、アミン塩および無水物、例えば
 アルキル - およびアルケニルコハク酸およびそれらのアルコール、ジオールまたはヒドロ
 キシカルボン酸との部分エステル、
 アルキル - およびアルケニルコハク酸の部分アミド、
 4 - ノニルフェノキシ酢酸、
 アルコキシ - およびアルコキシエトキシカルボン酸、例えば
 ドデシルオキシ酢酸、ドデシルオキシ(エトキシ)酢酸およびそれらのアミン塩、および
 N - オレオイルサルコシン、ソルピタンモノオレエート、鉛ナフテネート、
 アルケニルコハク酸無水物、例えば
 ドデセニルコハク酸無水物、
 2 - カルボキシメチル - 1 - ドデシル - 3 - メチルグリセロールおよびそれらのアミン塩
 。
- b) 窒素原子含有化合物、例えば
 I. 一級、二級または三級脂肪族またはシクロ脂肪族アミンおよび有機並びに無機酸の
 アミン塩、例えば
 油可溶アルキルアンモニウムカルボキシレート、および
 1 - [N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミノ] - 3 - (4 - ノニルフェノキシ)
 プロパノ - 2 - オール。
 II. ヘテロ環式化合物、例えば
 置換されたイミダゾリンおよびオキサゾリン、および
 2 - ヘプタデセニル - 1 - (2 - ヒドロキシエチル)イミダゾリン。
 【0074】
- c) リン原子含有化合物、例えば
 リン酸部分エステルまたはホスホン酸部分エステルのアミン塩、および
 亜鉛ジアルキルジチオホスフェート。
- d) 硫黄原子含有化合物、例えば
 バリウムジノニルナフタレンスルホネート、
 カルシウム石油スルホネート、
 アルキルチオ置換された脂肪族カルボン酸、
 脂肪族 2 - スルホカルボン酸のエステルおよびそれらの塩。

10

20

30

40

50

e) グリセロール誘導体、例えば、
グリセロールモノオレエート、

1 - (アルキルフェノキシ) - 3 - (2 - ヒドロキシエチル) グリセロール、
1 - (アルキルフェノキシ) - 3 - (2, 3 - ジヒドロキシプロピル) グリセロールおよび

2 - カルボキシアルキル - 1, 3 - ジアルキルグリセロール。

【0075】

粘度指数向上剤の例は以下のものである、

ポリアクリレート、ポリメタクリレート、

ビニルピロリドン/メタクリレートコポリマー、ポリビニルピロリドン、

ポリブテン、オレフィンコポリマー、スチレン/アクリレートコポリマーおよびポリエチレン。

10

流動点降下剤の例は以下のものである、

ポリメタクリレートおよびアルキル化ナフタレン誘導体。

分散剤/界面活性剤の例は以下のものである、

ポリブテニルスクシニアミドまたは - イミド、

ポリブテニルホスホン酸誘導体および

塩基マグネシウム、カルシウムおよびバリウムスルホネートおよびフェノレート。

【0076】

耐摩耗添加剤の例は以下のものである、

20

硫黄原子 - および/またはリン原子 - および/またはハロゲン原子含有化合物、例えば

硫黄化オレフィンおよび植物油、亜鉛ジアルキルジチオホスフェート、

アルキル化トリフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、

トリクレジルホスフェート、塩素化パラフィン、

アルキルおよびアリールジおよびトリスルフィド

モノ - およびジアルキルホスフェートのアミン塩、

メチルホスホン酸のアミン塩、

ジエタノールアミノメチルトリルトリアゾール、

ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチルトリルトリアゾール、

2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールの誘導体、

30

エチル 3 - [(ジイソプロポキシホスフィノチオイル)チオ]プロピオネート、

トリフェニルチオホスフェート(トリフェニルホスホロチオエート)、

トリス(アルキルフェニル)ホスホロチオエートおよびそれらの混合物(例えばトリス(イソノニルフェニル)ホスホロチオエート)、

ジフェニルモノニルフェニルホスホロチオエート、

イソブチルフェニルジフェニルホスホロチオエート、

3 - ヒドロキシ - 1, 3 - チアホスフェタン - 3 - オキシドのドデシルアミン塩、

トリチオリン酸 5, 5, 5 - トリス(イソオクチル - 2 - アセテート)、

2 - メルカプトベンゾチアゾールの誘導体、例えば

1 - [N, N - ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチル] - 2 - メルカプト - 1H - 1, 3 - ベンゾチアゾール、および

40

エトキシカルボニル - 5 - オクチルジチオカルバメート。

【0077】

慣用の添加剤は、例えば燃料の全重量に基づいて 0.01 ないし 10% の濃度で添加される。

本発明の成分()の生成物は、混合物の成分が互いに適合することを与えるあらゆるこれらの添加剤と組み合わせられ得る。

本発明の成分()の生成物は、燃料に別々に添加されることができ、またはそれらは低品質の燃料に添加されるために適した添加配合物を製造するに記載された、1種またはそれ以上の添加剤と組み合わせられ得る。

50

【0078】

【発明の実施の形態】

以下の実施例はさらに詳細に本発明を説明する。部および百分率は、他に示されない限り重量部および重量百分率を表す。

実施例1 ペンタエリトリトールおよびメチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

還流コンデンサーおよび機械式スターラーを装備したスルホン化フラスコ中で、ヒマワリ油30g(～34mmol)、ペンタエリトリトール4.64g(34mmol)およびジブチル錫オキシド37mg(0.15mmol)の混合物を、窒素雰囲気下で7時間180ないし190℃で保持する。メチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート9.94g(34mmol)およびさらなるジブチル錫オキシド37mg(0.15mmol)を続いて添加する。反応混合物の攪拌を15時間180ないし190℃で継続する。冷却した後、生成物40.64g(91%)を1.4882の屈折率 n^{20}_D を有する黄色油として得る。

10

【0079】

実施例2 ペンタエリトリトールおよびメチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを使用したヤシ油誘導体の製造

実施例1において記載された方法を、ヤシ脂肪403g(～0.616mol)、ペンタエリトリトール83.1g(0.610mol)、ジブチル錫オキシド1.0g(4mmol)およびメチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート178.4g(0.610mol)を使用することを除いて繰り返し、生成物653g(98%)を1.4781の屈折率 n^{20}_D を有する褐色油として得る。

20

【0080】

実施例3 チオジエチレングリコールおよびメチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

実施例1において記載された方法を、ヒマワリ油50g(～57mmol)、チオジエチレングリコール41.8g(343mmol)、ジブチル錫オキシド448mg(1.8mmol)およびメチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート200g(684mmol)を使用することを除いて繰り返し、生成物279.1g(96%)を1.5170の屈折率 n^{20}_D を有する黄色油として得る。

30

【0081】

実施例4 チオジエチレングリコールおよびメチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを使用したヤシ油誘導体の製造

実施例1において記載された方法を、ヤシ脂肪49.9g(～76mmol)、チオジエチレングリコール85.1g(688mmol)、ジブチル錫オキシド797mg(3.2mmol)およびメチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート402.6g(1.38mol)を使用することを除いて繰り返し、生成物500.7g(93%)を1.5210の屈折率 n^{20}_D を有する褐色がかったオレンジ色油として得る。

40

【0082】

実施例5 1,4-ブタンジオールおよびメチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

実施例1において記載された方法を、ヒマワリ油30g(～34mmol)、1,4-ブタンジオール14g(155mmol)、ジブチル錫オキシド199mg(0.80mmol)およびメチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート87.7g(300mmol)を使用することを除いて繰り返し、生成物124g(94%)を1.5070の屈折率 n^{20}_D を有する赤色がかった油として得る。

【0083】

実施例6 1,4-ブタンジオールおよびメチル3-(3', 5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを使用したヤシ油誘導体の製造

50

実施例 1 において記載された方法を、ヤシ脂肪 30 g (~ 46 mmol)、1, 4 - ブタンジオール 14 g (155 mmol)、ジブチル錫オキシド 199 mg (0.80 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 87.7 g (300 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 123 g (93%) を 1.5025 の屈折率 n_{20}^D を有する赤色がかった油として得る。

【 0084 】

実施例 7 1, 2 - プロパンジオールおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヒマワリ油 30 g (~ 34 mmol)、1, 2 - プロパンジオール 12.2 g (160 mmol)、ジブチル錫オキシド 199 mg (0.80 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 87.7 g (300 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 121.7 g (93.7%) を 1.5047 の屈折率 n_{20}^D を有する黄色油として得る。

10

【 0085 】

実施例 8 ジエチレングリコールおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヒマワリ油 30.1 g (~ 34 mmol)、ジエチレングリコール 16.7 g (157 mmol)、ジブチル錫オキシド 199 mg (0.80 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 89.5 g (306 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 137.3 g (99%) を 1.5065 の屈折率 n_{20}^D を有する黄色油として得る。

20

【 0086 】

実施例 9 ジエチレングリコールおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヤシ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヤシ脂肪 30 g (~ 46 mmol)、ジエチレングリコール 22.3 g (210 mmol)、ジブチル錫オキシド 249 mg (1.00 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 121.1 g (414 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 158.1 g (91%) を 1.5068 の屈折率 n_{20}^D を有する黄色油として得る。

30

【 0087 】

実施例 10 トリエチレングリコールおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヒマワリ油 30 g (~ 34 mmol)、トリエチレングリコール 15 g (100 mmol)、ジブチル錫オキシド 199 mg (0.80 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 90.65 g (310 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 129 g (95%) を 1.5050 の屈折率 n_{20}^D を有する淡黄色油として得る。

【 0088 】

実施例 11 トリエチレングリコールおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヤシ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヤシ脂肪 30 g (~ 46 mmol)、トリエチレングリコール 15.2 g (100 mmol)、ジブチル錫オキシド 199 mg (0.80 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 90.65 g (310 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 129.5 g (95%) を 1.4992 の屈折率 n_{20}^D を有する淡黄色油として得る。

40

【 0089 】

実施例 12 ジエチレングリコールおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したラジアミュールス誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ラジアミュールス (グリセロール トリ炭素原子数

50

8 / 炭素原子数 10) 30 g (~ 59 mmol)、ジエチレングリコール 16.3 g (154 mmol)、ジブチル錫オキシド 224 mg (0.90 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 95.6 g (327 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 132.6 g (99%) を 1.5022 の屈折率 n^{20}_D を有する淡黄色油として得る。

【0090】

実施例 13 ジエタノールアミンおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヒマワリ油 60 g (~ 68 mmol)、ジエタノールアミン 14.3 g (136 mmol)、ジブチル錫オキシド 149 mg (0.60 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 19.9 g (68 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 88.4 g (95%) を 1.4940 の屈折率 n^{20}_D を有する褐色がかった赤色油として得る。

10

【0091】

実施例 14 ジエタノールアミンおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヤシ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヤシ脂肪 60 g (~ 92 mmol)、ジエタノールアミン 19.1 g (182 mmol)、ジブチル錫オキシド 174 mg (0.70 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 34.2 g (117 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 104.9 g (93%) を 1.4905 の屈折率 n^{20}_D を有する褐色油として得る。

20

【0092】

実施例 15 グリセロールおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヒマワリ油 30 g (~ 34 mmol)、グリセロール 14.22 g (154 mmol)、ジブチル錫オキシド 199 mg (0.80 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 87.73 g (300 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 126.5 g (96%) を 1.5128 の屈折率 n^{20}_D を有する淡黄色粘稠油として得る。

30

【0093】

実施例 16 グリセロールおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヤシ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヤシ脂肪 30 g (約 46 mmol)、グリセロール 19.4 g (211 mmol)、ジブチル錫オキシド 249 mg (1.0 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 118 g (404 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 154 g (92%) を 1.5123 の屈折率 n^{20}_D を有する淡黄色粘稠油として得る。

【0094】

実施例 17 グリセロールおよびメチル 3 - (3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヒマワリ油 30 g (~ 34 mmol)、グリセロール 14.5 g (157 mmol)、ジブチル錫オキシド 180 mg (0.72 mmol) およびメチル 3 - (3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) プロピオネート 75.20 g (300 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 105.0 g (96%) を 1.5165 の屈折率 n^{20}_D を有するオレンジ色油として得る。

40

【0095】

実施例 18 ジエチレングリコールおよびメチル 3 - (3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) プロピオネートを使用したヤシ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヤシ脂肪 30 g (~ 46 mmol)、ジエチレング

50

リコール 22.6 g (213 mmol)、ジブチル錫オキシド 184 mg (0.70 mmol) およびメチル 3 - (3' - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) プロピオネート 94.3 g (390 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 131.9 g (98%) を 1.5118 の屈折率 n^{20}_D を有する黄色油として得る。

【0096】

実施例 19 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヒマワリ油 41.5 g (~47 mmol)、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 7.90 g (50 mmol)、ジブチル錫オキシド 50 mg (0.20 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 14.60 g (50 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 59.4 g (95%) を 1.4848 の屈折率 n^{20}_D を有する褐色油として得る。

【0097】

実施例 20 4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヒマワリ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヒマワリ油 41.5 g (~47 mmol)、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 7.80 g (50 mmol)、ジブチル錫オキシド 50 mg (0.20 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 14.60 g (50 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 61.8 g (99%) を 1.4887 の屈折率 n^{20}_D を有する褐色油として得る。

【0098】

実施例 21 N - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したヤシ油誘導体の製造

実施例 1 において記載された方法を、ヤシ脂肪 31.0 g (~47 mmol)、N - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 10.1 g (50 mmol)、ジブチル錫オキシド 50 mg (0.20 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 14.60 g (50 mmol) を使用することを除いて繰り返し、生成物 52.4 g (98%) を 1.4811 の屈折率 n^{20}_D を有する黄色油として得る。

【0099】

実施例 22 グリセロールおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したナタネ油誘導体の製造

還流コンデンサーおよび機械式スターラーを装備したスルホン化フラスコ中で、ナタネ油 116.3 g (~134 mmol)、85% 水性グリセロール 86.1 g (935 mmol) および酢酸カルシウム 2.64 g (15.0 mmol) の混合物を、7 時間窒素雰囲気下で 180 ないし 190 で保持する。メチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 357.5 g (1.22 mol) を続いて添加する。反応混合物の攪拌を 15 時間 180 ないし 190 で継続する。冷却した後、生成物 505 g (99%) を 1.5122 の屈折率 n^{20}_D を有する黄色油として得る。

【0100】

実施例 23 グリセロールおよびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを使用したトウモロコシ胚種油誘導体の製造

実施例 22 において記載された方法を、トウモロコシ胚種油 100 g (~113 mmol)、85% 水性グリセロール 57.5 g (624 mmol)、酢酸カルシウム 2.32 g (13.0 mmol) およびメチル 3 - (3', 5' - ジ - 第三ブチル - 4' - ヒドロキ

10

20

30

40

50

シフェニル)プロピオネート282.4g(966mmol)を使用することを除いて繰り返し、生成物399.0g(99%)を1.5127の屈折率 n_{20}^D を有する黄色油として得る。

【0101】

実施例24 グリセロールおよびメチル3-(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを使用したベニバナ油誘導体の製造実施例22において記載された方法を、ベニバナ油100g(~113mmol)、85%水性グリセロール57.6g(625mmol)、酢酸カルシウム2.11g(12.0mmol)およびメチル3-(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート286.5g(980mmol)を使用することを除いて繰り返し、生成物403.2g(99%)を1.5140の屈折率 n_{20}^D を有する黄色油として得る。

10

【0102】

実施例25 グリセロールおよびメチル3-(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを使用したオリーブ油誘導体の製造実施例22において記載された方法を、オリーブ油100g(~114mmol)、85%水性グリセロール58.0g(630mmol)、酢酸カルシウム2.11g(12.0mmol)およびメチル3-(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート290.4g(993mmol)を使用することを除いて繰り返し、生成物408.6g(99%)を1.5110の屈折率 n_{20}^D を有する黄色油として得る。

20

【0103】

実施例26 グリセロールおよびメチル3-(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを使用した落花生油誘導体の製造

実施例22において記載された方法を、落花生油100g(~114mmol)、85%水性グリセロール58.0g(630mmol)、酢酸カルシウム2.11g(12.0mmol)およびメチル3-(3',5'-ジ-第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート291.4g(997mmol)を使用することを除いて繰り返し、生成物413.5g(99%)を1.5100の屈折率 n_{20}^D を有する黄色油として得る。

【0104】

実施例27 低硫黄ディーゼル燃料についてのHFRR(高周期往復リグ(High Frequency Reciprocating Rig))試験

30

低硫黄ディーゼル燃料(EMPA、スイスから入手可能)中の成分()の生成物の耐摩耗性を、HFRR燃料潤滑性試験機を使用して、ベルギー、B-1030ブリュッセル、プレス マドウ 1のCECセクレタリアットまたはアメリカ合衆国、PA 15096、ワーレンダール、コモンウェルス ドライブ 400のSAE オーダー デパートメント 782から入手可能である、CEC F-06-A-96試験方法によって規定された条件下で試験する。試験方法の詳細は例えば、ウェイ ダン ピンおよびH.A.

スパイクス(Wei Dan Ping and H.A. Spikes)、摩耗、111、217ないし235(1986)またはウェイ ダン ピン、S. コーセクおよびH.A. スパイクス(Wei Dan Ping, S. Korcek and H.A. Spikes)、SAE 962010において開示される。

40

HFRR試験機で、燃料試料の潤滑性を、平面円盤に対する鉄球の振動(oscillating)移動の75分後に生じる摩耗の測定を通して評価した。球の直径は6.00mmであり、移動の周期は50ヘルツであり、そのストローク長は1mmであり、また球上に適用された荷重は200gである。球および平面円盤は、試験された燃料中に浸される。相対湿度のような他の条件は結果に影響し、そしてそれらは規定された制限内に保持されなければならない。試験期間の終りに、球に関する摩耗の跡の直径を測定し、そして全ての結果を14mbarの標準水蒸気圧に標準化する補正を行う。結果をマイクロメートル(μm)において報告する。高潤滑性および低潤滑性参照燃料を検定のために利用できる。高潤滑性燃料は380ないし437 μm の範囲の摩耗の跡を与える。低潤滑性燃料は600ないし760 μm の範囲の摩耗の跡を与える。双方の燃料はCEC作業グループを

50

介して利用できる。摩耗の跡がより低いほど、低硫黄ディーゼル燃料における成分（ ）の生成物の耐摩耗性がより良い。結果を表 1 に要約する。

表 1 低硫黄ディーゼル燃料についての H F R R 試験

実施例	添加剤	量	摩耗の跡 (μm)
2 7 a	—	—	6 5 0
2 7 b	実施例 1 6 の 生成物	0 . 0 3 %	2 6 0
		0 . 0 4 %	2 2 0

フロントページの続き

- (72)発明者 ポール ドブス
スイス国, 1 7 0 0 フリブール, ルー ド チルール 1
- (72)発明者 ミハエル ラスベルガー
スイス国, 4 1 2 5 リーヘン, ワルタースグラベンウェグ 6
- (72)発明者 サムエル エバンス
スイス国, 1 7 2 3 マルリー, ルート デス カルボニーレス 1 7

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 2 5 9 9 6 4 (J P , A)
米国特許第 0 4 5 9 3 0 5 7 (U S , A)
米国特許第 0 4 6 0 3 1 5 9 (U S , A)
欧州特許出願公開第 0 0 1 5 4 5 1 8 (E P , A 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C10L 1/182

C10L 1/19