

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-522193

(P2006-522193A)

(43) 公表日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C10L 1/23 (2006.01)	C10L 1/23	
C10L 1/232 (2006.01)	C10L 1/232	
C10L 1/223 (2006.01)	C10L 1/223	
C10L 1/183 (2006.01)	C10L 1/183	
C10L 1/08 (2006.01)	C10L 1/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-505478 (P2006-505478)	(71) 出願人	396023948 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(86) (22) 出願日	平成16年3月22日 (2004.3.22)	(74) 代理人	100068618 弁理士 粁 経夫
(85) 翻訳文提出日	平成17年9月30日 (2005.9.30)	(74) 代理人	100104145 弁理士 宮崎 嘉夫
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/050338	(74) 代理人	100080908 弁理士 館石 光雄
(87) 国際公開番号	W02004/087841	(74) 代理人	100093193 弁理士 中村 壽夫
(87) 国際公開日	平成16年10月14日 (2004.10.14)		
(31) 優先権主張番号	60/459,020		
(32) 優先日	平成15年3月31日 (2003.3.31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル燃料組成物及びディーゼル燃料のフィルタラビリティを改良するための方法

(57) 【要約】

【課題】 ディーゼル燃料組成物及びディーゼル燃料のフィルタラビリティを改良するための方法の提供

【解決手段】 開示されるのは、 a) 50以下のセタン価を有するディーゼル燃料、 b) セタン改良剤からなる群より選択された少なくとも1種の化合物の有効量及び c) i) 安定なニトロキシド化合物からなる群より選択された少なくとも1種の化合物の有効安定化量又は ii) 安定なニトロキシド化合物からなる群より選択された少なくとも1種の化合物と芳香族アミン抗酸化剤及びヒンダードフェノール抗酸化剤からなる群より選択された少なくとも1種の抗酸化剤化合物の有効な相乗的安定化量を含む安定化されたディーゼル燃料組成物である。セタン改良剤は例えばニトレートエステルである。ディーゼル燃料組成物は改良された濾過性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 50以下のセタン価を有するディーゼル燃料；
 b) セタン改良剤からなる群より選択された少なくとも1種の化合物の有効量；及び
 c) i) 安定なニトロキシド化合物からなる群より選択された少なくとも1種の化合物の有効安定化量；又は
 ii) 安定なニトロキシド化合物からなる群より選択された少なくとも1種の化合物と芳香族アミン抗酸化剤及びヒンダードフェノール抗酸化剤からなる群より選択された少なくとも1種の抗酸化剤化合物の有効な相乗的安定化量を含む安定化されたディーゼル燃料組成物。

10

【請求項 2】

前記セタン改良剤は、ヒドロカルビル基が炭素原子数1ないし24の直鎖状又は枝分れ鎖状アルキル基、1ないし3個の酸素原子により中断された炭素原子数2ないし24の直鎖状又は枝分れ鎖状アルキル基、炭素原子数3ないし24の直鎖状又は枝分れ鎖状アルケニル基、炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基又は炭素原子数1ないし4のアルキル-置換された炭素原子数5ないし12のシクロアルキル基であるところのヒドロカルビルニトレートからなる群より選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ヒドロカルビル基は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、アリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロドデシル基、2-エトキシエチル基及び2-(2-エトキシエトキシ)エチル基からなる群より選択される請求項2に記載の組成物。

20

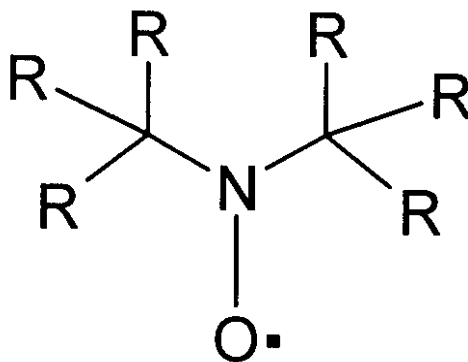
【請求項 4】

前記ヒドロカルビルニトレートは、2-エチルヘキシルニトレートである請求項2に記載の組成物。

【請求項 5】

前記安定なニトロキシド化合物は、式

【化 1】

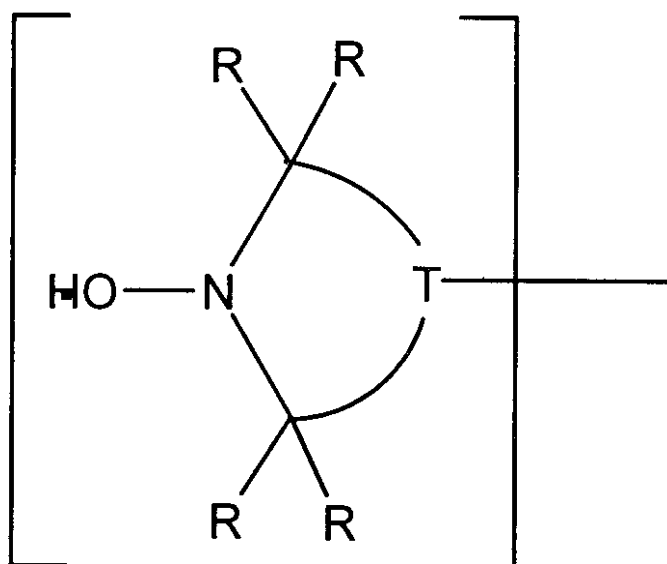


30

40

(式中、各々のRは独立してメチル基又はエチル基を表す。)
 で表されるものか、又は式

【化 2】



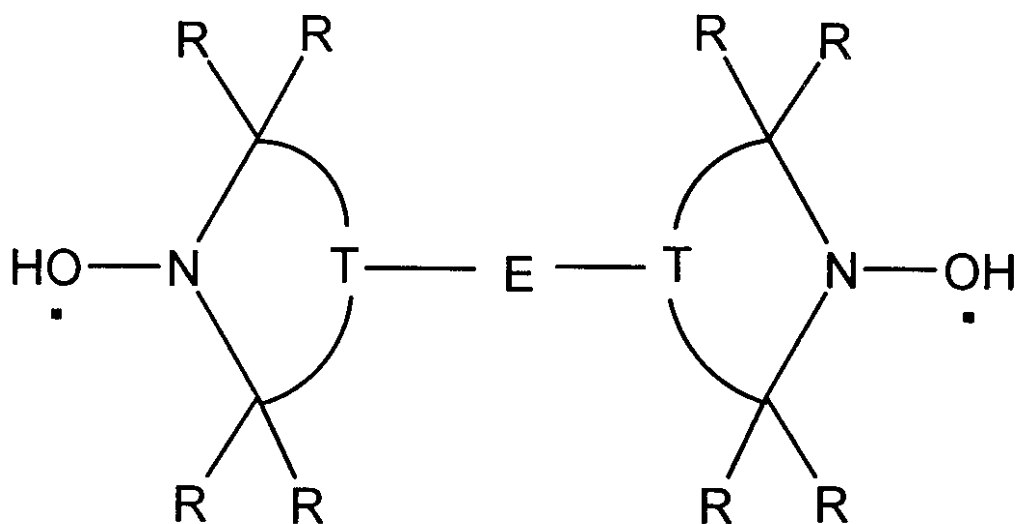
10

20

(式中、各々のRは独立してメチル基又はエチル基を表し、Tは5 - 又は6 - 員環を完成するために要する基を表す。)

で表される1個以上の基を含む化合物であるか、又は式

【化 3】



30

40

(式中、各々のRは独立してメチル基又はエチル基を表し、Tは5 - 又は6 - 員環を完成するために要する基を表し、及びEは架橋基を表す。)

で表されるものである請求項1に記載の組成物。

【請求項 6】

前記安定なニトロキシド化合物は、ビス(1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)セバケート、4 - ヒドロキシ - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - エトキシ - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル

50

ピペリジン、4 - プロポキシ - 1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - アセトアミド - 1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オン、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルアセテート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル 2 - エチルヘキサノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルステアレート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルベンゾエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル 4 - t - ブチル - ベンゾエート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) スクシネート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アジベート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) n - ブチルマロネート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) フタレート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) イソフタレート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) テレフタレート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ヘキサヒドロテレフタレート、N, N' - ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アジパミド、N - (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) カプロラクタム、N - (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ドデシルスクシンイミド、2, 4, 6 - トリス - [N - ブチル - N - (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)] - s - トリアジン、4, 4' - エチレンビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペラジノ - 3 - オン)、2 - オキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 2 - イソペンザゾール、1 - オキシ - 2, 2, 5, 5 - テトラメチルピロリジン、N, N - ビス - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) ニトロキシド、N, N - ジフェニルニトロキシル、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチル - N, N - ジフェニルニトロキシルの混合物、並びにモノ - 及びジアルキル化ノニル - N, N - ジフェニルニトロキシルの混合物からなる群より選択される請求項 1 に記載の組成物。

10

20

30

40

【請求項 7】

前記安定なニトロキシドは、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) セバケート又は 4 - ヒドロキシ - 1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンである請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

ディーゼル燃料のフィルタラビリティを改良し、及びセタン価を改良する方法であって、前記方法は、50 以下のセタン価を有するディーゼル燃料に、

b) セタン改良剤からなる群より選択された少なくとも 1 種の化合物の有効量及び

c) i) 安定なニトロキシド化合物からなる群より選択された少なくとも 1 種の化合物の有効安定化量又は

ii) 安定なニトロキシド化合物からなる群より選択された少なくとも 1 種の化合物と芳香族アミン抗酸化剤及びヒンダードフェノール抗酸化剤からなる群より選択された少なくとも 1 種の抗酸化剤化合物の有効な相乗的安定化量を

を添加することからなる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セタン改良剤を含む安定化されたディーゼル燃料組成物に関する。安定化されたディーゼル燃料組成物は、改良されたフィルタラビリティを示す。ディーゼル燃料組成物は、安定なニトロキシド化合物からなる群より選択される安定剤並びに所望により芳香族アミン及びヒンダードフェノール抗酸化剤を含む。セタン改良剤は例えば、ニトレートエステルである。

50

本組成物は、燃料ライン及びフィルタを目詰まりさせ得る不溶性の材料を低減して形成する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼル燃料は、内燃機関のための2番目に最も使用される燃料である。ディーゼル燃料は、トラック、バス、及び重機器において、並びに海洋及び据え付けの用途において広く使用されている。乗用車におけるその使用がまた、火花点火機関を超える圧縮点火機関のより高い燃料効率のために上昇している。

ディーゼルエンジンにおいて、燃料は、シリンダー中の空気の圧縮により発生した熱により圧縮行程の間に点火される。燃料がシリンダーに注入されるときと、圧縮で発生した熱が燃料を燃焼させることを誘発するときの間に時間が存在する。この時間は、点火遅れとして既知であり、そして長過ぎると、ディーゼルノックを生じ得る。長い点火遅れの他の影響は、パワー損失、増加する一酸化炭素生成、及び排気中に増加する炭化水素及び粒子を導く不完全燃焼である。最近、これらの環境汚染を低減するための規制機関からの圧力がある。

特定の燃料が圧縮点火機関中でどれほど良く能力を発揮するのかの1つの指標がセタン価である。長い点火遅れを有する不良燃料は低いセタン価を有する一方で、より良好な燃料はより高いセタン価を有している。典型的な数値は、市販のディーゼル燃料に対して40ないし48であり、及び希少品に対して50を超える。環境利益の他に、高いセタン燃料はエンジン付着物を低減し、及び低温の開始を促進し得る。

【0003】

増大した需要により、ディーゼル燃料のための分解材料の使用が増加している。残念ながら、触媒クラッカー、ヒドロクラッカー及びコークス留出物が低セタン価を有している。幾つかの場合において、セタン価は、ディーゼル燃料規格により許容された最小のセタン価である40よりも小さい。ディーゼル燃料のセタン価を許容し得る水準まで上げるセタン改良剤として既知である添加剤が発達してきた。

ニトレートエステルセタン改良剤は、例えば特許文献1、特許文献2及び特許文献3において開示されている。

セタン改良剤はディーゼル燃料を不安定化し得る。典型的な熱安定性試験であるASTM D6468において、燃料は、150 (302 °K) にて、1.5又は3.0時間のどちらかで老化される。これらの条件下、熱安定な低セタン価の燃料は非常に僅かな付着物しか生成しない。2-エチルヘキシルニトレートのような市販のセタン改良剤が添加される場合、燃焼に関する燃料品質は上昇するが、より多くの付着物が熱安定性試験において形成される。実際のエンジンにおいては、これらの付着物は、燃料ラインを塞ぎ及び燃料フィルタを目詰まりさせ得る。

特許文献4は、セタン改良剤及び第三アルキルアミン熱安定化剤を含む燃料組成物を教示している。特許文献5は、燃料組成物中のセタン改良剤の熱安定性を高めるために、ポリイソブテニルスクシンイミドのような大きなヒドロカルビル基を有するヘテロ環の使用を開示している。

セタン改良剤により誘発される不溶性材料の形成を防止するための努力にもかかわらず、ディーゼル燃料をより効果的に安定化する必要性が残っている。その必要性は、セタン改良剤の有害な影響に対してより感応性である燃料に対して最も大きい。

驚くべきことに、セタン改良剤を含むディーゼル燃料の熱安定性を高める添加剤として、ヒンダードニトロキシド安定化剤がとりわけ適することが見出された。ヒンダードニトロキシド安定化剤は、ディーゼル燃料中の不溶性材料、又は付着物の形成を低減させ、そしてそれ故フィルタラビリティを高め、及び燃料フィルタが塞がることを防止する役目を果たす。特許文献6は、ガソリン中のガムの形成を低減させるための安定なニトロキシド化合物の使用を開示している。特許文献7は、燃料の燃焼により生成された放出物を低減させるための安定なニトロキシド化合物の使用を教示している。

【特許文献1】米国特許第4,705,534号明細書

10

20

30

40

50

- 【特許文献2】米国特許第5,258,049号明細書
 【特許文献3】米国特許第5,482,518号明細書
 【特許文献4】欧州特許出願公開第0947577号明細書
 【特許文献5】米国特許出願公開第2002/0026743号明細書
 【特許文献6】米国特許第5,711,767号明細書
 【特許文献7】米国特許第5,460,634号明細書

【発明の開示】

【0004】

本発明は、

- a) 50以下のセタン価を有するディーゼル燃料；
 b) セタン改良剤からなる群より選択された少なくとも1種の化合物の有効量；及び
 c) i) 安定なニトロキシド化合物からなる群より選択された少なくとも1種の化合物の有効安定化量；又は
 ii) 安定なニトロキシド化合物からなる群より選択された少なくとも1種の化合物と芳香族アミン抗酸化剤及びヒンダードフェノール抗酸化剤からなる群より選択された少なくとも1種の抗酸化剤化合物の有効な相乗的安定化量
 を含む安定化されたディーゼル燃料組成物に関する。

成分c)の安定なニトロキシドと抗酸化剤の添加剤組合せは、熱安定性を与えるために相乗的である。

【0005】

ディーゼル燃料は、主要な成分として存在し、総配合物の50質量%より多くの量で存在する。

炭化水素をベースとしたディーゼル燃料は一般に、ディーゼル燃料の沸点範囲内に、典型的におよそ160ないしおよそ370に、例えば282ないし338の間の90%蒸留点(ASTM D-396及びD-975)にある炭化水素の混合物からなる。ディーゼル燃料は38の最小引火点を含む規格を有し得る。ディーゼル燃料は、ガソリンの次に蒸留される画分を含むために、中間の蒸留物燃料である。本発明のディーゼル燃料は低硫黄含量であり、例えば500質量ppm以下であり、例えば100質量ppm以下であるか、又は60質量ppm以下の硫黄である。芳香族含量は10ないし50容積%、例えばおよそ10ないし35容積%の範囲内ある。より低硫黄含量は、より低芳香族含量を導く。

典型的なセタン価は、市販のディーゼル燃料に対して40ないし48である。本ディーゼル燃料は50未満のセタン価を有する。すなわち、本ディーゼル燃料は、(いずれのセタン改良剤の添加にも先立って)50未満の固有のセタン価を有する。

セタン改良剤は例えば、パーオキシド、例えばジ-t-ブチルパーオキシド、チオアルデヒド、第三アルキル一級アミン、米国特許第5,011,503号明細書に開示されるようなパーケタール、米国特許第5,520,710号明細書に開示されるようなアルキルエーテル/パーオキシドブレンド、欧州特許出願公開第0537931号明細書に開示されるようなパー酸、米国特許第4,632,674号明細書に開示されるようなテトラゾール及びトリアゾール、米国特許第4,398,505号明細書に開示されるようなN,N-二置換された有機ニトロキシド、有機ニトレート、及びそれらの混合物からなる群より選択される。米国特許の開示は、参照によりここに組込まれている。

セタン改良剤は特に、有機ニトレート、例えばニトレートエステル、又はアルキルニトレートである。ニトレートエステルセタン改良剤は、例えばその関連事項が参照により本願に組込まれている米国特許第4,705,534号明細書、第5,258,049号明細書及び5,482,518号明細書に開示されている。

【0006】

ニトレートエステルは例えば、ヒドロカルビル基が炭素原子数1ないし24の直鎖状又は枝分れ鎖状アルキル基、1ないし3個の酸素原子により中断された炭素原子数2ないし24の直鎖状又は枝分れ鎖状アルキル基、炭素原子数3ないし24の直鎖状又は枝分れ鎖

10

20

30

40

50

状アルケニル基、炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル - 置換された炭素原子数 5 ないし 12 のシクロアルキル基であるヒドロカルビルニトレートである。

ヒドロカルビル基の例は、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2 - エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、アリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロドデシル基、2 - エトキシエチル基及び 2 - (2 - エトキシエトキシ)エチル基である。

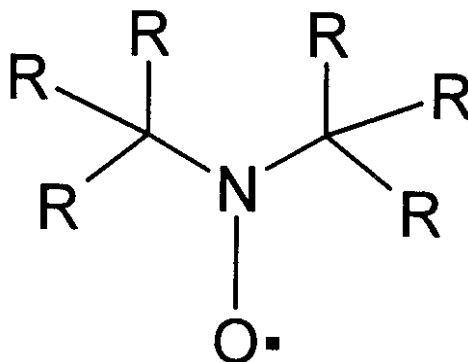
例えば、好ましいニトレートエステルは 2 - エチルヘキシルニトレートである。

本発明のニトロキシドは、例えば参照によりここに組込まれている特許文献 6 及び特許文献 7 に開示されているものである。

ニトロキシドは幾つかの異なった類のものであり得る。芳香族及び脂肪族(しばしばヒンダードアミン)の両方のニトロキシドが本発明において効果的であることが示されている。ヒンダードアミンニトロキシドは、2 個の第三炭素原子により結合されたニトロキシル部分を有する化合物であるという点で価値がある。結合した第三炭素原子は、種々の架橋基によりさらに結合されて、6 員環ピペリジン、ピペラジン、5 員環ピロリジン等のような環状構造を形成する。

本発明において有用なニトロキシド安定剤は、例えば式

【化 1】



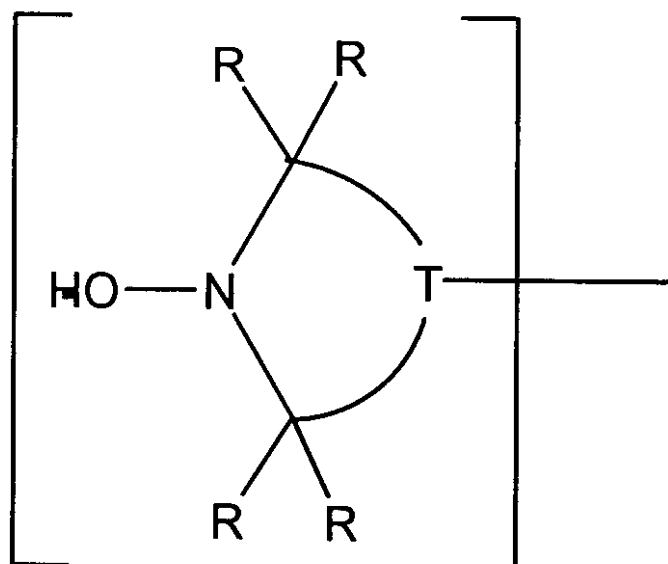
(式中、各々の R は独立してメチル基又はエチル基を表す。)
で表されるものか、又は式

10

20

30

【化 2】



10

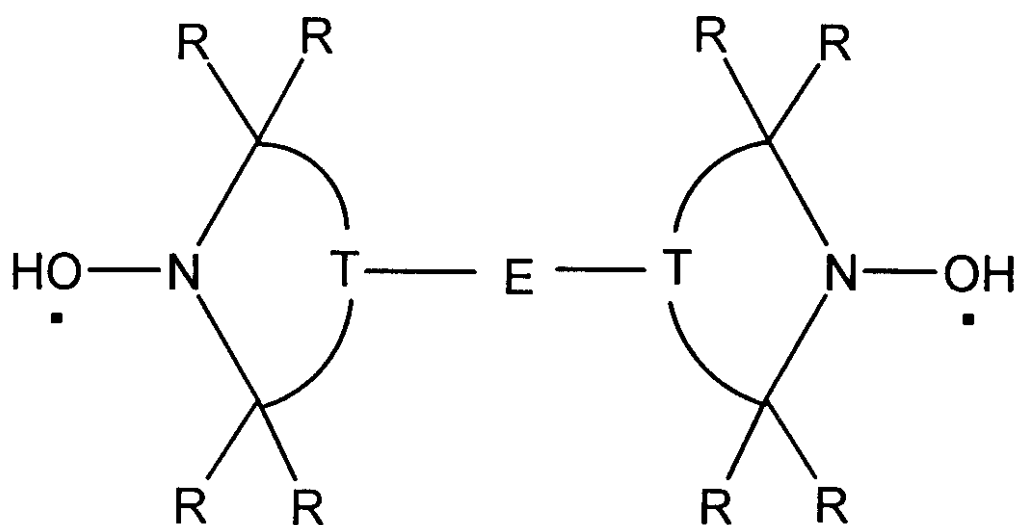
20

(式中、各々のRは独立してメチル基又はエチル基を表し、Tは5 - 又は6 - 員環を完成するために要する基を表す。)

で表される1個以上の基を含む化合物である。

2個以上のニトロキシド基は、Eが結合基を表す以下に例示されるように、T部分を通して結合されることにより、同じ分子中に存在し得る。

【化 3】



30

40

【0007】

安定なニトロキシド化合物は例えば、ビス(1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)セバケート、4 - ヒドロキシ - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - エトキシ - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - プロポキシ - 1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリ

50

ジン、4 - アセトアミド - 1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オン、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルアセテート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル 2 - エチルヘキサノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルステアレート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルベンゾエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル 4 - t - ブチル - ベンゾエート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) スクシネート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アジペート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) n - ブチルマロネート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) フタレート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) イソフタレート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) テレフタレート、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ヘキサヒドロテレフタレート、N, N' - ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アジパミド、N - (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) カプロラクタム、N - (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ドデシルスクシンイミド、2, 4, 6 - トリス - [N - ブチル - N - (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル)] - s - トリアジン、4, 4' - エチレンビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペラジノ - 3 - オン)、2 - オキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 2 - イソベンザゾール、1 - オキシ - 2, 2, 5, 5 - テトラメチルピロリジン、N, N - ビス - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) ニトロキシド、N, N - ジフェニルニトロキシド、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチル - N, N - ジフェニルニトロキシドの混合物、並びにモノ - 及びジアルキル化ノニル - N, N - ジフェニルニトロキシドの混合物からなる群より選択される。

安定なニトロキシド化合物は例えば、ビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) セバケート、4 - ヒドロキシ - 1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - エトキシ - 1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - プロポキシ - 1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - アセトアミド - 1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン又は 1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノ - 4 - オンである。

具体的な態様は、ニトロキシド化合物がビス (1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) セバケート又は 4 - ヒドロキシ - 1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンであるものである。

【0008】

芳香族アミン抗酸化剤は例えば、4 - (p - トルエン - スルファモイル) ジフェニルアミン、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 - (4 - 第三オクチルフェニル) - 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 4, 4' - 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 - トルイル) 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 - 及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 - 及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノ - 及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 - 及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、モノ - 及びジアルキル化第三ブチル / 第三オクチルフェノチアジンの混合物、モノ - 及びジアルキル化第三オクチル - フェノチアジンの混合物、N - アリルフェノチアジン、N, N, N', N' - テトラフェニル - 1, 4 - ジアミノプテ - 2 - エン、フェニレンジアミン及び N, N' - ジ - 第二ブチル - フェニレンジアミンからなる群より選択される。

10

【0009】

ヒンダードフェノール抗酸化剤は例えば、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, 6 - ジ - 第三ブチルフェノール、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、直鎖状又は側鎖において枝分れしたノニルフェノール、例えば、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)フェノール及びそれらの混合物；

20

【0010】

アルキルチオメチルフェノール、例えば 2, 4 - ジオクチルチオメチル - 6 - 第三ブチルフェノール、2, 4 - ジオクチルチオメチル - 6 - メチルフェノール、2, 4 - ジオクチルチオメチル - 6 - エチルフェノール又は 2, 6 - ジ - ドデシルチオメチル - 4 - ノニルフェノール；

【0011】

ヒンダードヒドロキノン、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又はビス - (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)アジペート；

30

【0012】

トコフェロール、例えば - トコフェロール、 - トコフェロール、 - トコフェロール、 - トコフェロール又はそれらの混合物 (ビタミン E)；

【0013】

ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、例えば、2, 2' - チオビス (6 - 第三ブチル - 4 - メチルフェノール)、2, 2' - チオビス (4 - オクチルフェノール)、4, 4' - チオビス (6 - 第三ブチル - 3 - メチルフェノール)、4, 4' - チオビス (6 - 第三ブチル - 2 - メチルフェノール)、4, 4' - チオビス (3, 6 - ジ - 第二アミルフェノール)又は 4, 4' - ビス (2, 6 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)ジスルフィド；

40

【0014】

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

50

、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]、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又は1,1,5,5-テトラ(5-第三ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン；

10

【0015】

20

O-、N-及びS-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、オクタデシル-4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリデシル-4-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4-第三ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド又はイソオクチル-3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテート；

【0016】

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-4-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)マロネート又はビス-[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

【0017】

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又は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

【0018】

トリアジン化合物、例えば、2,4-ビス(オクチルメルカプト)-6-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-オクチルメルカプト-4,6-ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-オクチルメルカプト-4,6-ビス(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-1,3,5-トリアジン、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

50

レート、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 - トリアジン又は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;
【0019】

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又は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

【0020】

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又はオクチル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;

【0021】

- (3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と、一価又は多価アルコール、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、n - オクタノール、イソオクタノール (オクタノールの混合物)、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、ペンタエリトリトール、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又は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] オクタンとのエステル;

20

【0022】

- (5 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロピオン酸と、一価又は多価アルコール、例えば、メタノール、エタノール、n - オクタノール、イソオクタノール (オクタノールの混合物)、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、ペンタエリトリトール、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又は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] オクタンとのエステル;

30

【0023】

- (3, 5 - ジシクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と、一価又は多価アルコール、例えば、メタノール、エタノール、オクタノール、イソオクタノール (オクタノールの混合物)、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、ペンタエリトリトール、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又は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] オクタンとのエステル;

40

【0024】

3, 5 - ジ - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル酢酸と、一価又は多価アルコール、例えば、メタノール、エタノール、オクタノール、イソオクタノール (オクタノールの混合物)、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

50

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又は4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサピシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル;及び

【0025】

(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ド、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ド、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)ヒドラジド又はN,N'-ビス[2-(3-[3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニルオキシ)エチル]オキサミド(ユニロイヤル(Uniroyal)によって供給されるナウガード(Naugard)(登録商標)XL-1)からなる群より選択される。

例えば、抗酸化剤化合物は、ジフェニルアミン、モノ-及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-及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、フェニレンジアミン又はN,N'-ジ-第二ブチル-フェニレンジアミンである。

【0026】

成分c)の有効安定化量は、燃料組成物の質量に基づきおよそ0.05質量ppmないしおよそ質量10,000ppmである。例えば成分c)は、およそ0.1ppmないしおよそ1000ppm、およそ0.2ppmないしおよそ100ppm、又はおよそ0.5ppmないしおよそ25ppm存在する。例えば、成分c)は、全燃料配合物に基づき、およそ0.05ppmないしおよそ1000ppm、およそ0.05ないしおよそ100ppm、又はおよそ0.05ppmないしおよそ25ppm存在する。例えば成分c)は、全燃料配合物の質量に基づき、およそ0.1ppmないしおよそ10,000ppm、およそ0.2ppmないしおよそ10,000ppm、又はおよそ0.5ppmないしおよそ10,000ppm存在する。

安定なニトロキシドと抗酸化剤の割合は例えば、およそ1:99ないしおよそ95:5質量部である。例えば、質量に基づく安定なニトロキシドと抗酸化剤の割合は、およそ1:10ないしおよそ10:1、およそ1:5ないしおよそ5:1、およそ1:3ないしおよそ3:1、又はおよそ1:1質量部である。安定なニトロキシドと抗酸化剤の割合は例えば、およそ1:4質量部である。

【0027】

本安定化された組成物は優れたフィルタビリティを示す。従って、ディーゼル燃料のフィルタビリティを改良し、及びセタン価を改良する方法であって、前記方法は、50以下のセタン価を有するディーゼル燃料に、

b)セタン改良剤からなる群より選択された少なくとも1種の化合物の有効量及び

c) i)安定なニトロキシド化合物からなる群より選択された少なくとも1種の化合物の有効安定化量又は

ii)安定なニトロキシド化合物からなる群より選択された少なくとも1種の化合物と芳香族アミン抗酸化剤及びヒンダードフェノール抗酸化剤からなる群より選択された少なくとも1種の抗酸化剤化合物の有効な相乗的安定化量を添加することからなる方法が提供される。

付加的な既知の添加剤がまた、本発明の組成物及び方法において存在し得る。付加的な添加剤は例えば、分散剤、例えばヒドロカルビル-置換されたスクシンイミド又はスクシンアミド及びヒドロカルビルポリアミン;フェロセンのような金属ベースの燃焼改良剤、腐蝕防止剤、アミン-ホルムアルデヒド生成物のような他の抗酸化剤、消泡剤、消臭剤、耐磨耗剤、流れ調整剤、ワックス沈降防止剤又は他の操作性改良剤、曇点抑制剤、摩擦改

10

20

30

40

50

良剤、可溶化剤、防錆剤、界面活性剤、滑剤、他の熱安定剤等を含む。他の添加剤は、全配合物の質量に基づき、およそ5質量ppmないしおよそ500質量ppm存在し得る。

【0028】

本発明は、以下の限定されない実施例により例示される。示されない限り、部及びパーセンテージは質量に基づく。

【実施例】

【0029】

実施例

ディーゼル燃料のフィルタラビリティ

フィルタラビリティは、ASTM試験法D6468に従い決定した。ディーゼル燃料試料を空気下にて90分又は180分のどちらかで150℃まで加熱した。燃料をその後濾過し、そして濾紙上の析出物の量を反射率により測定した。濾紙上に捕捉された析出物がより多い程、濾紙パッドの反射率がより低い。過剰の析出物は、実際の使用においてフィルタを目詰まりさせるであろう。

以下の表は、2種の異なる低硫黄のディーゼル燃料を用いた結果を示す。反射率パーセンテージは、90分間で150℃まで加熱した試料について測定した。量は燃料配合物に基づいたppmである。

【表1】

配合物	2-EHN	化合物1	化合物2	化合物3	ブレンド1	反射率パーセンテージ
A	0	---	---	---	---	94
B	1500	---	---	---	---	69
C	1500	1.4	---	---	---	74
D	1500	10.4	---	---	---	78
E	0	---	---	---	---	95
F	1500	---	---	---	---	73
G	1500	---	1.0	---	---	74
H	1500	---	10.0	---	---	78
I	1500	---	---	1.0	---	80
K	1500	---	---	10.0	---	84
L	1500	---	---	---	1.0	79
M	1500	---	---	---	10.0	84

2-EHN：2-エチルヘキシルニトレートセタン改良剤；

化合物1：ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)セバケート；

化合物2：1-オキシル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン；

化合物3：1-オキシル-4-n-プロポキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン；

ブレンド1：化合物1 14%、モノ-及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56質量%、不活性芳香族溶媒30(質量)%。

配合物AないしDはディーゼル燃料1を有する。配合物EないしMはディーゼル燃料2を有する。2種の燃料は、本発明に従いASTM D975規格(ディーゼル燃料規格)

内である。

セタン改良剤は、ディーゼル燃料のフィルタラビリティを重大に低下させることが判る。添加された安定なニトロキシド化合物が 1 p p m の量においてさえ、濾紙パッドの反射率のかなりの上昇により示されるように、沈澱物の著しい低減がある。このように、ニトロキシド単独又は抗酸化剤との組合せの使用により、ディーゼル燃料が燃料フィルタ及びラインを目詰まりさせ得る不溶性材料を形成する傾向を、低減させる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/050338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10L1/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 460 634 A (GSCHWENDTNER WOLFGANG W J ET AL) 24 October 1995 (1995-10-24) cited in the application claims 1,2,7,10,17-19; example 2	1-8
A	US 4 398 505 A (CAHILL PAUL J) 16 August 1983 (1983-08-16) cited in the application claim 1; example II	1-8
X	US 4 705 534 A (YAN TSOUNG Y) 10 November 1987 (1987-11-10) cited in the application claim 1	1,2,8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 July 2004		Date of mailing of the international search report 05/08/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bertrand, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/050338

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5460634	A	24-10-1995	DE 69226869 D1	08-10-1998
			DE 69226869 T2	21-01-1999
			EP 0600899 A1	15-06-1994
			JP 6509124 T	13-10-1994
			KR 235846 B1	15-12-1999
			AT 170546 T	15-09-1998
			AU 2194692 A	11-02-1993
			CA 2112404 A1	21-01-1993
			WO 9301260 A1	21-01-1993
			US 4398505	A
US 4705534	A	10-11-1987	EP 0313696 A1	03-05-1989
			JP 1115997 A	09-05-1989
			US 4746326 A	24-05-1988

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(74) 代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74) 代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(74) 代理人 100093414

弁理士 村越 祐輔

(74) 代理人 100131141

弁理士 小宮 知明

(72) 発明者 ガンデ, マテウ エドワード

アメリカ合衆国 コネティカット 06851 ノーウォーク ベッツウッド ロード 26

(72) 発明者 ゲイトチェアー, レスリー ロバート

アメリカ合衆国 フロリダ 32043 グリーン コーブ スプリングズ 2390 ウォールナット ストリート 411

(72) 発明者 ベンカタドリ, ラムラジ

アメリカ合衆国 ニューヨーク 10502 アーズレイ タッパン テラス 5

(72) 発明者 ウェイニック, アンドリュウ

アメリカ合衆国 テキサス 78249 サン アントニオ ジェイド グレン 6318

(72) 発明者 ウエストブルック, スチーブ

アメリカ合衆国 テキサス 78249 サン アントニオ レッドランズ パーク 11305