

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3553064号

(P3553064)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C 1 0 L 1/18
 // C O 7 C 69/732
 C O 7 C 69/84
 C O 7 C 69/92

C 1 0 L 1/18 B
 C O 7 C 69/732 Z
 C O 7 C 69/84
 C O 7 C 69/92

請求項の数 9 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平6-515339
 (86) (22) 出願日 平成5年12月17日(1993.12.17)
 (65) 公表番号 特表平7-506119
 (43) 公表日 平成7年7月6日(1995.7.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1993/012361
 (87) 国際公開番号 W01994/014926
 (87) 国際公開日 平成6年7月7日(1994.7.7)
 審査請求日 平成12年12月12日(2000.12.12)
 (31) 優先権主張番号 993,179
 (32) 優先日 平成4年12月18日(1992.12.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500291094
 シェブロン リサーチ アンド テクノロ
 ジー カンパニー
 アメリカ合衆国 9 4 1 2 0 - 7 1 4 1
 カリフォルニア州, サンフランシスコ
 ビー. オー. ボックス 7 1 4 1
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100088926
 弁理士 長沼 暉夫

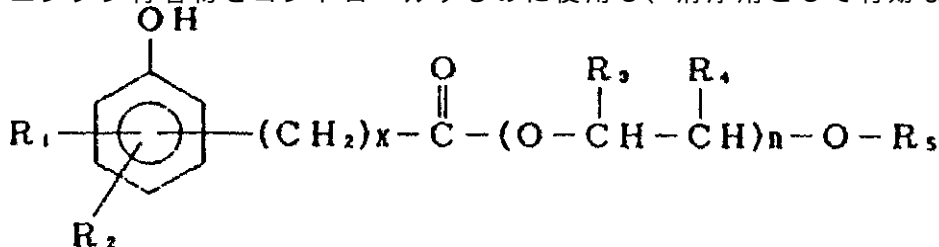
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ (オキシアルキレン) ヒドロキシ芳香族エステル及びそれを含む燃料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エンジン付着物をコントロールするのに使用し、清浄剤として有効な量の、式：

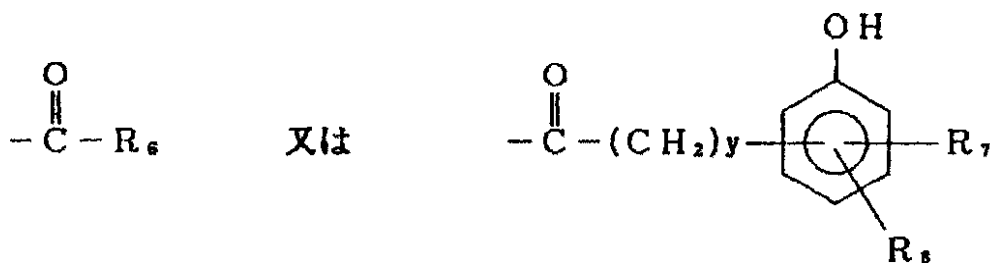


〔式中、

R_1 及び R_2 は、夫々独立に、水素、ヒドロキシ、1～6個の炭素原子を有する低級アルキル、又は1～6個の炭素原子を有する低級アルコキシであり；

R_3 及び R_4 は、夫々独立に、水素、又は1～6個の炭素原子を有する低級アルキルであり；

R_5 は、水素、1～30個の炭素原子を有するアルキル、フェニル、7～36個の炭素原子を有するアラルキル又はアルカリール、又は式：



(式中、 R_6 は1～30個の炭素原子を有するアルキル、フェニル、又は7～36個の炭素原子を有するアラルキル又はアルカリールであり; R_7 及び R_8 は、夫々独立に、水素、ヒドロキシ、1～6個の炭素原子を有する低級アルキル、又は1～6個の炭素原子を有する低級アルコキシである)を有するアシル基であり;

n は5～100の整数であり;そして

x 及び y は夫々独立に0～10の整数である。]

の化合物又はその燃料可溶性塩と、ガソリン範囲で沸騰する炭化水素燃料とを含む燃料組成物であって、

当該燃料可溶性塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、置換アンモニウム及びスルホニウムの塩から成る群から選択される少なくとも1種の塩であり;当該塩は、OH基の部分に形成される、燃料組成物。

【請求項2】

R_1 が、水素、ヒドロキシ又は1～4個の炭素原子を有する低級アルキルであり; R_2 が水素であり; R_3 及び R_4 の一方が水素であり、他方がメチル又はエチルであり; R_5 が、水素、2～22個の炭素原子を有するアルキル、又は4～24個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルであり; n は15～30であり、 x は0、1又は2である、請求項1に記載の燃料組成物。

【請求項3】

R_1 が水素又はヒドロキシであり; R_5 が水素、4～12個の炭素原子を有するアルキル、又は4～12個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルであり; x が0である、請求項2に記載の燃料組成物。

【請求項4】

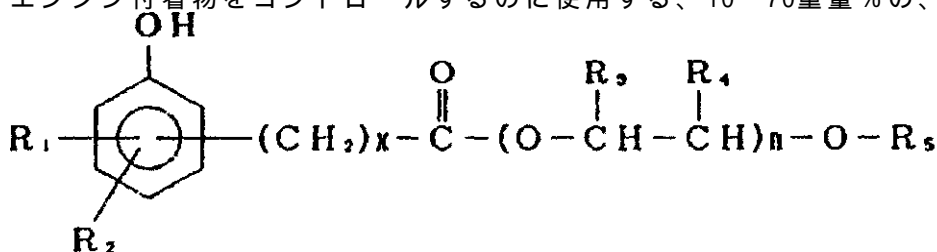
R_1 が水素であり、 R_5 が4～12個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルである、請求項3に記載の燃料組成物。

【請求項5】

組成物が、重量で、50～2500ppmの前記化合物を含有する、請求項1に記載の燃料組成物。

【請求項6】

エンジン付着物をコントロールするのに使用する、10～70重量%の、式:



(式中、

R_1 及び R_2 は、夫々独立に、水素、ヒドロキシ、1～6個の炭素原子を有する低級アルキル、又は1～6個の炭素原子を有する低級アルコキシであり;

R_3 及び R_4 は、夫々独立に水素、又は1～6個の炭素原子を有する低級アルキルであり;

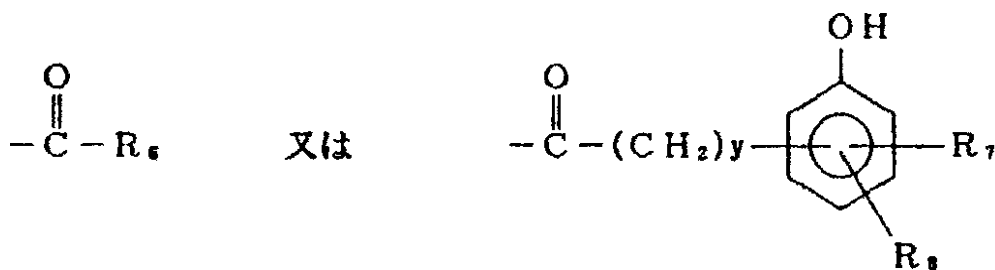
R_5 は、水素、1～30個の炭素原子を有するアルキル、フェニル、7～36個の炭素原子を有するアラルキル又はアルカリール、又は式:

10

20

30

40



(式中、 R_6 は1～30個の炭素原子を有するアルキル、フェニル、又は7～36個の炭素原子を有するアラルキル又はアルカールであり; R_7 及び R_8 は夫々独立に、水素、ヒドロキシ、1～6個の炭素原子を有する低級アルキル、又は1～6個の炭素原子を有する低級アルコキシである)を有するアシル基であり;

n は5～100の整数であり;そして

x 及び y は夫々独立に0～10の整数である。]

の化合物又はその燃料可溶性塩と、 $150^{\circ}\text{F} \sim 400^{\circ}\text{F}$ ($65 \sim 205$)の範囲で沸騰する不活性で安定な親油性有機溶媒とを含む燃料濃厚物であって、

当該燃料可溶性塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、置換アンモニウム及びスルホニウムの塩から成る群から選択される少なくとも1種の塩であり;当該塩は、OH基の部分に形成される、燃料濃厚物。

【請求項7】

R_1 が、水素、ヒドロキシ又は1～4個の炭素原子を有する低級アルキルであり; R_2 が水素であり; R_3 及び R_4 の一方が水素であり、他方がメチル又はエチルであり; R_5 が、水素、2～22個の炭素原子を有するアルキル、又は4～24個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルであり; n は15～30であり、 x は0、1又は2である、請求項6に記載の燃料濃厚物。

【請求項8】

R_1 が水素又はヒドロキシであり; R_5 が、水素、4～12個の炭素原子を有するアルキル、又は4～12個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルであり; x が0である、請求項7に記載の燃料濃厚物。

【請求項9】

R_1 が水素であり、 R_5 が4～12個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルである、請求項8に記載の燃料濃厚物。

【発明の詳細な説明】

〔技術分野〕

本発明は、新規なヒドロキシ芳香族化合物に関する。詳しくは、本発明は、新規なポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステル、及びエンジン付着物を防止及び抑制するために、燃料組成物にそれらを用いることに関する。

〔背景技術〕

自動車エンジンは、炭化水素燃料の酸化及び重合のため、キャブレター入口、スロットル本体、燃料噴射器、吸込口、及び吸込バルブの如きエンジン部品の表面に付着物を形成する傾向があることはよく知られている。これらの付着物は、比較的少量しか存在しない場合でも、失速及び加速低下の如き顕著な駆動性問題を屢々起こす。更に、エンジン付着物は、自動車の燃料消費量及び排気汚染物の生成を著しく増大することがある。従って、そのような付着物を防止又は抑制するのに有効な燃料清浄剤、即ち「付着物抑制(deposit control)」添加剤を開発することは極めて重要であり、数多くのそのような物質が当分野では知られている。

例えば、脂肪族炭化水素置換フェノールが、燃料組成物に用いられると、エンジンを付着物を減少させることが知られている。クロイツ(Kreuz)その他による1974年11月19日に公告された米国特許第3,849,085号明細書には、脂肪族炭化水素基が約500～3,500の範囲の平均分子量を有する高分子量脂肪族炭化水素置換フェノールを約0.01～0.25体積%含有するガソリン沸点範囲の炭化水素混合物からなるモーター燃料組成物が記載されている。

10

20

30

40

50

この特許には、少量の脂肪族炭化水素置換フェノールを含有するガソリン組成物が、ガソリンエンジンの吸込バルブ及び吸込口付着物の形成を防止又は阻止するのみならず、エンジンのマニホールド中の分解及び付着物形成を最小にしながら、比較的高い作動温度で作動するように設計されたエンジンの燃料組成物の性能を向上させることが教示されている。同様に、マクレーダー（Machleder）その他による1979年1月16日に公告された米国特許第4,134,846号明細書には、（1）脂肪族炭化水素置換フェノール、エピクロルヒドリン、及び第一又は第二モノ - 又はポリ - アミンの反応生成物と、（2）ポリアルキレンフェノールとの混合物からなる燃料添加剤組成物が記載されている。この特許は、そのような組成物がキャブレター、吸い込み系、及び燃焼室に対する優れた清浄性を示し、更に、低い濃度で炭化水素燃料中に入れて用いると効果的な防錆性を与えることを教示している

10

ポリ（オキシアルキレン）部分を含む燃料添加物も当分野で知られている。例えば、R.A. ルイスその他による1980年3月4日に公告された米国特許第4,191,537号明細書には、ガソリン範囲で沸騰する多量の炭化水素と、約600~10,000の分子量及び少なくとも一つの塩基性窒素原子を有するヒドロカルビルポリ（オキシアルキレン）アミノカルバメート30~2000ppmとからなる燃料組成物が記載されている。ヒドロカルビルポリ（オキシアルキレン）部分は、2~5個の炭素原子を有するオキシアルキレン単位から選択されたオキシアルキレン単位からなる。これらの燃料組成物は、燃焼室付着物の原因になることもなく、吸込系の清浄性を維持すると教示されている。

ポリ（オキシアルキレン）部分を含む芳香族化合物も当分野で知られている。例えば、上記米国特許第4,191,537号明細書には、アルキルフェニルポリ（オキシアルキレン）アミノカルバメートを製造する時の中間体として有用なアルキルフェニルポリ（オキシアルキレン）重合体が記載されている。

20

更に、ポリ（オキシアルキレン）部分を有するヒドロキシ芳香族化合物が当分野で知られている。例えば、G.P. スペランザ（Speranza）その他による1990年8月28日に公告された米国特許第4,952,732号明細書には、フェノール、ホルムアルデヒド、及びプロポキシ基及び、任意にエトキシ基を有するアルキルアミンから製造されたマンニツヒ縮合物が記載されている。これらのマンニツヒ縮合物は、腐食防止剤、撥水剤、ペイント付着促進剤として、更に表面活性剤を製造する時の中間体としても有用であり、ポリウレタン発泡体を製造するのに使用できるポリオールとして有用であることが教示されている。

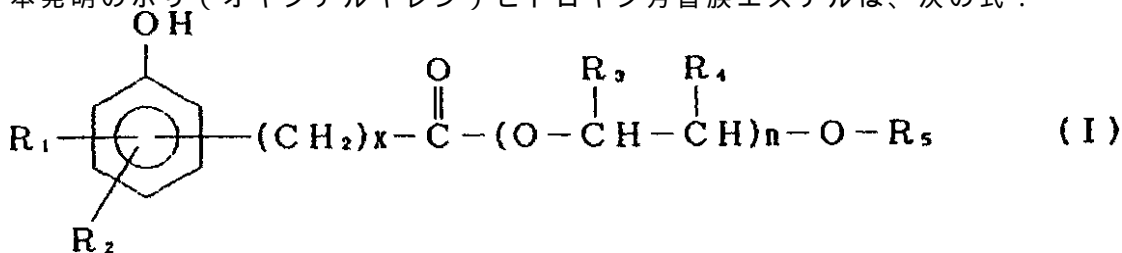
30

今度、ポリ（オキシアルキレン）「末端（tail）」を有する或るヒドロキシ芳香族エステルが、燃料組成物の燃料添加物として用いると、エンジン付着物、特に吸込バルブ付着物に対する優れた抑制効果を与えることが発見された。更に、これらのポリ（オキシアルキレン）ヒドロキシ芳香族エステルは、既知の脂肪族炭化水素置換フェノール系燃料添加物よりも、燃焼室付着物の生成を少なくすることが判明している。

〔発明の開示〕

本発明は、エンジン付着物、特に吸込バルブ付着物を防止及び抑制するための燃料添加物として有用な、新規なポリ（オキシアルキレン）ヒドロキシ芳香族エステルを与える。

本発明のポリ（オキシアルキレン）ヒドロキシ芳香族エステルは、次の式：

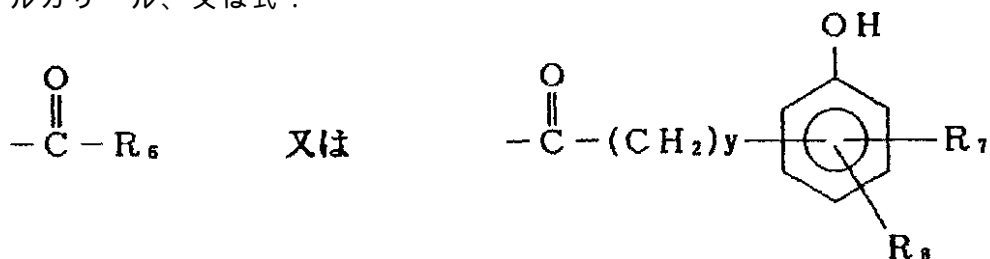


40

〔式中、 R_1 及び R_2 は、夫々独立に、水素、ヒドロキシ、1~6個の炭素原子を有する低級アルキル、又は1~6個の炭素原子を有する低級アルコキシであり； R_3 及び R_4 は、夫々独立に、水素、又は1~6個の炭素原子を有する低級アルキルであり； R_5 は水素、1~30個の炭素原子を有するアルキル、フェニル、7~36個の炭素原子を有するアラルキル又はア

50

ルカリール、又は式：



(式中、 R_6 は1～30個の炭素原子を有するアルキル、フェニル、又は7～36個の炭素原子を有するアラルキル又はアルカリールであり; R_7 及び R_8 は、夫々独立に、水素、ヒドロキシ、1～6個の炭素原子を有する低級アルキル、又は1～6個の炭素原子を有する低級アルコキシである)のアシル基であり; n は5～100の整数であり; x 及び y は夫々独立に0～10の整数である。]

10

を有するか、又はその燃料可溶性塩である。

本発明は、更に、ガソリン又はディーゼル範囲で沸騰する多量の炭化水素と、付着物を抑制するのに効果的な量の、本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルとからなる燃料組成物を与える。

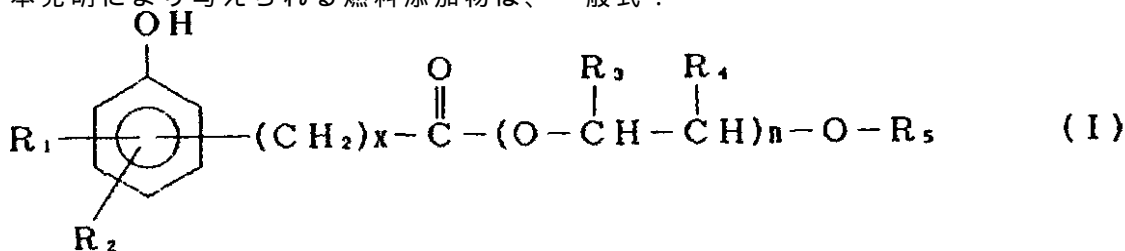
更に、本発明は、約150° F～400° Fの範囲で沸騰する不活性で安定な親油性有機溶媒及び約10～70重量%の本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルからなる燃料濃厚物を与える。

20

種々の因子の中で、本発明は、或るポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルが、燃料組成物中の燃料添加物として用いると、エンジン付着物、特に吸込バルブの付着物に対する優れた抑制効果を与え、既知の脂肪族炭化水素置換フェノール系燃料添加物よりも、燃焼室付着物の生成を少なくすると言う全く思いがけない発見に基づいている。

[本発明の詳細な説明]

本発明により与えられる燃料添加物は、一般式：



30

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 n 及び x は上で定義した通りである)

を有するか又はその燃料可溶性塩である。

好ましくは、 R_1 は水素、ヒドロキシ、又は1～4個の炭素原子を有する低級アルキルである。 R_1 は水素又はヒドロキシであるのが一層好ましい。 R_1 は水素であるのが最も好ましい。

R_2 は水素であるのが好ましい。

R_3 及び R_4 の一方は1～3個の炭素原子を有する低級アルキルであり、他方は水素であるのが好ましい。 R_3 及び R_4 の一方がメチル又はエチルであり、他方が水素であるのが一層好ましい。 R_3 及び R_4 の一方がエチルで、他方が水素であるのが最も好ましい。

40

R_5 は、水素、2～22個の炭素原子を有するアルキル、又は2～24個の炭素原子を有するアルキル基を有するアルキルフェニルであるのが好ましい。 R_5 は、水素、4～12個の炭素原子を有するアルキル、又は4～12個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルであるのが一層好ましい。 R_5 は、4～12個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルであるのが最も好ましい。

R_6 は4～12個の炭素原子を有するアルキルであるのが好ましい。

R_7 は、水素、ヒドロキシ、又は1～4個の炭素原子を有する低級アルキルであるのが好ましい、 R_7 は水素又はヒドロキシであるのが一層好ましい。 R_7 は水素であるのが最も好まし

50

い。

R_8 は水素であるのが好ましい。

n は 10 ~ 50 の整数であるのが好ましい、 n は 15 ~ 30 の整数であるのが一層好ましい。 x は 0 ~ 2 であるのが好ましい。 x は 0 であるのが一層好ましい。 y は 0 ~ 2 の整数であるのが好ましい。 y は 0 であるのが一層好ましい。

ポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルの好ましい群は、 R_1 が、水素、ヒドロキシ、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する低級アルキルであり; R_2 が水素であり; R_3 及び R_4 の一方が水素で、他方がメチル又はエチルであり; R_5 が、水素、2 ~ 約 22 個の炭素原子を有するアルキル、又は 4 ~ 約 24 個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルであり; n が 15 ~ 30 であり、 x が 0 である場合の式 I で表されるものである。

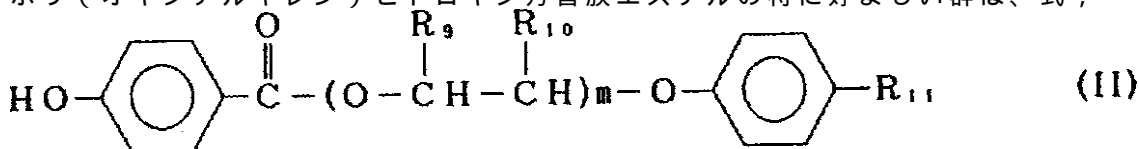
10

ポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルの別の好ましい群は、 R_1 が、水素、ヒドロキシ、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する低級アルキルであり; R_2 が水素であり; R_3 及び R_4 の一方が水素で、他方がメチル又はエチルであり; R_5 が、水素、2 ~ 約 22 個の炭素原子を有するアルキル、又は 4 ~ 約 24 個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルであり; n が 15 ~ 30 であり、 x が 1 又は 2 である場合の式 I で表されるものである。

ポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルの一層好ましい群は、 R_1 が水素又はヒドロキシであり; R_2 が水素であり; R_3 及び R_4 の一方が水素で、他方がメチル又はエチルであり; R_5 が、水素、4 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキル、又は 4 ~ 12 個の炭素原子をもつアルキル基を有するアルキルフェニルであり; n が 15 ~ 30 であり; x が 0 である場合の式 I で表されるものである。

20

ポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルの特に好ましい群は、式;



(式中、 R_9 及び R_{10} の一方はメチル又はエチルであり、他方が水素であり; R_{11} は 4 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキル基であり; m は 15 ~ 30 の整数である。)

を有するものである。

本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステル中に存在する芳香族ヒドロキシル基(単数又は複数)が、ポリ(オキシアルキレン)エステル部分に対しメタ又はパラ位置に存在しているのが特に好ましい。芳香族部分が一つのヒドロキシル基を有する場合、そのヒドロキシル基がポリ(オキシアルキレン)エステル部分に対しパラ位置にあるのが特に好ましい。

30

本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルは、一般に通常のエンジン吸込バルブ作動温度(約 200 ~ 250)で非揮発性になるように、充分な分子量を有する。典型的には、本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルの分子量は、約 600 ~ 約 10,000、好ましくは 1,000 ~ 3,000 の範囲にある。

一般に、本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルは、平均約 5 ~ 約 100 のオキシアルキレン単位、好ましくは 10 ~ 50 のオキシアルキレン単位、一層好ましくは 15 ~ 30 のオキシアルキレン単位を有する。

40

本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルの燃料可溶性塩も、付着物を防止又は抑制するのに有用であると考えられている。そのような塩には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、置換アンモニウム及びスルホニウムの塩が含まれている。好ましい金属塩はアルカリ金属塩であり、特にナトリウム及びカリウム塩、及び置換アンモニウム塩であり、特にテトラブチルアンモニウム塩の如きテトラアルキル置換アンモニウムである。

定義

ここで用いられる次の用語は、明らかに反することが述べられない限り、次の意味を有する。

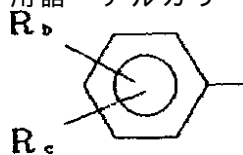
用語「アルキル」とは、直鎖及び分岐鎖の両方のアルキル基を指す。

50

用語「低級アルキル」とは、1～約6個の炭素原子を有するアルキル基を指し、第一、第二、及び第三アルキル基を含む。典型的な低級アルキル基には、例えば、メチル、エチル、*p*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル等が含まれる。

用語「低級アルコキシ」とは、基 -ORa (式中、Raは低級アルキルである) を指す。典型的な低級アルコキシ基には、メトキシ、エトキシ等が含まれる。

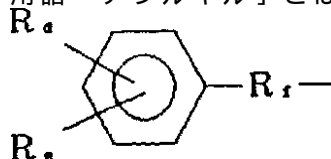
用語「アルカリール」とは、基：



10

(式中、 R_b 及び R_c は、夫々独立に水素又はアルキル基であり、但し R_b と R_c の両方共が水素ではないとする。例えば、典型的なアルカリール基には、トリル、キシリル、クメニル、エチルフェニル、ブチルフェニル、ジブチルフェニル、ヘキシルフェニル、オクチルフェニル、ジオクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ジデシルフェニル、ドデシルフェニル、ヘキサデシルフェニル、オクタデシルフェニル、アイコシルフェニル、トリコンチルフェニル等が含まれる。用語「アルキルフェニル」とは、 R_b がアルキルで、 R_c が水素である上記式のアルカリール基を指す。

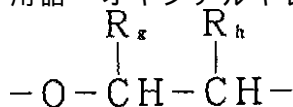
用語「アラルキル」とは、基：



20

(式中、 R_d 及び R_e は、夫々水素、又はアルキル基であり; R_f はアルキレン基である。) を指す。典型的なアルカリール基には、例えば、ベンジル、メチルベンジル、ジメチルベンジル、フェネチル等が含まれる。

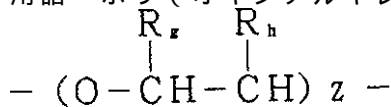
用語「オキシアルキレン単位」とは、一般式：



30

(式中、 R_g 及び R_h は、夫々単独に水素又は低級アルキル基である。) を有するエーテル部分を指す。

用語「ポリ(オキシアルキレン)」とは、一般式：



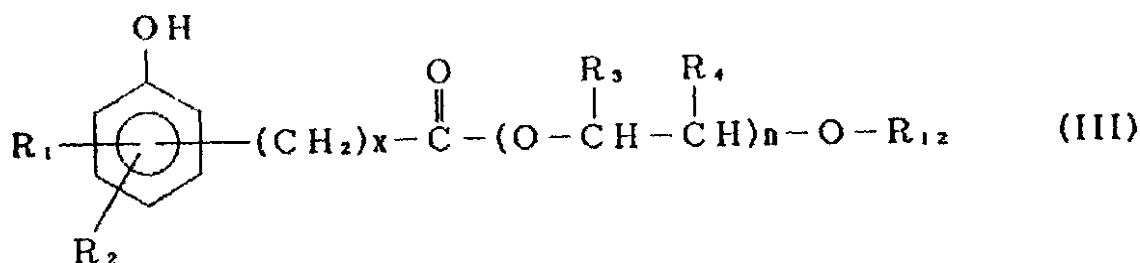
(式中、 R_g 及び R_h は上で定義した通りであり、 z は1より大きな整数である。) を有するポリマー又はオリゴマーを指す。ここで特定のポリ(オキシアルキレン)化合物中のポリ(オキシアルキレン)単位の数について言及する場合、この数は、明らかに反することを述べていない限り、そのような化合物中のポリ(オキシアルキレン)単位の平均数を指すものと理解されたい。

40

一般的合成法

本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルは、次の一般的方法及び手順に従って製造することができる。典型的な又は好ましい工程条件(例えば、反応温度、時間、反応物のモル比、溶媒、圧力等)が与えられている場合、別に述べていない限り、他の工程条件も用いることができることは認められるべきである。最適の反応条件は、用いる特定の反応物又は溶媒によって変化するが、そのような条件は、当業者により適宜最適化手順により決定することができる。

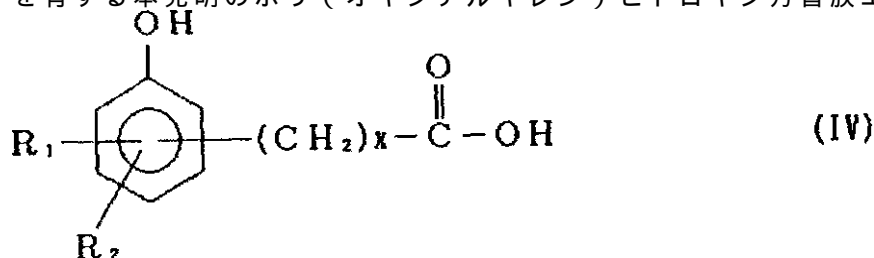
式：



(式中、 $R_1 \sim R_4$ 、 n 及び x は上で定義した通りであり、 R_{12} は、アルキル、フェニル、アラルキル、又はアルカリール基である。)

を有する本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルは、式：

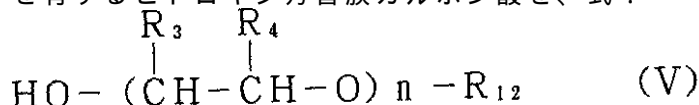
10



(式中、 R_1 、 R_2 、及び x は上で定義した通りである。)

を有するヒドロキシ芳香族カルボン酸を、式：

20



(式中、 R_3 、 R_4 、 R_{12} 及び n は上で定義した通りである。)

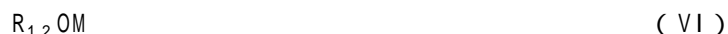
を有するポリ(オキシアルキレン)アルコールで、慣用的エステル化反応条件を用いてエステル化することにより製造することができる。

式IVのヒドロキシ芳香族カルボン酸は、既知の化合物であるか、又は慣用的手順により既知の化合物から製造することができる。本発明の出発材料として用いるのに適したヒドロキシ芳香族カルボン酸は、2-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ-4-メトキシ安息香酸、4-ヒドロキシ-3-メトキシ安息香酸、3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸等である。

30

式Vのポリ(オキシアルキレン)アルコールも、当分野で既知の慣用的手順により製造することができる。そのような手順は、例えば、米国特許第2,782,240号及び第2,841,479号明細書(それらの記載は参考のためここに入れてある)に教示されている。

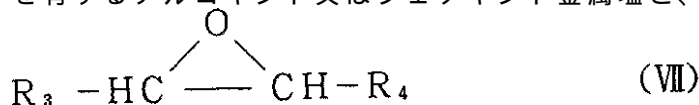
好ましくは、式Vのポリ(オキシアルキレン)アルコールは、式：



(式中、 R_{12} は上で定義した通りであり、 M は、リチウム、ナトリウム、又はカルシウムの如き金属陽イオンである。)

を有するアルコキシド又はフェノキシド金属塩と、約5~約100モル当量の、式：

40



(式中、 R_3 及び R_4 は上で定義した通りである。)

を有するアルキレンオキシド(エポキシド)と接触させることにより製造する。

一般に、金属塩VIは、対応するヒドロキシ化合物 $R_{12}\text{OH}$ と、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムアミド等の如き強塩基と、トルエン、キシレン等の如き不活性溶媒中で実質的に無水条件下で、約-10~約120の範囲の温度で約0.25~約3時間接触させることにより製造する。

金属塩VIは、一般に分離せずに、そのままアルキレンオキシドVIIと反応させ、中和後、

50

ポリ(オキシアルキレン)アルコールVを与える。この重合反応は、典型的には実質的に無水不活性溶媒中で、約30～約150の温度で約2～約120時間行われる。この反応に適した溶媒には、トルエン、キシレン等が含まれる。反応は一般に反応物及び溶媒を含むのに十分な圧力、好ましくは大気圧又は外圍圧力で行われる。

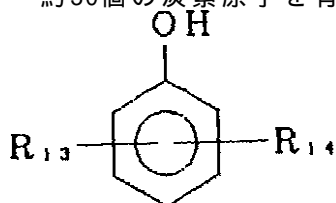
この反応で用いられるアルキレンオキシドの量は、反応物中に望まれるオキシアルキレン単位の数に依存する。典型的には、アルキレンオキシドのVII対金属塩VIのモル比は、約5:1～約100:1、好ましくは10:1～50:1、一層好ましくは15:1～30:1の範囲になるであろう。

重合反応に用いるのに適したアルキレンオキシドには、例えば、酸化エチレン；酸化プロピレン；1,2-ブチレンオキシド(1,2-エポキシブタン)及び2,3-ブチレンオキシド(2,3-エポキシブタン)の如きブチレンオキシド；酸化ペンチレン；酸化ヘキシレン；酸化オクチレン等が含まれる。好ましいアルキレンオキシドは、酸化プロピレン及び1,2-ブチレンオキシドである。

重合反応では、一種類のアルキレンオキシド、例えば、酸化プロピレンを用いてもよく、その場合には生成物は単独重合体、例えば、ポリ(オキシプロピレン)になる。しかし、共重合体も同様に満足できるものであり、ランダム共重合体は、金属塩VIと、酸化プロピレンと1,2-ブチレンオキシドとの混合物の如きアルキレンオキシド混合物と、重合条件下で接触させることにより容易に製造される。オキシアルキレン単位のブロックを含む共重合体も本発明で用いるのに適している。ブロック共重合体は、金属塩VIと、先ず一種類のアルキレンオキシドと、次に他のものと任意の順序で、又は反復的に重合条件下で接触

させることにより製造することができる。ポリ(オキシアルキレン)アルコールVは、S.イノウエ及びT.アイダによりエンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、第2版、補遺(ニューヨーク、J.Wiley & Sons、1989)第412頁～第420頁に記載されているように、リビング(living)又はイモータル(immortal)重合により製造することもできる。これらの手順は、特にR₃及びR₄が共にアルキル基である式Vのポリ(オキシアルキレン)アルコールを製造するのに有用である。

上で述べたように、アルコキシド又はフェノキシド金属塩VIは、一般に対応するヒドロキシ化合物R_{1,2}OHから誘導される。本発明で用いるのに好ましいヒドロキシ化合物には、1～約30個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖脂肪族アルコール、及び式：



(VIII)

(式中、R_{1,3}及びR_{1,4}は、夫々独立に水素又は1～約30個の炭素原子を有するアルキル基である。)

を有するフェノールが含まれる。

好ましくは、本発明で用いられる直鎖又は分岐鎖脂肪族アルコールは、2～約22個の炭素原子を有し、一層好ましくは4～12個の炭素原子を有する。本発明で用いるのに適した直鎖又は分岐鎖脂肪族アルコールの代表的例には、n-ブタノール；イソブタノール；sec-ブタノール；t-ブタノール；n-ペンタノール；n-ヘキサノール；n-ヘプタノール；n-オクタノール；イソオクタノール；n-ノナノール；n-デカノール；n-ドデカノール；n-ヘキサデカノール(セチルアルコール)；n-オクタデカノール(ステアリルアルコール)；直鎖C₁₀～C₃₀ オレフィン及びそれらの混合物から誘導されたアルコール；及び9～約30個の炭素原子を有するポリプロピレンアルコールを含めた、ポリプロピレン及びポリブテンから誘導されたアルコールの如き、C₂～C₆オレフィンの重合体から誘導されたアルコールが含まれるが、それらに限定されるものではない。特に好ましい脂肪族アルコールはブタノールである。

本発明で用いられる式VIIIのアルキルフェノールは、モノアルキル置換フェノール又はジアルキル置換フェノールでもよい。モノアルキル置換フェノールが好ましく、特にパラ位置にアルキル置換基を有するモノアルキルフェノールが好ましい。

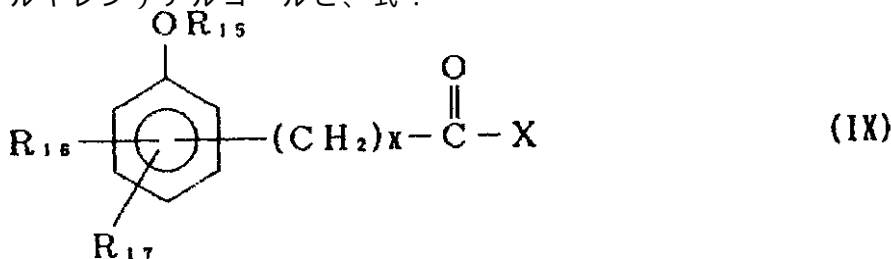
本発明で用いられるアルキルフェノールのアルキル基は、好ましくは4～約24個の炭素原子、一層好ましくは4～12個の炭素原子を有する。本発明で用いるのに適したフェノールの代表的な例には、フェノール、メチルフェノール、ジメチルフェノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、デシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、テトラコシルフェノール、ヘキサコシルフェノール、トリアコンチルフェノール等が含まれる。また、アルキルフェノールの混合物、例えば、 $C_{14} \sim C_{18}$ アルキルフェノールの混合物、 $C_{18} \sim C_{24}$ アルキルフェノールの混合物、 $C_{20} \sim C_{24}$ アルキルフェノールの混合物、又は $C_{16} \sim C_{26}$ アルキルフェノールの混合物を用いることができる。

特に好ましいアルキルフェノールは、ポリプロピレン又はポリブテンの如き $C_3 \sim C_6$ オレフィンのポリマー又はオリゴマーでフェノールをアルキル化することにより誘導されたものである。これらのポリマーは、10～30個の炭素原子を有するのが好ましい。特に好ましいアルキルフェノールは、平均4つの単位を有するプロピレンポリマーでフェノールをアルキル化することにより製造される。このポリマーは、プロピレンテトラマーの一般的名前を有し、市販されている。

上で述べたように、式IIIのポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルは、式IVのヒドロキシ芳香族カルボン酸を、式Vのポリ(オキシアルキレン)アルコールで、慣用的エステル化反応条件下でエステル化することにより製造することができる。

典型的には、この反応は式Vのポリ(オキシアルキレン)アルコールと、約0.25～約1.5モル当量の式IVのヒドロキシ芳香族カルボン酸とを、酸性触媒の存在下で70～約160の範囲の温度で約0.5～約48時間接触することにより行われる。この反応に適した酸性触媒には、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等が含まれる。反応は、ベンゼン、トルエン等の如き不活性溶媒を入れて、又は入れずに行うことができる。この反応により生じた水は、反応中、例えば、トルエンの如き不活性溶媒と共沸蒸留することにより除去するのが好ましい。

式IIIのポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルは、式Vのポリ(オキシアルキレン)アルコールと、式：



〔式中、Xは、塩素又は臭素の如きハロゲンであり、 R_{15} は、ベンジル、t-ブチルジメチルシリル、メトキシメチル等の如き適当なヒドロキシル保護基であり； R_{16} 及び R_{17} は、夫々独立に、水素、低級アルキル、低級アルコキシ、又は基- OR_{18} （式中、 R_{18} は適当なヒドロキシル保護基である）である。〕

を有するアシルハロゲン化物とを反応させることにより合成することもできる。

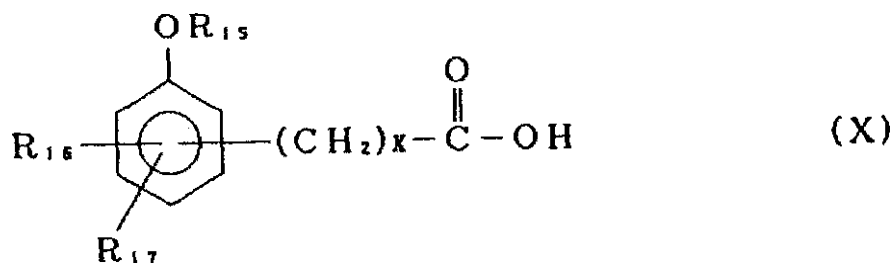
式IXのアシルハロゲン化物は、式IVのヒドロキシ芳香族カルボン酸から、先ずIVの芳香族ヒドロキシル基を保護して式：

10

20

30

40



(式中、 $R_{15} \sim R_{17}$ 及び x は上で定義した通りである)

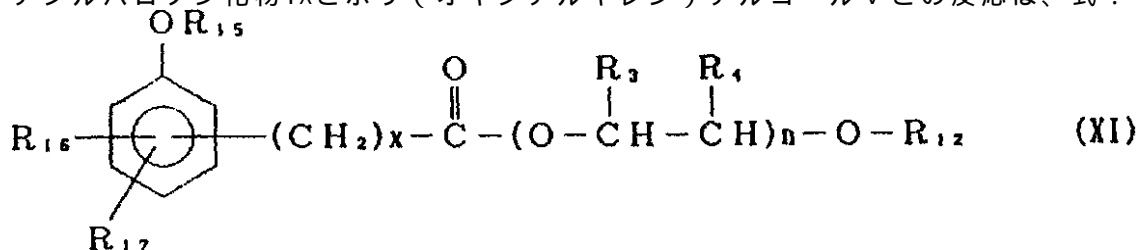
を有するカルボン酸を形成し、次に X のカルボン酸部分を慣用的手順を用いてアシルハロゲン化物に転化することにより製造することができる。

IV の芳香族ヒドロキシ基の保護は、よく知られた手順を用いて達成することができる。特定のヒドロキシ芳香族カルボン酸に適した保護基の選択は、当業者には明らかであろう。種々の保護基及びそれらの導入及び除去は、T.W. グリーネ (Greene) 及び P.G.M. ウッツ (Wuts)、「有機合成における保護基」(Protective Groups in Organic Synthesis) 第 2 版 (ニューヨーク、Wiley、1991) 及びそこに引用された文献に記載されている。別法として、保護された誘導体 X は、式 IV のヒドロキシ芳香族化合物以外の既知の出発材料から慣用的手順を用いて製造することができる。

X のカルボン酸成分は、塩化チオニル、三塩化磷、三臭化磷、五塩化磷の如き無機酸ハロゲン化物、又は別法として塩化オキサリルと、X とを接触させることによりアシルハロゲン化物に転化することができる。一般にこの反応は、約 1 ~ 5 モル当量の無機酸ハロゲン化物又は塩化オキサリルを用いて、そのまま又はジエチルエーテルの如き不活性溶媒中で、約 20 ~ 約 80 の範囲の温度で約 1 ~ 約 48 時間で行われる。N,N-ジメチルホルムアミドのような触媒をこの反応で用いてもよい。

式 IV のヒドロキシ芳香族カルボン酸が、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸の如く、ヒドロキシ基に隣接して嵩張ったアルキル基を有する或る場合には、アシルハロゲン化物を形成する前にヒドロキシ基を保護することは一般に不必要である。なぜなら、そのようなヒドロキシ基は充分立体的に障害を受けており、アシルハロゲン化物部分と実質的に反応しないからである。

アシルハロゲン化物 IX とポリ(オキシアルキレン)アルコール V との反応は、式：



(式中、 R_3 、 R_4 、 R_{12} 、 $R_{15} \sim R_{17}$ 、 n 及び x は上で定義した通りである。)

を有する中間体ポリ(オキシアルキレン)エステルを与える。

典型的には、この反応は V と、約 0.9 ~ 約 1.5 モル当量の IX とを、トルエン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル等の如き不活性溶媒中で約 25 ~ 約 150 の範囲の温度で接触させることにより行う。反応は一般に約 0.5 ~ 約 48 時間で完了する。好ましくは反応は、トリエチルアミン、ジ(イソプロピル)エチルアミン、ピリジン、又は 4-ジメチルアミノ-ペリジンの如き、反応中に発生した酸を中和することができるアミンを十分な量存在させて行う。

次に XI の芳香族ヒドロキシ基(単数又は複数)の保護基を除くことにより、式 III のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルを与える。この保護基除去工程に適切な条件は、合成で用いられる保護基(単数又は複数)に依存し、当業者には容易に明らかになるであろう。例えば、ベンジル保護基は、炭素上のパラジウムの如き触媒の存在下で、1 ~ 約 4 気圧の水素中で水添分解により除去することができる。この保護基除去反応は、不活性溶媒、好ましくは酢酸エチルと酢酸との混合物中で、約 0 ~ 約 40 の温度で約

10

20

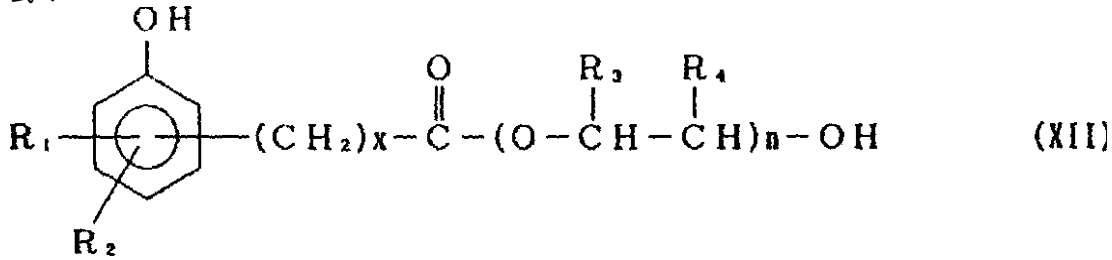
30

40

50

1 ~ 24時間で行われるのが典型的である。

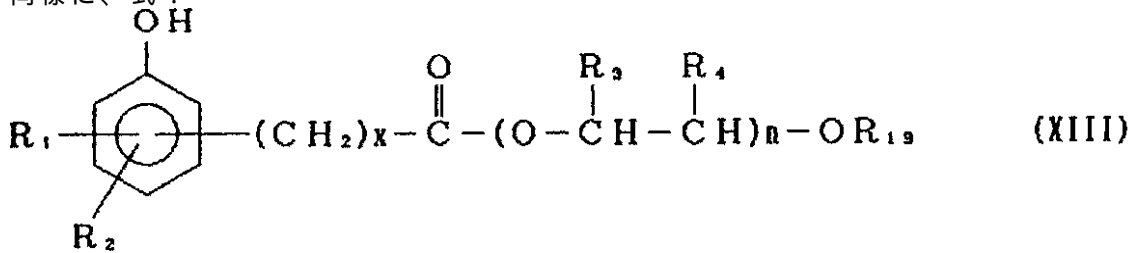
式：



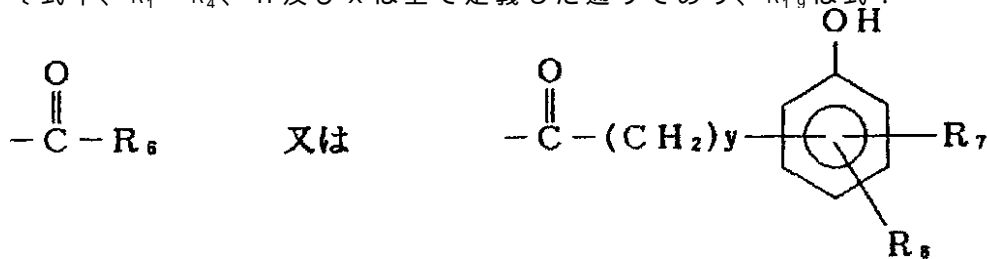
(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 、 n 及び x は上に定義した通りである。)

を有する本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルは、式III又はXI(式中、 R_{12} はベンジル基である)の化合物から、慣用的水添分解法を用いてベンジル基を除去することにより製造することができる。式III又はXI(式中、 R_{12} はベンジル基を表す)の化合物は、上記合成法でベンジルアルコールから誘導された金属塩VIを用いることにより製造してもよい。

同様に、式：



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 、 n 及び x は上で定義した通りであり、 R_{19} は式：



(式中、 $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ 及び y は上で定義した通りである。)

を有するアシル基である。]

を有する本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルは、式XI〔式中、 R_{12} はベンジル基を表し、 R_{15} (及び任意に R_{18})は、*t*-ブチルジメチルシリル基の如き水添分解条件で安定なヒドロキシ保護基を表す〕の化合物から幾つかの段階で合成することができる。そのような化合物からのXIIIの合成は、先ず慣用的水添分解条件を用いてベンジル基を除去し、得られたヒドロキシル基に次に適当なアシル化剤を用いてアシル化することにより行うことができる。次に慣用的手順を用いて芳香族ヒドロキシル基(単数又は複数)から保護基(単数又は複数)を除去することにより、式XIIIのポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルを与える。

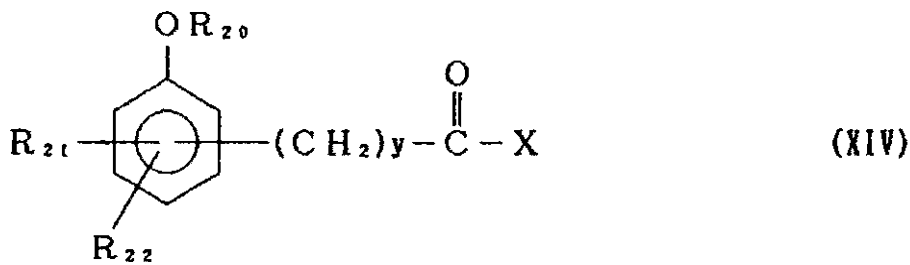
この反応で用いるのに適したアシル化剤には、アシル塩化物及び臭化物の如きアシルハロゲン化物及びカルボン酸無水物が含まれる。好ましいアシル化剤は式： $\text{R}_6\text{C}(\text{O})-\text{X}$ (式中、 R_6 は1~30個の炭素原子を有するアルキル、フェニル、又は7~36個の炭素原子を有するアラルキル又はアルカリールであり、 X はクロロ又はプロモである)を有するもの、及び式：

10

20

30

40



〔式中、Xは塩素又は臭素の如きハロゲンであり、 R_{20} は適当なヒドロキシル保護基であり、 R_{21} 及び R_{22} は、夫々独立に、水素、低級アルキル、低級アルコキシ、又は基- OR_{23} (式中、 R_{23} は適当なヒドロキシル保護基である)) であり、 y は0~10の整数である。〕

10

アシル化剤の特に好ましい群は、式 $R_{24}C(O)-X$ (式中、 R_{24} は4~12個の炭素原子を有するアルキルである) を有するものである。そのようなアシル化剤の代表的な例には、塩化セチル、塩化プロピオニル、塩化ブタノイル、塩化ピパロイル、塩化オクタノイル、塩化デカノイル等が含まれる。

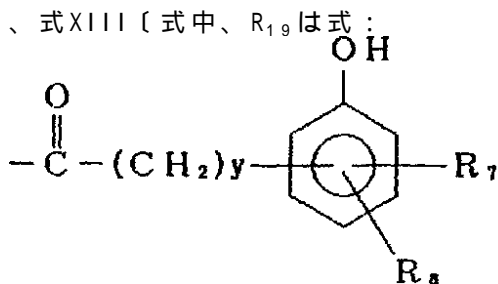
アシル化剤の別の特に好ましい群は、式XIV〔式中、 R_{20} はベンジルであり； R_{21} は水素、1~4個の炭素原子を有するアルキル、又は- OR_{25} (式中、 R_{25} は適当なヒドロキシル保護基、好ましくはベンジルである)) であり； R_{22} は水素であり； y は0、1又は2である〕を有するものである。そのようなアシル化剤の代表的な例には、塩化4-ベンジルオキシベンゾイル、塩化3-ベンジルオキシベンゾイル、塩化4-ベンジルオキシ-3-メチルベンゾイル、塩化4-ベンジルオキシフェニルアセチル、塩化3-(4-ベンジルオキシフェニル)プロピオニル等が含まれる。

20

一般にこのアシル化反応は、約0.95~約1.2モル当量のアシル化剤を用いて行われる。反応は、トルエン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル等の如き不活性溶媒中で約25~約150の範囲の温度で約0.5~約48時間で行われるのが典型的である。アシル化剤としてアシルハロゲン化物を用いた場合、反応は、トリエチルアミン、ジ(イソプロピル)-エチルアミン、ピリジン、又は4-ジメチルアミノピリジンの如き、反応中に発生した酸を中和することができる充分な量のアミンの存在下で行うのが好ましい。

式XIIIのポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルの特に好ましい群は、ポリ(オキシアルキレン)部分の各端に同じヒドロキシ芳香族エステル基を有するもの、即ち

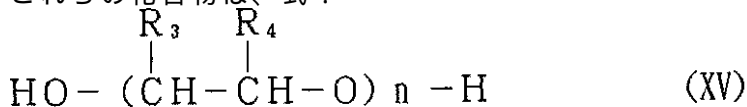
30



(R_7 は R_1 と同じ基であり、 R_8 は R_2 と同じ基であり、 x 及び y は同じ整数である) を有するアシル基である) の化合物である。

40

これらの化合物は、式：



(式中、 R_3 、 R_4 、及び n は上で定義した通りである。)

を有するポリ(オキシアルキレン)ジオールから、XVに存在するヒドロキシル基の各々を式IVのヒドロキシ芳香族カルボン酸又は式IXのアシルハロゲン化物で、上述の合成法を用いてエステル化することにより製造することができる。式XVのポリ(オキシアルキレン)ジオールは、市販されているか、又は慣用的手順により、例えば、アルコキシド又はフェノキシド金属塩VIの代わりに水酸化ナトリウム又はカリウムを用い、上述の酸化アルキレ

50

ン重合反応で製造することができる。

燃料組成物

本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルは、エンジン付着物、特に吸込バルブ付着物を防止及び抑制するための、炭化水素燃料に入れる添加物として有用である。希望の付着物抑制を達成するのに必要な添加物の適切な濃度は、用いた燃料の種類、エンジンの型、他の燃料添加剤の存在によって変化する。

一般に、炭化水素燃料中の本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルの濃度は、重量で、約50~約2500ppm、好ましくは75~1,000ppmの範囲になるであろう。他の付着物抑制添加物を用いた場合、本発明の添加物の使用量は一層少なくすることができる。

本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルは、約150° F~400° F(約65~205)の範囲で沸騰する不活性で安定な親油性(即ち、ガソリンに溶解する)有機溶媒を用いて濃厚物として配合してもよい。好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン、又は一層高い沸点の芳香族又は芳香族シンナーの如き脂肪族又は芳香族炭化水素溶媒を用いる。炭化水素溶媒と組合せて、イソプロパノール、イソブチルカルビノール、n-ブタノール等の如き約3~8個の炭素原子を有する脂肪族アルコールも、本発明の添加物と共に用いるのに適している。濃厚物では、添加物の量は、一般に約10~約70重量%、好ましくは10~50重量%、一層好ましくは20~40重量%の範囲にある。

ガソリン燃料では、他の燃料添加物を本発明の添加物と共に用いてもよく、それらには例えば、t-ブチルメチルエーテルの如き酸素付加剤(oxygenate)、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルの如きアンチノック剤、及びヒドロカルビルアミン、ヒドロカルビルポリ(オキシアルキレン)アミン、又はスクシンイミドの如き他の分散剤/清浄剤が含まれる。更に、酸化防止剤、金属不活性化剤、解乳化剤を存在させてもよい。ディーゼル燃料では、流動点降下剤、流動性改良剤、セタン改良剤等の如き他のよく知られた添加物を用いることができる。

燃料可溶性非揮発性キャリアー流体又は油も、本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステルと共に用いることができる。キャリアー流体は、不揮発性残渣(NVR)を実質的に増大する化学的に不活性な炭化水素可溶性液体ビヒクルであるか、又は必要なオクタン価上昇に対し圧倒的に寄与することのない、燃料添加剤組成物の溶媒を含まない液体部分である。

キャリアー流体は天然又は合成の油でもよく、例えば、鉱油、精製石油系油、水素化及び非水素化ポリオレフィンを含めた合成ポリアルカン及びアルケン、及び例えば、ルイス(Lewis)による米国特許第4,191,537号明細書に記載されているもののような合成ポリオキシアルケン誘導油でもよい。

これらのキャリアー流体は、本発明の燃料添加物のためのキャリアーとして働き、付着物の除去及び付着遅延に役立つものと考えられている。キャリアー流体は、本発明のヒドロキシ芳香族ポリ(オキシアルケン)化合物と組合せて用いると、相乗的付着物抑制特性を示す。

キャリアー流体は、重量で、炭化水素燃料の約100~約5000ppm、好ましくは燃料の400~3000ppmの範囲の量で用いられるのが典型的である。好ましくは、キャリアー流体対付着物抑制添加物の比は、約0.5:1~約10:1、一層好ましくは1:1~4:1、最も好ましくは約2:1の範囲にある。

燃料濃厚物として用いる場合、キャリアー流体は一般に約20~約60重量%、好ましくは30~50重量%の範囲の量で存在する。

〔実施例〕

次の実施例は、本発明の特定の態様及びその合成製造を例示するために与えられており、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

例 1

塩化 4 - ベンジルオキシベンゾイルの製造

磁気攪拌器及び乾燥用管を具えたフラスコに、10.0gの 4 - ベンジルオキシ安息香酸及び1

10

20

30

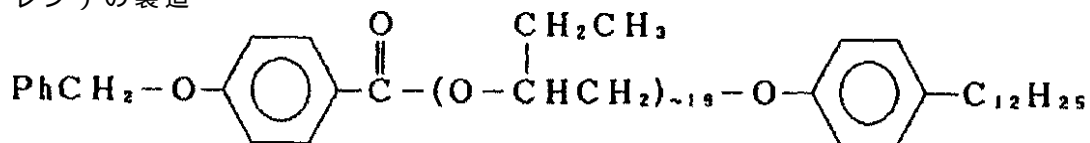
40

50

00mlの無水ジエチルエーテルを入れ、次に19.1mlの塩化オキサリルを添加した。得られた混合物を室温で16時間攪拌し、次に溶媒を真空除去し、10.8gの希望の酸塩化物を生成させた。

例 2

- (4 - ベンジルオキシベンゾイル) - - 4 - ドデシルフェノキシポリ (オキシブチレン) の製造



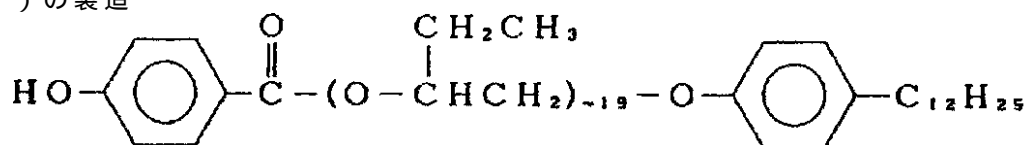
10

例 1 からの塩化 4 - ベンジルオキシベンゾイル (10.8g) を、平均19のオキシブチレン単位を有する - ヒドロキシ - - 4 - ドデシルフェノキシポリ (オキシブチレン) (米国特許第4,160,648号明細書の実施例 6 に記載されているのと本質的に同様にして調製された) 72.2g及び無水トルエン150mlと一緒にした。次にトリエチルアミン (6.41ml) 及び 4 - ジメチルアミノピリジン (0.54g) を添加し、得られた混合物を窒素中還流するまで16時間加熱した。次に反応を室温へ冷却し、300mlのジエチルエーテルで希釈した。有機層を1%塩酸水溶液で2回洗浄し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄し、飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。次に有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、溶媒を真空除去し、76.5gの明褐色の油を生成させた。その油をシリカゲルによるクロマトグラフにかけ、ヘキサン/ジエチルエーテル/エタノール (8:1.5:0.5) で溶離し、無色の油として希望の生成物43.2gを得た。

20

例 3

- (4 - ヒドロキシベンゾイル) - - 4 - ドデシルフェノキシポリ (オキシブチレン) の製造



例 2 からの生成物15.9gを、50mlの酢酸エチル及び50mlの酢酸に入れた溶液に、木炭に5%のパラジウムを付着したもの3.48gを含有させ、それをパール (Parr) 低圧水素化器で35~40psiで16時間水添分解した。触媒を濾過し、トルエンを用いて真空中で残留酢酸を除去することにより、無色の油として希望の生成物14.6gを得た。生成物は平均19のオキシブチレン単位を持っていた。IR [ニート (neat)] 1715cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) 7.9、7.3、[ABカルテット (quartet)、4H]、7.1 - 7.25 (m、2H)、6.7 - 6.9 (m、2H)、5.05 - 5.15 (m、1H)、3.1 - 4.0 (m、56H)、0.5 - 1.9 (m、120H)。

30

同様に、上記手順及び適当な出発材料及び反応剤を用いることにより、次の化合物を製造することができる。

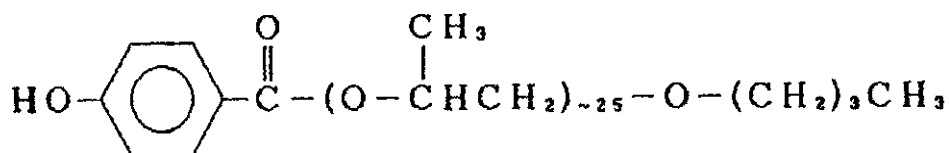
- (4 - ヒドロキシベンゾイル) - - n - ブチルオキシポリ (オキシブチレン) ;
- (4 - ヒドロキシベンゾイル) - - 4 - t - ブチルフェノキシポリ (オキシブチレン) ;
- (4 - ヒドロキシベンゾイル) - - 4 - オクタコシルフェノキシポリ (オキシブチレン) ;
- (4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシベンゾイル) - - 4 - ドデシルフェノキシポリ (オキシブチレン) ;
- (4 - ヒドロキシ - 3 - メチベンゾイル) - - 4 - ドデシルフェノキシポリ (オキシブチレン) ; 及び
- (3,4 - ジヒドロキシベンゾイル) - - 4 - ドデシルフェノキシポリ (オキシブチレン) 。

40

例 4

- (4 - ヒドロキシベンゾイル) - - n - ブトキシポリ (オキシプロピレン) の製造

50



磁気攪拌器、温度計、ディーン・スターク (Dean - Stark) トラップ、窒素導入口、及び還流凝縮器を具えたフラスコに、4.52gの4 - ヒドロキシ安息香酸、50.0gの平均25のオキシプロピレン単位を有する - ヒドロキシ - - n - ブトキシポリ (オキシプロピレン) (ユニオン・カーバイド社からLB385として市販されている) 及び0.56gのp - トルエンサルホン酸を入れた。反応を120 に16時間加熱し、次に室温へ冷却した。ジエチルエーテル (750ml) を添加し、有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄し、飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。次に有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して51.7gの褐色の油を与えた。その油をシリカゲルによるクロマトグラフにかけ、ヘキサン / 酢酸エチル / エタノール (49:49:2) で溶離し、黄色の油として希望の生成物25.2gを得た。その生成物は平均25のオキシプロピレン単位を持っていた。IR (ニート) 1715cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) 7.9、6.85 (ABカルテット、4H)、5.05 - 5.15 (m、1H)、3.1 - 4.0 (m、76H)、1.4 - 4.6 (m、2H)、1.25 - 1.4 (m、2H)、0.9 - 1.4 (m、75H)、0.75 - 0.9 (t、3H)。

同様に、上記手順及び適当な出発材料及び反応剤を用いることにより、次の化合物を製造することができる：

- (4 - ヒドロキシベンゾイル) - - 4 - t - ブチルフェノキシポリ (オキシプロピレン) ;
- (4 - ヒドロキシベンゾイル) - - 4 - ドデシルフェノキシポリ (オキシプロピレン) ;
- (4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシベンゾイル) - - n - ブトキシポリ (オキシプロピレン) ;
- (4 - ヒドロキシ - 3 - メチベンゾイル) - - n - ブトキシポリ (オキシプロピレン) ; 及び
- (3,4 - ジヒドロキシベンゾイル) - - n - ブトキシポリ (オキシブチレン)。

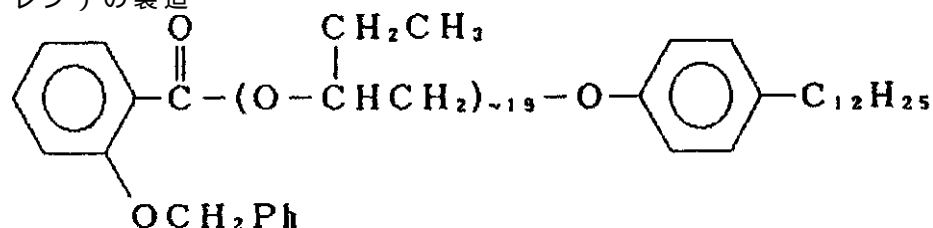
例 5

塩化 2 - ベンジルオキシベンゾイルの製造

磁気攪拌器及び乾燥用管を具えたフラスコに、15.0gの2 - ベンジルオキシ安息香酸及び150mlの無水ジクロロメタンを入れ、次に28.7mlの塩化オキサリルを添加した。反応を室温で16時間攪拌し、次に溶媒を真空中で除去し、16.2gの希望の酸塩化物を得た。

例 6

- (2 - ベンジルオキシベンゾイル) - - 4 - ドデシルフェノキシポリ (オキシブチレン) の製造



例 5 からの塩化 2 - ベンジルオキシベンゾイル (16.2g) を、平均19のオキシブチレン単位を有する - ヒドロキシ - - 4 - ドデシルフェノキシポリ (オキシブチレン) (米国特許第4,160,648号明細書の実施例 6 に記載されているのと本質的に同様にして製造された108.3g及び無水トルエン225mlと一緒にした。トリエチルアミン (9.6ml) 及び4 - ジメチルアミノピリジン (0.8g) を添加し、反応を窒素中還流するまで16時間加熱し、次に室温へ冷却し、500mlのジエチルエーテルで希釈した。有機層を1%の塩酸水溶液で2回洗浄し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄し、飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。次に有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して明褐色

10

20

30

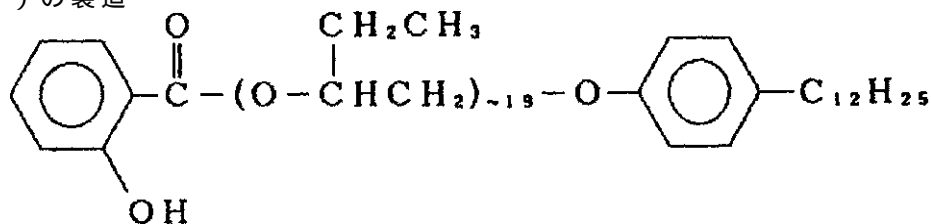
40

50

の油119.2gを得た。その油をシリカゲルによるクロマトグラフにかけ、ヘキサン/ジエチルエーテル/エタノール(8:1.5:0.5)で溶離し、明褐色の油として希望の生成物73.0gを得た。

例7

- (2 - ヒドロキシベンゾイル) - - 4 - ドデシルフェノキシポリ(オキシブチレン)の製造

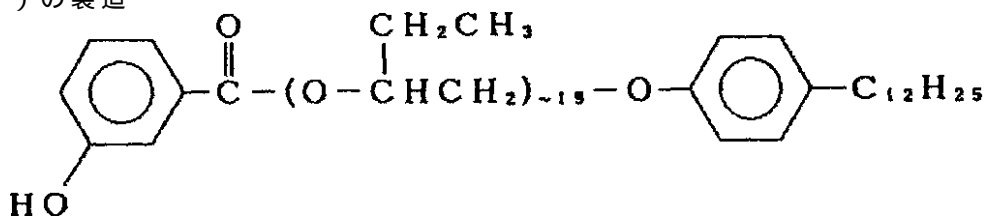


10

例6からの生成物30.8gを95mlの酢酸エチル及び95mlの酢酸に入れた溶液に、木炭上に10%のパラジウムを付着させたもの3.39gを含有させ、それをパール低圧水素化器で35~40psiで16時間水添分解した。触媒を濾過し、溶媒を真空除去し、次に残留酢酸をトルエンにより真空中共沸除去することにより、明褐色の油として希望の生成物28.9gを得た。生成物は平均19のオキシブチレン単位を持っていた。IR(ニート) 1673cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3) 10.85(s, 1H)、7.8-8.2(m, 8H)、5.1-5.3(m, 1H)、3.2-4.1(m, 56H)、0.5-1.9(m, 21H)。

例8

- (3 - ヒドロキシベンゾイル) - - 4 - ドデシルフェノキシポリ(オキシブチレン)の製造



20

磁気攪拌器、温度計、ディーン・スタークトラップ、窒素導入口、及び還流凝縮器を具えたフラスコに、5.08gの3-ヒドロキシ安息香酸、50.0gの平均19のオキシブチレン単位を有する 3-ヒドロキシ - 4 - ドデシルフェノキシポリ(オキシブチレン)(米国特許第4,160,648号明細書の実施例6に記載されているのと本質的に同様にして製造された)及び0.53gのp-トルエンスルホン酸を入れた。反応を130℃に48時間加熱し、次に室温へ冷却した。ジエチルエーテル(750ml)を添加し、有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄し、飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。次に有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して47.8gの褐色の油を与えた。その油をシリカゲルによるクロマトグラフにかけ、ヘキサン/酢酸エチル/エタノール(78:20:2)で溶離し、黄色の油として希望の生成物16.5gを得た。その生成物は平均19のオキシブチレン単位を持っていた。IR(ニート) 1716cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3) 6.6-7.6(m, 8H)、4.9-5.2(m, 1H)、3.1-4.0(m, 56H)、0.5-1.9(m, 21H)。

30

40

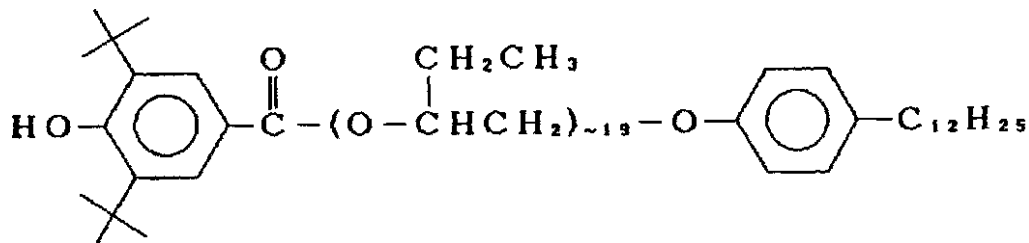
例9

塩化3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルの製造

磁気攪拌器、還流凝縮器、及び窒素導入口を具えたフラスコに、1.88gの3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸及び15mlの塩化チオニルを入れた。反応を2時間還流し、室温で16時間攪拌した。過剰の塩化チオニルを真空除去し、白色の固体として希望の酸塩化物2.2gを得た。

例10

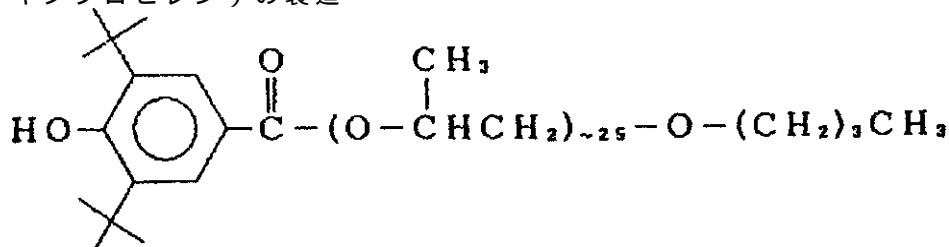
- (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル) - - 4 - ドデシルフェノキシポリ(オキシブチレン)の製造



例 9 からの塩化3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル (2.2g) を、平均19のオキシブチレン単位を有する -ヒドロキシ- -4-ドデシルフェノキシポリ (オキシブチレン) (米国特許第4,160,648号明細書の実施例 6 に記載されているのと本質的に同様に製造された) 13.6g及び無水トルエン50mlと一緒にした。トリエチルアミン (1.17ml) 及び4-ジメチルアミノピリジン (0.1g) を添加し、反応を窒素中還流するまで16時間加熱し、次に室温へ冷却し、100mlのヘキサンで希釈した。有機層を水で2回洗浄し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で1回洗浄し、飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、真空中で濃縮し、油を与えた。その油をシリカゲルによるクロマトグラフにかけ、ヘキサン/ジエチルエーテル/エタノール (6:3.5:0.5) で溶離し、黄色の油として希望の生成物3.0gを得た。IR (ニート) 1715cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.8 (s, 2H)、7.1 - 7.25 (m, 2H)、6.7 - 6.9 (m, 2H)、5.7 (s, 1H)、7.1 - 7.25 (m, 2H)、6.7 - 6.9 (m, 2H)、5.7 (s, 1H)、5.05 - 5.15 (m, 1H)、3.1 - 4.0 (m, 56H)、0.5 - 1.9 (m, 138H)。

例 11

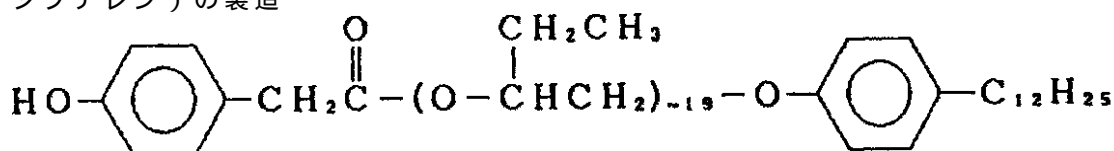
- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル) - -*n*-ブトキシポリ (オキシプロピレン) の製造



例 9 に記載したようにして製造された塩化3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル (8.0g) を、平均25のオキシプロピレン単位を有する -ヒドロキシ- -*n*-ブトキシポリ (オキシプロピレン) (ユニオン・カーバイド社からLB385として市販されている) 46.2g及び無水トルエン200mlと一緒にした。トリエチルアミン (4.4ml) 及び4-ジメチルアミノピリジン (0.37g) を添加し、反応を窒素中還流するまで16時間加熱し、次に室温へ冷却し、500mlのヘキサンで希釈した。有機層を水で2回洗浄し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で1回洗浄し、飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、真空中で濃縮し、油を与えた。その油をシリカゲルによるクロマトグラフにかけ、ヘキサン/ジエチルエーテル/エタノール (6:3.5:0.5) で溶離し、黄色の油として希望の生成物42.0gを得た。その生成物は平均25のオキシプロピレン単位を持っていた。IR (ニート) 1715cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.8 (s, 2H)、5.7 (s, 1H)、5.05 - 5.15 (m, 1H)、3.2 - 3.9 (m, 75H)、0.9 - 1.6 (m, 97H)、0.75 - 0.9 (t, 3H)。

例 12

- [(4-ヒドロキシフェニル)アセチル] - -4-ドデシルフェノキシポリ (オキシブチレン) の製造



10

20

30

40

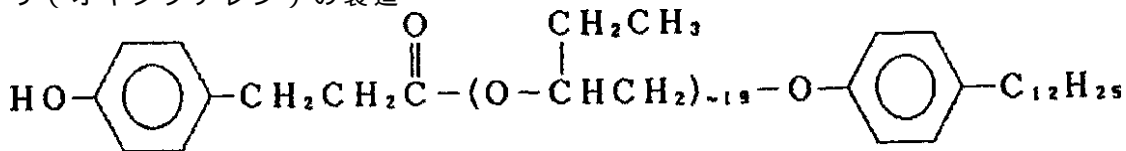
50

磁気攪拌器、温度計、ディーン・スタークトラップ、窒素導入口、及び還流凝縮器を具えたフラスコに、4.66gの4-ヒドロキシフェニル酢酸、50.0gの平均19のオキシブチレン単位を有する - ヒドロキシ - - 4 - ドデシルフェノキシポリ(オキシブチレン)(米国特許第4,160,648号明細書の実施例6に記載されているのと本質的に同様にして製造された)及び0.63gのp-トルエンスルホン酸を入れた。反応を120 に16時間加熱し、次に室温へ冷却した。ジエチルエーテル(750ml)を添加し、有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄し、次に飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して51.6gの褐色の油を与えた。その油をシリカゲルによるクロマトグラフにかけ、ヘキサン/酢酸エチル/エタノール(93:5:2)で溶離し、黄色の油として希望の生成物26.2gを得た。その生成物は平均19のオキシブチレン単位を持っていた。IR(ニート) 1742cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ 6.7-7.25(m, 8H)、4.8-5.0(m, 1H)、3.1-4.05(m, 58H)、0.5-1.9(m, 120H)。

10

例13

- [3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン] - - 4 - ドデシルフェノキシポリ(オキシブチレン)の製造



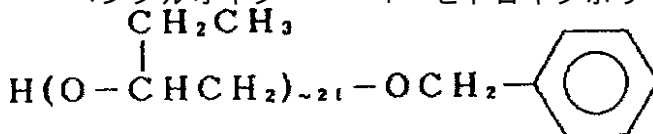
磁気攪拌器、温度計、ディーン・スタークトラップ、窒素導入口、及び還流凝縮器を具えたフラスコに、5.09gの3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、50.0gの平均19のオキシブチレン単位を有する - ヒドロキシ - - 4 - ドデシルフェノキシポリ(オキシブチレン)(米国特許第4,160,648号明細書の実施例6に記載されているのと本質的に同様にして製造された)及び0.63gのp-トルエンスルホン酸を入れた。反応を120 に16時間加熱し、次に室温へ冷却した。ジエチルエーテル(750ml)を添加し、有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄し、飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して52.7gの褐色の油を与えた。その油をシリカゲルによるクロマトグラフにかけ、ヘキサン/酢酸エチル/エタノール(93:5:2)で溶離し、黄色の油として希望の生成物37.5gを得た。IR(ニート) 1735cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ 6.7-7.25(m, 8H)、4.8-5.0(m, 1H)、3.1-4.05(m, 56 H)、2.9(t, 2H)、2.55(t, 2H)、0.5-0.9(m, 120H)。

20

30

例14

- ベンジルオキシ - - 4 - ヒドロキシポリ(オキシブチレン)の製造



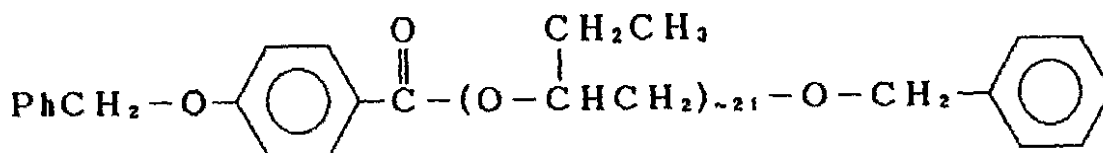
機械的攪拌器、温度計、添加漏斗、還流凝縮器、及び窒素導入口を具えたフラスコに、鉍油中に入れた水素化カリウムの35重量%分散物を1.59g入れた。ベンジルアルコール(5.0g)を250mlの無水トルエン中に溶解したものを滴下した。水素の発生が収まった後、反応を還流するまで3時間加熱し、次に室温へ冷却した。次に1,2-エポキシブタン(99.6ml)を滴下し、反応を16時間還流させた。反応を室温へ冷却し、5mlのメタノールで停止(g uench)し、500mlのジエチルエーテルで希釈した。得られた混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で洗浄し、次に水及び飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去して64.1gの黄色の油を生成させた。その油をシリカゲルによるクロマトグラフにかけ、ヘキサン/酢酸エチル/エタノール(90:8:2)で溶離し、明黄色の油として希望の生成物40gを得た。

40

例15

- (4-ベンジルオキシベンゾイル) - - ベンジルオキシポリ(オキシブチレン)の製造

50

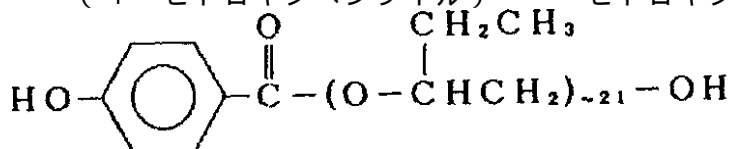


例1からの塩化4-ベンジルオキシベンゾイル(10.8g)を、例14からの4-ベンジルオキシ-4'-ヒドロキシポリ(オキシブチレン)(15.0g)及び50mlの無水トルエンと一緒にした。次にトリエチルアミン(1.3ml)及び4-ジメチルアミノピリジン(0.55g)を添加し、得られた混合物を窒素中還流するまで16時間加熱した。次に反応を室温へ冷却し、100mlのジエチルエーテルで希釈した。有機層を1%の塩酸水溶液で2回洗浄し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄し、飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。次に有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去して、黄色の油として希望の生成物16.8gを得た。

10

例16

(4-ヒドロキシベンゾイル)-4'-ヒドロキシポリ(オキシブチレン)の製造



例15からの生成物16.8gを100mlの酢酸エチル及び100mlの酢酸に入れた溶液に、木炭上に5%のパラジウムを付着させたもの3.0gを含有させ、それをパール低圧水素化器で35~40 psiで16時間水添分解した。触媒を濾過し、残留酢酸をトルエンにより真空中で除去することにより、黄色の油として希望の生成物14.8gを得た。その生成物は平均21のオキシブチレン単位を持っていた。IR(ニート) 1715cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3) 7.9、6.8(ABカルテット、4H)、5.05-5.15(m、1H)、3.1-3.9(m、62H)、0.6-1.9(m、105H)。

20

比較例A

ポリイソブチルの製造

磁気攪拌器、還流凝縮器、温度計、添加漏斗、及び窒素導入口を具えたフラスコに、203.2gのフェノールを入れた。そのフェノールを40度に暖め、三フッ化硼素エーテレート(73.5ml)を滴下した。ウルトラビス(Ultravis)10ポリイソブテン〔ブリテッシュ・ペトロリアム(Britishi Petroleum)から入手できる分子量950、メチルビニリデン異性体76%、1040g〕を1,863mlのヘキサン中に溶解したものを、22~27度の温度を維持するのに十分な速度で反応混合物に添加した。次に反応混合物を16時間室温で攪拌した。次に濃厚水酸化アンモニウム(400ml)を添加し、混合物を2リットルのヘキサンで希釈した。得られた混合物を水で洗浄し(2リットルずつ3回)、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去して1,056.5gの油を生成させた。この油は80%の希望のポリイソブチルフェノール及び20%のポリイソブテンを含むことが、 ^1H NMR、及びシリカゲルによるクロマトグラフで、先ずヘキサンで溶離し、次にヘキサン/酢酸エチル/エタノール(93:5:2)で溶離することにより決定された。

30

例17

単シリンダーエンジン試験

試験化合物をガソリン中に混合し、それらの付着物減少能力を、ASTM-CFR単シリンダーエンジン試験で決定した。

40

ウォークシャ(Waukesha)CFR単シリンダーエンジンを用いた。各実験を15時間行い、その時間が終わった時、吸込バルブを取り出し、ヘキサンで洗浄し、秤量した。前に決定した綺麗なバルブの重量を、実験が終わった時のバルブの重量から差し引いた。二つの重量の差は、付着物の重量である。付着物の量が少ない程、添加物は優れていることを示している。試験の操作条件は次の通りであった：水冷ジャケット温度、 200°F ；真空度、12in Hg；空気・燃料比、12；点火スパークタイミング、 40°BTC ；エンジン速度、1800rpm；エンジンオイル、市販30W油。

吸込バルブに付着した炭素質付着物の量(mg)を、試験化合物の各々について表Iに報告

50

する。

表 I

吸込バルブ付着物重量 (mg)

| 試料 ¹ | 実験 1 | 実験 2 | 平均 |
|-----------------|-------|-------|-------|
| 基礎燃料 | 214.7 | 193.7 | 204.2 |
| 例 3 | 7.1 | 9.1 | 8.1 |
| 例 4 | 127.7 | 128.4 | 128.1 |
| 例 7 | 150.1 | 215.4 | 182.7 |
| 例 8 | 62.3 | 57.5 | 59.9 |
| 例 10 | 108.0 | 95.1 | 101.6 |
| 例 11 | 117.1 | 124.6 | 120.9 |
| 例 12 | 84.6 | 98.4 | 91.5 |
| 例 13 | 90.5 | 90.7 | 90.6 |
| 例 16 | 41.1 | 43.0 | 42.1 |

¹ 200ppmの活性体 (ppma) で。

上記単シリンダーエンジン試験で用いた基礎燃料は、燃料清浄剤を含まないレギュラーオクタン無鉛ガソリンであった。試験化合物を、その基礎燃料と200ppm (ppm活性体) の濃度を与えるように混合した。

表 I のデータは、本発明のポリ (オキシアルキレン) ヒドロキシ芳香族エステル (例 3、4、7、8、10、11、12、16) によって与えられる吸込バルブ付着物の減少は、基礎燃料と比較して顕著であることを例示している。

例 18

多シリンダーエンジン試験

本発明のポリ (オキシアルキレン) ヒドロキシ芳香族エステルを、実験室用多シリンダーエンジンで試験し、それらの吸込バルブ及び燃焼室付着物抑制性能について調べた。試験エンジンは、ゼネラル・モーターズ社で製造された4.3リットル、TBI (スロット体噴射)、V6エンジンであった。

主要なエンジン形状を表 II に記載する：

表II
エンジン形状

| | | |
|---------|----------|----|
| シリンダー内径 | 10.16 cm | |
| ストローク | 8.84 cm | |
| 排気量 | 4.3リットル | 10 |
| 圧搾比 | 9.3:1 | |

試験エンジンは、典型的な駆動条件を表す指定された荷重及び速度計画に従って40時間（1日24時間）操作した。試験中のエンジン操作工程を表IIIに記載する。

表III

エンジン駆動工程

| 工程 | モード | モード時間 (秒) ¹ | ダイナモメーター 荷重 (kg) | エンジン速度 (rpm) | |
|----|--------|---------------------------|---------------------|-----------------|----|
| 1 | アイドル | 60 | 0 | 800 | |
| 2 | 市内走行 | 150 | 10 | 1,500 | |
| 3 | 加速 | 40 | 25 | 2,800 | |
| 4 | 重HWY走行 | 210 | 15 | 2,200 | |
| 5 | 軽HWY走行 | 60 | 10 | 2,200 | 30 |
| 6 | アイドル | 60 | 0 | 800 | |
| 7 | 市内走行 | 180 | 10 | 1,500 | |
| 8 | アイドル | 60 | 0 | 800 | |

¹ 工程番号3を除き、全ての工程で15秒の移行変速期間が含まれている。

工程3は20秒の移行変速期間を含んでいる。

試験実験は、全て市販無鉛燃料として代表的な同じ基礎ガソリンを用いて行なった。結果を表IVに記載する。

10

20

30

40

表IV

多シリンダーエンジン試験結果

| 試料 ¹ | | 吸込バルブ付着物 ² | 燃焼室付着物 ² | |
|-----------------|------|-----------------------|---------------------|----|
| 基礎燃料 | 実験 1 | 951 | 1887 | 10 |
| | 実験 2 | 993 | 1916 | |
| | 平均 | 972 | 1902 | |
| 例 3 | 実験 1 | 48 | 2173 | 20 |
| | 実験 2 | 48 | 2205 | |
| | 平均 | 48 | 2189 | |
| 比較例 A | 実験 1 | 229 | 2699 | 20 |
| | 実験 2 | 218 | 2738 | |
| | 平均 | 224 | 2719 | |

¹ 400ppmの活性体 (ppma)。

² mgによる。

上記多シリンダーエンジン試験で用いた基礎燃料は、燃料清浄剤を含んでいなかった。試験化合物を、基礎燃料と400ppm (ppm活性体) の濃度を与えるように混合した。表IVのデータは、基礎燃料に比較して、本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エステル(例3)によって吸込バルブ付着物が著しく減少することを例示している。更に、IVのデータは、既知のポリイソブチルフェノール燃料添加物(比較例A)に比較して、本発明のポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ芳香族エーテル(例3)によって燃焼室付着物が著しく減少することを更に例示している。

フロントページの続き

(72)発明者 チャーベック, リチャード イー.
アメリカ合衆国 94931 カリフォルニア州コタティ, サイプレス アベニュー 8962

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特許第3349153(JP, B2)
特表平07-506146(JP, A)
特開平06-001984(JP, A)
特開昭54-153623(JP, A)
米国特許第03944594(US, A)
米国特許第04032562(US, A)
特開昭59-232176(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C10L 1/00-11/08
C07C 69/00-68/96
CA(STN)
REGISTRY(STN)