

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4903330号  
(P4903330)

(45) 発行日 平成24年3月28日(2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月13日(2012.1.13)

(51) Int.Cl.	F I
C 1 O L 1/22 (2006.01)	C 1 O L 1/22
C 1 O L 1/182 (2006.01)	C 1 O L 1/182
C 1 O L 1/188 (2006.01)	C 1 O L 1/188
C 1 O L 10/04 (2006.01)	C 1 O L 10/04

請求項の数 25 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2001-300126 (P2001-300126)
(22) 出願日	平成13年9月28日(2001.9.28)
(65) 公開番号	特開2002-146372 (P2002-146372A)
(43) 公開日	平成14年5月22日(2002.5.22)
審査請求日	平成20年9月26日(2008.9.26)
(31) 優先権主張番号	09/675504
(32) 優先日	平成12年9月29日(2000.9.29)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	598037547
	シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエルシー
	アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94583、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード 6001
(73) 特許権者	501381217
	シェブロン・オロナイト・テクノロジー・ビー・ブイ
	オランダ王国、ロッテルダム、3196KD フォンデリンゲンプラート、ペトロリウムウェフ 32
(74) 代理人	100074675
	弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マンニヒ縮合物、ポリ（オキシアルキレン）モノオールおよびカルボン酸を含む燃料添加剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分からなる燃料添加剤組成物：

a) (1) アルキル基の数平均分子量が 300 乃至 5000 である高分子量アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物、(2) 少なくとも1個の活性水素原子を持つアミノ基を含むアミン、および(3) アルデヒドからなり、そして反応物(1)、(2) および(3) それぞれのモル比が、1:0.1~10:0.1~10 であるマンニヒ縮合物；

b) 平均分子量が 500 乃至 5000 であり、そしてオキシアルキレン基が  $C_2 \sim C_5$  のオキシアルキレン基であり、炭化水素基が  $C_1 \sim C_{30}$  の炭化水素基である炭化水素基末端ポリ（オキシアルキレン）モノオール；および

c) 炭素原子数 8 ~ 30 のモノカルボン酸；

ただし、a) : b) : c) の重量比は、100 : 50 : 1 乃至 100 : 400 : 100 の範囲にある。

【請求項 2】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物のアルキル基の数平均分子量が 400 乃至 3000 である請求項 1 に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項 3】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物のアルキル基の数平均分子量が 500 乃至 2000 である請求項 2 に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項 4】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物のアルキル基の数平均分子量が700乃至1500である請求項3に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項5】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物がポリアルキルフェノールである請求項1に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項6】

ポリアルキルフェノールがポリプロピルフェノールまたはポリイソブチルフェノールである請求項5に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項7】

ポリアルキルフェノールがポリイソブチルフェノールである請求項6に記載の燃料添加剤組成物。

10

【請求項8】

ポリイソブチルフェノールが、メチルビニリデン異性体を少なくとも70%含有するポリイソブテンから誘導される請求項7に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項9】

マンニヒ縮合物のアミン成分が、下記式を有するアルキレンポリアミンである請求項1に記載の燃料添加剤組成物。

【化2】



[式中、Aは炭素原子数が1～10の二価アルキレン基であり、そしてyは1～10の整数である]

20

【請求項10】

アルキレンポリアミンがポリエチレンポリアミンである請求項9に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項11】

ポリエチレンポリアミンがジエチレントリアミンである請求項10に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項12】

反応物(1)、(2)および(3)それぞれのモル比が、1.0 : 0.5 ~ 2.0 : 1.0 ~ 3.0である請求項1に記載の燃料添加剤組成物。

30

【請求項13】

マンニヒ縮合物のアルデヒド成分が、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドまたはホルマリンである請求項1に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項14】

炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオールの数平均分子量が900乃至1500の範囲にある請求項1に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項15】

炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオールの炭化水素基末端ポリオキシアルキレン基のオキシアルキレン基が、C<sub>3</sub> ~ C<sub>4</sub>のオキシアルキレン基である請求項1に記載の燃料添加剤組成物。

40

【請求項16】

炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオールのオキシアルキレン基がC<sub>3</sub>のオキシプロピレン基である請求項15に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項17】

炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオールのオキシアルキレン基がC<sub>4</sub>のオキシブチレン基である請求項15に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項18】

炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオールの炭化水素基がC<sub>7</sub> ~ C<sub>30</sub>のアルキルフェニル基である請求項1に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項19】

50

モノカルボン酸がオレイン酸である請求項 1 に記載の燃料添加剤組成物。

【請求項 2 0】

ガソリンまたはディーゼル燃料の沸点範囲の沸点を有する主要量の炭化水素燃料と、堆積物抑制に有効な量の請求項 1 乃至 1 9 のうちのいずれかの項に記載の燃料添加剤組成物とを含む燃料組成物。

【請求項 2 1】

2 0 乃至 1 0 0 0 p p m のマンニツヒ縮合物、1 0 乃至 4 0 0 0 p p m の炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオール、および 1 乃至 1 0 0 p p m のカルボン酸を含む請求項 2 0 に記載の燃料組成物。

【請求項 2 2】

3 0 乃至 4 0 0 p p m のマンニツヒ縮合物、2 0 乃至 8 0 0 p p m の炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオール、及び 1 乃至 2 0 p p m のカルボン酸を含む請求項 2 1 に記載の燃料組成物。

【請求項 2 3】

6 5 乃至 2 0 5 の範囲の沸点を有する不活性で安定な親油性有機溶剤と、1 0 乃至 9 0 重量%の請求項 1 乃至 1 9 のうちのいずれかの項に記載の添加剤組成物とを含む燃料濃縮物。

【請求項 2 4】

請求項 1 に記載の a)、b)、c) の各成分と一緒にブレンドする際に、マンニツヒ縮合物とカルボン酸とを室温乃至 1 0 0 の範囲の温度と一緒にブレンドすることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料添加剤組成物を製造する方法。

【請求項 2 5】

内燃機関のエンジン堆積物の生成を抑制する方法であり、請求項 2 0、2 1 もしくは 2 2 に記載の燃料組成物を用いて内燃機関を作動させることからなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マンニツヒ縮合物、炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオール、およびカルボン酸を含む燃料添加剤組成物に関するものである。ある観点では、本発明は、エンジン堆積物、特に吸気弁堆積物などのエンジン吸気系堆積物を防止および抑制するために、これらの添加剤組成物を燃料組成物に使用することに関する。別の観点では、本発明は、燃料添加剤組成物の相溶性を改善する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

多数の堆積物形成物質は炭化水素燃料に内在しているものである。これらの物質は、内燃機関に使用したときに、燃料が接触するエンジンの限定された領域及びその周囲に堆積物を形成する傾向にある。一般的にそして時にはひどく、堆積物の形成によって負荷を負う代表的な領域としては、キャブレタ口、スロットル本体およびベンチュリ、エンジン吸気弁などがある。

【0 0 0 3】

堆積物は車両の運転に悪影響を与える。例えば、キャブレタスロットル本体およびベンチュリにおける堆積物は、燃焼室へのガス混合物の燃料対空気比率を増加させ、それにより燃焼室から排出される未燃焼の炭化水素および一酸化炭素の量を増加させる。高い燃料-空気比率はまた、車両から得られうるガス走行距離を低減する。

【0 0 0 4】

エンジン吸気弁の堆積物は一方、非常に酷くなると、燃焼室へのガス混合物の流れを制限する。この制限は、エンジンにおいて空気と燃料を不足させ、結果として出力不足を起こさせる。弁堆積物はまた、燃焼や不適切なバルブシートのために弁故障の確率を増加させる。さらに、これらの堆積物はちぎれて燃焼室に侵入し、おそらくはピストン、ピストンリング、エンジンヘッドなどに機械的損傷をもたらすことになる。

## 【 0 0 0 5 】

これら堆積物の形成は、燃料に活性清浄剤を加えることによって阻止することも取り除くこともできる。これら清浄剤は、有害な堆積物による堆積を受けやすいこれらの領域を洗浄するように機能し、それによりエンジンの性能および寿命を増大させる。程度の差こそあるものの、これらの機能を果たす清浄剤型のガソリン添加剤が今日、多数市販されている。

## 【 0 0 0 6 】

エンジン堆積物の生成の防止および抑制のための燃料添加剤として、マンニッヒ縮合物が当該分野では知られている。例えば、1980年11月4日発行の米国特許第4231759号（ウデルホーフェン、外）明細書には、高分子量のアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物と、少なくとも1個の活性水素原子を持つアミノ基を含むアミンと、ホルムアルデヒドなどのアルデヒドとのマンニッヒ縮合によって得られた反応生成物が開示されている。この特許には更に、そのようなマンニッヒ縮合物は、キャブレタ表面および吸気弁の堆積物の生成抑制のために有用な燃料用清浄添加剤であると教示されている。

10

## 【 0 0 0 7 】

1999年3月2日発行の米国特許第5876468号（モレトン）明細書には、ポリイソブチレン中の末端オレフィン二重結合の少なくとも70%がビニリデン型であるポリイソブチレン置換フェノールと、アルデヒドと、エチレンジアミン（EDA）とのマンニッヒ反応生成物からなる化合物が開示されている。この化合物は、ジメチルアミノプロピルアミン（DMAPA）、ジエチレントリアミン（DETA）、およびトリエチレントラアミン（TEETA）から製造されるマンニッヒ化合物よりも、炭化水素燃料において有効な清浄剤であることが明らかにされている。しかしながら、他の化合物も基油燃料に比べれば良好な清浄特性を示すことが明らかにされている。モレトンはまた、EDAマンニッヒ、アルコキシル化アルキルフェノール、および芳香族溶媒からなる添加剤パッケージも開示している。

20

## 【 0 0 0 8 】

一般に、マンニッヒ縮合物は他の燃料添加剤成分と組み合わせて用いられる。例えば、ポリオレフィンやポリエーテル化合物も、当該分野では燃料添加剤としてよく知られている。エンジン堆積物の生成の防止および抑制のために、二種類以上のこのような燃料添加剤の組合せによる利点の増大に文献が言及するのは稀なことではない。

30

## 【 0 0 0 9 】

1996年5月7日発行の米国特許第5514190号（カニンガム、外）明細書には、（a）高分子量のアルキル置換フェノールとアミンとアルデヒドのマンニッヒ反応生成物、（b）ポリ（オキシアルキレン）カルバメート、および（c）ポリ（オキシアルキレン）アルコール、グリコール又はポリオール、またはそのモノ又はジエーテルからなる、吸気弁堆積物の生成の抑制のための燃料添加剤組成物が開示されている。

## 【 0 0 1 0 】

1997年6月3日発行の米国特許第5634951号（コルッチ、外）明細書には、清浄剤としてマンニッヒ縮合物を含むガソリン組成物が開示されている。この特許には、吸気弁堆積物の生成、そして/または吸気弁固着を最少にする、あるいは低減するに際して、マンニッヒ縮合物の有効性を高めるために、液体ポリアルキレンを含むキャリヤ油を組成物に加えてもよいことが教示されている。

40

## 【 0 0 1 1 】

1997年12月16日発行の米国特許第5697988号（マルファー、外）明細書には、（a）高分子量のアルキル置換フェノールとアミンとアルデヒドのマンニッヒ反応生成物、（b）ポリオキシアルキレン化合物、好ましくはポリオキシアルキレングリコールまたはそのモノエーテル誘導体、および（c）任意にポリ-アルファ-オレフィンからなる、燃料噴射器、吸気弁および燃焼室の堆積物の生成を低減する燃料添加剤組成物が開示されている。

## 【 0 0 1 2 】

50

2000年4月11日発行の米国特許第6048373号(マルファ、外)明細書には、(a)火花点火の内燃燃料、(b)マンニツヒ清浄剤、および(c)分子量分布(Mw/Mn)が1.4かそれ以下のポリブテンからなる燃料組成物が開示されている。

【0013】

1982年11月2日発行の米国特許第4357148号(グレイフ)明細書には、火花点火の内燃機関における燃費の改善とともに、オクタン要求値の増加の抑制または逆戻りは、特定の油溶性の脂肪族ポリアミンと、炭素原子数6までのモノオレフィンの特定の低分子量重合体および/または共重合体とを、特定の比率でオクタン要求値の増加を防ぐ量で含有する燃料組成物を、燃焼充填で導入することによって達成されることが開示されている。

10

【0014】

1989年10月31日発行の米国特許第4877416号(キャンベル)明細書には、(a)平均分子量が約750~10000で少なくとも1個の塩基性窒素原子を持つ約0.001~1.0重量%の炭化水素置換アミン又はポリアミン、および(b)平均分子量が約500~5000の炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオールを含有する燃料組成物であって、該燃料組成物における炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオールの重量%が、炭化水素置換アミン又はポリアミンの量の約0.01~100倍の範囲にある燃料組成物が開示されている。

【0015】

1991年4月9日発行の米国特許第5006130号(エイロ、外)明細書には、(a)少なくとも1つのオレフィン重合体鎖を含み、ポリアミンの分子量が約600~10000である油溶性の脂肪族アルキレンポリアミンの形態にある、百万分の約2.5重量部以上の塩基性窒素と、(b)燃料組成物を基準として、百万分の約75~約125重量部の特定の油溶性オレフィン重合体、ポリ(オキシアルキレン)アルコール、グリコール又はポリオールまたはそのモノ又はジエーテル誘導体、非芳香族ナフタレン系、パラフィン系石油、またはポリアルファオレフィンとの混合物を含有する無鉛ガソリン組成物が開示されている。この特許には更に、実際のところ、脂肪族ポリアミン成分の塩基性窒素含量は通常は、約4.0以下であること、そして脂肪族ポリアミンが、N-ポリイソブテニル-N', N'-ジメチル-1,3-ジアミノプロパンなどの分子量1050の脂肪族ジアミンであるとき、これは一般に約100~160ppmの濃度に相当することが教示されている。

20

30

【0016】

1995年4月11日発行の米国特許第5405419号(アンサリ、外)明細書には、(a)少なくとも1個の塩基性窒素原子を持ち、炭化水素基の数平均分子量が約700~3000である燃料可溶性の脂肪族炭化水素置換アミン、(b)重合体の数平均分子量が約350~3000であるC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>のモノオレフィンのポリオレフィン重合体、および(c)数平均分子量が約500~5000である炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオールからなる燃料添加剤組成物が開示されている。この特許には更に、これらの添加剤を含む燃料組成物は一般に、約50~500重量ppmの脂肪族アミン、約50~1000重量ppmのポリオレフィン、および約50~1000重量ppmのポリ(オキシアルキレン)モノオールを含有すると教示されている。この特許にはまた、脂肪族アミン、ポリオレフィンおよびポリ(オキシアルキレン)モノオールをそれぞれ125ppm含む燃料組成物は、125ppmの脂肪族アミンと125ppmのポリ(オキシアルキレン)モノオールを含む組成物よりも、良好な堆積物の生成の抑制性能をもたらすことが開示されている。

40

【0017】

1974年3月19日発行の米国特許第3798247号(ピアセク及びカール)明細書には、マンニツヒ縮合条件下での反応は他の化学反応と同様に、理論上の完了まで至らず、反応物の一部、一般的にはアミンであるが、は未反応のまま、あるいは共存生成物として部分的にのみ反応して残っていることが開示されている。不純なマンニツヒ生成物は

50

また、通常、ホルムアルデヒドとポリアミンの高分子量縮合物であるように見えるマンニッヒ縮合反応の不溶性粒子状副生成物も少量含んでいる。アミンおよびアミン副生成物は、貯蔵中に曇りの発生をを招き、そしてディーゼル油配合物においては、ディーゼルエンジンのピストンリング溝の炭質堆積物とスカートワニスの急速な蓄積を招く。不溶性または溶解度がぎりぎりの副生成物は、濾過による除去が実質的に不可能であり、また生成物の濾過速度を大きく制限する。これらの欠点は、マンニッヒ反応からの固形物形成の量を減らすために、反応中に長鎖のカルボン酸を加えることによって克服することができた。これは、特定のポリアミン - ホルムアルデヒド縮合物をアミド型結合の形成によって可溶化するためであると考えられた。特に、オレイン酸はアルキルフェノールの 0.1 ~ 0.3 モル / モルで良好に作用した。未消費のまたは部分的に反応したアミンの量については、この特許には記載されていなかった。

10

#### 【 0 0 1 8 】

1982年6月6日発行の米国特許第4334085号(バザレイ及びウデルホーフェン)明細書には、マンニッヒ縮合物は、アミノ基転移することができ、そしてこれを利用して、米国特許第3748247号明細書で直面している副生成物アミン - ホルムアルデヒド樹脂の生成の問題を、脂肪酸を使用する必要無しに解決できることが開示されている。米国特許第4334085号明細書は、アミノ基転移を、ポリアミンを単窒素アミンに換えるための、単窒素アミンをベースとするマンニッヒ付加物とポリアミンとの反応として定義した。この特許の実施例では、米国特許第3798247号明細書で述べられている未消費のアミンと部分反応したアミンは、単に未消費なのではなくて、マンニッヒ縮合反応の生成物と化学的平衡にあるにちがいないと推定されている。米国特許第4334085号明細書の実施例1では、マンニッヒ縮合物は、0.5モルのポリイソブチルフェノール、1.0モルのジエチルアミン、および1.1モルのホルムアルデヒドから製造される。この生成物0.05モルに、0.05モルのテトラエチレンペンタアミン(TEPA)を加え、次いで混合物に窒素を吹き込みながら155℃に加熱した。TEPAは、マンニッヒとの平衡によって利用可能になったジエチルアミンを窒素がストリップして除いたとき、マンニッヒ中のジエチルアミンの80~95%を置換した。

20

#### 【 0 0 1 9 】

1994年11月1日発行の米国特許第5360460号(モズゼン、外)明細書には、(A)アルキレンオキシド縮合物またはその反応生成物とアルコール、(B)モノカルボキシル脂肪酸、および(C)炭化水素アミンまたはその反応生成物とアルキレンオキシドからなる燃料添加剤組成物が開示されている。この燃料添加剤組成物は、噴射口の洗浄、ディーゼル車両の燃料系統の潤滑、および燃料系統の腐食の最少化を扱っている。しかしながら、マンニッヒ縮合物の使用については全く開示されてもいないし、示唆されてもいない。

30

#### 【 0 0 2 0 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、エンジン堆積物、特に吸気弁堆積物などのエンジン吸気系堆積物の生成の優れた抑制をもたらす燃料添加剤組成物を提供することにある。

#### 【 0 0 2 1 】

また、本発明は、エンジン堆積物のすぐれた抑制をもたらす燃料組成物および燃料濃縮物を提供することにもある。

40

また、本発明は、燃料添加剤組成物の相溶性を改善する方法を提供することにもある。さらに、本発明は、内燃機関のエンジン堆積物の生成を抑制する方法を提供することにもある。

#### 【 0 0 2 2 】

##### 【課題を解決するための手段】

マンニッヒ縮合物、炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオール、およびカルボン酸の特定の組合せは、エンジン堆積物、特に吸気弁堆積物などのエンジン吸気系堆積物の優れた抑制をもたらす、興味深い燃料添加剤組成物を与えることがこの度見いだされた

50

。

【 0 0 2 3 】

従って、本発明は、下記成分からなる新規な燃料添加剤組成物を提供することにある。

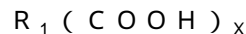
a) (1) アルキル基の数平均分子量が約 3 0 0 乃至約 5 0 0 0 である高分子量アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物、(2) 少なくとも 1 個の活性水素原子を持つアミノ基を含むアミン、および(3) アルデヒドからなり、そして反応物(1)、(2) および(3) それぞれのモル比が、1 : 0 . 1 ~ 1 0 : 0 . 1 ~ 1 0 であるマンニッヒ縮合物；

b) 平均分子量が約 5 0 0 乃至約 5 0 0 0 であり、そしてオキシアルキレン基が  $C_2 \sim C_5$  のオキシアルキレン基であり、炭化水素基が  $C_1 \sim C_{30}$  の炭化水素基である炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオール；および

c) 下記式で表されるカルボン酸またはその無水物：

【 0 0 2 4 】

【 化 7 】



【 0 0 2 5 】

[ 式中、 $R_1$  は炭素原子数が約 2 ~ 約 5 0 の炭化水素基を表し、そして  $x$  は 1 ~ 約 4 の整数を表す ]。

【 0 0 2 6 】

また、本発明は、ガソリンまたはディーゼル燃料の沸点範囲の沸点を有する主要量の炭化水素と、堆積物の生成の抑制に有効な量の本発明の燃料添加剤組成物とからなる燃料組成物を提供する。

【 0 0 2 7 】

また、本発明は、約 1 5 0 ° F 乃至約 4 0 0 ° F の範囲の沸点を有する不活性で安定な親油性有機溶剤と、約 1 0 乃至約 9 0 重量 % の本発明の燃料添加剤組成物とからなる燃料濃縮物を提供する。

【 0 0 2 8 】

さらに、本発明は、本発明の燃料添加剤組成物の成分を一緒にブレンドすることからなる、燃料添加剤組成物の相溶性を改善する方法を提供する。

【 0 0 2 9 】

さらにまた、本発明は、本発明の燃料添加剤組成物を含む燃料組成物を用いて内燃機関を作動させることにより、内燃機関のエンジン堆積物を抑制する方法を提供することにもある。

【 0 0 3 0 】

本発明は、数ある因子の中でも、マンニッヒ縮合物、炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオール、およびカルボン酸の興味深い組合せが、エンジン堆積物、特に吸気弁堆積物などのエンジン吸気系堆積物の生成に対して優れた抑制作用をもたらすという、驚くべき発見に基づいている。マンニッヒ中の少量の低分子量アミンとアミン - ホルムアルデヒド中間物(両方とも水溶性アミンとして測定される)が、耐食性を付与するために燃料添加剤配合物に一般に使用される有機酸混合物と相互作用することは珍しいことではない。この相互作用は、不溶性物質や曇り、凝集塊の生成を招くことがある。従って、残留アミンと相互作用する選択したカルボン酸または無水物の存在によって配合物の相溶性が著しく改善されることは、極めて驚くべきことである。さらに、選択したカルボン酸または無水物は耐食性をもたらす。よって、相溶性の改善は不溶性物質や曇り、凝集塊の減少となって現れる。

【 0 0 3 1 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の燃料添加剤組成物は、マンニッヒ縮合物、炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオール、およびカルボン酸から構成される。

【 0 0 3 2 】

[ 定義 ]

10

20

30

40

50

本発明について詳細に述べる前に、以下の用語は、特にことわらない限りは以下の意味である。

「炭化水素基」は、主として炭素と水素からなる有機基を意味し、脂肪族、脂環式、芳香族、またはそれらの組合せ、例えばアラルキルまたはアルカリアルなどであってもよい。このような炭化水素基はまた、脂肪族不飽和、すなわちオレフィンまたはアセチレン不飽和を含んでいてもよく、そしてヘテロ原子、例えば酸素または窒素、または塩素などのハロゲンを少量含んでいてもよい。カルボキシル脂肪酸と結合して用いられるとき、炭化水素基はオレフィン不飽和も含んでいることになる。

【 0 0 3 3 】

「アルキル基」は、直鎖および分枝鎖両方のアルキル基を意味する。

10

「アルキレン基」は、少なくとも炭素原子数 2 の直鎖および分枝鎖両方のアルキレン基を意味する。代表的なアルキレン基としては、例えばエチレン ( - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - )、プロピレン ( - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - )、イソプロピレン ( - C H ( C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> - )、n - ブチレン ( - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - )、sec - ブチレン ( - C H ( C H<sub>2</sub> C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> - )、および n - ペンチレン ( - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - ) 等を挙げることができる。

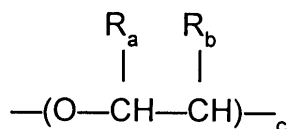
【 0 0 3 4 】

「ポリオキシアルキレン基」は、下記一般式を有する重合体またはオリゴマーを意味する。

【 0 0 3 5 】

【 化 8 】

20



【 0 0 3 6 】

[ 式中、R<sub>a</sub> および R<sub>b</sub> はそれぞれ独立に、水素または低級アルキル基であり、そして c は約 5 ~ 約 1 0 0 の整数である ]

本明細書において、特定のポリオキシアルキレン化合物におけるオキシアルキレン単位の数に言及するとき、この数は、特にことわらない限りは、そのような化合物中のオキシアルキレン単位の平均数を意味すると理解すべきである。

30

【 0 0 3 7 】

「燃料」または「炭化水素燃料」は、ガソリンおよびディーゼル燃料の沸点範囲の沸点を有する通常は液体の炭化水素を意味する。

【 0 0 3 8 】

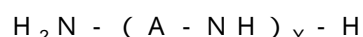
[ マンニッヒ縮合物 ]

本発明に用いられるマンニッヒ反応生成物は、アルキル置換基の数平均分子量が約 3 0 0 乃至約 5 0 0 0 であるアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物、好ましくはポリアルキル置換基が、数平均分子量が約 3 0 0 乃至約 5 0 0 0、より好ましくは約 4 0 0 乃至約 3 0 0 0 の 1 - モノ - オレフィン重合体から誘導されたポリアルキルフェノール；少なくとも 1 個の > N H 基を含むアミン、好ましくは下記式のアルキレンポリアミン；およびアルデヒド、好ましくはホルムアルデヒドを、溶媒の存在下で縮合することにより得られる。

40

【 0 0 3 9 】

【 化 9 】



【 0 0 4 0 】

[ 式中、A は炭素原子数が 1 ~ 約 1 0 の二価アルキレン基であり、そして y は 1 ~ 約 1 0 の整数である ]

【 0 0 4 1 】

本発明の燃料添加剤組成物において添加剤として有用な高分子量のマンニッヒ反応生成物

50



は好ましくは、マンニヒ縮合物の製造に用いられる従来法に従って、上記の反応物を高分子量アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物、アミンおよびアルデヒドの各モル比が、およそ1.0:0.1~10:0.1~10で使用して製造される。好適な縮合操作には、室温乃至約95の温度でホルムアルデヒド試薬（例えばホルマリン）を、単独の、あるいはベンゼン、キシレンまたはトルエンなどの容易に除去可能な有機溶媒中の、あるいは溶媒-精製ニュートラル油中の、アミンとアルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物の混合物に加えて、次いで反応混合物を高温（約120乃至約175）で加熱しながら、反応の水分を上方で蒸留し分離することが含まれる。こうして得られた反応生成物は、濾過し、そして所望により溶媒で希釈して仕上げられる。

#### 【0042】

本発明に用いられるマンニヒ反応生成物添加剤は好ましくは、アルキルフェノール、エチレンポリアミンおよびホルムアルデヒドを、反応物の各モル比を、1.0:0.5~2.0:1.0~3.0にして、反応させることによって生成した高分子量のマンニヒ縮合物から誘導される。ここで、アルキルフェノールのアルキル基の数平均分子量は約300乃至約5000である。

#### 【0043】

高分子量アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物の代表的なものは、ポリプロピルフェノール、ポリブチルフェノール、およびその他のポリアルキルフェノールであり、ポリイソブチルフェノールが最も好ましい。ポリアルキルフェノールは、BF<sub>3</sub>などのアルキル化触媒の存在下で、フェノールを高分子量のポリプロピレン、ポリブチレンおよび他のポリアルキレン化合物でアルキル化して、フェノールのベンゼン環に数平均分子量が約300乃至約5000のアルキル置換基を付与することにより得ることができる。

#### 【0044】

ヒドロキシ芳香族化合物のアルキル置換基は、高分子量のポリプロピレン、ポリブテン、およびモノ-オレフィン、主として1-モノ-オレフィンのその他重合体から誘導することができる。モノ-オレフィンと共重合可能なモノマーとの共重合体であって、共重合体分子が少なくとも約90重量%のモノ-オレフィン単位を含むものも使用できる。特定の例としては、ブテン（1-ブテン、2-ブテン、およびイソブチレン）と共重合可能なモノマーとの共重合体であって、共重合体分子が少なくとも約90重量%のプロピレンとブテンの単位をそれぞれ含むものがある。プロピレンまたは該ブテンと共重合可能な該モノマーとしては、重合体の油溶性をそれほど低下させない非反応性の極性基、例えばクロロ、プロモ、ケト、エーテルまたはアルデヒドを低い比率で含むモノマーを挙げることができる。プロピレンまたは該ブテンと重合したコモノマーは、脂肪族であってもよいし、また非脂肪族基、例えばスチレン、メチルスチレン、p-ジメチルスチレンおよびジビニルベンゼン等を含むこともできる。プロピレンまたは該ブテンと共重合するモノマーに課せられた上記の制限から、該重合体およびプロピレンと該ブテンの共重合体は実質的に脂肪族炭化水素重合体であることが明らかである。よって、得られたアルキル化フェノールは実質的には、数平均分子量が約300乃至約5000のアルキル炭化水素置換基を含んでいる。

#### 【0045】

上記の高分子量ヒドロキシ芳香族化合物に加えて、使用してもよいその他のフェノール化合物としては、数ある中でも、レゾルシノール、ヒドロキノン、クレゾール、カテコール、キシレノール、ヒドロキシ-ジ-フェニル、ベンジルフェノール、フェネチルフェノール、ナフトール、トリルナフトールの高分子量アルキル置換誘導体を挙げることができる。そのような好ましいマンニヒ縮合物の製造には、ポリアルキルフェノール反応物、例えばポリプロピルフェノールおよびポリブチルフェノール、特にポリイソブチルフェノールが好ましく、そしてそのアルキル基の数平均分子量は約300乃至約5000、好ましくは約400乃至約3000、より好ましくは約500乃至約2000、そして最も好ましくは約700乃至約1500である。

#### 【0046】

上述したように、本発明に用いられるポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物のポリアルキル置換基は一般に、モノ - オレフィン、特に 1 - モノ - オレフィン、例えばエチレン、プロピレンおよびブチレン等の重合体または共重合体であるポリオレフィンから誘導することができる。使用するモノ - オレフィンは炭素原子数が約 2 ~ 約 24 であることが好ましく、より好ましくは炭素原子数約 3 ~ 約 12 である。より好ましいモノ - オレフィンとしては、プロピレン、ブチレン、特にイソブチレン、1 - オクテンおよび 1 - デセンを挙げることができる。そのようなモノ - オレフィンから製造されたポリオレフィンとしては、ポリプロピレン、ポリブテン、特にポリイソブテン、および 1 - オクテンや 1 - デセンから生成したポリアルファオレフィンを挙げることができる。

#### 【0047】

本発明に用いられるポリアルキルヒドロキシ芳香族化合物を製造するのに使用される好ましいポリイソブテンは、反応性の高いメチルビニリデン異性体を少なくとも約 20 %、好ましくはメチルビニリデン異性体を少なくとも約 50 %、そしてより好ましくは少なくとも約 70 % 含有するポリイソブテンである。好適なポリイソブテンとしては  $\text{BF}_3$  触媒を用いて製造されたものが挙げられる。メチルビニリデン異性体が全組成中高比率で占めるそのようなポリイソブテンの製造については、米国特許第 4152499 号及び第 4605808 号明細書に記載されている。

#### 【0048】

アルキルビニリデン含量が高い好適なポリイソブテンの例としては、ウルトラピス 10、分子量が約 950 でメチルビニリデン含量が約 76 % のポリイソブテン、およびウルトラピス 30、分子量が約 1300 でメチルビニリデン含量が約 74 % のポリイソブテンを挙げることができ、両方ともブリティッシュ・ペトロリウム社より入手できる。また、グリッソパル 1000、1300 および 2200 は BASF 社より入手できる。

#### 【0049】

アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物の好ましい立体配置は、パラ置換されたモノ - アルキルフェノールの立体配置である。しかしながら、マンニヒ縮合反応で容易に反応するアルキルフェノールであれば如何なるものを用いてもよい。従って、オルトモノ - アルキルフェノールおよびジアルキルフェノールは、本発明での使用に適している。

#### 【0050】

代表的なアミン反応物は、アルキレンポリアミン、主としてポリエチレンポリアミンである。マンニヒ反応生成物の製造での使用に適した、少なくとも 1 個の  $>\text{NH}$  基を含むその他の代表的な有機化合物もよく知られていて、モノ及びジ - アミノアルカンおよびそれらの置換類似物、例えばエチルアミン、ジメチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミンおよびジエタノールアミン；芳香族ジアミン、例えばフェニレンジアミン、ジアミノナフタレン；複素環式アミン、例えばモルホリン、ピロール、ピロリジン、イミダゾール、イミダゾリジンおよびピペリジン；メラミン、およびそれらの置換類似物を挙げることができる。

#### 【0051】

本発明で有用なアルキレンポリアミン反応物としては、各アルキレン基が 1 ~ 約 10 個の炭素原子を含む、直鎖、分枝鎖または環状のポリアミン；あるいは直鎖、分枝鎖および/または環状のポリアミンの混合物を挙げることができる。好ましいポリアミンは、分子当たり約 2 ~ 10 個の窒素原子を含むポリアミン、または分子当たり平均約 2 ~ 約 10 個の窒素原子を含むポリアミン混合物であり、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、ヘキサエチレンヘプタアミン、ヘプタエチレンオクタアミン、オクタエチレンノナアミン、ノナエチレンデカアミン、およびこのようなアミンの混合物である。対応するプロピレンポリアミン、例えばプロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレントトラアミン、テトラプロピレンペンタアミン、およびペンタプロピレンヘキサアミンも好適な反応物である。特に好ましいポリアミンは、窒素原子数約 3 ~ 約 7 のポリアミンまたはポリアミン混合物であり、そしてジエチレントリアミン、あるいは物理的および

10

20

30

40

50

化学的性質がジエチレントリアミンのそれに近いエチレンポリアミンとの組合せまたは混合物が最も好ましい。好適なポリアミンを選択するに際しては、得られる清浄分散剤とそれが混ぜ合わされるガソリン燃料混合物との相溶性を考慮すべきである。

【 0 0 5 2 】

通常、最も好ましいポリアミンであるジエチレントリアミンは、総じて全体的にジエチレントリアミンの組成に近い物理的および／または化学的組成を有するものの、少量の分枝鎖や環状のもの、並びにトリエチレンテトラアミンやテトラエチレンペンタアミン等の直鎖ポリエチレンポリアミンも含有しうる市販の混合物からなる。最良の結果を得るには、そのような混合物は、ジエチレントリアミンを沢山含む直鎖ポリエチレンポリアミンを少なくとも約 50 重量％、好ましくは少なくとも約 70 重量％含有すべきである。

10

【 0 0 5 3 】

アルキレンポリアミンは通常は、アンモニアとジクロロアルカンなどのジハロアルカンとの反応によって得られる。よって、アルキレンポリアミンは、アンモニア約 2 ～ 約 11 モルと、炭素原子数約 2 ～ 約 6 で塩素が異なる炭素上にあるジクロロアルカン 1 ～ 約 10 モルとの反応から得られる。

【 0 0 5 4 】

本発明に用いられる高分子量マンニッヒ反応生成物の製造に使用される代表的なアルデヒドとしては、脂肪族アルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、パレルアルデヒド、カプロアルデヒド、ヘプトアルデヒド、およびステアルアルデヒドを挙げることができる。使用してもよい芳香族アルデヒドとしては、ベンズアルデヒドおよびサリチルアルデヒドが挙げられる。本発明に使用される例示的な複素環式アルデヒドは、フルフラールおよびチオフエンアルデヒドなどである。パラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒドを生成する試薬、あるいはホルマリンなどのホルムアルデヒド水溶液も使用できる。最も好ましいのはホルムアルデヒドまたはホルマリンである。

20

【 0 0 5 5 】

[ 炭化水素基末端ポリ ( オキシアルキレン ) モノオール ]

本発明に用いられる炭化水素基末端ポリ ( オキシアルキレン ) 重合体は、モノヒドロキシ化合物、すなわち往々にしてモノヒドロキシポリエーテル、またはポリアルキレングリコールモノヒドロカルビルエーテル、または「キャップした」ポリ ( オキシアルキレン ) グリコールと称されるアルコールであり、そして炭化水素を末端基としない、すなわちキャップしていないポリ ( オキシアルキレン ) グリコール ( ジオール ) 又はポリオールとは区別されるべきである。炭化水素基末端ポリ ( オキシアルキレン ) アルコールは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドまたはペンチレンオキシドなどの低級アルキレンオキシドを、重合条件下でヒドロキシ化合物  $R_2OH$  (  $R_2$  はポリ ( オキシアルキレン ) 鎖をキャップする炭化水素基である ) に付加することによって生成する。これら重合体の製造方法および性質については、米国特許第 2841479 号及び第 2782240 号明細書およびカーク - オスマーの「化学工学大辞典」 ( Encyclopedia of Chemical Technology、第 2 版、第 19 巻、507 頁 ) に開示されている。重合反応において、単一種のアルキレンオキシド、例えばプロピレンオキシドを用いてもよく、その場合には生成物は単独重合体、例えばポリ ( オキシアルキレン ) プロパノールである。しかしながら、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、ヒドロキシ含有化合物にアルキレンオキシドの混合物、例えばプロピレンとブチレンオキシドの混合物を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共重合体もまた、本発明の実施においては満足できるポリ ( オキシアルキレン ) 重合体を与える。ランダム重合体は、オキシドの反応性が相対的に同等であるときは、より容易に製造される。場合によってはエチレンオキシドが他のオキシドと共重合するとき、エチレンオキシドの高い反応速度は、ランダム共重合体の製造を困難にする。いずれにしても、ブロック共重合体を製造することができる。ブロック共重合体は、ヒドロキシ含有化合物を重合条件下で最初に一種類のアルキレンオキシドに接触させ、次いで如何なる順序でもあるいは繰り返

30

40

50

し、残りのアルキレンオキシドに接触させることにより製造される。特定のブロック共重合体としては、好適なモノヒドロキシ化合物にプロピレンオキシドを重合させて、ポリ（オキシプロピレン）アルコールを生成させ、次いでポリ（オキシプロピレン）アルコールにブチレンオキシドを重合させることによって製造された重合体が代表的である。

【 0 0 5 6 】

一般に、ポリ（オキシアルキレン）重合体は、重合体鎖の長さが異なる化合物の混合物である。しかしながら、それらの性質は平均の組成および分子量で表される重合体の性質に極めて近い。

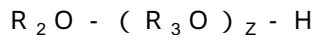
【 0 0 5 7 】

本発明に用いられるポリエーテルは、下記式で表すことができる。

10

【 0 0 5 8 】

【 化 1 0 】



【 0 0 5 9 】

[ 式中、 $R_2$ は炭素原子数が1～約30の炭化水素基であり、 $R_3$ は $C_2 \sim C_5$ のアルキレン基であり、そして $z$ はポリエーテルの分子量が約500乃至約5000であるような整数である ]

【 0 0 6 0 】

$R_2$ は $C_7 \sim C_{30}$ のアルキルフェニル基であることが好ましい。最も好ましくは、 $R_2$ はドデシルフェニルである。

20

【 0 0 6 1 】

$R_3$ は $C_3$ または $C_4$ のアルキレン基であることが好ましい。最も好ましくは、 $R_3$ は $C_3$ のアルキレン基である。

【 0 0 6 2 】

ポリエーテルの分子量は約750乃至約3000であることが好ましく、より好ましくは約900乃至約1500である。

【 0 0 6 3 】

[ カルボン酸 ]

本発明の燃料添加剤組成物は更に、カルボン酸化合物を含有する。本発明に用いられるカルボン酸は、下記式で表される化合物またはその無水物であることが好ましい。

30

【 0 0 6 4 】

【 化 1 1 】



【 0 0 6 5 】

[ 式中、 $R_1$ は炭素原子数が約2～約50の炭化水素基を表し、そして $x$ は1～約4の整数を表す ]

【 0 0 6 6 】

好ましい炭化水素基は、アルキル基およびアルケニル基などの脂肪族基であり、直鎖であっても分枝鎖であってもよい。好ましいカルボン酸の例としては、炭素原子数約8～約30の脂肪酸であり、その例としてはカプリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリット酸、カプロレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレイン酸、ヤシ油の脂肪酸、硬化魚油の脂肪酸、硬化ナタネ油の脂肪酸、硬化牛脂油の脂肪酸、および硬化パーム油の脂肪酸を挙げることができる。さらに例としては、ドデシルコハク酸およびその無水物が挙げられる。好ましい脂肪酸はオレイン酸である。

40

【 0 0 6 7 】

[ 相溶性の改善 ]

本発明の一つの観点は、下記成分と一緒にブレンドすることからなる燃料添加剤組成物の相溶性を改善する方法であって、その際に、マンニヒ縮合物とカルボン酸とを、約室温

50

(約20)乃至約100の範囲の温度と一緒にブレンドする。

a) (1)アルキル基の数平均分子量が約300乃至約5000である高分子量アルキル置換ヒドロキシ芳香族化合物、(2)少なくとも1個の活性水素原子を持つアミノ基を含むアミン、および(3)アルデヒドからなり、そして反応物(1)、(2)および(3)それぞれのモル比が、1:0.1~10:0.1~10であるマンニッヒ縮合物；

b) 平均分子量が約500乃至約5000であり、そしてオキシアルキレン基が $C_2 \sim C_5$ のオキシアルキレン基であり、炭化水素基が $C_1 \sim C_{30}$ の炭化水素基である炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオール；および

c) 下記式で表されるカルボン酸またはその無水物：

【0068】

【化12】

$R_1(COOH)_x$

【0069】

[式中、 $R_1$ は炭素原子数が約2~約50の炭化水素基を表し、そしてxは1~約4の整数を表す]。

【0070】

一般に、カルボン酸の量はマンニッヒ縮合物の重量の約1乃至約10%であって、あるいは通常は、マンニッヒ縮合物中の水溶性アミン当量当たりカルボン酸約0.2乃至約1.5当量である。

【0071】

燃料添加剤の適用において、マンニッヒ縮合物など分散剤成分中の少量の低分子量アミンの存在が、配合物の非相溶性(例えば、ある種の腐食防止剤や抗乳化剤と)、および大気過敏性(例えば、大気中の二酸化炭素との反応)を招くことがある。例えば、腐食防止剤は一般に分子量が広範囲にわたる有機酸の複合混合物である。これらは、マンニッヒ成分中の痕跡量の低分子量アミンと反応することがあり、室温では不溶性塩が生成し、高温では不溶性アミンが生成する。配合物の非相溶性および大気過敏性は、曇り、凝集塊、固形物、および/またはゼラチン状物質が時間をかけて配合物中に生じることによって明らかになる。非相溶性は、空気が無くても生じることがある。そのために、アミン分散剤型燃料添加剤の製造方法に、低分子量アミンを低レベルまで除去する工程が含まれることがあるし、あるいは配合の際に相溶性の問題が処理されることがある。しかしながら、マンニッヒ縮合物の独特の化学はいずれの解決法でも考慮されなければならない。特に、この生成物を精製工程でまたは配合物を製造した後に加熱し過ぎると、化学平衡によって更に低分子量のアミンが発生することがある。従って、マンニッヒ反応後に未消費のアミンとアミン-ホルムアルデヒド中間物を低レベルまで低減する経済的な方法、もしくは水溶性アミンを配合物相溶性に対して無害にする化学的清掃物質が必要とされている。

本発明のマンニッヒ縮合物のカルボン酸処理は、所望の完成燃料添加剤組成物中の他の添加剤との相溶性を改善するものである。この場合の相溶性は一般には、本発明の成分並びに適用可能な処理比率で燃料可溶性であるものが、通常の条件下で他の添加剤も沈殿させないことを意味する。相溶性の改善は、不溶性物質や曇り、凝集塊の減少となって現れる。

【0072】

[燃料組成物]

本発明の燃料添加剤組成物は一般に、エンジン堆積物、特に吸気弁堆積物の生成を防止し、抑制するために炭化水素燃料に用いられる。通常は、エンジン堆積物の所望の抑制は、本発明の添加剤組成物を含有する燃料組成物を用いて内燃機関を作動させることにより達成される。エンジン堆積物の所望の抑制を達成するのに必要な添加剤の適正濃度は、使用する燃料の種類、エンジンの種類、エンジン油、作動条件、および他の燃料添加剤の有無によって異なる。

【0073】

本発明の燃料添加剤組成物は炭化水素燃料に、一般には100万分の約31乃至約400

10

20

30

40

50

0重量部(ppm)の範囲の濃度で用いられ、好ましくは約51乃至約2500ppmの範囲である。

【0074】

個々の成分に関しては、本発明の燃料添加剤組成物を含有する炭化水素燃料は、一般にはマンニヒ縮合物成分を約20乃至約1000ppm、好ましくは約30乃至約400ppm、炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオール成分を約10乃至4000ppm、好ましくは約20乃至約800ppm、そしてカルボン酸を1乃至約100ppm、好ましくは1乃至約20ppm含有する。マンニヒ縮合物と炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオールとオレフィン重合体とカルボン酸の重量比は、一般には約100:50:1乃至約100:400:10の範囲にあり、好ましくは約100:50:1乃至約100:300:5の範囲にある。

10

【0075】

マンニヒ縮合物とカルボン酸は、約室温(約20)乃至約100の範囲の温度で一緒にブレンドすることが好ましく、より好ましくは約室温乃至約75であり、そして最も好ましくは約室温乃至約60である。

【0076】

本発明の燃料添加剤組成物は、沸点が約150°F乃至約400°F(約65乃至約205)の範囲にある不活性で安定な親油性の(すなわち、ガソリンに溶解する)有機溶剤を用いて、濃縮物として配合することができる。好ましくは、脂肪族または芳香族炭化水素溶剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、またはより高沸点の芳香族炭化水素または芳香族シンナーが用いられる。炭化水素溶剤と組み合わせ、イソプロパノール、イソブチルカルピノールおよびn-ブタノールなどの約3~約8個の炭素原子を含む脂肪族アルコールも、本発明の添加剤と一緒に使用するのに適している。濃縮物において、添加剤の量は一般には約10乃至約70重量%の範囲にあり、好ましくは約10乃至約50重量%、より好ましくは約20乃至約40重量%の範囲にある。

20

【0077】

ガソリン燃料において、その他の燃料添加剤を本発明の添加剤組成物と併用してもよく、その例としては、t-ブチルメチルエーテルなどの酸素化剤、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルなどのアンチノック剤、および炭化水素アミン、またはスクシンイミドなどの他の清浄分散剤を挙げることができる。さらに、酸化防止剤、腐食防止剤、金属不活性化剤、抗乳化剤、その他の防止剤およびキャブレタ又は燃料噴射器清浄剤が含まれていてもよい。

30

【0078】

ディーゼル燃料においては、その他の周知の添加剤、例えば流動点降下剤、流動性付与剤、潤滑性付与剤、あるいはセタン価向上剤などを使用することができる。

【0079】

本発明の燃料添加剤組成物と一緒に用いられるガソリンおよびディーゼル燃料としては、硫黄、芳香族炭化水素およびオレフィンのレベルが一般的な量からほんの痕跡量の範囲に渡るクリーン燃焼ガソリン、および硫黄および芳香族炭化水素のレベルが一般的な量からほんの痕跡量の範囲に渡るクリーン燃焼ディーゼル燃料も挙げることができる。

40

【0080】

燃料可溶性の不揮発性キャリア液(またはキャリア油)もまた、本発明の燃料添加剤組成物と一緒に使用してもよい。キャリア液は、オクタン要求値の増加に大幅に寄与することなく、不揮発性残渣(NVR)または燃料添加剤組成物の非溶剤液体成分を実質的に増加させる、化学的に不活性な炭化水素可溶性液体媒体である。キャリア液は天然油であっても合成油であってもよく、例えば、鉱油、精製した石油、水素化及び非水素化ポリアルファオレフィンを含む合成ポリアルカンおよびアルケン類、および合成ポリオキシアルキレン誘導液体、例えば米国特許第4191537号[ルイス]明細書に記載のもの、およびポリエステル類、例えば米国特許第3756793号[ロビンソン]及び第5004478号[ボーゲル、外]明細書、およびヨーロッパ特許出願第356726号[1990年

50

3月7日発行]及び第382159号[1990年8月16日発行]公報に記載のものがある。

【0081】

これらのキャリヤ液は、本発明の燃料添加剤組成物の担体として働き、またエンジン堆積物、特に吸気弁などエンジン吸気システムの堆積物を抑制するのを助けると考えられる。キャリヤ液はまた、本発明の燃料添加剤組成物と組み合わせて使用すると、相乗作用によってエンジン堆積物の抑制性能を発揮することができる。

【0082】

キャリヤ液は、一般には炭化水素燃料に対して重量で約25乃至約5000ppmの範囲の量で用いられ、好ましくは燃料に対して約100乃至約3000ppmの範囲にある。キャリヤ液と燃料添加剤の比率は、好ましくは約0.2:1乃至約10:1の範囲にあり、より好ましくは約0.5:1乃至約3:1の範囲にある。

【0083】

キャリヤ液を燃料濃縮物に使用する場合に、その量は一般には約20乃至約60重量%の範囲にあり、好ましくは約30乃至約50重量%の範囲にある。

【0084】

【実施例】

本発明について、本発明の特定の有利な態様を示す以下の実施例により更に説明する。実施例は、本発明を説明するために呈示されるのであって、それによって本発明が限定されるものではない。

【0085】

以下の実施例および表において、燃料添加剤組成物の成分を次のように定義する。

A)「マンニヒ」は、ポリイソブチルフェノール、ホルムアルデヒドおよびジエチレントリアミンを1:2:1の比率で、実施例1に記載する方法で反応させて製造したマンニヒ縮合物を意味する。ポリイソブチルフェノールは、米国特許第5300701号に記載のようにして、少なくとも70%のメチルビニリデン異性体を含むポリイソブチレンから生成させた。

B)オレイン酸は、コグニス製のTIO5として市販されているもの、並びにJ.T.ベーカー社および他の供給会社製のものであった。

C)「POPA」は、平均分子量が約1000のドデシルフェニル末端ポリ(オキシプロピレン)モノオールを意味する。

【0086】

[実施例1] マンニヒ縮合物

マンニヒ縮合物は、蒸留カラムと上方ディーン・スタークトラップシステムを備えた反応器中で、以下の一般的な操作により生成させた。ポリイソブチルフェノールのソルベッソ・アロマティック100溶媒溶液を、約40～45で反応器に注入した。ソルベッソ・アロマティック100溶媒はエクソン・モービルケミカル社により製造されたものである。ポリイソブチルフェノールは、米国特許第5300701号に記載のようにして、少なくとも70%のメチルビニリデン異性体を含むポリイソブチレンから生成させた。このポリイソブチルフェノールは、不揮発性残渣が62.1%であり、ヒドロキシル価が約39.1mg KOH/gであった。純度99.2%のジエチレントリアミン(DETA)を、ポリイソブチルフェノールモル当たりDETA1モルの比率で反応器に注入し、ポリイソブチルフェノールと完全に混合した。DETA注入後に反応器の加熱を開始した。反応器の温度が約55～60になったとき、純度91.9%のパラホルムアルデヒドを反応器に注入した。注入の比率は、ポリイソブチルフェノールモル当たりホルムアルデヒド2モルであった。温度を3時間以上かけて約175～177に上げ、圧力を徐々に約520～540mmHgに下げた。副生成物の水が生じるにつれて、水と溶媒の蒸気は反応器から蒸留され、蒸留カラム中を上方に通っていった。正味の溶媒が上方で捕捉されないように、副生成物の水と溶媒は分離され、溶媒は還流物としてカラムに戻された。最終の温度および圧力を6時間維持して、マンニヒ縮合反応が完了したことを確かめた。

マンニヒ縮合物を40℃まで冷却し、濾過器 - 供給タンクに移し、そしてハイフロ・スーパーセル濾過助剤の濾過下塗を用いて磨き濾過した。下塗液として粗生成物を使用し、次いでマンニヒ縮合物を母体供給として如何なる濾過助剤も用いずに濾過器に通した。ハイフロ・スーパーセル濾過助剤は、ワールド・ミネラルズ社により製造された珪藻土である。マンニヒ縮合物は、透明〔日本電色(株)製300A型曇り度計を用いた曇り度0%〕で、薄い金色(ASTM D1500では2.5)であって、2.8%の窒素および70%の不揮発性残渣を含有していた。マンニヒ縮合物の試料3グラムを100mLのヘキサンと0.1mLの抗乳化剤とで希釈し、次いで40mLの温水で2回抽出した。水抽出物を0.1Nの塩酸で滴定したところ、水溶性アミンの含量は0.176meq/gと測定された。

10

## 【0087】

別の分析方法として、マンニヒ縮合物2gをガラス瓶中で、0.5gのn-ブタノールと1gの脱イオン水で希釈し、完全に混合した。相分離後に、水性層を回収してガスクロマトグラフィー(GC)で分析した。主要ピークを同定するために、比較標準および質量分析法を用いた。この分析に基づいて、マンニヒ縮合物は0.61%のDETA、および0.16%の1-(2-アミノエチル)-3-イソジアゾリジン(ホルムアルデヒドから誘導された2個の隣接する窒素を架橋するメチレン基1個を持つDETA)を含有していた。他のDETA-ホルムアルデヒド化合物も存在していたが、主な成分は1-(2-アミノエチル)-3-イソジアゾリジンであった。GC法は、滴定法で測定された全ての水溶性アミンを明らかにするものではない。というのは、GCピーク全てが定量化されるわけではなく、また抽出操作によっても異なるからである。

20

## 【0088】

## 〔実施例2〕 マンニヒ縮合物

実施例1と同様の操作および注入モル比に従って、マンニヒ縮合物の二回目のバッチを生成させた。出発ポリイソブチルフェノールは、不揮発性残渣が67.5%であり、ヒドロキシル価が約40.0mg KOH/gであった。DETAの純度は99.2%であり、パラホルムアルデヒドの純度は91.6%であった。マンニヒ縮合物を60℃まで冷却し、濾過の必要もなく貯蔵に移した。

## 【0089】

マンニヒ縮合物は、透明(日本電色(株)製300A型曇り度計を用いた曇り度1%)で、薄い金色(ASTM D1500では2.5)であり、2.7%の窒素および72%の不揮発性残渣を含有していた。水溶性アミン含量は0.176meq/gと測定され、実施例1と同じ結果であった。ガスクロマトグラフィー分析は、マンニヒ縮合物が0.65%のDETA、および0.15%の1-(2-アミノエチル)-3-イソジアゾリジンを含有することを示した。また、他のDETA-ホルムアルデヒド化合物も存在していたが、主な成分は1-(2-アミノエチル)-3-イソジアゾリジンであった。

30

## 【0090】

〔実施例3〕 マンニヒ縮合物を用いた配合物の比較相溶性および大気過敏性一般的な配合物を、処理したマンニヒ縮合物と室温でブレンドし、これを用いて他の成分を有する配合物の相溶性および大気過敏性に対する、マンニヒ縮合物の水溶性アミン濃度の影響について試験した。配合物を表1に示す。軽質アルキレート溶媒は、シェブロン・オロナイト・エス・アー社で製造された芳香族溶媒である。

40

## 【0091】

## 【表1】



表 1  
一般的な相溶性及び大気過敏性試験配合物

成分	重量%
マンニヒ縮合物	30
軽質アルキレート溶媒	38.8
合成キャリヤ油	30
抗乳化剤	0.4
腐食防止剤	0.8

【0092】

マンニヒ縮合物配合物の相溶性は、室温で、100mLの透明ガラス製の円筒形油試料用瓶にこの配合物を充填して測定した。大気が入らないようにするために、コルクを瓶の口に挿入した。この試料を、室内の光にさらされた棚に貯蔵した。二種類の質的視覚的等級尺度を使用した。0～6の範囲の等級で表す液体外観についての尺度と、0～4の範囲の等級で表わす沈降量についての尺度である。低い等級数は、良好な相溶性を示し、高い等級数は不十分な相溶性を示す。例えば、外観等級6は、配合物が（不透明に近い）大量の曇りを含んでいたことを意味する。沈降の等級4は、瓶の底に多量の沈降物があることを示す。この試験における合格のための一般的な要求値は、液体外観等級で0～2の範囲（完全に透明から僅かに曇り）であり、沈降等級で0～1の範囲（沈降物無しから極僅かな沈降物）である。

【0093】

処理したマンニヒ縮合物を含む試験配合物の大気過敏性は、室温で、大気にさらされた250mLのビーカー中の試料約100gを用いて測定した。周囲の空気との平衡を保ちながら、溶媒を急速に蒸発させるような通気が入らないようにするために、この250mLビーカーの上に500mLビーカーを逆さにして置いた。溶媒の蒸発による重量損失が約5%未満であることを確かめるために終了時にビーカーの重さを測った。溶媒が充分に失われると相分離が起こりうる。大気過敏性試験には相溶性試験と同じ等級尺度を使用した。両試験とも可能な限り、日本電色(株)製300A型曇り度計を用いた曇り度測定で補足した。

【0094】

各々0.176mg/gの水溶性アミンを含有する実施例1及び2の粗製マンニヒ縮合物を希釈したものについて、表2に示すように、30日間の相溶性試験にて評価した。希釈した粗製マンニヒ縮合物試料は両方とも、配合物相溶性試験で不合格となった。

【0095】

【表2】

10

20

30

40

表 2  
未処理のマニッヒ縮合物を用いた比較配合物の相溶性

実施例	ブレンド 番号	相溶性試験での液体／沈降等級			%曇り度 (30日後)
		初期	7日後	30日後	
1	10	3／0	3／0	6／2	55.1
2	9	3／0	6／0	6／2	58.8
2	11	4／2	3／2	3／3	36.6
2	13	4／2	3／2	3／0	41.8

## 【0096】

実施例1の希釈した粗製マニッヒ縮合物を含む配合物は、ブレンド後直ちに曇りを生じて不合格となり、30日後には曇り度55.1%を示した。

## 【0097】

実施例2の希釈した粗製マニッヒ縮合物を含む配合物は、ブレンド後直ちに曇り、凝集塊および沈降物によって試験に不合格となった。三つの異なる試料について、30日後の%曇り度は約36.6～58.8%の範囲にあった。約15～20%を越える%曇り度は許容不可とみなす。

## 【0098】

両試料が相溶性試験で不十分な挙動を示したので、大気過敏性試験は行わなかった。赤外分光法（IR）および核磁気共鳴法（NMR）による沈降物の分析は、曇りがカルボン酸腐食防止剤とマニッヒ縮合物中の残留アミンとの反応によって引き起こされたことを示した。

## 【0099】

〔実施例4〕 オレイン酸を用いた相溶性の改善  
実施例2のマニッヒ縮合物200gを500mLの反応フラスコに注入した後、J.T. ベイカー社製のオレイン酸9.94g（水溶性アミン当量当たり1当量、または未処理のマニッヒ縮合物に基づいて5.0%のオレイン酸）を加え、混合物を攪拌し、そして100℃で維持した。オレイン酸の酸価は202mg KOH/gであった。この処理したマニッヒの水溶性アミン含量の測定値は0.171meq/gであり、おそらくはアミドとは反対に、オレイン酸と残留アミンとの間で塩が生成したことを示していた。この操作を60℃で、水溶性アミン当量当たり0.5及び0.25当量のオレイン酸（実施例2のマニッヒ縮合物に基づいて2.5%及び1.24%のオレイン酸）を用いて繰り返した。処理したマニッヒの水溶性アミン含量はそれぞれ、0.153meq/gおよび0.169meq/gであり、またマニッヒ生成物の最初の水溶性アミン含量の僅かな変化とオレイン酸塩の存在を示していた。これら三種類の試料を用いて密閉瓶相溶性試験を行った。その結果を表3に示す。

## 【0100】

## 【表3】

表 3  
オレイン酸処理したマンニヒ縮合物の配合物相溶性

ブレンド 番号	実施例 2 マンニヒに基づ くオレイン酸(%)	相溶性試験での液体／沈降等級			%曇り度 (30日後)
		初期	7日後	30日後	
24	5.0	1/0	1/0	1/0	0
25	2.5	1/0	1/0	1/0	0.1
26 (比較)	1.24	3/0	3/0	3/0	18.7

10

## 【0101】

20

マンニヒ縮合物のオレイン酸を用いた処理レベル 2.5% 及び 5% では、配合物相溶性は即座の不合格から強力な合格に変化した。処理レベル 1.24% は、相溶性試験に合格するのには充分でなかった。オレイン酸はマンニヒ基本構造の一部であるアミンよりも残留アミンとの反応を好むようにみえるので、これらの結果は非常に驚くべきことである。さらに、攻撃的な腐食防止剤はオレイン酸と同様のカルボン官能価を持っている。

## 【0102】

[実施例 5] 配合物相溶性に対するオレイン酸処理温度の効果  
実施例 2 のマンニヒ縮合物を、実施例 4 の操作に従って、3% のオレイン酸（未処理生成物に基づいた%）を用いて 20（室温）および 60 で処理した。別に二つの試料を若干異なる操作に従って 150 で調製した。

30

## 【0103】

150 の温度処理は次のようにして行なった。実施例 2 の未処理マンニヒ縮合物 2000 g を、攪拌器、温度制御付き加熱マントルおよび水分収集用ディーン・スタークトラップを備えた 5 L の円筒形反応器に注入した。実施例 4 に記載のオレイン酸 60 g を反応器に加えて、マンニヒ縮合物と混合した。約 50 cm<sup>3</sup>/分で窒素パージしながら混合物を 150 に加熱し、この温度で 2 時間維持した。無視できるほどで還流があった。室温まで冷却した後、最終混合物の重量は 2055.3 g であり、重量損失が 4.7 g であることを示した。すべての酸素が水として（イミダゾ結合）排除されたとすれば、理論上の水収率は 7.8 g と算出され、あるいはアミド単結合が形成されたとすれば、丁度その半分となる。ディーン・スタークトラップの回収は、たった 0.4 mL の水であった。反応の水分が除去されたか否かは不明であった。処理後の水溶性アミン含量は 0.178 meq/g であった。これは、薄い金茶色の透明な生成物であり、総窒素 2.60%、不揮発性残渣 72.8%、曇り度 3.7% であった。この処理物はブレンド番号 60 に対応する。

40

## 【0104】

ディーン・スタークトラップまで還流させるために、圧力を維持時間中 264 mmHg に下げたこと以外は、実施例 2 の未処理マンニヒ縮合物 2000 g とオレイン酸 60 g を用いて、150 の温度処理を繰り返した。これは、最終処理生成物の重量 2015.9 g を与えた。ディーン・スタークトラップおよびドライアイストラップへの溶媒損失を埋め合わせるために、エクソン・アロマティック 100 溶媒 39.8 g をもとの容器に加えた

50

。ディーン・スタークトラップには水相が 4 . 1 g が集められ、ドライアイストラップには 4 . 3 g が集められ、合計 8 . 4 g の水相をもたらした。アミドが生成したとすれば、理論上の水収率は約 7 . 8 g である。ディーン・スタークトラップは溶媒相 1 6 . 7 g を含有し、一方ドライアイストラップは溶媒相 2 . 3 g を含有していた。これは、薄い金茶色の透明な生成物であり、水溶性アミン含量 0 . 1 1 6 m E q / g、総窒素 2 . 5 6 %、不揮発性残渣 7 0 . 5 %、曇り度 3 . 9 %であった。この処理物はブレンド番号 6 3 に対応する。

【 0 1 0 5 】

【表 4】

表 4

種々の温度でオレイン酸処理したマンニツヒ縮合物の配合物相溶性

ブレンド 番号	実施例 2 マンニツヒに基づ くオレイン酸(%)	処理温度 (°C)	相溶性試験での液体／沈降等級			%曇り度 (30日後)
			初期	7日後	30日後	
72	3	RT <sup>a</sup>	1/0	0/0	0/0	0.2
86	5	RT	0/0	0/0	0/0	0
59	3	60	1/0	0/0	0/0	0.1
60 (比較)	3	150	2/0	3/0	3/0	32.2
63 (比較)	3	150	3/0	3/0	3/1	20.6

a : RT = 室温

## 【0106】

表4は、高温処理は両方とも不十分な結果を与えたが、室温(RT)、60、および100(実施例4)での処理は良好な相溶性の結果を与えたことを示している。表4のブレンド番号86は、5%オレイン酸を100で使用した表3のブレンド番号24との直

10

20

30

40

50

接の比較となる。マンニツヒ縮合物が D E T A および D E T A - ホルムアルデヒド中間物と平衡にあると考えれば、150 の温度処理結果は驚くには値しない。よって、オレイン酸が幾らかの残留アミンと反応する一方で、更にアミンが発生している。

【0107】

〔実施例6〕 配合物大気過敏性に対するオレイン酸処理の効果

オレイン酸処理したマンニツヒ生成物を使用した幾つかの配合物試料を、実施例3に記載した試験を用いて大気過敏性について評価した。配合物は貯蔵および取扱い中に最小限の大気にさらされることになるので、これは非常に厳しい試験である。試験中の溶媒損失が過多であれば、成分の相分離が起こりうる。表5に、大気過敏性等級を示す。100mLの円筒形瓶に比べて、250mLのビーカーでこれらの等級を実施するのは遥かに困難である。この試験中等級に生じうる変動は、表5のブレンド82と92の初期表示によって例示されている。時折、単に物質がゼラチン状となって成分分離を示したために、沈降物の量にかかわらず最大沈降等級4を示した。

【0108】

【表5】

表 5  
種々の温度でオレイン酸処理したマンニツヒ縮合物  
を用いた配合物の大気過敏性試験

ブレンド番号	82	92	86
実施例2マンニツヒに 基づくオレイン酸(%)	3	3	5
処理温度(℃)	60	RT <sup>a</sup>	RT
大気過敏性試験での液体／沈降等級			
初期	0／0	2／0	0／0
1日	0／0	—	2／0
3日	—	—	2／4
4日	1／1	2／4	—
6日	2／1	—	2／4
7日	—	2／4	—
8日	2／2	—	—
9日	—	—	2／4
11日	2／4	2／4	—
30日後の%曇り度	2.1	7.7	2.8

a : RT=室温

【0109】

試験の合格として最大液体／沈降等級2／1を使用すると、配合物の大気過敏性は試料にも依るが、表5に示すように、約3～8日までは許容できる。これは、実施例3に示した

ように、オレイン酸処理しなかったときのブレンドの即座の不合格を上回る改善である。これらの試料にはいずれも、一般的な沈降物は現れなかったものの、極小さなゼラチン状の粒が生成してビーカーの底や大気界面に近い側に蓄積された。この物質はビーカーの大気界面で生じて、その一部がビーカーの底に沈むようにみえた。ゼラチン状物質の試料を回収して、IR、陽子-NMRおよび炭素-NMRにより分析した。大気中のCO<sub>2</sub>とDETAの反応によって生じたDETA-カルバメート塩であると決定された。未処理のマニヒ生成物から製造した配合物については、配合物が曇りと凝集塊によって相溶性試験に直ちに不合格となったために、この効果は明らかではなかった。

【0110】

〔実施例7〕 ドデシルコハク酸無水物を用いた配合物大気過敏性の改善

10

実施例2のマニヒ縮合物200gを、ドデシルコハク酸無水物(DDSA)9.73gと、500mLの反応フラスコ中で60℃で30分かけて混合した。DDSAはミリケン化学会社より供給されたものであり、中和価が406mg KOH/gであった。ミリケンはDDSAを製造するのに、プロピレン四量体から誘導されたC<sub>12</sub>の分枝鎖オレフィンを使用している。マニヒの外観はこの処理では変化しなかった。二回目の処理は室温で行った。表6は、実施例3、表2の未処理マニヒ縮合物の結果と比較して、マニヒ縮合物を水溶性アミン当量当たりDDSA1当量で処理した後に、配合物相溶性が顕著に改善されたことを示している。配合物大気過敏性もまた、表5の結果に比べて、表7に示したようにオレイン酸処理法を上回って相当に改善された。

【0111】

20

【表6】

表 6  
DDSAで処理したマンニツヒ縮合物の配合物相溶性

ブレンド 番号	実施例 2 マンニツヒに基 づくDDSA(%)	処理温度 (°C)	相溶性試験での液体／沈降等級			%曇り度 (30日後)
			初期	7日後	30日後	
49	4.9	60	0/0	0/0	0/0	0.3
85	4.9	R T <sup>a</sup>	0/0	0/0	0/0	0.2

a : R T = 室温



表 7

DDSAで処理したマンニツヒ縮合物を用いた配合物の大気過敏性試験

ブレンド 番号	バッチ#2に基 づくDDSA(%)	処理温度 (°C)	液体／沈降等級 (開放ビーカー)			%曇り度 (30日後)
			初期	7日後	30日後	
85	4.9	RT <sup>a</sup>	0/0	1/0	3/0	7.5

a : RT = 室温

【0113】

[実施例8] フォード2.3Lエンジンのダイナモメータ試験

本発明の燃料添加剤組成物について、四シリンダフォード2.3Lエンジンのダイナモメータ試験スタンドにて試験して、吸気系堆積物の抑制性能について評価した。四シリンダフォード2.3Lエンジンは入口燃料噴射型であり、2つの点火プラグを有する。このエ

10

20

30

40

50

ンジンは、認可されたエンジン試験方法に従って試験用に製造されたものである。エンジン試験は、長さ60時間であり、13分サイクルの277回反復からなる。

フォード2.3Lエンジンでの試験サイクルの詳細を表8に示す。

【0114】

【表8】

表 8

フォード2.3Lエンジンダイナモメータ試験サイクル

サイクルステップ 時間 (秒)	エンジン速度 (RPM)	エンジンマニホールド 絶対圧力 (mmHg)
270	2000	230
510	2800	539
計 780		

10

20

【0115】

フォード2.3Lエンジンダイナモメータ試験による試験結果を表9に示す。

【0116】

【表9】

表 9  
 フォード2.3Lエンジンダイナモメータ試験結果

試料	マンニツヒ (ppma)	オレイン酸 (ppm)	POPA (ppm)	比率 (POPA/マンニツヒ)	AVG IVD (mg./vlv.)
基準	0	0	0	—	849.1
1	50	0	50	1	466.8
2	50	2.24 <sup>a</sup>	50	1	239.8
3	50	2.24 <sup>b</sup>	50	1	310.4
4	75	0	75	1	108
5	75	3.4 <sup>a</sup>	75	1	101.3
6	75	3.4 <sup>b</sup>	75	1	153.9

a : オレイン酸を60℃で添加

b : オレイン酸を150℃で添加

【0117】

表9の試料2、3および5から明らかなように、オレイン酸の添加は、比較試料1及び4

10

20

30

40

50

に比べてI V D（吸気弁堆積物）質量の予期しない減少をもたらしている。

【0118】

〔実施例9〕 GM2.4Lエンジンのダイナモメータ試験

本発明の燃料添加剤組成物を、四シリンダGM2.4Lエンジンのダイナモメータ試験スタンドにて試験して、吸気系堆積物の抑制性能について評価した。四シリンダGM2.4Lエンジンは入口燃料噴射型であり、一シリンダ四弁の構造を有する。このエンジンは、認可されたエンジン試験方法に従って試験用に製造されたものである。エンジン試験は、長さ約124時間であり、100分サイクルの74回反復からなる。

GM2.4Lエンジンでの試験サイクルの詳細を表10に示す。

【0119】

10

【表10】

表 10

GM2.4Lエンジンダイナモメータ試験サイクル

サイクルステップ 時間（秒）	エンジン速度 （RPM）	エンジンマニホールド 絶対圧力（mmHg）
15	800	特定不能
705	2000	365
1005	2400	398
690	2000	365
1485	2400	398
1095	1500	353
1005	2400	398
計 6000		

20

30

【0120】

GM2.4Lエンジンダイナモメータ試験による試験結果を表11に示す。

【0121】

【表11】

表 11  
GM2.4Lエンジンダイナモメータ試験結果

試料	マンニツヒ (ppma)	オレイン酸 (ppm)	POPA (ppm)	比率 (POPA/マンニツヒ)	AVG IVD (mg./vlv.)
基準	0	0	0	—	303.3
1	50	0	50	1	105.3
2	50	2.24 <sup>a</sup>	50	1	94.1
3	50	2.24 <sup>b</sup>	50	1	26.9

a : オレイン酸を60℃で添加

b : オレイン酸を150℃で添加

【0122】

表11の試料2及び3から明らかなように、オレイン酸の添加は、比較試料1に比べてAVG IVD（平均吸気弁堆積物）の予期しない向上をもたらしている。

【0123】

10

20

30

40

50

【実施例 10】ダイムラー・ベンツM102E 2.3 L エンジンダイナモメータ試験

本発明の燃料添加剤組成物を、四シリンダダイムラー・ベンツ 2.3 L エンジンのダイナモメータ試験スタンドにて試験して、吸気系堆積物の抑制性能について評価した。四シリンダダイムラー・ベンツ 2.3 L エンジンには KE - ジェトロニック燃料計を有する。このエンジンは、認可されたエンジン試験方法に従って試験用に製造されたものである。エンジン試験は、長さ 60 時間であり、270 秒サイクルの 800 回反復からなる。

M102E エンジンでの試験サイクルの詳細を表 12 に示す。

【0124】

【表 12】

表 12

ダイムラー・ベンツM102E 2.3 L エンジンダイナモメータ試験サイクル

サイクルステップ 時間 (秒)	エンジン速度 (RPM)	エンジントルク (Nm)
30	800	0.0
60	1300	29.4
120	1850	32.5
60	3000	35.0
計 270		

【0125】

ダイムラー・ベンツM102E エンジンダイナモメータ試験による試験結果を表 13 に示す。

【0126】

【表 13】

10

20

30

表 13

ダイムラー・ベントツM102Eエンジンダイナモメータ試験結果

試料	マンニツヒ (ppma)	オレイン酸 (ppm)	POPA (ppm)	比率 (POPA/マンニツヒ)	AVG IVD (mg./vlv.)
1	200	0	200	1	51
2	200 <sup>a</sup>	8.96	200	1	23
3	125	0	125	1	120
4	125 <sup>a</sup>	5.60	125	1	7

a : オレイン酸を60℃で添加

## 【0127】

表13から明らかなように、試料2及び4におけるオレイン酸の添加は、比較試料1及び3に比べてIVD質量の予期しない減少をもたらしている。

## 【0128】

[実施例11] 耐食性に対するオレイン酸処理の効果

10

20

30

40

50

マンニヒをベースとする配合物の耐食性に対するオレイン酸処理の効果を明らかにするために、ASTM D 665 Aに従った腐食試験を実施した。D 665 A試験は、車両または配管系統など動的条件におけるガソリンの耐食性能を評価するための最も一般的な腐食試験である。この試験では、研磨した円筒系の鋼鉄製試料を300 mLのガソリンと30 mLの水との混合物中に浸漬した。混合物を室温（約20℃）で24時間攪拌した。この期間の最後に、鋼鉄製試料に生じた腐食の程度を等級付けした。この実施例では、ユーロスーパーをベースとするガソリンについて、マンニヒ配合物を用いたものと用いなかったものとして評価した。その結果を下記の表14に示す。比較マンニヒ配合物は、マンニヒと合成キャリヤ油の混合物（各々、300と200 mg/kg）であった。基油ガソリンへのマンニヒ配合物（配合物「A」）の添加は、耐食性能を僅かに改善したが、清浄剤パッケージでは珍しいことではない。通常適用される処理比率である3 ppmの腐食防止剤の添加（配合物「B」）は、耐食性能を大きく改善した。しかしながら、マンニヒへの6 ppmのオレイン酸の添加（配合物「C」）は、この効果を上回っていた。

【0129】

【表14】

表 14  
耐食性

基油ガソリン 添加剤パッケージ 成分 (mg/kg)	ユーロスーパー95RON			
	無し	A	B	C
マンニヒ縮合物	0	300	300	300
オレイン酸	0	0	0	6
合成キャリヤ油 (POPA)	0	200	200	200
腐食防止剤	0	0	3	0
計 (mg/kg)	0	500	503	506

ASTM D 665 A結果 (三回)				
腐食等級	E/E/C	C/C/B+	B/B/B	A/A/B+

【0130】

【表15】



表 15

等級	錆びた試験表面 (%)
A	無し
B++	<0.1
B+	<5
B	5-25
C	26-50
D	51-75
E	76-100

10

## 【0131】

本発明について特定の態様を参照しながら説明したが、本出願の発明は、添付した請求の範囲の真意および範囲から逸脱することなしに当該分野の熟練者によってなされうる様々な変更や置換を包含するものである。

20

## 【0132】

## 【発明の効果】

本発明のマニヒ縮合物、炭化水素基末端ポリ(オキシアルキレン)モノオール、及びカルボン酸の組合せからなる燃料添加剤組成物は、エンジン堆積物、特に吸気弁堆積物などエンジン吸気系堆積物の生成を効率良く防止し、抑制することができる。この添加剤組成物を含有する本発明の燃料組成物および燃料濃縮物は、エンジン堆積物を顕著に抑制することができる。また、本発明の燃料添加剤組成物の成分と一緒にブレンドすることにより、燃料添加剤組成物の相溶性を改善することができる。さらに、本発明の方法によれば、この燃料添加剤組成物を含む燃料組成物を用いて内燃機関を作動させることにより、内燃機関のエンジン堆積物を抑制することができる。

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 マジド・アール・アーマディ  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 5 6 4、ピノール、デル・モンテ・ウエイ 3 2 1
- (72)発明者 ジェームス・エー・グレイ  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 9 4 7、ノバート、アーリントン・サークル 7 3 0
- (72)発明者 ヘンク・ピー・エム・センゲルス  
オランダ王国、3 1 1 6 H Z スヒーダム、ウィレム・デ・ツエイゲルラン 4 0

審査官 細井 龍史

- (56)参考文献 特開平 7 - 1 9 7 0 5 2 ( J P , A )  
特開平 7 - 2 6 8 3 6 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 6 0 1 7 2 ( J P , A )  
米国特許第 5 5 1 4 1 9 0 ( U S , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C10L 1/00-1/32

C10L 10/04