

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-133720

(P2005-133720A)

(43) 公開日 平成17年5月26日(2005.5.26)

(51) Int.Cl.⁷

F O 2 M 25/00

F I

F O 2 M 25/00

H

F O 2 M 25/00

J

F O 2 M 25/00

N

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-309792 (P2004-309792)
 (22) 出願日 平成16年10月25日 (2004.10.25)
 (31) 優先権主張番号 10/696618
 (32) 優先日 平成15年10月29日 (2003.10.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71) 出願人 391007091
 アフトン・ケミカル・コーポレーション
 A f t o n C h e m i c a l C o r p
 o r a t i o n
 アメリカ合衆国バージニア州23219ー
 4304リッチモンド・サウスフォースス
 トリート330
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 アレン・エイ・アラダイ
 アメリカ合衆国バージニア州23233リ
 ッチモンド・バナレーン2935
 (72) 発明者 ジエイムズ・ビー・スミス
 アメリカ合衆国バージニア州23236リ
 ッチモンド・オーククリフアベニュー42
 7

(54) 【発明の名称】 燃焼室沈積物剥離を減少させる方法

(57) 【要約】

【課題】 燃焼室沈積物剥離を減少させる方法および火花点火内燃機関の提供。

【解決手段】 本方法は、金属含有化合物を含有する添加剤を入れておいた燃料を火花点火内燃機関に供給することを包含する。前記金属含有化合物が燃焼室沈積物剥離を減少させるに有効な量で送り込まれるようにする。一例として、前記金属はマンガンでありそして前記添加剤化合物はMMTである。燃焼室沈積物剥離を減少させるか或はなくすことは、エンジンに由来するコールドスタート排気を減少させることを意味する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃焼室沈積物を経験する火花点火内燃機関における燃焼室沈積物剥離を減少させる方法であって、

金属含有化合物を含有する添加剤を含んで成る燃料を火花点火内燃機関に前記金属含有化合物が燃焼室沈積物剥離を減少させるに有効な量で送り込まれるように供給する、段階を含んで成る方法。

【請求項2】

前記金属含有化合物がマンガン含有化合物を含んで成る請求項1記載の方法。

【請求項3】

燃焼室沈積物を経験する火花点火内燃機関に由来するコールドスタート排気を減少させる方法であって、

金属含有化合物を含有する添加剤を含んで成る燃料を火花点火内燃機関に前記金属含有化合物がコールドスタート排気を減少させるに有効な量で送り込まれるように供給する、段階を含んで成る方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃焼室沈積物剥離 (combustion chamber deposit flaking) を減少させそしてその結果としてコールドスタート排気 (cold start emissions) を減少させる方法に向けたものである。本方法は、金属化合物含有燃料添加剤を入れておいた燃料を燃焼させることを包含する。前記金属化合物は一例としてマンガン含有化合物である。

【背景技術】

【0002】

火花点火内燃機関 [気化 (carbureted)、ポート燃料噴射 (port fuel injection) 「PFI」、多点噴射 (multiple point injection) 「MPI」、直接噴射ガソリン (direct-injection gasoline) 「DIG」など] では、作動中に燃焼室沈積物 (CCD) が蓄積する。このような沈積物は、燃料が動力行程中に起こす燃焼が効率的でないことと特定の燃料成分が熱で重合反応を起こすことであまり燃焼しない高分子量の材料が生じる結果である。そのような沈積物層は燃焼室内部のシリンダーヘッド表面およびピストン上部の両方に生じる。特にピストン上部の沈積物が燃料および水分に敏感であり、そのような沈積物はこれが燃料で湿りそして／または水分にさらされた時に湾曲して剥がれる傾向がある。このような剥離の兆候自身はコールドスタートクランク回転中にその剥がれた沈積物が燃焼仕込み物によって燃焼室から排気弁座の中に吹き込まれた時に現れる。従って、その沈積物剥離片がそのような排気弁のシーリングバンド (sealing band) の中の新しい場所の縁に留まることで、圧縮行程中に燃料／空気燃焼仕込み物を封じ込めるに必要な密封が妨害され、それによって点火が妨害されかつエンジンが正常に始動し得るよう

に前記沈積物を除去するに必要なエンジンクランキング期間が長くなってしまう。このクランキング中には、次の火花点火の目的でシリンダーの中に燃焼仕込み物を入れる代わりに、その燃焼仕込み物が早期に排気系の中に排出され、その生の燃料によって触媒コンバーターに負荷がかかる。そのような生燃料のいくらかが排気後処理装置から出て行って、コールドスタート炭化水素「HC」放出の一因になり得る。また、最終的にエンジンの点火が起こる時に次の熱燃焼ガスがその生燃料に火を着ける。その結果として排気系の中で生燃料が激しく燃焼し、このような燃焼によってもたらされる過度に高い温度が原因で触媒コンバーターが融解する可能性がありかつ排気後処理装置が重大な損傷を受ける可能性がある。

【0003】

CCD剥離の兆候が観察されたのは極めて最近であり、これは、コールドスタート中の

炭化水素放出量を下げることが目的とした最新の排気制御手段が出現したことによるものである。そのような変化全体の理由は、運搬手段による炭化水素放出量全体の大部分が生じるのはコールドスタート中に床下のスリーウェイ（three-way）触媒コンバーターが作動し始めるに通常要する最初の90秒間の間であることが見つかったことによる。従って、その時間の間隔を短くすることが極めて重要になった。政府の環境規制機関もまたそのことを認識していることから、車製造業者に環境に放出される炭化水素が最小限になるであろう様式で排気制御システムを監視する搭載型診断装置（OBD）を開発することを要求し、そのような装置は、指定保証期間中にその意図した仕事を果たすことを確保する保証付きでなければならない。

【0004】

10

そのように排気制御を変えると、結果として、コールドスタート中に燃料の割合がより高くなるのが原因でコールドスタートが困難になり、それによって燃焼室沈積物が剥離して排気弁のシーリングバンド領域に留まることで、圧縮中の良好な密封が邪魔され、それによって不点火がもたらされてしまう。その後の燃料の未燃焼が原因で炭化水素放出量が多くなることからOBD装置はそれを直ちに検出してダッシュボード上の機能不全表示灯（MIL）を点灯させ、それによって、修理の目的で販売特約店を訪ねる必要性が生じる。主にシリンダー数が多くて押しのけ量が多いエンジン（6、8および10気筒エンジン）ではCCD剥離が原因でコールドスタートが困難である傾向がある、と言うのは、そのような大型エンジンではクランキング率がより低くかつ剥離した沈積物を排気弁から吹き飛ばすに要する時間がより長いからである。

20

【0005】

CCD剥離が原因で起こるコールドスタート問題を取り扱う1つの方法は、車を軽負荷下で短距離運転することで燃焼室が長期間ソーキング状態のままであるようにしないことである。そのような問題を回避する別の方法は、邪魔な沈積物剥離片を吹き飛ばす目的で単にクランキングを継続しそして剥離した沈積物の残りを排出させる目的で始動時に更に30秒間に渡ってエンジンの回転数を上げる方法である。しかしながら、そのような方法を用いると不用意に炭化水素放出濃度が非常に高くなることでOBD MILが点灯する可能性がある。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

説明

金属化合物を含有させた燃料添加剤を用いると燃焼室沈積物（CCD）剥離が減少しそしてなくなることさえあることを見いだした。一例として、マンガ含有化合物、即ちMMTは完全にCCD剥離を抑制する。

【0007】

燃焼室沈積物を経験する火花点火内燃機関における燃焼室沈積物剥離を減少させる方法は、金属含有化合物を含有する添加剤を含んで成る燃料を火花点火内燃機関に前記金属含有化合物が燃焼室沈積物剥離を減少させるに有効な量で送り込まれるように供給する段階を含む。

40

【0008】

前記金属含有化合物は下記の金属の1種以上を含有する化合物であってもよい：マンガン、白金、パラジウム、ロジウム、鉄、セリウム、銅、ニッケル、銀、コバルト、モリブデンおよびこれらの混合物。本明細書ではマンガ化合物の例を詳細に記述するが、他の金属含有添加剤も使用可能である。選択肢の各々で燃料に入れておいた金属化合物が火花点火内燃機関内で燃焼する。そのような金属含有添加剤を用いるとCCD剥離が減少またはなくなる。

【0009】

本明細書に示す燃料および添加剤は如何なる火花点火内燃機関で燃焼させるにも適する。利益を受けるであろう特定の機関には、気化システム、ポート燃料噴射システム、多点

50

噴射システムおよび直接噴射ガソリンシステムが備わっている機関が含まれる。また、前記のターボチャージャー付きバージョンおよび過給バージョンも利益を受けるであろう。最新の排気制御（例えば排気ガス再循環を包含）が備わっている他の機関も利益を受ける。追加的に、オートサイクルおよび2サイクル内燃機関も利益を受けるであろう。

【0010】

本燃料組成物に入れる無鉛（non leaded or unleaded）ガソリンベース（bases）は、沸点が一般に約70度Fから440度Fの範囲の留出油である通常のモーター用燃料である。それらには、火花点火内燃機関で現在用いられている実質的にあらゆるグレードの無鉛ガソリンが含まれる。それらには一般に直留および分解両方のストックがアルキル置換炭化水素、改質炭化水素などの有り無しで入っている。そのようなガソリンの調製は飽和炭化水素、例えば直留ストック（straight stock）、アルキル置換生成物などを清浄剤、抗酸化剤、分散剤、金属不活性化剤、防錆剤、多機能的添加剤、抗乳化剤、流動化剤油、防水剤、燃焼用触媒、防食剤、乳化剤、界面活性剤、溶媒または他の同様な公知添加剤と一緒に用いることで実施可能である。ある状況下ではそのような添加剤を通常の濃度より高い濃度で含有させてもよいことを意図する。

10

【0011】

ベースガソリンは一般にいくつかの精製工程で得たストックの混合物である。最終的な混合物にまた他の方法で作られた炭化水素、例えば酸性触媒、例えば硫酸またはフッ化水素酸などを用いてC₄ オレフィンとブタンを反応させることで作られたアルキレート、および改質装置を用いて作られた芳香族などを含有させることも可能である。

20

【0012】

本発明の燃料混合物を調合する時に用いるモーター用ガソリンベースを標準的ASTM蒸留方法（ASTM D-86）で測定した時にそれが示す初留点は一般に約70度Fから約100度Fの範囲でありかつ終点は約420度Fから約440度Fの範囲である。そのような両極端の範囲内の温度で中間的ガソリン溜分が沸騰して出て行く。

【0013】

また、硫黄含有量が低いベースガソリンを用いるのも望ましい、と言うのは、硫黄の酸化物はスモッグの特徴である刺激および息苦しさおよび他の形態の大気汚染の一因になる傾向があるからである。ベースガソリンが硫黄を通常の硫黄含有不純物の形態で含有する量を経済的に実行可能な度合で約100 ppm以下にすべきである。別の代替品には、硫黄含有量が約30 ppm以下の燃料が含まれる。

30

【0014】

本発明で用いるガソリンベースは無鉛または実質的に無鉛であるべきである。しかしながら、ガソリンに他の作用剤、例えばシクロペンタジエニルニッケルニトロシル、N-メチルアニリンなどをアンチノック量で含有させてもよい。また、アンチノック助長剤、例えば2, 4ペンタンジオンなどを含有させることも可能である。ある場合には、補足的な弁および弁座後退保護剤（valve seat recession protectants）を含有させるのもガソリンに望ましい。非限定例には、ホウ素酸化物、ビスマス酸化物、セラミック結合CaF₂、磷酸鉄、トリクレジルホスフェート、燐およびナトリウムが基になった添加剤などが含まれる。そのような燃料に更に抗酸化剤、例えば2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、フェニレンジアミン、例えばN-N¹-ジ-s-ブチル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピルフェニレンジアミンなどを含有させることも可能である。同様に、ガソリンに染料、金属不活性化剤、またはある有用な目的を果たすと認識されている他の添加剤を含有させることも可能である。ある種の一般的ベースガソリンの説明的特徴を以下に示す。本出願人の燃料混合物で使用可能な標準的および特殊なガソリンは明らかに他に数多く存在し得る。

40

【0015】

【表 1】

ガソリンの特徴

API 比重 (@ 60 F)	50 - 70
リード蒸気圧, EPA, (psi)	6 - 8
硫黄 (ppm)	0 - 500
リサーチ法オクタン価	85 - 120
モーター法オクタン価	75 - 90
R + M/2	87 - 110
酸素化物 (%)	0 - 30
芳香族 (%)	0 - 50
オレフィン (%)	0 - 30
パラフィン (%)	30 - 100

10

ASTM 蒸留 蒸発物 (体積%)	温度 (F)
----------------------	--------

IBP	70 - 100
5	100 - 130
10	120 - 140
15	140 - 160
20	150 - 170
30	170 - 190
40	190 - 210
50	200 - 220
60	220 - 240
70	240 - 260
80	280 - 300
90	340 - 370
95	380 - 400
EP	420 - 440

20

【0016】

使用可能なある種の金属には元素状およびイオン性マンガン、これの前駆体、そしてマンガ含有金属化合物の混合物が含まれる。そのようなマンガ化合物は無機または有機のいずれであってもよい。また、マンガまたはマンガイオンをインサイチューで発生、遊離または生成させるのも有効である。

30

【0017】

一例として、無機金属化合物には、限定しない例として、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、窒化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩およびこれらの混合物が含まれ得る。特定の燃料および燃焼用途では金属の硫酸塩および燐酸塩が有効であり、容認されない追加的硫黄および燐含有燃焼副生成物を生じない可能性がある。一例として、有機金属化合物には、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、アンヒドライド、スルホネート、ホスホネート、キレート、フェナート、クラウンエーテル、カルボン酸、アミド、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物が含まれる。

40

【0018】

典型的なマンガ含有有機金属化合物はマンガンのトリカルボニル化合物である。そのような化合物は例えば米国特許第 4, 568, 357 号、4, 674, 447 号、5, 113, 803 号、5, 599, 357 号、5, 944, 858 号およびヨーロッパ特許第 466 512 B1 号に教示されている。

【0019】

用いることができる適切なマンガントリカルボニル化合物には、シクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、トリメチルシクロペンタジエニルマン

50

ガントリカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジエチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、プロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、イソプロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、トリーブチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、オクチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ドデシルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、インデニルマンガントリカルボニルなど（2種以上の前記化合物の混合物を包含）が含まれる。代替例として、室温で液状のシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、例えばメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、シクロペンタジエニルマンガントリカルボニルと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液状混合物、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルとエチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルの混合物などが存在する。

10

【0020】

そのような化合物の調製は文献、例えば米国特許第2,818,417号（この開示は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる）などに記述されている。

【0021】

本明細書に示す方法で用いるべき添加剤を配合する時、そのような金属含有化合物をこれが火花点火内燃機関におけるCCD剥離を減少またはなくすに十分な量で用いるべきである。この量は、個々の金属または金属混合物および金属含有化合物に応じて変わるであろう。マンガ含有化合物の例では、添加するマンガンの量をマンガが1リットル当たり約1から約50mgであるようにしてもよい。

20

【0022】

そのような金属含有化合物はフリーラジカル吸収源および燃焼用触媒の両方として働くと考えている。そのような化合物はラジカルが開始させる燃料の重合反応をラジカル吸収源として抑制する可能性があり、このような経路によって炭化水素系CCDへの寄与を制限する可能性がある。マンガンは、例えば燃焼用触媒として、低い方の温度で起こる炭素の酸化を助長することでCCD除去機構に触媒的に参与する。

【0023】

用語「コールドスタート排気」を本明細書に示すが、これを本産業の定義に従って定義する。本産業で認識されているコールドスタート排気の定義をFTP-75 (Federal Test Procedure) に見ることができる。試験方法の詳細がCode of Federal Regulations (CFR 40, Part 86) に記述されている。簡単に述べると、その試験方法は下記の3段階で構成されている：1) コールドスタート、2) 過渡期および3) ホットスタート。FTP-75排気サイクルは、11.04マイル(17.77km)の走行距離を21.2mph(34.1km/時)の平均速度で1874秒の時間で走行することを模擬するものである。試験に先立って、コールドスタート条件を確保する目的で、車を25±5℃で一晩条件付けしておく。コールドスタートを開始させた後、過渡期段階を設ける。次に、車を停止させ、10分間のホットソーク(hot soak)後、再始動させて、ホット段階(hot phase)を実施する。各段階の排気を各試験段階毎に個別のテフロン製バッグの中に集めて分析する。各排気成分(HC、CO、CO₂、NO_xなど)の量を各段階毎にg/マイル(g/km)で表す。炭化水素(HC)放出量に関してはコールドスタート段階が最も重要である、と言うのは、その段階が前記3段階全体の80-90%を構成するからである。

30

40

【実施例】

【0024】

金属含有化合物を含有させた燃料と金属含有化合物を含有させていない燃料をエンジン試験で比較した。MMT(商標)が使用した添加剤であり、これに入っているマンガンをマンガが燃料1リットル当たり8.25mgの処理率(treat rate)になる

50

ように用いた。

【0025】

この研究で用いた車は6気筒エンジンが搭載されているDodge Intrepidであった。それに添加剤が入っていないCITGO RULガソリンを燃料として供給しながらそれを前記試験サイクルで3000マイル運転した。この試験が終了した時点でエンジンを取り外して、Gautam T. KalghatgiがSAE Paper Series 2002-01-2833に公開したそれから採用した手順に従ってCCD剥離の等級を付けた。

試験方法：Dodge Intrepidを用いたCCD剥離試験

Ethyl試験の概略：

10

車：ChryslerのDodge Intrepid。

燃料：無鉛レギュラーCITGO

試験番号1：MMT添加剤なし。

試験番号2：MMT添加剤を添加

サイクル：IVD Chassis Dyno Cycle（平均45mph）

1日当たり2回のシフト（約600マイル）

一晩ソーク

累積3000マイルの時に試験を終了

試験終了時：

1. 通常のIVD/CCD試験に従ってエンジンを取り外す。 20
2. テンプレートを用いてヘッドおよびピストン両方の沈積物の厚みを測定。
3. ハウスプラント水噴霧器を用いて石鹼水（家庭用液状洗剤を水100mL当たり1滴）をピストンの上部に噴霧。
4. 3時間後にピストン上部の写真を撮って剥離の度合を記録。
5. ピストン上部に再び噴霧して一晩放置。
6. ピストン上部の写真を撮って剥離の度合を記録。
7. 剥離した沈積物を真空下で取り出して重量を測定。
8. ピストン上部の写真を撮る。
9. テンプレートを用いて残存する沈積物の厚みを測定。
10. ピストン上部の沈積物をかき落として総量を測定。 30
11. ヘッドに関するIVDおよびCCD測定を完了。

【0026】

用語「平均」は、6個の弁または6個のピストン上部または6個のピストンに対応する6個のシリンダーヘッド場所に沈積している沈積物の量の平均を意味する。

【0027】

【表2】

表1: マンガン含有添加剤がCCD剥離を抑制

添加剤	剥離したCCD量 (ミリグラム)	エンジンの総CCD量 (ミリグラム)	エンジンのIVD量 (ミリグラム)
無し	89.4	783.4	312.2
有り	0	688.9	305.9

40

【0028】

前記試験実施例から明らかなように、特定の金属含有添加剤を用いると燃焼室沈積物の剥離が完全になくなることを注目した。言い換えれば、本添加剤を用いるとCCDが全く剥離しなかった。他の金属含有添加剤も使用可能でありかつ如何なる添加剤の処理率も多様であり得る。添加剤の選択および／または添加剤の処理率を変えることによって、剥離を減少させる度合を制御することができる。マンガン含有添加剤の場合にはマンガンが燃

50

料 1 リットル当たり約 2 m g であると言った処理率にすると達成される C C D 剥離減少率は約 5 0 % に及ぶであろうと考えている。

【 0 0 2 9 】

そのように C C D 剥離が起こらないことを見いだしたことから、特にエンジン作動のコールドスタート期間中に起こる燃焼がより完璧になることは明らかであろう。排気弁の密封を邪魔する剥離片は全く存在しなかった。従って、シリンダーを通り抜けて排気装置の中に入り込む生燃料の量が少なくなる。従って、本添加剤を燃焼室沈積物を経験する火花点火内燃機関で用いると炭化水素のコールドスタート排気量が減少するはずである。

【 0 0 3 0 】

本明細書または本明細書の請求の範囲のどこかで化学名を用いて反応体および成分を言及する場合、この言及が単数であるか或は複数であるかに拘らず、それらが別の物質〔化学名または化学タイプで言及する〕（例えば基礎燃料、溶媒など）に接触する前にそれらが存在するようにそれらを同定すると理解されるべきである。結果として生じる混合物または溶液または反応媒体中でどんな化学変化、変換および／または反応（もしあれば）が起ころうとも問題でない、と言うのは、そのような変化、変換および／または反応は指定反応体および／または成分を本開示に従って要求する条件下で一緒にする結果として自然に起こる事であるからである。従って、反応体および成分を所望の化学反応（例えば有機金属化合物の生成）を実施する時にか或は所望の組成物（例えば添加剤濃縮物または添加剤が添加されている燃料ブレンド物）を生じさせる時に一緒にすべき材料として識別する。また、添加剤成分を本質的に個別および／または前以て生じさせておく添加剤組み合わせおよび／または副次的組み合わせを生じさせる時に用いる成分として基礎燃料に添加またはブレンドするか或は一緒にしてもよいことも理解されるであろう。従って、本明細書に示す請求の範囲で物質、成分および／または材料を現在時制（「含んで成る」、「である」など）で言及することがあり得るかもしれないが、そのような言及は、本開示に従ってそれを他の 1 種以上の物質、成分および／または材料に最初にブレンドまたは混合する直ぐ前の時間にそれが存在していたように当該物質、成分または材料を指すものである。従って、このような物質、成分または材料はそのようなブレンドもしくは混合操作過程中またはその直後に起こる化学反応または変換を通してその元々の同定を失う可能性があることは本開示および本請求の範囲の正確な理解および評価にとって全く重要でない。

【 0 0 3 1 】

本明細書の全体に渡って数多くの場所で多数の米国特許、公開された外国特許出願および公開された技術論文を言及してきた。そのような引用した資料は全部あたかも本明細書に詳細に挙げるように明らかに本開示に完全に組み込まれる。

【 0 0 3 2 】

本発明は本発明の実施においてかなりの変形を受け易い。従って、この上に行った説明は本発明を本明細書の上に示した特別な例示に限定することを意図するものでなくかつ限定として解釈されるべきでない。むしろ、保護することを意図する事項は本請求の範囲に挙げる如き事項および法の問題として許されるその均等物である。

【 0 0 3 3 】

本特許権所有者は開示した全ての態様を公に捧げることを意図するものでなく、そして開示した何らかの修飾形または変形が文字通りには本請求の範囲の範囲内に入らない可能性はあるが、その度合で、それらは均等物の見解の下で本発明の一部であると見なす。

【 0 0 3 4 】

本発明の特徴および態様は以下の通りである。

1. 燃焼室沈積物を経験する火花点火内燃機関における燃焼室沈積物剥離を減少させる方法であって、

金属含有化合物を含有する添加剤を含んで成る燃料を火花点火内燃機関に前記金属含有化合物が燃焼室沈積物剥離を減少させるに有効な量で送り込まれるように供給する、段階を含んで成る方法。

2. 前記金属含有化合物がマンガン、白金、パラジウム、ロジウム、鉄、セリウム、銅

、ニッケル、銀、コバルト、モリブデンおよびこれらの混合物から成る群から選択される金属を含んで成る第1項記載の方法。

3. 前記金属含有化合物がマンガン含有化合物を含んで成る第2項記載の方法。

4. 前記マンガン含有化合物が無機マンガン化合物である第3項記載の方法

5. 前記無機マンガン化合物がフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、窒化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩およびこれらの混合物から成る群から選択される第4項記載の方法。

6. 前記マンガン含有化合物が有機金属化合物である第3項記載の方法。

7. 前記有機金属化合物がアルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、無水物、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、キレート化合物、フェナート、クラウンエーテル、カルボン酸、アミド、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物から成る群から選択される第6項記載の方法。 10

8. 前記マンガン含有化合物が燃料1リットル当たり約1から約50mgのMnを含んでなる第3項記載の方法。

9. 前記有機金属化合物がメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルを含んで成る第6項記載の方法。

10. 前記マンガン含有化合物を下記の群：シクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、トリメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジエチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、プロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、イソプロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、トールブチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、オクチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ドデシルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、インデニルマンガントリカルボニルなど（2種以上の前記化合物の混合物を包含）から選択する第3項記載の方法。 20

11. 前記燃料が含有する硫黄の量が約30ppm未満である第1項記載の方法。

12. 前記火花点火内燃機関が下記：ポート燃料噴射システム、多点噴射システムおよび直接噴射ガソリンシステムから成る群から選択される燃料噴射システムを含んで成る第1項記載の方法。 30

13. 前記燃料が無鉛レギュラーガソリンを含んで成る第1項記載の方法。

14. 前記機関がシリンダーを6個以上含んで成る第1項記載の方法。

15. 燃焼室沈積物を経験する火花点火内燃機関に由来するコールドスタート排気を減少させる方法であって、

金属含有化合物を含有する添加剤を含んで成る燃料を火花点火内燃機関に前記金属含有化合物がコールドスタート排気を減少させるに有効な量で送り込まれるように供給する、段階を含んで成る方法。

16. 前記金属含有化合物がマンガン、白金、パラジウム、ロジウム、鉄、セリウム、銅、ニッケル、銀、コバルト、モリブデンおよびこれらの混合物から成る群から選択される金属を含んで成る第15項記載の方法。 40

17. 前記金属含有化合物がマンガン化合物を含んで成る第16項記載の方法。

18. 前記マンガン含有化合物が無機マンガン化合物である第17項記載の方法

19. 前記無機マンガン化合物がフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、窒化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩およびこれらの混合物から成る群から選択される第18項記載の方法。

20. 前記マンガン含有化合物が有機金属化合物である第17項記載の方法。

21. 前記有機金属化合物がアルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、無水物、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、キレート化合物、フェナート、クラウンエーテル、カルボン 50

酸、アミド、アセチルアセトネートおよびこれらの混合物から成る群から選択される第20項記載の方法。

22. 前記マンガ含有化合物が燃料1リットル当たり約1から約50mgのMnを含んでなる第17項記載の方法。

23. 前記有機金属化合物がメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニルを含んで成る第20項記載の方法。

24. 前記マンガ含有化合物を下記の群：シクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、トリメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、テトラメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ジエチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、プロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、イソプロピルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、tert-ブチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、オクチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、ドデシルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、エチルメチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル、インデニルマンガントリカルボニルなど（2種以上の前記化合物の混合物を包含）から選択する第17項記載の方法。

10

25. 前記燃料が含有する硫黄の量が約30ppm未満である第15項記載の方法。

26. 前記火花点火内燃機関が下記：気化システム、ポート燃料噴射システム、多点噴射システムおよび直接噴射ガソリンシステムから成る群から選択される燃料噴射システムを含んで成る第15項記載の方法。

20

27. 前記燃料が無鉛レギュラーガソリンを含んで成る第15項記載の方法。

28. 前記機関がシリンダーを6個以上含んで成る第15項記載の方法。