

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3763584号

(P3763584)

(45) 発行日 平成18年4月5日(2006.4.5)

(24) 登録日 平成18年1月27日(2006.1.27)

(51) Int. Cl.	F I
C 1 O L 1/224 (2006.01)	C 1 O L 1/22 C
C 1 O L 10/00 (2006.01)	C 1 O L 10/00
C 1 O L 10/04 (2006.01)	C 1 O L 10/04

請求項の数 9 (全 8 頁)

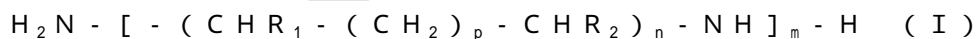
(21) 出願番号	特願平10-514343	(73) 特許権者	エルフ・アンターール・フランス
(86) (22) 出願日	平成9年9月17日(1997.9.17)		フランス国、エフー92400・クールブ
(65) 公表番号	特表2001-503081(P2001-503081A)		ボワ、ラ・デフアンス・6、プラス・ドウ
(43) 公表日	平成13年3月6日(2001.3.6)		・ラ・クポール、2、ツール・エルフ
(86) 国際出願番号	PCT/FR1997/001634	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄
(87) 国際公開番号	W01998/012283		弁理士 伏見 直哉
(87) 国際公開日	平成10年3月26日(1998.3.26)	(74) 代理人	弁理士 田中 夏夫
審査請求日	平成13年10月31日(2001.10.31)	(72) 発明者	ジェルマノ、ロラン
(31) 優先権主張番号	96/11388		フランス国、エフー38540・エリオ、
(32) 優先日	平成8年9月18日(1996.9.18)		バランサン・ル・ファイエ、ルート・ドウ
(33) 優先権主張国	フランス(FR)		・ラファイエット(番地なし)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料および燃料組成物用の洗浄および耐食性添加剤

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

第一級ポリアミンよりなる化合物Cと、少なくとも1つのポリアルケニルジカルボン酸または無水物化合物よりなる化合物Aおよび少なくとも1つの直鎖または分岐鎖モノカルボン酸または無水物化合物よりなる化合物Bとの縮合から得られるアミドもしくはイミド官能基を含むエンジン燃料用の洗浄および耐食性添加剤であって、以下の一般式(I)：



[式中、同一または異なるR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、水素または1ないし4個の炭素原子を含む炭化水素基を表し、nは1ないし3の整数、mは1ないし10の整数、pは0または1に等しい整数である]

の化合物Cを、沸点が65～250である有機溶媒中に含まれる2種の化合物AとBの混合物に対して反応させることによって得られ、化合物Aは直鎖または分岐鎖アルケニル基当たり2ないし20個の炭素原子を含み200ないし3,000の平均分子量を有するポリアルケニルカルボン酸化合物であり、化合物Bはメタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸無水物およびコハク酸無水物よりなる群から選択され、C/Aモル比は1.3ないし2.0であり、B/Aモル比は0.1ないし0.8であり、A/B/Cは決して1/1/1ではないことを特徴とする該添加剤。

## 【請求項2】

ポリアルケニルカルボン酸化合物Aの平均分子量が200ないし2,000であることを特徴とする請求項1記載の添加剤。

## 【請求項 3】

ポリアルケニルカルボン酸化合物 A の平均分子量が 200 ないし 1,500 であることを特徴とする請求項 2 記載の添加剤。

## 【請求項 4】

ポリアルケニルカルボン酸化合物が、化合物 1 グラム当たり水酸化カリウムの 0.5 ないし 1.2 ミリ当量の無水物数を持つポリアルケニルコハク酸および無水物誘導体から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の添加剤。

## 【請求項 5】

コハク酸無水物が n - オクタデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物およびポリイソブテニルコハク酸無水物および 200 ないし 1,500 の重量平均分子量を持ついずれかのコハク酸無水物よりなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の添加剤。

10

## 【請求項 6】

第一級ポリアミンがジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンおよびそれらの置換誘導体よりなる群から選択されるポリアミンである請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載の添加剤。

## 【請求項 7】

主として、150 ないし 400 の粗製石油直接蒸留留分から得られる少なくとも 1 つの中間留出物または 30 以上のセタン価を持つ他の燃料を含み、かつ請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載の少なくとも 1 つの添加剤を少量含む燃料。

20

## 【請求項 8】

少なくとも 50 ppm の洗淨および耐食性添加剤を含有することを特徴とする請求項 7 記載の燃料。

## 【請求項 9】

60 ないし 600 ppm の洗淨および耐食性添加剤を含有することを特徴とする請求項 8 記載の燃料。

## 【発明の詳細な説明】

本発明は、エンジン燃料に添加されて、エンジンのある種の部品の腐食、および付着 (deposit) の形成に関連する問題を大いに軽減する洗淨および耐食性機能を持つ二機能性添加剤に関する。

30

これは、洗淨および耐食性添加剤無くしての通常の燃料は、極性芳香族化合物および痕跡量の潤滑剤の存在に起因して、誘導系、特に汚れた状態となったインジェクタにおける、または燃焼室においてさえ、付着の蓄積を促進するからである。

付着の蓄積は、燃料の蒸発に悪影響を与え、結果として、加速中にかなり大きくなる消費の増加、汚染物および煙の排出の増大および、最後に、雑音の小さくはない増加を引き起こす。

エンジンの汚れの問題を克服するには、汚れた部分、特にインジェクタを定期的に洗淨することができるが、長期の走行では、この方法は非常に出費がかさむこととなる。

エンジン、特にインジェクタでの付着による汚れを減少させるもう 1 つの方法は、金属表面に吸収されて、付着の形成を予防し (予防効果) および / またはインジェクタを洗淨することによって既に形成された付着を除去する (治癒の効果) 役割を持つ洗剤タイプの添加剤を導入することである。かくして、燃料で、潤滑剤においても使用される添加剤の内、米国特許第 3,172,892 号に記載されたテトラエチレンペンタミンのごときポリアルケニルコハク酸無水物とポリアミンとの縮合から得られる生成物が特に知られている。これらの添加剤は、新しいインジェクタでの付着の形成を制限することにおいて良好な結果を与える一方で、それらは、それにも拘わらず、既に汚れたインジェクタを洗淨することにおいてむしろかなり非効率的なままである。

40

EP 613,938 に記載された他の洗淨性添加剤は、ポリアルキレン、好ましくは 35 ないし 300 個の炭素原子を含むポリイソブテンによって置換されたコハク酸ジアミド、N - アルキルピペラジンタイプの第二級アミンと置換コハク酸もしくはコハク酸無水物ま

50

たは誘導化モノアミドもしくはエステルとの縮合から得られるジアミドよりなる。これらの添加剤は好ましくは石油系燃料で使用される。

加えて、かかる化合物は、EP72,645に記載されているごとく、潤滑剤におけるそれらの分散特性で知られている。

しかしながら、これらの化合物は良好な洗浄剤である一方で、それらは付着形成を完全には防止せず、限定された、またはゼロでさえある治癒的効果を有する。かくして、本発明は、燃料、特にディーゼル燃料に慣用的に導入された他の添加剤と適合し、腐食現象を制限しつつ、かつ良好な分散を維持しつつ、インジェクタでの付着の形成を低下させ、予防さえするのを可能とする、洗浄および耐食特性を持つ二機能性添加剤を目的としたものである。

10

本発明の主題は、かくして、第一級ポリアミンよりなる化合物Cと少なくとも1つのポリアルケニルジカルボン酸または無水物化合物よりなる化合物Aおよび少なくとも1つの直鎖または分岐鎖モノカルボン酸または無水物化合物よりなる化合物Bとの縮合から得られるアミドもしくはイミド官能基を含む洗浄および分散特性を持つ、エンジン燃料、特にディーゼルタイプの燃料用の二機能性添加剤であり、該添加剤は、直鎖または分岐鎖アルケニル基当たり2ないし20個の炭素原子を含み、200ないし3,000で変化する平均分子量を有する60ないし90重量%の化合物A、鎖当たり1ないし6個の炭素原子を含む0.1ないし10重量%の化合物B、および以下の一般式(I)：



[式中、同一または異なるR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、水素または1ないし4個の炭素原子を含む炭化水素基を表し、nは1ないし3で変化する整数、mは1ないし10で変化する整数、およびpは0または1に等しい整数である]

20

の10ないし30%の化合物Cを混合することによって得られることを特徴とする。

本発明によると、化合物A、BおよびCは、好ましくは、1/(0.1ないし1)/(1ないし3)に対応するA/B/Cモル比で使用されるが、1/1/1ではない。事実、選択された組成において過剰のポリアミンが常にあり、その結果、ある数のポリアミンCのNH<sub>2</sub>末端は遊離したままである。C/Aモル比は好ましくは1.3ないし2.0で変化する、B/Aモル比は好ましくは0.1ないし0.8で変化する。

公知の添加剤と比較して、ポリアミンに加えてモノ-およびジカルボン酸化合物の組合せは、本発明の添加剤の洗浄性および腐食抑制効果を促進する。それは、これらの3種の化合物の相互の組合せの相乗効果に対応する。

30

本発明のポリアルケニルカルボン酸化合物の平均モル分子量は、200ないし2,000で変化する、最も頻繁には、200ないし1,500で変化する。これらの化合物は先行技術でよく知られ、それらは、特に、少なくとも1種の-オレフィンまたは少なくとも1種の塩素化炭化水素(いずれも直鎖または分岐鎖)と、マレイン酸またはマレイン酸無水物との反応によって得られる。このオレフィンまたはこの塩素化炭化水素は、一般に、10ないし150個の炭素原子、好ましくは15ないし80個の炭素原子、最も頻繁には20ないし75個の炭素原子をその分子中に含む。また、オレフィンまたはマレイン酸はダイマー、トリマーまたはテトラマーのごときオリゴマー、あるいはエチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブチレン、n-ヘキセン、n-オクタ-1-エン、2-メチル-1-ヘプテンおよび2-プロピル-5-プロピル-1-ヘキセンのごとき、2ないし10個の炭素原子を含む低級オレフィンのポリマーであり得る。数個のオレフィンまたは数個の塩素化炭化水素が混合されても、本発明の範囲を逸脱するものではない。

40

本発明の好ましい形態において、ポリアルケニルカルボン酸化合物はポリアルケニルコハク酸および無水物誘導体から選択され、無水物数は生成物1グラム当たり水酸化カリウムの0.5ないし1.2ミリ当量で変化する。

このコハク酸無水物の内、好ましい無水物は、n-オクタデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ポリイソブテニルコハク酸無水物および200ないし1,500で変化する重量平均分子量を持ついずれかのコハク酸無水物である。

本発明の好ましい形態において、化合物Bは、好ましくは、メタクリル酸、アクリル酸、

50

マレイン酸無水物、コハク酸無水物、リンゴ酸、フマル酸およびアジピン酸よりなる群から選択される。

本発明による第一級ポリアミンの内、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミンおよびそれらの置換誘導体よりなる群のポリアミンが好ましい。

これらの化合物 A、B および C は、この順序または異なる順序で区別なく混合することができる。しかしながら、好ましい方法において、生成物 C すなわち式 (I) の第一級ポリアミンを生成物 A および B の混合物、すなわち、カルボン酸炭化水素の混合物に添加する。該操作は、一般に、常温にて、カルボン酸炭化水素のこの混合物の有機溶剤中の溶液にポリアミン C を徐々に導入することによって行われ、次いで、温度を一般的には 65 ~ 250、好ましくは 80 ~ 200 まで上昇させる。可溶化に必要な有機溶剤は、ポリアミンと A + B 混合物との縮合によって形成された水を除去するための水 / 溶剤混合液の共沸蒸留によって、65 ~ 250 のその沸点およびその能力につき選択される。溶剤は、好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンおよび市販炭化水素留分、例えば、190 ないし 209 で蒸留させ、99 重量%の芳香族化合物を含有する留分よりなる群から選択される。勿論、一方において、混合物の均一性を促進するために、他方において、反応の速度を促進するために、溶剤の混合物、特にキシレン類の混合物、あるいは別法としてキシレンとアルコール、特に 2 - エチルヘキサノールとの混合物を使用しても、本発明の範囲を逸脱するものではない。第一級ポリアミン C の添加の最後の後、含有される水が完全に除去されるまで、一般に、加熱を 0.5 ないし 7 時間、好ましくは 1 ないし 5 時間還流下に維持する。

10

20

本発明の第 2 の主題は、主として、150 ~ 400 の粗製油直接蒸留留分から得られる中間留出物または 30 に等しいかそれより高いセタン価を持つ他の燃料よりなり、本発明の第 1 の主題の洗浄および耐食二機能性添加剤の少量よりなる燃料である。

この燃料の好ましい形態において、洗浄および耐食性添加剤 (1 種類以上) の濃度は 50 ppm より大きく、好ましくは 60 ないし 600 ppm で変化する。

本発明によると、無油性添加剤、セタン価を改良するための添加剤、脱乳化添加剤および臭い改良添加剤よりなる群からの少なくとも 1 種の添加剤を該燃料に添加することができる。

以下の実施例の目的は、本発明の範囲を限定することなく本発明を説明することである。

30

#### 実施例 I

本実施例は本発明の洗浄および耐食二機能性添加剤の幾つかの試料の調製を記載する。

本発明によるこれらの試料には参照 X<sub>i</sub> が与えられ、比較試料には C<sub>i</sub> が与えられ、i はそれらが区別されるようにするナンバリングに対応する。

これらの試料の組成は以下の表 I に示す。

表 I

試料	A		B		C		C/A	B/A	C/B
	種類	a(モル)	種類	b(モル)	種類	c(モル)			
X <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	0.03	MAA	0.01	TEPA	0.04	1.33	0.33	4
X <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	0.03	SA	0.01	TEPA	0.04	1.33	0.33	4
X <sub>3</sub>	A <sub>2</sub>	0.03	MAA	0.01	TEPA	0.04	1.33	0.33	4
X <sub>4</sub>	A	0.03	MAA	0.01	TEPA	0.042	1.4	0.33	4.2
X <sub>5</sub>	A <sub>1</sub>	0.03	MAA	0.01	TEPA	0.05	1.6	0.33	5
X <sub>6</sub>	A <sub>1</sub>	0.03	MAA	0.02	TEPA	0.048	1.6	0.60	5.8
X <sub>7</sub>	A <sub>1</sub>	0.03	MAA	0.01	TEPA	0.054	1.8	0.33	5.4
X <sub>8</sub>	A <sub>1</sub>	0.03	SA	0.01	TEPA	0.06	2	0.33	6
X <sub>9</sub>	A <sub>1</sub>	0.03	SA	0.015	TEPA	0.79	2.4	0.45	7.9
X <sub>10</sub>	A <sub>1</sub>	0.03	MAA	0.025	TEPA	0.04	1.3	0.8	1.6
C <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	0.03			TEPA	0.03	1		
C <sub>2</sub>			MAA	0.1	TEPA	0.1		1	
C <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	0.03	MAA	0.03	TEPA	0.03	1	1	1

A<sub>1</sub> = 950 の平均分子量および 1 グラム当たり水酸化カリウムの 0.7 ミリ当量の無水物数を持つポリイソブテニルコハク酸無水物。

A<sub>2</sub> = A d i b i s 社によって参照 A D X 下で市販される 950 の平均分子量および 1 グラム当たり水酸化カリウムの 0.8 ミリ当量の無水物数を持つポリイソブテニルコハク酸無水物。

M A A = メタクリル酸

S A = コハク酸無水物

T E P A = テトラエチレンペンタミン

この表 I で組み合わせた試料 X<sub>i</sub> は以下の手法に従って得られる。

以下のものを 250 ml の四首丸底フラスコに順次導入する： a モルのポリイソブテニルコハク酸無水物 A、 b モルの化合物 B、 25 ml の 2 - エチルヘキサノールおよび 25 ml のキシレン。混合物を攪拌し、均一混合物が得られるまで 100 で加熱し、次いで、 c モルのテトラエチレンペンタミン T E P A ( C ) をほぼ 5 分間にわたって添加する。合わせた混合物を、除去された水が容量一定となるまで ( 1.05 ml )、還流下で同温度で 3 ないし 4 時間維持する。得られた生成物は 1,700 cm<sup>-1</sup> におけるイミド官能基の、および 1,670 cm<sup>-1</sup> におけるアミド官能基の特徴である 2 つの赤外吸収バンドを呈する。

比較例 C<sub>1</sub>、 C<sub>2</sub> および C<sub>3</sub> では、操作は試料 X<sub>i</sub> につき記載した通りであるが、化合物 A、 B および C の比率は調整される。赤外分光によって、 1,700 cm<sup>-1</sup> ( 強 ) におけるイミドによる、および 1,670 cm<sup>-1</sup> ( 弱 ) におけるアミドによる吸収に特徴的なバンドが観察される。

実施例 I I

本実施例の目的は、ディーゼル燃料に添加した後、 A、 B および C の相対的濃度による、本発明の試料の洗浄特性の改良を強調することにある。本実施例のもう 1 つの目的は、本発明による組合せに起因する相乗効果を強調することにある。

使用したディーゼル燃料はディーゼルエンジン燃料であり、その主な特徴は以下の通りである：

- 15 における密度 = 0.836 kg / l

10

20

30

40

50

- 初期蒸留点 = 174
- 最終蒸留点 = 366
- セタン価 = 53
- 硫黄含量 = 0.24 重量%

ディーゼルエンジン燃料単独に対し、または本発明による添加剤  $X_i$  のうちの1つ、または175 ppmの活性物質の重量濃度で添加された比較洗浄剤  $C_i$  と共にディーゼルエンジン燃料に対し、テストを行った。

これらのテストは、1992年の参照SAE # 922184下でSAE (Society for Automotive Engineers) によって公表された文献に記載されているエンジンテスト手法に従うものである。それらは、間接注入にての4 - ストローク570 cm<sup>3</sup>二気筒ディーゼルエンジンによって駆動される2つのKubota Z600 - B発電機の組立体に対して行う。

各テストは、以下の条件：

- エンジンスピード：3,000回転/分
- 負荷：最大負荷の2/3

の下で6時間行う。

各テストの開始時に、エンジンに新しいインジェクタを備え付け、その吐出量はインジェクタの異なるニードルリフトへのそれらの装備に先立って測定した。各テストの最後に、インジェクタを取り出し、それらの吐出量を同一ニードルリフトに対して測定する。以下の式によって計算したそれらの残存吐出量パーセント (rd%) から、テストした洗浄剤

添加剤の有効性を比較する。  
(テスト最後のインジェクタの平均吐出量)

$$\text{残存吐出量\%} = \frac{\text{新しいインジェクタの吐出量}}{\text{新しいインジェクタの吐出量}} \times 100$$

得られた結果を以下の表 I I にまとめる。

表 I I

ニードルリフト (mm)	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
ディーゼル燃料単独	10	14	23	31	40	54
ディーゼル燃料 + $X_1$	48	53	62	73	83	88
ディーゼル燃料 + $X_2$	50	59	78	87	92	93
ディーゼル燃料 + $X_3$	77	80	89	92	93	93
ディーゼル燃料 + $X_4$	54	60	70	80	86	91
ディーゼル燃料 + $X_5$	64	74	82	89	93	95
ディーゼル燃料 + $X_6$	67	78	83	88	91	92
ディーゼル燃料 + $X_7$	79	85	92	94	95	95
ディーゼル燃料 + $X_8$	68	78	91	95	95	95
ディーゼル燃料 + $X_9$	30	34	45	56	65	69
ディーゼル燃料 + $X_{10}$	35	39	49	57	68	72
ディーゼル燃料 + $C_1$	34	38	48	58	67	73
ディーゼル燃料 + $C_2$	0	0	0	0	0	0
ディーゼル燃料 + $C_3$	18	22	33	42	54	65

表 I で示されるように、本発明の添加剤はディーゼル燃料単独または比較洗浄剤添加剤が添加されているディーゼル燃料よりもかなり大きい残存吐出量を与える。

実施例 I I I

本実施例の目的は、実施例 I I に記載した手法に従って添加剤 C と比較した、既に汚れているインジェクタを洗浄することにおける本発明の添加剤の有効性（治癒的効果）を証明することにある。各テストに先立って、インジェクタを、実施例 I I に記載した処方に従って、無添加剤ディーゼル燃料で 6 時間で予備的に汚す。

ディーゼル燃料単独で汚す工程後の残存吐出量は表 I I の 1 行に示すものである。

既に汚れたインジェクタを洗浄することにおける添加剤の有効性は以下の式から計算される。

(テスト最後のインジェクタの平均吐出量)

$$\% \text{有効性} = \frac{\text{(テスト最後のインジェクタの平均吐出量)}}{\text{(汚れたインジェクタの平均吐出量) (テストの開始時)}} \times 100$$

表 I I I

ニードルリフト (mm)	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
ディーゼル燃料 + X <sub>1</sub>	230	190	174	158	120
ディーゼル燃料 + X <sub>2</sub>	243	210	180	170	135
ディーゼル燃料 + X <sub>3</sub>	260	217	198	172	135
ディーゼル燃料 + C <sub>1</sub>	164	139	132	135	115
ディーゼル燃料 + C <sub>3</sub>	207	165	158	145	120

表 I I I にまとめた汚れたインジェクタを洗浄することに関する添加剤に対する有効性結果は各ニードルリフトにつき与える。それらは、さらに、本発明の添加剤の優秀性を示す。

#### 実施例 I V

本実施例の目的は、比較添加剤 C に対する本発明による添加剤の優秀性を示すことである。

腐食テストは、ASTM Standard D 665 に準じ、合成海水の存在下で、磨いた通常のスチール試料に対するディーゼル燃料中の添加剤の腐食抑制効果を 60 の温度で 24 時間測定することよりなる。それらを腐食された表面の % として表す。

表 I V

燃料	腐食した表面の%
ディーゼル燃料単独	100
ディーゼル燃料 + X <sub>1</sub>	10
ディーゼル燃料 + X <sub>2</sub>	10
ディーゼル燃料 + X <sub>3</sub>	5
ディーゼル燃料 + X <sub>4</sub>	5
ディーゼル燃料 + C <sub>1</sub>	25
ディーゼル燃料 + C <sub>2</sub>	60
ディーゼル燃料 + C <sub>3</sub>	20

表 I V の結果によって示されるように、本発明の添加剤は公知の製品よりも優れた優秀な腐食抑制特性を有する。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ラウル, ギ  
フランス国、エフ 69390・ミルリ、リュ・サントラル、14
- (72)発明者 エベル, ダニエル  
フランス国、エフ 69005・リヨン、リュ・デ・ノワイエ、15

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特表昭63-502036(JP, A)  
仏国特許出願公開第02044305(FR, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C10L 1/22
  - C10L 10/00
  - C10L 10/04