

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6170910号
(P6170910)

(45) 発行日 平成29年7月26日(2017.7.26)

(24) 登録日 平成29年7月7日(2017.7.7)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 0 L	1/22 (2006.01)	C 1 0 L	1/22
C 1 0 L	1/19 (2006.01)	C 1 0 L	1/19
C 1 0 L	1/224 (2006.01)	C 1 0 L	1/224
C 1 0 L	1/16 (2006.01)	C 1 0 L	1/16
C 1 0 L	10/08 (2006.01)	C 1 0 L	10/08

請求項の数 8 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2014-513162 (P2014-513162)	(73) 特許権者	390023685 シェル・インターナショナル・リサーチ ・マーチャツピイ・ペー・ウイ SHELL INTERNATIONAL E RESEARCH MAATSCHA PPIJ BESLOTEN VENNO OTSHAP オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラー ン 30
(86) (22) 出願日	平成24年5月30日(2012.5.30)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(65) 公表番号	特表2014-515428 (P2014-515428A)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(43) 公表日	平成26年6月30日(2014.6.30)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/060085		
(87) 国際公開番号	W02012/163935		
(87) 国際公開日	平成24年12月6日(2012.12.6)		
審査請求日	平成27年5月22日(2015.5.22)		
(31) 優先権主張番号	11168052.6		
(32) 優先日	平成23年5月30日(2011.5.30)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体燃料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 内燃機関での使用に適したベース燃料、前記ベース燃料はガソリンまたはディーゼル燃料であり；

(b) 1種またはそれより多くの粘度調整剤から選択される第一の燃料添加剤であり；

(i) 27 c S t またはそれ未満の 100 における動粘性率；および

(ii) 100 質量% またはそれ未満の 250 における NOACK 揮発性を有する、燃料添加剤；ならびに

(c) 1種またはそれより多くの摩擦調節剤から選択される第二の燃料添加剤を含み、前記 1種またはそれより多くの摩擦調節剤がポリ(ヒドロキシカルボキシル)酸アミド塩誘導体；末端酸基を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体；ポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体；ポリエーテルアミン；アルコキシアミンのエステルまたは窒素誘導体；アルコキシル化アミドまたはエステル；およびアルコキシル化アミンから選択され、

前記第一の燃料添加剤が 100 での動粘度が 2 c S t であるポリアルファオレフィンである、液体燃料組成物であり、かつ前記液体燃料組成物がガソリン組成物またはディーゼル燃料組成物である、前記液体燃料組成物。

【請求項 2】

前記液体燃料組成物中に存在する第二の燃料添加剤の量が、液体燃料組成物の全質量に基づいて、少なくとも 10 p p m w である、請求項 1 に記載の液体燃料組成物。

10

20

【請求項 3】

前記液体燃料組成物中に存在する第二の燃料添加剤の量が、液体燃料組成物の全質量に基づいて、最大で 2 質量%である、請求項 1 または 2 に記載の液体燃料組成物。

【請求項 4】

前記第一の燃料添加剤が、17 cSt またはそれ未満の 100 における動粘性率を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の液体燃料組成物。

【請求項 5】

前記第一の燃料添加剤が、2 cSt ~ 8 cSt の範囲の 100 における動粘性率を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の液体燃料組成物。

【請求項 6】

前記液体燃料組成物中に存在する第一の燃料添加剤の量が、前記液体燃料組成物の質量に基づき 5 ppmw ~ 2 質量%の範囲である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の液体燃料組成物。

【請求項 7】

前記ベース燃料が、ガソリンである、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の液体燃料組成物。

【請求項 8】

内燃機関の燃料経済性能を改善する方法であって、前記方法は、潤滑剤を含む内燃機関に、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の液体燃料組成物を注入することを含む、上記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体燃料組成物に関する。本発明はまた、内燃機関に以下で説明される液体燃料組成物を注入することによって内燃機関の燃料経済性能を改善する方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

政府の規制および市場は、運送業における化石燃料の節約を強く要求し続けている。CO₂ 放出の低減目標を達成するために、より燃料効率の良い乗り物に対する需要が高まりつつある。それゆえに、自動車業界において燃料経済性 (FE) をよりいっそう改善することが重要である。潤滑剤は、乗り物の燃料消費を減少させることにおいて重要な役割を果たす可能性があることから、内燃機関中に含まれる潤滑剤組成物の燃料経済性能を改善することが引き続き必要である。

【0003】

R.I.Taylor および R.C.Coy の「Improved Fuel Efficiency by Lubricant Design: A Review」、Proc Instn Mech Engrs、214 巻、パート J、1 ~ 15 頁、2000 は、燃料消費に影響を与える潤滑剤組成物の特性をまとめている。具体的に言えば、この総論は、このような潤滑剤組成物の燃料経済性能に影響を与える潤滑剤組成物の特性の一つは、粘度であることを教示している。潤滑剤組成物の粘度が低ければ低いほど、このような潤滑剤組成物の燃料経済性能はより大きくなる [SAE 982502]。しかしながら、粘度の増加は、オイルドレインインターバル (ODI) の間に観察されることが多く [SAE 2008-01-1740]、これは、燃料経済性にとって有害であると予想される。

【0004】

潤滑剤の配合は初期から固定されたままであるが、特に燃料組成物に所定の燃料添加剤を添加することによって、燃料組成物を介して潤滑剤によい影響を与えることが確認されている。

【0005】

ポリアルファオレフィンおよびエステルなどの粘度調整添加剤は、液体燃料組成物で使用されることが公知であり、以下の特許公報：EP - A - 707058；EP - A - 290088；EP - A - 634472；WO 98/11178、および WO 98/1117

10

20

30

40

50

7で開示されている。

【0006】

EP-A-707058は、ガソリンベースの燃料、ポリアルファオレフィン、および洗浄剤を含み、該洗浄剤が、ポリイソブチレンスルホンイミドまたは脂肪族もしくはアルコキシル化ポリアミンであり得る燃料組成物を開示している。EP-A-634472はさらに、ガソリンベースの燃料、ポリアルファオレフィン、およびスルホンイミドを含む燃料組成物も開示している。燃料組成物中の洗浄剤は、使用中にエンジンの内部部品をきれいにし、エンジン内の付着物を減少させることにより性能を補助する。一般的には洗浄剤、具体的にはスルホンイミド誘導体は潤滑性および摩擦の減少にはそれほど貢献しないことから、摩擦調節剤として作用することも、摩擦の低減により燃料経済性を補助す

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】欧州特許出願公開第707058号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第290088号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第634472号明細書

【特許文献4】国際公開第98/11178号パンフレット

【特許文献5】国際公開第98/11177号パンフレット

【非特許文献】

20

【0008】

【非特許文献1】R.I.TaylorおよびR.C.Coyの「Improved Fuel Efficiency by Lubricant Design:A Review」、Proc Instn Mech Engrs、214巻、パートJ、1~15頁、2000

【発明の概要】

【0009】

ここで驚くべきことに、液体燃料組成物において、選択された摩擦調節剤と共に所定の物理特性を有する選択された粘度調整添加剤を使用することにより、燃料経済性の改善およびエンジン潤滑性能を改善するという利益が得られることが見出された。

【0010】

本発明は、液体燃料組成物であって：

30

(a) 内燃機関での使用に適したベース燃料；

(b) 1種またはそれより多くの粘度調整剤から選択される第一の燃料添加剤であり：

(i) 27cStまたはそれ未満の100における動粘性率；および

(ii) 100質量%、好ましくは20質量%またはそれ未満の250におけるNOACK揮発性を有する、燃料添加剤；ならびに

(c) 1種またはそれより多くの摩擦調節剤から選択される第二の燃料添加剤を含む、上記液体燃料組成物を提供する。

【0011】

本発明はさらに、内燃機関の燃料経済性能を改善する方法であって、前記方法は、エンジン潤滑剤を含む内燃機関に、液体燃料組成物を注入することを含み、ここで該液体燃料組成物は：

40

(a) 内燃機関での使用に適したベース燃料；

(b) 1種またはそれより多くの粘度調整剤から選択される第一の燃料添加剤であり：

(i) 27cStまたはそれ未満の100における動粘性率；および

(ii) 100質量%、好ましくは20質量%またはそれ未満の250におけるNOACK揮発性を有する、燃料添加剤；ならびに

(c) 1種またはそれより多くの摩擦調節剤から選択される第二の燃料添加剤、を含む、上記方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

50

本発明の液体燃料組成物は、内燃機関での使用に適したベース燃料、所定の物理特性を有する粘度調整剤から選択される第一の燃料添加剤、および摩擦調節剤である第二の燃料添加剤を含む。内燃機関での使用に適したベース燃料は、典型的にはガソリンまたはディーゼル燃料であるため、本発明の液体燃料組成物は、典型的にはガソリン組成物またはディーゼル燃料組成物である。

【0013】

用語「粘度調整添加剤」または「VCA」は、本明細書で用いられる場合、潤滑剤の粘度増加を制御することを目的とする燃料含有添加剤である。用語「摩擦調節剤」または「FM」は、本明細書で用いられる場合、摩擦係数を一般的には境界潤滑状態に減少させることを目的とする添加剤である。

10

【0014】

本液体燃料組成物で用いられる第一の燃料添加剤は、粘度調整剤(VCA)であり、その100における動粘性率は、(ASTM D445またはIP71によって測定した場合)27cStまたはそれ未満である。好ましくは、100における動粘性率はさらに、(ASTM D445によって測定した場合)以下に列挙されるパラメーターの1つまたはそれより多くに従う：

- (i) 22cStまたはそれ未満；
- (ii) 17cStまたはそれ未満；
- (iii) 13cStまたはそれ未満；
- (iv) 10cStまたはそれ未満；
- (v) 8cStまたはそれ未満；
- (vi) 6cStまたはそれ未満；
- (vii) 5.5cStまたはそれ未満；
- (viii) 少なくとも2cSt；
- (ix) 少なくとも3cSt；
- (x) 少なくとも3.5cSt；
- (xi) 少なくとも4cSt；
- (xii) 少なくとも4.5cSt。

20

【0015】

この場合の好ましい実施態様において、第一の燃料添加剤の100における動粘性率は、(ASTM D445によって測定した場合)2cSt~8cStの範囲、好ましくは3cSt~8cStの範囲、より好ましくは3.5cSt~6cStの範囲、さらにより好ましくは4cSt~6cStの範囲、特定には4cSt~5.5cStの範囲、より特定には4.5cSt~5.5cStの範囲である。

30

【0016】

加えて、本液体燃料組成物で用いられる第一の燃料添加剤のNOACK揮発性は、(ASTM D5800によって250で測定した場合)100質量%またはそれ未満、好ましくは20質量%またはそれ未満、好ましくは10質量%またはそれ未満、より好ましくは6質量%またはそれ未満、さらにより好ましくは5質量%またはそれ未満、特に4質量%またはそれ未満である。

40

【0017】

本明細書において第一の燃料添加剤として使用するのに適した粘度調整剤としては、ポリアルファオレフィン、エステル、アルキルベンゼン、およびアルキルナフテン酸塩が挙げられる。本明細書において使用するのに適したその他の粘度調整剤としては、必要な動粘性率およびNOACK揮発性を有していればどのようなベース潤滑油でもよい。その他の適切なベース潤滑油は、「Synthetic Lubricants and High Performance Function Fluids」、1999、第2版、LR Rudnick編で見出すことができる。粘度調整剤は、単独で用いてもよいし、または2種またはそれより多くのVCAの混合物として用いてもよい。

【0018】

ポリアルファオレフィンベースオイル(PAO)およびそれらの製造は当業界公知であ

50

る。本発明の燃料組成物で用いることができる好ましいポリアルファオレフィンベースオイルは、直鎖 $C_2 \sim C_{32}$ 、好ましくは $C_6 \sim C_{16}$ のアルファオレフィンから誘導することもできる。前記ポリアルファオレフィンの特に好ましい供給原料は、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、および1-テトラデセンである。ポリアルファオレフィンは、単一成分のストリームから製造することもできるし、または混合成分のストリームから製造することもできる。

【0019】

本明細書において使用するための適切なポリアルファオレフィンとしては、PAO-5、PAO-2、PAO-4、PAO-6、およびPAO-8が挙げられ、好ましくはPAO-5である。

10

【0020】

本明細書において使用するための市販のポリアルファオレフィンとしては、イネオス (Ineos) より、デュラシン (Durasyn) 125、デュラシン126、デュラシン127、デュラシン128、デュラシン145、デュラシン147、デュラシン148、デュラシン156、デュラシン162、デュラシン164、デュラシン165、デュラシン166、デュラシン168、デュラシン170、およびデュラシン174という商品名で入手可能なもの；エクソン・モービル社 (Exxon Mobil Corporation) より、スペクトラシン (Spectrasyn) 4、スペクトラシン5、スペクトラシン6、スペクトラシン8、およびスペクトラシン10という商品名で入手可能なもの；シェブロン社 (Chevron Corporation) より、シンフルイド (Synfluid) PAO2、シンフルイドPAO4、シンフルイドPAO5、シンフルイドPAO6、シンフルイドPAO7、シンフルイドPAO8、およびシンフルイドPAO9という商品名で入手可能なもの；ならびにネステ (Neste) より、ネクスペース (Nexbase) 2002、ネクスペース2004、ネクスペース2006、およびネクスペース2008という商品名で市販されているものが挙げられる。

20

【0021】

本明細書において使用するためのエステル化合物は、単独で用いてもよいし、または1種またはそれより多くのエステルの混合物として用いてもよい。好ましくは本明細書において使用するためのエステル化合物は、200またはそれより大きい分子量を有するか、あるいは少なくとも10個の炭素原子を有するか、あるいはその両方である。

【0022】

用いることができるエステルの例は、低級アルキルエステルであり、例えば飽和または不飽和モノカルボン酸のメチルエステルである。このようなエステルは、例えば、天然の脂肪や植物または動物由来の油の鹸化およびエステル化により得ることもできるし、あるいはそれらの低級脂肪族アルコールでのエステル交換により得ることもできる。

30

【0023】

エステルが誘導される適切な酸としては、モノまたはポリカルボン酸、例えば脂肪族、飽和または不飽和の、直鎖または分岐鎖の、モノおよびジカルボン酸が好ましい。例えば、上記酸は、一般的に式 $R'(COOH)_x$ で示されるものでもよく、式中 x は整数を示し、1またはそれより多くであり、例えば1、2、3または4であり、 R' は、2~50個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を示し、 x の値に応じて一価または多価であり、-COOH基は、1個より多く存在する場合、任意に互いに異なる炭素原子上の置換基であってもよい。

40

【0024】

用語「ヒドロカルビル」は、エステルが誘導される酸に関して用いられる場合、炭素および水素を含む基であって、この基が炭素原子を介して残りの分子に連結されている基を意味する。ヒドロカルビルは、直鎖または分岐鎖であってもよく、この鎖は、O、S、NまたはPなどの1個またはそれより多くのヘテロ原子が介在していてもよく、飽和していてもよいし、または不飽和でもよく、脂肪族または脂環式または芳香族、例えば複素環式であってもよく、あるいは置換されていてもよいし、または置換されていなくてもよい。好ましくは、上記酸がモノカルボン酸である場合、ヒドロカルビル基は、6 (例えば1

50

2) ~ 30 個の炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、すなわち上記酸は飽和または不飽和である。アルケニル基は、1 つまたはそれより多くの二重結合を有していてもよく、例えば 1、2 または 3 つの二重結合を有していてもよい。飽和カルボン酸の例は、6 ~ 22 個の炭素原子を有する飽和カルボン酸であり、例えばカプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、およびベヘン酸であり、不飽和カルボン酸の例は、10 ~ 22 個の炭素原子を有するものであり、例えばオレイン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸 (petroselic)、リシノール酸、エレオステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコサン酸、ガロレイン酸 (galoleic)、エルカ酸、およびヒポガエン酸 (hypogeic acid) である。上記酸が例えば 2 ~ 4 個のカルボキシ基を有するポリカルボン酸である場合、ヒドロカルビル基は、好ましくは置換または非置換のポリメチレンである。ポリカルボン酸の例としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、フマル酸、および二量体酸、またはアリゾナ・ケミカル (Arizona Chemical) からユニダйм (Unidyme) 22 として市販されているジリノール酸が挙げられる。

10

【0025】

エステルが誘導されるアルコールは、一価または多価アルコール、例えばトリヒドロキシまたはテトラヒドロキシアルコールであってもよい。例えば、このようなアルコールは、一般的に式 $R^2(OH)_y$ で示されるものであってもよく、式中、 y は、整数を示し、1 またはそれより多くであり、 R^2 は、1 個またはそれより多い炭素原子、例えば 10 個以下の炭素原子を有するヒドロカルビル基を示し、 y の値に応じて一価または多価であり、 $-OH$ 基は、1 個より多く存在する場合、任意に互いに異なる炭素原子上の置換基であってもよい。

20

【0026】

用語「ヒドロカルビル」は、アルコールに関して用いられる場合、上記で酸について示したのと同じ意味を有する。アルコールの場合、ヒドロカルビル基は、好ましくはアルキル基または置換もしくは非置換のポリメチレン基である。一価アルコールの例は、低級アルキルアルコール (ここでアルキル基は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖であってもよい) であり、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、および 2 - エチルヘキシルアルコールである。

【0027】

多価アルコールの例は、分子中に、2 ~ 10、好ましくは 2 ~ 6、より好ましくは 2 ~ 4 個のヒドロキシ基を有し、2 ~ 90、好ましくは 2 ~ 30、より好ましくは 2 ~ 12、最も好ましくは 2 ~ 6 個の炭素原子を有する脂肪族、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖のアルコールである。より具体的な例として、多価アルコールは、グリコールもしくはジオール、例えばネオペンチルグリコール (NPG)、または 3 価アルコール、例えばグリセロールもしくはトリメチロールプロパン (TMP)、または 4 価アルコール、例えばペンタエリスリトール (PE) であってもよい。用いることができる多価アルコールのエステルの例は、全てのヒドロキシ基がエステル化されているエステル、全てのヒドロキシ基がエステル化されていないエステル、すなわち 1 個またはそれより多くの遊離のヒドロキシ基を有する可能性があるエステル、およびそれらの混合物である。好ましくは全てのヒドロキシ基が、エステル化されている。具体例は、3 価アルコールと 1 種またはそれより多くの上述した飽和または不飽和のカルボン酸とから製造されたエステルであり、例えば TMP モノエステル、TMP ジエステル、および TMP トリエステル、例えば TMP モノオレエート、TMP ジオレエート、TMP トリカプロエート、グリセロールモノオレエート、グリセロールジオレエート、およびグリセロールトリカプロエートである。このようなアルコールは、2 種またはそれより多くの異なる酸でエステル化されていてもよい。このような多価エステルは、当業界で説明されているようにしてエステル化することにより製造してもよいし、および / または市販のものであってもよい。

30

40

【0028】

本明細書において使用するための適切なエステルの例としては、クローダ・ヨーロッパ

50

(Croda Europe) から、プリオループ (Priolube) 1 8 5 8、プリオループ 3 9 6 7、エムカレート (Emkarate) 1 2 2 0、エムカレート 9 2 0 0、エムカレート 1 1 2 0、およびエムカレート 1 0 9 0、B A S F から、パラチノール (Palatinol) 9 P、およびケムチュラ (Chemtura) から、ハトコール (Hatcol) 2 9 4 9、アリゾナ・ケミカル (Arizona Chemical) から、ユニフレックス (Uniflex) 1 0 2 e という商品名で市販されている二量体酸 (dimerate) エステル；コグニス (Cognis) (現在は B A S F) から、シナティブ (Synative) E S E H O という商品名で市販されているモノエステル、クロダ・ヨーロッパからプリオループ 1 4 4 5、およびプリオループ 3 9 8 7 という商品名で市販されているペンタエリスリトールエステル；クロダ・ヨーロッパから、エムカレート 7 9 3 0、エムカレート 3 0 3 0、エムカレート 1 0 3 0、エムカレート 8 0 3 0、およびプリオループ 1 9 4 1 という商品名で市販されているトリメリテートエステル；クロダ・ヨーロッパから、プリオループ 1 4 2 7、プリオループ 3 9 7 0、およびプリオループ 3 9 8 8、コグニス社 (Cognis GmbH) から、シナティブ E S T M P 0 5、ならびにオレオン (Oleon) から、ラディアルブ (Radialube) 7 3 6 4、ラディアルブ 7 3 6 5、およびラディアルブ 3 9 8 8 という商品名で市販されているトリメチロールプロパンエステル；ならびにクロダ・ヨーロッパから、プリオループ 1 4 2 6、プリオループ 1 9 7 3、オレオン (Oleon) n v から、ラディアルブ 7 3 0 4、ならびにエクソン・モービル社 (Exxon Mobil Corporation) から、エステレックス (Esterex) N P 3 4 3、エステレックス N P 3 7 2、エステレックス N P 4 5 1、エステレックス N P 6 7 1、およびエステレックス N P 3 9 6 という商品名で市販されているポリオールエステルが挙げられる。

10

20

【 0 0 2 9 】

本明細書において使用するための好ましいエステル化合物としては、ネオペンチルグリコール (NPG)、トリメチロールプロパン、またはペンタエリスリトールのエステルが挙げられる。本明細書において使用するための特に好ましいエステル化合物は、クロダ・ヨーロッパ社 (Croda Europe Limited) からプリオループ 3 9 7 0 という商品名で市販されているトリメチロールプロパンの C₇ ~ C₉ エステルである。本明細書において使用するためのその他の特に好ましいエステル化合物は、コグニス (現在は B A S F) からシナティブ E S 3 8 2 4、またはニコ (Nyco) からニコベース (Nycobase) 8 2 1 0 という商品名で市販されているネオペンチルグリコールのココエート / C₈ ~ C₁₀ エステルである。

30

【 0 0 3 0 】

本明細書において使用するためのその他の特に好ましいエステルは、ジエステルのジイソデシルアゼレート、例えばクロダから市販されているプリオループ 1 8 5 8 である。

【 0 0 3 1 】

本明細書において使用するためのその他の特に好ましいエステルは、コグニス (現在は B A S F) からシナティブ E S E H O という商品名で市販されているモノエステルの 2 - エチルヘキシルオレートである。

【 0 0 3 2 】

アルキルナフテン酸塩およびその製造は、当業界でよく知られている。適切なアルキルで置換されたナフタレンとしては、アルファ - メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、およびエチルナフタレンが挙げられる。本明細書において使用するための適切なアルキルナフテン酸塩およびその製造方法としては、これらに限定されないが、U S 2 0 0 4 / 0 0 1 8 9 4 4、W O 0 2 / 0 4 5 7 8、U S 5, 5 0 2, 0 8 6、および E P - A - 0, 4 9 6, 4 8 6 で開示されているものが挙げられる。市販のアルキルナフテン酸塩の例としては、エクソン・モービル社から、シネスティック (Synesstic) 5、およびシネスティック 1 2 という商品名で市販されているもの、ならびにキング・インダストリーズ社 (King Industries, Inc.) から、N A - L U B E K R 0 0 8、および N A - L U B E K R 0 1 9 という商品名で市販されているものが挙げられる。

40

【 0 0 3 3 】

アルキルベンゼンおよびその製造は、当業界でよく知られている。本明細書において使

50

用するための適切なアルキルベンゼンとしては、これらに限定されないが、W O O 2 / 0 4 5 7 8、U S 5 , 5 0 2 , 0 8 6、およびE P - A - 0 , 4 9 6 , 4 8 6で開示されているものが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

好ましくは、2 7 c S t未満の粘度と、1 0 0質量%またはそれ未満、好ましくは2 0質量%またはそれ未満のN O A C K揮発性とを有する本発明の液体燃料組成物中に存在する第一の燃料添加剤の量は、液体燃料組成物の全質量に基づいて少なくとも5 p p m w (質量百万分率)である。より好ましくは、本発明の液体燃料組成物中に存在する第一の燃料添加剤の量はさらに、以下に列挙されるパラメーター (i) ~ (x x) の1つまたはそれより多くに従う：

- (i) 少なくとも1 0 p p m w
- (i i) 少なくとも2 0 p p m w
- (i i i) 少なくとも3 0 p p m w
- (i v) 少なくとも4 0 p p m w
- (v) 少なくとも5 0 p p m w
- (v i) 少なくとも1 0 0 p p m w
- (v i i) 少なくとも2 0 0 p p m w
- (v i i i) 少なくとも3 0 0 p p m w
- (i x) 少なくとも4 0 0 p p m w
- (x) 少なくとも5 0 0 p p m w
- (x i) 少なくとも6 0 0 p p m w
- (x i i) 少なくとも7 0 0 p p m w
- (x i i i) 少なくとも8 0 0 p p m w
- (x i v) 少なくとも9 0 0 p p m w
- (x v) 少なくとも1 0 0 0 p p m w
- (x v i) 少なくとも2 5 0 0 p p m w
- (x v i i) 最大で5 0 0 0 p p m w
- (x v i i i) 最大で1 0 0 0 0 p p m w
- (x i x) 最大で2 質量%。
- (x x) 最大で5 質量%。

10

20

30

【 0 0 3 5 】

注目すべきことに、ベース燃料は、アルキルベンゼンまたはアルキルナフテン酸塩などの燃料添加剤を少量で予め含んでもよく、その量は、このようなベース燃料中に予め存在する可能性がある燃料添加剤のわずかな量に加えて、少なくとも1 0 p p m w、および上記の (i) ~ (x x) で列挙された量のいずれかである。

【 0 0 3 6 】

本発明の液体燃料組成物は、必須の構成要素として、1種またはそれより多くの摩擦調節剤から選択される第二の燃料添加剤をさらに含む。

【 0 0 3 7 】

好ましくは、本発明の液体燃料組成物中の第二の燃料添加剤の量は、液体燃料組成物の全質量に基づいて少なくとも1 0 p p m w (質量百万分率)である。より好ましくは、本発明の液体燃料組成物中に存在する第二の燃料添加剤の量はさらに、以下に列挙されるパラメーター (i) ~ (x v i) の1つまたはそれより多くに従う：

- (i) 少なくとも2 5 p p m w
- (i i) 少なくとも5 0 p p m w
- (i i i) 少なくとも7 5 p p m w
- (i v) 少なくとも1 0 0 p p m w
- (v) 少なくとも1 5 0 p p m w
- (v i) 少なくとも2 0 0 p p m w
- (v i i) 少なくとも3 0 0 p p m w

40

50

- (v i i i) 少なくとも400ppmw
 (i x) 少なくとも500ppmw
 (x) 少なくとも750ppmw
 (x i) 少なくとも1000ppmw
 (x i i) 少なくとも2500ppmw
 (x i i i) 最大で5000ppmw
 (x i v) 最大で10000ppmw
 (x v) 最大で2質量%
 (x v i) 最大で5質量%。

【0038】

10

本明細書において使用するための適切な摩擦調節剤としては、アルコキシアミン（例えば、ジエタノールアミン（DEA）、アミノエチルエタノールアミン（AEEA））のエステルまたは窒素誘導体；ポリ（ヒドロキシカルボキシル）酸アミド塩誘導体；末端酸基を有するポリ（ヒドロキシカルボン酸）誘導体、例えばポリ-12-ヒドロキシステアリン酸；ポリ（ヒドロキシカルボン酸）誘導体、例えばポリ-12-ヒドロキシステアリン酸エステル；ポリエーテルアミン；ヒドロキシポリカルボン酸（例えば、酒石酸、クエン酸）のエステルまたは窒素誘導体；アルキルコハク酸エステル、例えばドデセニルコハク酸エステル、ポリイソブテニルコハク酸エステル；カルボン酸の窒素誘導体、例えばアミン塩；カルボン酸のエステル（例えば、グリセロールエステル、グリセロールモノオレイン酸エステル、例えばクロダ・ケミカルズ（Croda Chemicals）のプリオループ1407）；アルコキシル化アルコール、例えばエトキシ化アルコール、プロポキシ化アルコール、ブトキシ化アルコール、例えばシェル・ケミカルズ（Shell Chemicals）からネオドール（NEODOL）という商品名で市販されているもの；アルコキシル化アミン、例えばエトキシ化アミン、プロポキシ化アミン、ブトキシ化アミン、例えばアクゾ・ノーベル（AKZO-NOBEL）からエトミン（Ethomeen）およびプロポミン（Propomeen）という商品名で市販されているもの；アルコキシル化アミドまたはエステル、例えばアルキルDEAもしくはアルキルAEEAのプロポキシ化エステルおよび/またはアミドが挙げられる。

20

【0039】

本明細書において使用するための好ましい摩擦調節剤は、ポリ（ヒドロキシカルボキシル）酸アミド塩誘導体、末端酸基を有するポリ（ヒドロキシカルボン酸）誘導体、ポリ（ヒドロキシカルボン酸）誘導体、およびポリエーテルアミンから選択される超分散剤（hyperdispersant）；アルコキシアミン、アルコキシル化アミドまたはエステルの窒素誘導体；およびアルコキシル化アミンである。

30

【0040】

本明細書において使用するための適切な摩擦調節剤の例は、以下の特許公報で見出すことができる：US-A-7435272、US-A-6866690、WO2002/079353、WO2010/05921、WO2009/50256、WO2010/05720、WO2002/79353、WO2010/139994、WO97/45507、WO2002/02720、WO2010/012756、WO2010/012763、ならびにPCT出願PCT/EP2010/070762、およびPCT/EP2010/070762。

40

【0041】

本明細書において使用するための超分散剤の適切なタイプとしては、WO2010/012756、WO2010/012763、PCT出願番号PCT/EP2010/070723、およびPCT/EP2010/070762で開示されているものが挙げられる。

【0042】

本明細書において使用するための超分散剤の好ましいタイプは、式（III）：
 $[Y-CO[O-A-CO]_n-Z_r-R^+]_m p X^q$ (III)
 で示されるポリ（ヒドロキシカルボン酸）アミド塩誘導体であり、式中Yは、水素か、ま

50

たは任意に置換されたヒドロカルビル基であり、Aは、2価の任意に置換されたヒドロカルビル基であり、nは、1～100であり、mは、1～4であり、qは、1～4であり、pは、 $p \cdot q = m$ になるような整数であり、Zは、任意に置換された2価の架橋基であり、該架橋基は、窒素原子を介してカルボニル基と結合しており、rは、0または1であり、R⁺は、アンモニウム基であり、X^{q-}は、アニオンである。

【0043】

R⁺は、第一、第二、第三または第四アンモニウム基であってもよい。R⁺は、好ましくは第四アンモニウム基である。

【0044】

式(III)において、Aは、好ましくは2価の直鎖または分岐鎖のヒドロカルビル基であり、これは、以下の式(I)、および(II)について説明されたのと同様である。

【0045】

すなわち、式(III)において、Aは、好ましくは任意に置換された芳香族、脂肪族または脂環式の、直鎖または分岐鎖の2価ヒドロカルビル基である。より好ましくは、Aは、アリーレン、アルキレンまたはアルケニレン基であり、具体的には4～25個の範囲の炭素原子、より好ましくは6～25個の範囲の炭素原子、より好ましくは8～24個の範囲の炭素原子、より好ましくは10～22個の範囲の炭素原子、最も好ましくは12～20個の範囲の炭素原子を含むアリーレン、アルキレンまたはアルケニレン基である。

【0046】

好ましくは、前記式(III)で示される化合物において、カルボニル基とヒドロキシル基から誘導された酸素原子とを直接連結する少なくとも4個の炭素原子、より好ましくは少なくとも6個の炭素原子、さらにより好ましくは8～14個の範囲の炭素原子が存在する。

【0047】

式(III)で示される化合物において、基Aにおける任意の置換基は、好ましくは、ヒドロキシ、ハロまたはアルコキシ基、特にC₁₋₄アルコキシ基から選択される。

【0048】

式(III)(および式(I))において、nは、1～100の範囲内である。nの範囲の下限は、好ましくは1、より好ましくは2、さらにより好ましくは3であり；nの範囲の上限は、好ましくは100、より好ましくは60、より好ましくは40、より好ましくは20、さらにより好ましくは10である(すなわちnは、以下の範囲：1～100；2～100；3～100；1～60；2～60；3～60；1～40；2～40；3～40；1～20；2～20；3～20；1～10；2～10；および3～10のいずれかから選択されてもよい)。

【0049】

式(III)において、Yは、好ましくは、任意に置換されたヒドロカルビル基であり、これは、以下で式(I)に関して説明されるのと同様である。

【0050】

すなわち、式(III)における任意に置換されたヒドロカルビル基Yは、好ましくは最大50個の炭素原子、より好ましくは7～25個の範囲の炭素原子を含むアリール、アルキルまたはアルケニルである。例えば、任意に置換されたヒドロカルビル基Yは、ヘプチル、オクチル、ウンデシル、ラウリル、ヘプタデシル、ヘプタデニル、ヘプタデカジエニル、ステアリル、オレイル、およびリノレイルから都合よく選択することができる。

【0051】

本明細書に記載の式(III)で示される前記任意に置換されたヒドロカルビル基Yのその他の例としては、C₄₋₈シクロアルキル、例えばシクロヘキシル；ポリシクロアルキル、例えばアピエチン酸などの天然に存在する酸から誘導される多環式テルペニル基；アリール、例えばフェニル；アラルキル、例えばベンジル；およびポリアリール、例えばナフチル、ピフェニル、スチベニル、およびフェニルメチルフェニルが挙げられる。

【0052】

10

20

30

40

50

本発明において、式 (I I I) における任意に置換されたヒドロカルビル基 Y は、1 種またはそれより多くの官能基を含んでいてもよく、このような官能基としては、例えば、カルボニル、カルボキシル、ニトロ、ヒドロキシ、ハロ、アルコキシ、アミノ、好ましくは第三アミノ (N - H 結合なし)、オキシ、シアノ、スルホニル、およびスルホキシルが挙げられる。置換されたヒドロカルビル基中の水素以外の原子のほとんどは、一般的には炭素であり、ヘテロ原子 (例えば酸素、窒素、および硫黄) は、一般的にほんのわずかしが存在せず、存在する全ての水素以外の原子の約 33% またはそれ未満である。

【 0053 】

当業者であれば当然のことながら、置換されたヒドロカルビル基 Y 中のヒドロキシ、ハロ、アルコキシ、ニトロ、およびシアノなどの官能基は、ヒドロカルビルの水素原子の 1 つと置換され、一方で置換されたヒドロカルビル基中のカルボニル、カルボキシル、第三アミノ (- N -)、オキシ、スルホニル、およびスルホキシルなどの官能基は、ヒドロカルビルの - C H - または - C H ₂ - 部分と置換されると予想される。

10

【 0054 】

より好ましくは、式 (I I I) におけるヒドロカルビル基 Y は、非置換であるか、あるいはヒドロキシ、ハロまたはアルコキシ基、さらにより好ましくは C₁₋₄ アルコキシから選択される基で置換される。

【 0055 】

最も好ましくは、式 (I I I) における任意に置換されたヒドロカルビル基 Y は、ステアリル基、12 - ヒドロキシステアリル基、オレイル基または 12 - ヒドロキシオレイル基、およびトール油脂脂肪酸などの天然に存在する油から誘導されたものである。

20

【 0056 】

式 (I I I) において、Z は、任意に置換された 2 価の架橋基であり、好ましくは式 - X^z - B - Y^z_q - で示され、式中 X^z は、酸素、硫黄または式 - N R¹ - で示される基から選択され、ここで R¹ は、以下で説明されている通りであり、B は、以下で説明されている通りであり、Y^z は、酸素または式 - N R¹ - で示される基から選択され、式中 R¹ は、以下で説明されている通りであり、q は、0 または 1 である。q が 1 であり、X^z と Y^z とがいずれも式 - N R¹ - で示される基である場合、2 つの R¹ 基は、2 つの窒素原子を連結する 1 つのヒドロカルビル基を形成してもよい。

【 0057 】

式 (I I I) において、Z は、好ましくは、式 (I V)

30

【 0058 】

【 化 1 】

-N-B-

(IV)

|

R¹

【 0059 】

で示される任意に置換された 2 価の架橋基であり、式中 R¹ は、水素またはヒドロカルビル基であり、B は、任意に置換されたアルキレン基である。

40

【 0060 】

R¹ で示される可能性があるヒドロカルビル基の例としては、メチル、エチル、n - プロピル、n - ブチル、およびオクタデシルが挙げられる。

【 0061 】

B で示される可能性がある任意に置換されたアルキレン基の例としては、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、およびヘキサメチレンが挙げられる。

【 0062 】

式 (I I I) における好ましい Z 部分の例としては、- N H C H ₂ C H ₂ - 、 - N H C H ₂ C (C H ₃) ₂ C H ₂ - 、 および - N H (C H ₂) ₃ - が挙げられる。

50

【 0 0 6 3 】

式 (I I I) において、 r は、好ましくは 1 であり、すなわち式 (I I I) で示されるポリ (ヒドロキシカルボン酸) アミド塩誘導体は、任意に置換された 2 価の架橋基 Z を含んでいなければならない。

【 0 0 6 4 】

好ましくは、 R^+ は、式 (V)

【 0 0 6 5 】

【 化 2 】



10

【 0 0 6 6 】

で示されるものであってもよく、式中 R^2 、 R^3 、および R^4 は、水素、およびアルキル基、例えばメチルから選択されてもよい。

【 0 0 6 7 】

式 (I I I) で示される化合物のアニオン X^{q-} は重要ではなく、ポリ (ヒドロキシカルボン酸) アミドカチオンの正電荷との釣り合いをとるのに適したあらゆるアニオン (またはアニオンの混合物) であってもよい。

20

【 0 0 6 8 】

式 (I I I) で示される化合物のアニオン X^{q-} は、都合のよい形態としては、硫黄を含むアニオンであってもよく、例えば硫酸塩およびスルホン酸塩アニオンから選択されるアニオンである。

【 0 0 6 9 】

しかしながら、ガソリンおよびディーゼル燃料中では低い硫黄含量を維持することが望ましいため、液状ベース燃料中の、および / または 1 種またはそれより多くのポリ (ヒドロキシカルボン酸) アミド塩誘導体を含む本液体燃料組成物中の望ましい硫黄濃度中の硫黄濃度に応じて、式 (I I I) で示される化合物において硫黄非含有のアニオンを使用することが望ましい場合がある。

30

【 0 0 7 0 】

それゆえに、式 (I I I) で示される化合物のアニオン X^{q-} はまた、ポリ (ヒドロキシカルボン酸) アミドカチオンの正電荷との釣り合いをとるのに適したあらゆる硫黄非含有のアニオン (またはアニオンの混合物) であってもよく、例えば硫黄非含有の有機アニオン、または硫黄非含有の無機アニオンである。

【 0 0 7 1 】

適切なアニオンの非限定的な例は、 OH^- 、 CH^- 、 NH_3^- 、 HCO_3^- 、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 H^- 、 BO_3^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 $C_2H_3O_2^-$ 、 HCO^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $HC_2O_4^-$ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 N^{3-} 、 NH_2^- 、 O^{2-} 、 O_2^{2-} 、 BeF_3^- 、 F^- 、 Na^- 、 $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$ 、 SiO_3^{2-} 、 SiF_6^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 P_3^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 Cl^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 ClO^- 、 KO^- 、 $SbOH_6^-$ 、 $SnCl_6^{2-}$ 、 $[SnTe_4]^{4-}$ 、 CrO_4^{2-} 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 、 $NiCl_6^{2-}$ 、 $[Cu(CO_3)_2(OH)_2]^{4-}$ 、 AsO_4^{3-} 、 Br^- 、 BrO_3^- 、 IO_3^- 、 I^- 、 CN^- 、 OCN^- などである。

40

【 0 0 7 2 】

適切なアニオンとしてはさらに、カルボン酸基を含む化合物から誘導されたアニオン (

50

例えば、カルボン酸塩アニオン)、ヒドロキシ基を含む化合物から誘導されたアニオン(例えば、アルコキシド、フェノキシドまたはエノラートアニオン)、窒素ベースのアニオン、例えば硝酸塩および亜硝酸塩、リンベースのアニオン、例えばリン酸塩およびホスホン酸塩、またはそれらの混合物も挙げられる。

【0073】

カルボン酸基を含む化合物から誘導された適切なアニオンの非限定的な例としては、酢酸塩、オレイン酸塩、サリチル酸塩アニオン、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0074】

ヒドロキシ基を含む化合物から誘導された適切なアニオンの非限定的な例としては、フェネートアニオン、およびそれらの混合物が挙げられる。

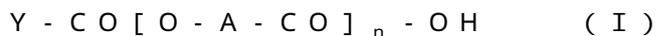
10

【0075】

本発明の好ましい実施態様において、アニオン X^{q-} は、OH、フェネート基、サリチレート基、オレート基、およびアセテート基からなる群より選択される硫黄非含有のアニオンであり、より好ましくはアニオン X^{q-} は、OHである。

【0076】

1種またはそれより多くのポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド塩誘導体は、アミンおよび式(I)



(式中Yは、水素または任意に置換されたヒドロカルビル基であり、Aは、2価の任意に置換されたヒドロカルビル基であり、nは、1~100である)で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)と、酸または四級化剤との反応により得てもよい。

20

【0077】

本明細書で式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、および(VII)に関して用いられる場合、用語「ヒドロカルビル」は、1個またはそれより多くの水素原子を炭化水素の炭素原子(より多くの水素原子が除去される場合、必ずしも同じ炭素原子でなくてもよい)から除去することによって形成されたラジカルを示す。

【0078】

ヒドロカルビル基は、芳香族基、脂肪族基、非環式基または環式基であってもよい。好ましくは、ヒドロカルビル基は、アリール、シクロアルキル、アルキルまたはアルケニルであり、その場合、これらは直鎖基であってもよいし、または分岐鎖基であってもよい。

30

【0079】

代表的なヒドロカルビル基としては、フェニル、ナフチル、メチル、エチル、ブチル、ペンチル、メチルペンチル、ヘキセニル、ジメチルヘキシル、オクテニル、シクロオクテニル、メチルシクロオクテニル、ジメチルシクロオクテニル、エチルヘキシル、オクチル、イソオクチル、ドデシル、ヘキサデセニル、エイコシル、ヘキサコシル、トリアコンチル、およびフェニルエチルが挙げられる。

【0080】

本発明において、成句「任意に置換されたヒドロカルビル」は、任意に1つまたはそれより多くの「不活性な」ヘテロ原子を含む官能基を含むヒドロカルビル基を説明するものとして用いられる。「不活性な」は、官能基が、いかなる実質的な程度にも化合物の機能に干渉しないことを意味する。

40

【0081】

本明細書に記載された式(I)における任意に置換されたヒドロカルビル基Yは、好ましくは最大50個の炭素原子、より好ましくは7~25個の範囲の炭素原子を含むアリール、アルキルまたはアルケニルである。例えば、任意に置換されたヒドロカルビル基Yは、ヘプチル、オクチル、ウンデシル、ラウリル、ヘプタデシル、ヘプタデニル、ヘプタデカジエニル、ステアリル、オレイル、およびリノレイルから都合よく選択することができる。

【0082】

本明細書における式(I)中の前記任意に置換されたヒドロカルビル基Yのその他の例

50

としては、 $C_4 - 8$ シクロアルキル、例えばシクロヘキシル；ポリシクロアルキル、例えばアビエチン酸などの天然に存在する酸から誘導される多環式テルペニル基；アリール、例えばフェニル；アラルキル、例えばベンジル；ならびにポリアリール、例えばナフチル、ピフェニル、スチベニル、およびフェニルメチルフェニルが挙げられる。

【0083】

本発明において、任意に置換されたヒドロカルビル基 Y は、1種またはそれより多くの官能基を含んでいてもよく、このような官能基としては、例えば、カルボニル、カルボキシル、ニトロ、ヒドロキシ、ハロ、アルコキシ、第三アミノ（ $N-H$ 結合なし）、オキシ、シアノ、スルホニル、およびスルホキシルが挙げられる。置換されたヒドロカルビル基中の水素以外の原子のほとんどは、一般的には、炭素であり、ヘテロ原子（例えば酸素、窒素および硫黄）は、一般的にほんのわずかしが存在せず、存在する全ての水素以外の原子の約33%またはそれ未満である。

10

【0084】

当業者であれば当然のことながら、置換されたヒドロカルビル基 Y 中のヒドロキシ、ハロ、アルコキシ、ニトロ、およびシアノなどの官能基は、ヒドロカルビルの水素原子の1つを置き換え、一方で置換されたヒドロカルビル基中のカルボニル、カルボキシル、第三アミノ（ $-N-$ ）、オキシ、スルホニル、およびスルホキシルなどの官能基は、ヒドロカルビルの $-CH-$ または $-CH_2-$ 部分を置き換えると予想される。

【0085】

式（I）中のヒドロカルビル基 Y は、より好ましくは、非置換でもよいし、あるいはヒドロキシ、ハロまたはアルコキシ基、さらにより好ましくは $C_1 - 4$ アルコキシから選択される基で置換されていてもよい。

20

【0086】

最も好ましくは、式（I）における任意に置換されたヒドロカルビル基 Y は、ステアリル基、12-ヒドロキシステアリル基、オレイル基、12-ヒドロキシオレイル基、またはトール油脂肪酸などの天然に存在する油から誘導された基である。

【0087】

本発明の一実施態様において、式（III）で示される1種またはそれより多くのポリ（ヒドロキシカルボン酸）アミド塩誘導体の少なくとも1つ、または全てが、硫黄を含むポリ（ヒドロキシカルボン酸）アミド塩誘導体である。

30

【0088】

このような実施態様において、前記1種またはそれより多くのポリ（ヒドロキシカルボン酸）アミド塩誘導体は、ICP-AESによって測定した場合、前記ポリ（ヒドロキシカルボン酸）アミド塩誘導体の総質量に基づいて、好ましくは、最大で2.5質量%の硫黄含量、例えば0.1~2.0質量%の範囲の硫黄含量、都合のよい形態としては0.6~1.2質量%の範囲の硫黄を有する。

【0089】

本発明のその他の実施態様において、1種またはそれより多くのポリ（ヒドロキシカルボン酸）アミド塩誘導体は、硫黄非含有のポリ（ヒドロキシカルボン酸）アミド塩誘導体である。

40

【0090】

ポリ（ヒドロキシカルボン酸）およびそのアミドまたはその他の誘導体の製造は公知であり、例えば、EP0164817、WO95/17473、WO96/07689、US5536445、GB2001083、GB1342746、GB1373660、US5000792、およびUS4349389で説明されている。

【0091】

式（I）で示されるポリ（ヒドロキシカルボン酸）は、よく知られている方法に従って、任意に触媒の存在下で、1種またはそれより多くの式（II）



（式中Aは、2価の任意に置換されたヒドロカルビル基である）で示されるヒドロキシカ

50

ルボン酸のエステル交換によって製造してもよい。このような方法は、例えば、US 3 9 9 6 0 5 9、GB 1 3 7 3 6 6 0、およびGB 1 3 4 2 7 4 6で説明されている。

【0092】

前記エステル交換における連鎖停止剤は、非ヒドロキシカルボン酸であってもよい。

【0093】

ヒドロキシカルボン酸中のヒドロキシル基、およびヒドロキシカルボン酸または非ヒドロキシカルボン酸中のカルボン酸基は、第一級、第二級または第三級の性質を有していてもよい。

【0094】

ヒドロキシカルボン酸および非ヒドロキシカルボン酸連鎖停止剤のエステル交換は、任意にトルエンまたはキシレンなどの適切な炭化水素溶媒中で出発原料を加熱し、形成された水を共沸除去することによって行ってもよい。この反応は、最大約250の温度で行ってもよく、都合のよい形態としては溶媒の還流温度で行ってもよい。

【0095】

ヒドロキシカルボン酸中のヒドロキシル基が第二級または第三級である場合、用いられる温度は、酸分子の脱水が起こるほど高くすべきではない。

【0096】

所定温度における反応速度を上げるか、または所定の反応速度に必要な温度を下げるかのいずれかの目的で、p-トルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウムまたはチタン酸テトラブチルなどのエステル交換のための触媒が含まれていてもよい。

【0097】

式(I)および(II)で示される化合物において、Aは、好ましくは、任意に置換された芳香族、脂肪族または脂環式の直鎖または分岐鎖の、2価のヒドロカルビル基である。好ましくは、Aは、アリーレン、アルキレンまたはアルケニレン基であり、具体的には4~25個の範囲の炭素原子、より好ましくは6~25個の範囲の炭素原子、より好ましくは8~24個の範囲の炭素原子、より好ましくは10~22個の範囲の炭素原子、最も好ましくは12~20個の範囲の炭素原子を含むアリーレン、アルキレンまたはアルケニレン基である。

【0098】

好ましくは、前記式(I)および(II)で示される化合物において、カルボニル基とヒドロキシル基から誘導された酸素原子とを直接連結する少なくとも4個の炭素原子、より好ましくは少なくとも6個の炭素原子、さらにより好ましくは8~14個の範囲の炭素原子が存在する。

【0099】

式(I)および(II)で示される化合物において、基A中の任意の置換基は、好ましくは、ヒドロキシ、ハロまたはアルコキシ基、より好ましくはC₁₋₄アルコキシ基から選択される。

【0100】

式(II)で示されるヒドロキシカルボン酸中のヒドロキシル基は、好ましくは、第二級ヒドロキシル基である。

【0101】

適切なヒドロキシカルボン酸の例は、9-ヒドロキシステアリン酸、10-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシ-9-オレイン酸(リシノール酸)、6-ヒドロキシカプロン酸、好ましくは12-ヒドロキシステアリン酸である。市販の12-ヒドロキシステアリン酸(硬化ヒマシ油脂肪酸)は通常、不純物としてステアリン酸およびその他の非ヒドロキシカルボン酸を最大で15質量%含有し、便利なことにさらなる混合を行うことなく使用して、分子量約1000~2000のポリマーを生産することができる。

【0102】

反応に非ヒドロキシカルボン酸を別々に導入する場合、所定の分子量を有するポリマー

10

20

30

40

50

またはオリゴマーを生産するために必要な比率は、当業者により簡単な実験を行うか、あるいは計算するかのいずれかによって決定することができる。

【0103】

式(I)および(II)で示される化合物中の基(-O-A-CO-)は、好ましくは、12-オキシステアリル基、12-オキシオレイル基または6-オキシカプロイル基である。

【0104】

アミンとの反応のための好ましい式(I)で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)としては、ポリ(ヒドロキシステアリン酸)、およびポリ(ヒドロキシオレイン酸)が挙げられる。

10

【0105】

式(I)で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)と反応してポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド中間体を形成するアミンには、WO97/41092で定義されたものが含まれていてもよい。

【0106】

例えば、様々なアミンおよびその製造は、US3275554、US3438757号、US3454555、US3565804、US3755433、およびUS3822209で説明されている。

【0107】

アミン反応物は、好ましくは、ジアミン、トリアミンまたはポリアミンである。

20

【0108】

好ましいアミン反応物は、エチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、トリアミンから選択されるジアミン、ならびにジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、およびトリス(2-アミノエチル)アミンから選択されるポリアミンである。

【0109】

アミン反応物と式(I)で示される(ポリ(ヒドロキシカルボン酸)とのアミド化は、当業者によく知られた方法に従って、任意にトルエンまたはキシレンなどの適切な炭化水素溶媒中でポリ(ヒドロキシカルボン酸)をアミン反応物と共に加熱し、形成された水を共沸除去することによって行ってもよい。前記反応は、p-トルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウムまたはチタン酸テトラブチルなどの触媒の存在下で行ってもよい。

30

【0110】

様々な特許文献で、ポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド誘導体が開示されている。

【0111】

例えば、GB1373660は、有機液体中に顔料を分散する際の分散剤として使用するための、3-ジメチルアミノプロピルアミンおよびエチレンジアミンなどのアミンを有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド誘導体を開示している。

【0112】

GB2001083は、類似の用途のための500より大きい分子量(MW)を有するポリ(エチレンイミン)(PEI)を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド誘導体を開示している。

40

【0113】

US5000792では、顔料分散剤として使用するための、式 $\text{NH}_2 - \text{R}' - \text{N}(\text{R}'' - \text{R}''') - \text{NH}_2$ で示されるアミンを有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド誘導体が開示されている。

【0114】

WO95/17473は、銅フタロシアニンの非水性分散液の製造方法で使用するための、500より大きい分子量(MW)を有する3-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンジアミン、ポリ(エチレンイミン)(PEI)などのアミン、および式 $\text{NH}_2 - \text{R}' -$

50

$N(R'')-R'''-NH_2$ で示されるアミンを有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド誘導体を開示している。

【0115】

US4349389は、分散性無機顔料組成物の製造における分散剤としての、500より大きい分子量(MW)を有する3-ジメチル-アミノプロピルアミン、ポリ(エチレンジアミン)(PEI)などのアミンを有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド誘導体を開示している。

【0116】

EP0164817は、有機性の液体および油/水エマルジョン中での固体の分散を安定化するのに適した界面活性剤として使用するための、ポリアミン(エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど)、アミノアルコール(ジエタノールアミンなど)を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド誘導体、ならびにポリオール(グリセロールなど)を有するエステル誘導体を開示している。

10

【0117】

しかしながら、前述した特許文献はどれも、本明細書において開示されたような燃料組成物における1種またはそれより多くのポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド塩誘導体の使用を開示していない。

【0118】

アミンと式(I)で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)との反応により形成されたポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド中間体は、よく知られた方法に従って、酸または四級化剤と反応して塩誘導体を形成する。

20

【0119】

塩誘導体を形成するのに用いることができる酸は、有機酸または無機酸から選択されてもよい。前記酸は、カルボン酸、窒素を含む有機酸および無機酸、硫黄を含む有機酸または無機酸(例えば硫酸、メタンスルホン酸、およびベンゼンスルホン酸)から選択されることが都合がよい。

【0120】

塩誘導体を形成するのに用いることができる四級化剤は、ジメチル硫酸、1~4個の炭素原子を有する硫酸ジアルキル、ハロゲン化アルキル、例えば塩化メチル、臭化メチル、ハロゲン化アリール、例えば塩化ベンジルから選択されてもよい。

30

【0121】

好ましい実施態様において、四級化剤は、硫黄を含む四級化剤であり、具体的にはジメチル硫酸、または1~4個の炭素原子を有する硫酸ジアルキルである。四級化剤は、好ましくは、硫酸ジメチルである。

【0122】

四級化は、当業界においてよく知られた方法である。例えば、硫酸ジメチルを用いた四級化は、US3996059、US4349389、およびGB1373660で説明されている。

【0123】

本発明において好ましいポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド塩誘導体は、ASTM D4739によって測定した場合、10mg・KOH/g未満のTBN(全塩基価)値を有するあらゆるものである。より好ましくは、ポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド塩誘導体はそれぞれ、ASTM D4739によって測定した場合、5mg・KOH/g未満、最も好ましくは2mg・KOH/gまたはそれ未満のTBN値を有する。

40

【0124】

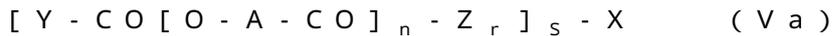
商業的に入手可能な式(III)を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)アミド塩誘導体の例としては、ルーブリゾール(Lubrizol)より「ソルスパース(SOLSPERSE)17000」という商品名で入手可能なもの(ポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)と、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミンおよび硫酸ジメチルとの反応生成物)、およびシャンハイ・サンツェン・ポリマー社(Shanghai Sanzheng Polymer Company)から「C

50

H - 5」および「CH - 7」という商品名で入手可能なものが挙げられる。

【0125】

本明細書において使用するのに適した超分散剤のその他のタイプは、式(Va)：



を有する末端酸基を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体であり、式中Y、A、Z、およびRは、上記で式(III)で示された定義(あらゆる選択肢およびそれらの任意の置換基を含む)と同じ定義を有し、mは、1または2であり、Xは、末端酸基または末端酸基を有する基であり、ここで末端酸基は、カルボン酸、カルボキシメチル、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、およびホスホン酸塩から選択される。

【0126】

好ましくは、前記式(Va)で示される化合物において、カルボニル基とヒドロキシル基から誘導された酸素原子とを直接連結する少なくとも4個の炭素原子、より好ましくは少なくとも6個の炭素原子、さらにより好ましくは8~14個の範囲の炭素原子が存在する。

【0127】

式(Va)において、Xは、末端酸基または末端酸基を有する基であり、ここで末端酸基は、カルボン酸、カルボキシメチル、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、およびホスホン酸塩から選択される。Xが末端酸基を有する基である場合、好ましくは、Xは、式-Z¹-X¹で示される基であり、式中Z¹は、ポリアミン、ポリオール、ヒドロキシルアミンから選択される化合物などの二官能性の連結化合物(linking compound)、または上記で定義されたようなZ基であり、X¹は、カルボン酸、カルボキシメチル、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、およびホスホン酸塩から選択される末端酸基であり；より好ましくは、Xが末端酸基を有する基である場合、式(Va)中のrは、0であり、Xは、式-Z¹-X¹で示される基である。

【0128】

末端酸基は、遊離酸の形態で、または上記酸の塩の形態で存在していてもよい。末端酸基が塩の形態である場合、末端酸基は、遊離酸の形態の末端の酸と、例えばアンモニウム、アミン、およびアミノアルコールなどの有機塩基、ならびに無機塩基などの塩基との反応によって都合よく形成することができる。末端酸基中の酸基が塩である場合、適切なカチオンの例としては、金属イオン、例えばナトリウム、カリウム、およびカルシウム、ならびにアンモニウムイオン、例えばアンモニウムイオン(NH₄⁺)、N(CH₃)₄⁺、およびNH(CH₃)₄⁺が挙げられる。

【0129】

1種またはそれより多くの末端酸基を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体は、上記で定義されたような式(I)で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)と：

式(I)で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)の末端カルボン酸基と反応性を有する基と、カルボン酸、カルボキシメチル、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、およびホスホン酸塩から選択される末端酸基とを有する化合物；

上記末端酸基の前駆体；または

後で上記末端酸基の前駆体と反応する二官能性の連結化合物、との反応により得てもよい。

【0130】

式(I)で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)の末端カルボン酸基と反応性を有する基と、カルボン酸、カルボキシメチル、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、およびホスホン酸塩から選択される末端酸基とを含む適切な化合物としては、アルファ-アミノ-またはアルファ-ヒドロキシ-アルカンカルボン酸、例えばグリシンおよびグリコール酸、ならびにアミノ-およびヒドロキシ-有機スルホン酸またはホスホン酸、例えばアミノエタンスルホン酸が挙げられ、適切な末端酸基の前駆体は、五酸化リン、およびスルホニルクロリドであり；さらに、ポリエステルと末端酸基との間に結合基を形成することができる適切な二官能性の連結化合物は、ポリアミン、ポリオール、ヒドロキシアミン、および

10

20

30

40

50

上述したようなZ基である。

【0131】

式(I)で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)の末端カルボン酸基と反応性を有する基と、カルボン酸、カルボキシメチル、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、およびホスホン酸塩から選択される末端酸基とを有する化合物；

上記末端酸基の前駆体；または

後で上記末端酸基の前駆体と反応する二官能性の連結化合物、

と、式(I)で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)との反応は公知であり、当業界において例えばEP0164817で説明されている。

【0132】

本発明において好ましい末端酸基を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体は、ASTM D4739によって測定した場合、60mg・KOH/g未満、より好ましくは50mg・KOH/g未満、さらにより好ましくは40mg・KOH/g未満、最も好ましくは30mg・KOH/g未満のTBN(全塩基価)値を有するあらゆるものである。末端酸基を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体は、ASTM D4739によって測定した場合、都合のよい形態としては5mg・KOH/g未満、より都合のよい形態としては2mg・KOH/gまたはそれ未満のTBN値を有するあらゆるものであってもよい。

【0133】

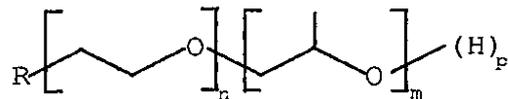
本発明において好ましい末端酸基を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体は、70mg・KOH/g未満、より好ましくは60mg・KOH/g未満、さらにより好ましくは50mg・KOH/g未満、最も好ましくは40mg・KOH/g未満の酸性度を有するあらゆるものである。

【0134】

本明細書において使用するためのその他の適切な超分散剤は、式(VI)：

【0135】

【化3】



(VI)

【0136】

を有するポリエーテルアミンであり、式中Rは、-NR¹₂基であり、ここでR¹は、独立して、水素およびC₁~C₆ヒドロカルビル基から選択され、nは、6~37の範囲内であり、mは、12~74の範囲内であり、pは、0または1である。

【0137】

式(VI)において、nは、好ましくは8~24の範囲であり、mは、好ましくは、16~48の範囲である。好ましい実施態様において、n:mの比率は、1:2である。

【0138】

本発明の一実施態様において、pは、1である。本発明のその他の実施態様においてpは、0である。

【0139】

式(VI)において、Rは、末端アミン基であり、ここで末端アミン基は、-NR¹₂から選択され、式中R¹は、水素およびC₁~C₆ヒドロカルビル基から選択される。

【0140】

末端アミン基中のR¹基は、好ましくは、独立して、水素およびC₁~C₄ヒドロカルビル基から選択され；より好ましくはR¹は、独立して、C₁~C₄アルキル基から選択

10

20

30

40

50

される。適切な $C_1 \sim C_4$ アルキル基の例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、および*t*-ブチル基である。

【0141】

適切な末端アミン基の例としては、 $-NH_2$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-NHCH_2CH_3$ 、 $-NHCH_2CH_2CH_3$ 、 $-NHCH(CH_3)_2$ 、 $-NHCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-NHC(CH_3)_3$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)C(CH_3)_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)C(CH_3)_3$ 、 $-N(CH(CH_3)_2)CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH(CH_3)_2)CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH(CH_3)_2)C(CH_3)_3$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_3)C(CH_3)_3$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_2CH_3)C(CH_3)_3$ 、および $-N(C(CH_3)_3)_2$ が挙げられる。

10

【0142】

本発明の好ましい実施態様において、末端アミン基は、 $-N(CH_2CH_3)_2$ である。

20

【0143】

式(VI)で示される化合物の製造は公知であり、当業界において例えばWO96/00440で説明されている。

【0144】

本明細書において使用するのに適したポリエーテルアミンの例としては、シャンハイ・サンツェン・ポリマー・マテリアル株式会社(Shanghai Sanzheng Polymer Material Co. Ltd)(中国)から市販されているCH-10S、およびルーブリゾール・アドバンスド・マテリアルズ社(Lubrizol Advanced Materials Inc.)から市販されているソルスパー(Solsperse)(RTM)20000が挙げられる。

30

【0145】

本明細書において使用するためのその他の適切な超分散剤は、式(VII)：



を有する末端アミン基を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体であり、式中Y、A、およびnは、あらゆる選択肢および任意の置換基など上記で式(III)に関して定義された通りであり、mは、1または2であり、Zは、任意に置換された2価の架橋基であり、pは、0~10であり、Xは、末端アミン基、または末端アミン基を有する基であり、ここで該末端アミン基は、 $-NR^1_2$ から選択され、式中 R^1 は、独立して、水素および $C_1 \sim C_6$ ヒドロカルビル基から選択される。

【0146】

式(VII)において、pは、0~10から選択され、好ましくはpは、0~8から選択され、より好ましくはpは、0~6から選択される。本発明の一実施態様において、pは、少なくとも1であり(すなわちpは、1~10、1~8または1~6から選択され)、あるいは少なくとも2である(すなわちpは、2~10、2~8または2~6から選択される)。

40

【0147】

式(VII)において、Xは、末端アミン基、または末端アミン基を有する基であり、ここで該末端アミン基は、 $-NR^1_2$ から選択され、式中 R^1 は、水素および $C_1 \sim C_6$ ヒドロカルビル基から選択される。Xが末端アミン基を有する基である場合、好ましくは、Xは、式 $-Z^1-X^1$ で示される基であり、式中 Z^1 は、ポリアミン、ポリオール、ヒドロキシルアミンから選択される化合物などの二官能性の連結化合物であるか、あるいは

50

上記で定義されたような Z 基であり、 X^1 は、 $-NR^1_2$ から選択される末端アミン基であり、式中 R^1 は、水素および $C_1 \sim C_6$ ヒドロカルビル基から選択され、 X が末端酸基を有する基である場合、式 (VII) 中の p は、0 であり、 X は、式 $-Z^1 - X^1$ で示される基である。

【0148】

末端アミン基中の R^1 基は、好ましくは、独立して、水素および $C_1 \sim C_4$ ヒドロカルビル基から選択され；より好ましくは R^1 は、独立して、水素および $C_1 \sim C_4$ アルキル基から選択される。適切な $C_1 \sim C_4$ アルキル基の例は、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、および t -ブチル基である。

【0149】

適切な末端アミン基の例としては、 $-NH_2$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-NHCH_2CH_3$ 、 $-NHCH_2CH_2CH_3$ 、 $-NHCH(CH_3)_2$ 、 $-NHCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-NHC(CH_3)_3$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)C(CH_3)_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_3)C(CH_3)_3$ 、 $-N(CH(CH_3)_2)CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH(CH_3)_2)CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH(CH_3)_2)C(CH_3)_3$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_3)C(CH_3)_3$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_2CH_2CH_3)C(CH_3)_3$ 、および $-N(C(CH_3)_3)_2$ が挙げられる。

【0150】

本発明の一実施態様において、末端アミン基は、 $-NH_2$ である。

【0151】

末端アミン基を有する 1 種またはそれより多くのポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体は、上記で定義されたような式 (I) で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)と：

式 (I) で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)の末端カルボン酸基と反応性を有する基と上記で定義されたような末端アミン基とを含む化合物；

上記末端アミン基の前駆体；または

後で上記末端アミン基の前駆体と反応する二官能性の連結化合物、との反応により得てもよい。

【0152】

式 (I) で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)の末端カルボン酸基と反応性を有する基と末端アミン基をと含む適切な化合物としては、非置換および置換アミン、ジアミン、ならびにポリアミンが挙げられ、置換アミンの例は、モノ、ジ、およびトリアルキルアミン、アルキレンアミン、ならびにアルファ-アミノ-またはアルファ-ヒドロキシ-アルカンアミンであり、最も適切にはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン (tetraethylenepennamine)、およびペンタエチレンヘキサミンであり、最も好ましくはテトラエチレンペンタミンであり；およびポリエステルと末端アミン基との間に結合基を形成することができる適切な二官能性の連結化合物は、ポリアミン、ポリオール、ヒドロキシアミン、および上述したような Z 基である。

【0153】

式 (I) で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)の末端カルボン酸基と反応性を有する基と末端アミン基とを含む化合物；

上記末端アミン基の前駆体；または

後で上記末端アミン基の前駆体と反応する二官能性の連結化合物、

10

20

30

40

50

と、式(I)で示されるポリ(ヒドロキシカルボン酸)との反応は当業界公知であり、例えばEP0164817で説明されている。

【0154】

本発明において好ましい末端アミン基を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体は、ASTM D4739によって測定した場合、少なくとも100mg・KOH/g、より好ましくは少なくとも150mg・KOH/g、さらにより好ましくは少なくとも175mg・KOH/g、最も好ましくは少なくとも200mg・KOH/gのTBN(全塩基価)値を有するあらゆるものである。TBNは、最大で300mg・KOH/gであってもよく、好ましくは最大で250mg・KOH/gであってもよい。

【0155】

本発明において好ましい末端アミン基を有するポリ(ヒドロキシカルボン酸)誘導体は、20mg・KOH/g未満、より好ましくは15mg・KOH/g未満、さらにより好ましくは10mg・KOH/g未満、最も好ましくは7mg・KOH/g未満の酸性度を有するあらゆるものである。TANは、少なくとも0mg・KOH/gであってもよい。

【0156】

本明細書において使用するための摩擦調節剤の好ましいクラスは、アルコキシアミンの窒素誘導体であり、例えばWO2009/50287で開示されているものがあり、具体的にはWO2009/50287の実施例4で開示されているように、モル比3:1のオレイン酸とアミノエチルエタノールアミンとの反応生成物である。

【0157】

本明細書において使用するための摩擦調節剤のその他の好ましいクラスは、アルコキシル化アミドまたはエステルであり、例えばWO2010/05720で開示されているものがある。このような摩擦調節剤の例は、WO2010/05720で開示されているようなアルキルのプロポキシ化エステル(DEA)であり、BASFから市販されている。

【0158】

本明細書において第二の添加剤として使用するのに適した市販の摩擦調節剤の例としては、これらに限定されないが、アフトン・ケミカルズ(Afton Chemicals)から市販されているハイテック(HiTec)6457; BASFから市販されているケロコム(Kerocom)K3561; イノスペック(Innospec)から市販されているOLI9000およびOLI9900; ルーブリゾールから市販されているウルトラゾール(Ultrazol)9525およびウルトラゾール9555; シェル・ケミカル(Shell Chemical)から市販されているネオドールN23-2、ネオドールN25-7、およびネオドールN91-5; アクゾノーベル(AkzoNobel)から市販されているエトミンT12、エトミンT12e、エトミンT15、エトミンO12、エトミンO15、エトミンT20、およびエトミンC15; アクゾノーベルから市販されているOMA4; アクゾノーベルから市販されているアマドール(Amadol)128t、アマドール61、およびアマドール5134; ルーブリゾールから市販されているソルスパー3000、ソルスパー21000、ソルパー(Solperse)17000、ソルサー(Solserse)13000、ソルスパー13240、ソルスパー13650、ソルスパー13940、ソルスパー20000、ソルスパー24000、およびソルスパー9000; いずれもシャンハイ・サンツェン・ポリマー・マテリアル株式会社から市販されているCH2C、CH1a、CH7A、CH5、CH6、CH10S、CH13、およびCH3が挙げられる。

【0159】

第一の燃料添加剤および第二の燃料添加剤は、例えば添加剤ブレンドを生産するための添加剤パフォーマンスパッケージ(performance package)(複数可)などのその他のあらゆる添加剤と共にブレンドされる。続いて添加剤ブレンドをベース燃料に添加することにより、液体燃料組成物が生産される。添加剤ブレンド中の第一の燃料添加剤の量は、好ましくは、添加剤ブレンドの質量に基づき0.1~99.8質量%の範囲である。添加剤ブレンド中の第二の燃料添加剤の量は、好ましくは、添加剤ブレンドの質量に基づき0.1~99.8質量%の範囲である。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 0 】

添加剤ブレンド中のパフォーマンスパッケージ（複数可）の量は、好ましくは添加剤ブレンドの質量に基づき 0 . 1 ~ 9 9 . 8 質量%の範囲である。

【 0 1 6 1 】

好ましくは、本発明の液体燃料組成物中に存在するパフォーマンスパッケージの量は、液体燃料組成物の全質量に基づいて 1 5 p p m w（質量百万分率）~ 1 0 質量%の範囲である。より好ましくは、本発明の液体燃料組成物中に存在するパフォーマンスパッケージの量はさらに、以下に列挙されるパラメーター（ i ） ~ （ x v ）の1つまたはそれより多くに従う：

（ i ）少なくとも 1 0 0 p p m w

10

（ i i ）少なくとも 2 0 0 p p m w

（ i i i ）少なくとも 3 0 0 p p m w

（ i v ）少なくとも 4 0 0 p p m w

（ v ）少なくとも 5 0 0 p p m w

（ v i ）少なくとも 6 0 0 p p m w

（ v i i ）少なくとも 7 0 0 p p m w

（ v i i i ）少なくとも 8 0 0 p p m w

（ i x ）少なくとも 9 0 0 p p m w

（ x ）少なくとも 1 0 0 0 p p m w

（ x i ）少なくとも 2 5 0 0 p p m w

20

（ x i i ）最大で 5 0 0 0 p p m w

（ x i i i ）最大で 1 0 0 0 0 p p m w

（ x i v ）最大で 2 質量%

（ x v ）最大で 5 質量%。

【 0 1 6 2 】

本発明の液体燃料組成物において、用いられるベース燃料がガソリンである場合、ガソリンは、自動車エンジンなどの当業界でよく知られている火花点火（ガソリン）タイプの内燃機関、加えて例えばオフロードおよび航空機用エンジンなどのその他のタイプのエンジンでの使用に適したあらゆるガソリンであってもよい。本発明の液体燃料組成物でベース燃料として用いられるガソリンは、適宜「ベースガソリン」と称する場合もある。

30

【 0 1 6 3 】

ガソリンは、典型的には、 2 5 ~ 2 3 0 の範囲で沸騰する炭化水素の混合物（ E N - I S O 3 4 0 5 ）を含み、最適な範囲および蒸留曲線は通常、その年の気候および季節に従って様々である。ガソリン中の炭化水素は、当業界でよく知られているあらゆる手段によって抽出することができ、炭化水素は、直留ガソリン、合成的に製造された芳香族炭化水素混合物、熱分解または接触分解された炭化水素、水素化分解された石油留分、接触改質された炭化水素、またはこれらの混合物から、あらゆる公知の方式で都合よく抽出することができる。

【 0 1 6 4 】

ガソリンの具体的な蒸留曲線、炭化水素組成物、リサーチオクタン価（ R O N ）、およびモーターオクタン価（ M O N ）は重要ではない。

40

【 0 1 6 5 】

ガソリンのリサーチオクタン価（ R O N ）は、都合のよい形態としては少なくとも 8 0 、例えば 8 0 ~ 1 1 0 の範囲であってもよく、好ましくはガソリンの R O N は、少なくとも 9 0 、例えば 9 0 ~ 1 1 0 の範囲と予想され、より好ましくはガソリンの R O N は、少なくとも 9 1 、例えば 9 1 ~ 1 0 5 の範囲と予想され、さらにより好ましくはガソリンの R O N は、少なくとも 9 2 、例えば 9 2 ~ 1 0 3 の範囲と予想され、さらにより好ましくはガソリンの R O N は、少なくとも 9 3 、例えば 9 3 ~ 1 0 2 の範囲と予想され、最も好ましくはガソリンの R O N は、少なくとも 9 4 、例えば 9 4 ~ 1 0 0 の範囲と予想され（ E N 2 5 1 6 4 ）；ガソリンのモーターオクタン価（ M O N ）は、都合のよい形態として

50

は少なくとも70、例えば70～110の範囲であってもよく、好ましくはガソリンのMONは、少なくとも75、例えば75～105の範囲と予想され、より好ましくはガソリンのMONは、少なくとも80、例えば80～100の範囲と予想され、最も好ましくはガソリンのMONは、少なくとも82、例えば82～95の範囲と予想される(EN25163)。

【0166】

典型的には、ガソリンは、以下の群、すなわち飽和炭化水素、オレフィン炭化水素、芳香族炭化水素、および含酸素炭化水素のうち1種またはそれより多くから選択される構成要素を含む。ガソリンは、都合のよい形態としては、飽和炭化水素、オレフィン炭化水素、芳香族炭化水素、および任意に含酸素炭化水素の混合物を含んでもよい。

10

【0167】

典型的には、ガソリンのオレフィン炭化水素含量は、ガソリンの体積に基づいて0～40体積パーセントの範囲であり(ASTM D1319)；好ましくは、ガソリンのオレフィン炭化水素含量は、ガソリンの体積に基づいて0～30体積パーセントの範囲であり、より好ましくは、ガソリンのオレフィン炭化水素含量は、ガソリンの体積に基づいて0～20体積パーセントの範囲である。

【0168】

典型的には、ガソリンの芳香族炭化水素含量は、ガソリンの体積に基づいて0～70体積パーセントの範囲であり(ASTM D1319)、例えばガソリンの芳香族炭化水素含量は、ガソリンの体積に基づいて10～60体積パーセントの範囲であり；好ましくは、ガソリンの芳香族炭化水素含量は、ガソリンの体積に基づいて0～50体積パーセントの範囲であり、例えばガソリンの芳香族炭化水素含量は、ガソリンの体積に基づいて10～50体積パーセントの範囲である。

20

【0169】

ガソリンのベンゼン含量は、ガソリンの体積に基づいて最大で10体積パーセント、より好ましくは最大で5体積パーセント、特に最大で1体積パーセントである。

【0170】

ガソリンは、好ましくは、低い、または極めて低い硫黄含量を有し、例えば最大で1000ppmw(質量百万分率)、好ましくは500ppmw以下、より好ましくは100以下、さらにより好ましくは50以下の硫黄含量を有し、最も好ましくは10ppmw以下の低い硫黄含量を有する。

30

【0171】

またガソリンは、好ましくは、例えば最大で0.005g/lの低い全体の鉛含量を有し、最も好ましくは鉛非含有、すなわち鉛化合物が添加されていない(すなわち無鉛である)。

【0172】

ガソリンが含酸素炭化水素を含む場合、酸素非含有の炭化水素の少なくとも一部が、含酸素炭化水素で置き換わっていると予想される。ガソリンの酸素含量は、ガソリンの体積に基づいて最大35質量パーセントであってもよい(EN1601)(例えば、いわゆるエタノールである)。例えば、ガソリンの酸素含量は、最大25質量パーセントであってもよく、好ましくは最大10質量パーセントであってもよい。酸素添加濃度は、都合のよい形態としては、0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、および1.2質量パーセントのいずれか1つから選択される最小濃度を有し、5、4.5、4.0、3.5、3.0、および2.7質量パーセントのいずれか1つから選択される最大濃度を有すると予想される。

40

【0173】

ガソリンに包含されていてもよい含酸素炭化水素の例としては、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、およびその誘導体、ならびに酸素を含む複素環式化合物が挙げられる。好ましくは、ガソリンに包含されていてもよい含酸素炭化水素は、アルコール(例えばメタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール

50

、ブタノール、tert-ブタノール、イソ-ブタノール、および2-ブタノール)、エーテル(好ましくは1分子あたり5個またはそれより多い炭素原子を含むエーテル、例えば、メチルtert-ブチルエーテル、およびエチルtert-ブチルエーテル)、およびエステル(好ましくは1分子あたり5個またはそれより多い炭素原子を含むエステル)から選択され;特に好ましい含酸素炭化水素は、エタノールである。

【0174】

ガソリン中に含酸素炭化水素が存在する場合、ガソリン中の含酸素炭化水素の量は、広範囲にわたり様々であってもよい。例えば、主成分として含酸素炭化水素を含むガソリンは、ブラジルや米国などの国々で現在市販されており、例えばいわゆるエタノールおよびE85があり、加えて含酸素炭化水素を低い比率で含むガソリン、例えばE10およびE5がある。従って、ガソリンは、最大100体積パーセントの含酸素炭化水素を含んでいてもよい。またブラジルで使用されているようなE100燃料もこれに含まれる。好ましくは、ガソリン中に存在する含酸素炭化水素の量は、望ましい最終的なガソリンの配合に応じて、以下の量、すなわち最大85体積パーセント;最大70体積パーセント;最大65体積パーセント;最大30体積パーセント;最大20体積パーセント;最大15体積パーセント;および最大10体積パーセントのいずれか1つから選択される。都合のよい形態としては、ガソリンは、少なくとも0.5、1.0または2.0体積パーセントの含酸素炭化水素を含んでいてもよい。

10

【0175】

適切なガソリンの例としては、0~20体積パーセントのオレフィン炭化水素含量(ASTM D1319)、0~5質量パーセントの酸素含量(EN1601)、0~50体積パーセントの芳香族炭化水素含量(ASTM D1319)、および最大で1体積パーセントのベンゼン含量を有するガソリンが挙げられる。

20

【0176】

また、生物学的な源から抽出することができる構成要素をブレンドしたガソリンも本発明で使用するのに適している。このような構成要素をブレンドしたガソリンの例は、WO2009/077606、WO2010/028206、WO2010/000761、欧州特許出願第09160983.4号、09176879.6号、09180904.6号、および米国特許出願第61/312307号で見出すことができる。

【0177】

本発明にとって重要ではないが、本発明のベースガソリンまたはガソリン組成物は、都合のよい形態としては、上述した必須の燃料添加剤に加えて、1種またはそれより多くの任意の燃料添加剤を都合よく含んでいてもよい。本発明のベースガソリンまたはガソリン組成物に含まれていてもよい任意の燃料添加剤(複数可)の濃度および性質は重要ではない。本発明のベースガソリンまたはガソリン組成物中に含まれる可能性がある適切なタイプの燃料添加剤の非限定的な例としては、抗酸化剤、腐食抑制剤、洗浄剤、防曇剤(dehazer)、アンチノック添加剤、金属不活性化剤、弁座の凹みを防止する化合物(valve-seat recession protectant compound)、色素、溶媒、分散媒、希釈剤、およびマーカーが挙げられる。適切なこのような添加剤の例は、一般的にはUS5,855,629で説明されている。

30

40

【0178】

燃料添加剤を1種またはそれより多くの溶媒とブレンドして、濃縮添加剤を都合よく形成することができ、濃縮添加剤は続いて、本発明のベースガソリンまたはガソリン組成物と混合することができる。

【0179】

本発明のベースガソリンまたはガソリン組成物中に存在するあらゆる任意の添加剤の(活性物質)濃度は、好ましくは最大1質量パーセントであり、より好ましくは5~2000ppmwの範囲であり、有利には300~1500ppmwの範囲であり、例えば300~1000ppmwである。

【0180】

50

上述したように、ガソリン組成物はまた、合成または無機キャリアオイルおよび/または溶媒を含んでいてもよい。

【0181】

適切な無機キャリアオイルの例は、原油加工で得られた留分、例えばブライトストック、または例えばSN500~2000クラスの粘度を有するベースオイルであり、加えて、芳香族炭化水素、パラフィン系炭化水素、およびアルコキシアルカノールもある。また、ミネラルオイルの精製で得られる留分も無機キャリアオイルとして有用であり、これは、「水素化分解油」として知られている(約360~500の範囲の沸点を有する真空留分であり、高压下で接触水素化され、異性化され、さらには脱パラフィン化された天然ミネラルオイルから得ることができる)。

10

【0182】

適切な合成キャリアオイルの例は、ポリオレフィン(ポリ-アルファ-オレフィンまたはポリ(内部オレフィン))、(ポリ)エステル、(ポリ)アルコキシレート、ポリエーテル、脂肪族ポリエーテルアミン、アルキルフェノールから合成した(alkylphenol-started)ポリエーテル、アルキルフェノールから合成したポリエーテルアミン、および長鎖アルカノールのカルボン酸エステルである。

【0183】

適切なポリオレフィンの例は、オレフィンポリマーであり、特に(水素添加された、または水素添加されていない)ポリブテンまたはポリイソブテンに基づくものである。

【0184】

適切なポリエーテルまたはポリエーテルアミンの例は、好ましくは、ポリオキシ-C₂~C₄-アルキレン部分を含む化合物であり、この部分は、C₂~C₆₀-アルカノール、C₆~C₃₀-アルカノジオール、モノもしくはジ-C₂~C₃₀-アルキルアミン、C₁~C₃₀-アルキルシクロヘキサノール、またはC₁~C₃₀-アルキルフェノールを、ヒドロキシル基またはアミノ基あたり1モル1~30モルのエチレンオキシド、および/またはプロピレンオキシド、および/またはブチレンオキシドと反応させ、ポリエーテルアミンの場合、それに続いてアンモニア、モノアミンまたはポリアミンでの還元的アミノ化を行うことによって得られる。このような生成物は、具体的にはEP-A-310875、EP-A-356725、EP-A-700985、およびUS-A-4,877,416で説明されている。例えば、用いられるポリエーテルアミンは、ポリ-C₂~C₆-酸化アルキレンアミンまたはそれらの機能性誘導体であってもよい。それらの典型的な例は、トリデカノールブトキシレート、またはイソトリデカノールブトキシレート、イソノニルフェノールブトキシレートであり、さらにポリイソブテノールブトキシレートおよびプロポキシレートも挙げられ、さらにそれに対応するアンモニアとの反応生成物も挙げられる。

20

30

【0185】

長鎖アルカノールのカルボン酸エステルの例は、具体的にはモノ、ジまたはトリカルボン酸と長鎖アルカノールまたはポリオールとのエステルであり、具体的にはDE-A-3838918で説明されているようなものがある。用いられるモノ、ジまたはトリカルボン酸は、脂肪族または芳香族酸であってもよく;適切なエステルアルコールまたはポリオールは、典型例として具体的には、例えば6~24個の炭素原子を有する長鎖のものである。このようなエステルの典型例としては、イソオクタノール、イソノナノール、イソデカノール、およびイソトリデカノールの、アジピン酸エステル、フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、およびトリメリット酸エステルが挙げられ、例えばフタル酸ジ-(n-またはイソトリデシル)である。

40

【0186】

さらなる適切なキャリアオイル系は、例えばDE-A-3826608、DE-A-4142241、DE-A-4309074、EP-A-0452328、およびEP-A-0548617で説明されており、これらは参照により本明細書に包含される。

【0187】

50

特に適切な合成キャリアオイルの例は、約5～35、例えば約5～30、 $C_3 \sim C_6$ -酸化アルキレン単位を有する、例えばプロピレンオキシド、*n*-ブチレンオキシド、およびイソブチレンオキシド単位、またはそれらの混合物から選択される酸化アルキレン単位を有するアルコールから合成した(alcohol-started)ポリエーテルである。適切な開始のアルコールの非限定的な例は、長鎖アルキルで置換された長鎖アルカノールまたはフェノールであり、ここで長鎖アルキルラジカルは、具体的には直鎖または分岐状 $C_6 \sim C_{18}$ -アルキルラジカルである。好ましい例としては、トリデカノール、およびノニルフェノールが挙げられる。

【0188】

さらなる適切な合成キャリアオイルは、DE-A-10102913.6で説明されているようなアルコキシル化アルキルフェノールである。

【0189】

また無機キャリアオイル、合成キャリアオイル、ならびに無機および合成キャリアオイルの混合物も使用することができる。

【0190】

燃料での使用に適したあらゆる溶媒および任意の共溶媒を使用することができる。燃料に使用するのに適した溶媒の例としては、非極性炭化水素溶媒、例えばケロシン、重質の芳香族溶媒(「重質のソルベントナフサ」、「ソルベツソ(Solvesso)150」)、トルエン、キシレン、パラフィン、石油、ホワイトスピリット、シェル社から「シェルゾール(SHELLSOL)」等の商標で販売されているものが挙げられる。適切な共溶媒の例としては、極性溶媒、例えばエステル、具体的にはアルコールが挙げられる(例えば、*t*-ブタノール、*i*-ブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、2-プロピルヘブタノール、デカノール、イソトリデカノール、ブチルグリコール、およびアルコール混合物、例えばシェル社から「リネボール(LINEVOL)」という商標で販売されているもの、特に、 $C_7 \sim 9$ 第一級アルコールの混合物であるリネボール79アルコール、または市販の $C_{12 \sim 14}$ アルコールの混合物)。

【0191】

液体燃料での使用に適した防曇剤/デマルシファイアーは当業界公知である。非限定的な例としては、グリコールオキシアルキレートポリオールブレンド(例えば、TOLAD(商標)9312という商品名で販売されているもの)、アルコキシル化フェノールホルムアルデヒドポリマー、 $C_1 \sim 18$ エポキシドおよびジエポキシドでのオキシアルキル化によって改変されたフェノール/ホルムアルデヒド、または $C_1 \sim 18$ アルキルフェノール/ホルムアルデヒド樹脂オキシアルキレート(例えば、TOLAD(商標)9308という商品名で販売されているもの)、およびジエポキシド、二酸、ジエステル、ジオール、ジアクリレート、ジメタクリレートまたはジイソシアネートで架橋された $C_1 \sim 4$ エポキシドコポリマー、ならびにそれらのブレンドが挙げられる。グリコールオキシアルキレートポリオールブレンドは、 $C_1 \sim 4$ エポキシドでオキシアルキル化されたポリオールであってもよい。 $C_1 \sim 18$ エポキシドおよびジエポキシドでのオキシアルキル化によって改変された $C_1 \sim 18$ アルキルフェノールフェノール/ホルムアルデヒド樹脂オキシアルキレートは、例えばクレゾール、*t*-ブチルフェノール、ドデシルフェノールもしくはジノニルフェノール、またはフェノールの混合物(例えば、*t*-ブチルフェノール、およびノニルフェノールの混合物)をベースとしていてもよい。防曇剤は、防曇剤を含まないガソリンが水と接触するような異なる状況で発生し得る曇りを抑制するのに十分な量で用いられると予想され、その量は、本明細書で「曇りを抑制する量」として述べられた通りである。その量は、一般的には、ガソリンの質量に基づいて、約0.1～約20ppmw(例えば、約0.1～約10ppm)、より好ましくは1～15ppmw、さらにより好ましくは1～10ppmw、有利には1～5ppmwである。

【0192】

ガソリンに使用するためのさらなる一般的な添加剤は、腐食抑制剤、例えば有機カルボン酸のアンモニウム塩をベースとする腐食抑制剤(前記塩は膜を形成しやすい)、あるいは

10

20

30

40

50

は非鉄金属を腐食から保護するための複素環式の芳香族化合物をベースとする腐食抑制剤；抗酸化剤または安定剤、例えばフェニルジアミン、例えばp-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニルジアミン、ジシクロヘキシルアミンまたはそれらの誘導体などのアミンをベースとする抗酸化剤または安定剤、あるいは2, 4-ジ-tert-ブチルフェノールまたは3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-フェニルプロピオン酸などのフェノールをベースとする抗酸化剤または安定剤；静電防止剤；メタロセン、例えばフェロセン；メチルシクロ-ペンタジエニルマンガントリカルボニル；潤滑添加剤、例えば所定の脂肪酸、アルケニルコハク酸エステル、ビス(ヒドロキシアルキル)脂肪族アミン、ヒドロキシアセトアミドまたはヒマシ油；さらに、色素(マーカー)である。またアミンも適宜、例えばWO 03/076554で説明されているようにして添加することができる。任意に、高分子有機酸のナトリウムまたはカリウム塩などの弁座の凹みに関する添加剤(anti valve seat recession additive)を用いてもよい。

10

【0193】

本明細書におけるガソリン組成物はまた、洗浄添加剤を含んでいてもよい。適切な洗浄添加剤としては、WO 2009/50287(参照により本明細書に組み入れられる)で開示されているものが挙げられる。

【0194】

本明細書におけるガソリン組成物に使用するのに好ましい洗浄添加剤は、典型的には、85~20000の数平均分子量(Mn)を有する少なくとも1種の疎水性炭化水素ラジカルと、以下から選択される少なくとも1種の極性部分、すなわち：

20

(A1)最大6個の窒素原子を有し、そのうち少なくとも1個の窒素原子が塩基性の特性を有するモノまたはポリアミノ基；

(A6)末端に、ヒドロキシル基、少なくとも1個の窒素原子が塩基性の特性を有するモノもしくはポリアミノ基、またはカルバメート基を有するポリオキシ-C₂~C₄-アルキレン基；

(A8)無水コハク酸から誘導され、ヒドロキシル、および/またはアミノ、および/またはアミド、および/またはイミド基を有する部分；および/または

(A9)アルデヒドを有する置換されたフェノールとモノまたはポリアミンとのマンニッヒ反応により得られた部分、

30

【0195】

上記の洗浄添加剤における疎水性炭化水素ラジカルは、塩基の流体中で十分な溶解性を保持するものであり、85~20000、特に113~10000、具体的には300~5000の数平均分子量(Mn)を有する。典型的な疎水性炭化水素ラジカルとしては、特に極性部分(A1)、(A8)、および(A9)と組み合わせられる場合、ポリアルケン(ポリオレフィン)、例えばポリプロピニル、ポリブテニル、およびポリイソブテニルラジカルが挙げられ、それぞれ300~5000、好ましくは500~2500、より好ましくは700~2300、特に700~1000のMnを有する。

【0196】

洗浄添加剤の上記の群の非限定的な例としては、以下のものが挙げられる：

40

モノまたはポリアミノ基(A1)を含む添加剤は、好ましくは、ポリプロペンベースとするポリアルケンモノもしくはポリアルケンポリアミン、または従来の(すなわち主として内部二重結合を有する)300~5000のMnを有するポリブテンもしくはポリイソブテンである。このような添加剤の製造において主として(通常、ベータおよびガンマ位に)内部二重結合を有するポリブテンまたはポリイソブテンが出発原料として用いられる場合、考えられる製造経路は、塩素化およびそれに続くアミノ化によるか、あるいは空気またはオゾンで二重結合を酸化して、カルボニルまたはカルボキシル化合物を得て、続いて還元(水素化)条件下でアミノ化することによる経路である。この場合に用いられるアミノ化のためのアミンは、例えば、アンモニア、モノアミンもしくはポリアミン、例えばジメチルアミノプロピルアミン、エチレンジアミン、ジエチレン-トリアミン、トリエ

50

チレントラミンまたはテトラエチレンペンタミンであってもよい。それに相当するポリプロペンベースとする添加剤は、具体的にはWO - A - 94 / 24231で説明されている。

【0197】

さらなる好ましいモノアミノ基(A1)を含む添加剤は、具体的にはWO - A - 97 / 03946で説明されているような、5 ~ 100の平均重合度を有するポリイソブテンと、酸化窒素または酸化窒素および酸素の混合物との反応生成物の水素添加産物である。

【0198】

さらなる好ましいモノアミノ基(A1)を含む添加剤は、具体的にはDE - A - 19620262で説明されているように、ポリイソブテンエポキシドとアミンとの反応、それに続くアミノアルコールの脱水および還元によって得られる化合物である。

10

【0199】

ポリオキシ - C₂ ~ C₄ - アルキレン部分(A6)を含む添加剤は、好ましくは、C₂ ~ C₆₀ - アルカノール、C₆ ~ C₃₀ - アルカンジオール、モノまたはジ - C₂ ~ C₃₀ - アルキルアミン、C₁ ~ C₃₀ - アルキルシクロヘキサノールまたはC₁ ~ C₃₀ - アルキルフェノールと、ヒドロキシル基またはアミノ基1モルあたり1 ~ 30モルのエチレンオキシド、および/またはプロピレンオキシド、および/またはブチレンオキシドとを反応させ、ポリエーテルアミンの場合、それに続いてアンモニア、モノアミンまたはポリアミンで還元的アミノ化することによって得られるポリエーテルまたはポリエーテルアミンである。このような生成物は、具体的にはEP - A - 310875、EP - A - 356725、EP - A - 700985、およびUS - A - 4877416で説明されている。ポリエーテルの場合、このような生成物はキャリアオイル特性も有する。これらの典型例は、トリデカノールブトキシレート、イソトリデカノールブトキシレート、イソノニルフェノールブトキシレート、およびポリイソブテノールブトキシレート、ならびにプロボキシレートであり、それに対応するアンモニアとの反応生成物も挙げられる。

20

【0200】

無水コハク酸から誘導され、ヒドロキシル、および/またはアミノ、および/またはアミド、および/またはイミド基を有する部分(A8)を含む添加剤は、好ましくは、それに相当する、従来の、または高い反応性を有する300 ~ 5000のMnを有するポリイソブテンと、無水マレイン酸とを、熱的な経路によって、あるいは塩素化ポリイソブテンを介して反応させることによって得られるポリイソブテニル無水コハク酸の誘導体である。なかでも特に重要なものは、脂肪族ポリアミンを有する誘導体であり、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミンまたはテトラエチレンペンタミンである。このような添加剤は、具体的にはUS - A - 4849572で説明されている。

30

【0201】

アルデヒドを有する置換フェノールとモノまたはポリアミンとのマンニッヒ反応により得られた部分(A9)を含む添加剤は、好ましくは、ホルムアルデヒドを有するポリイソブテンで置換されたフェノールと、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミンまたはジメチルアミノプロピルアミンなどのモノまたはポリアミンとの反応生成物である。ポリイソブテニルで置換されたフェノールは、従来の、または高い反応性を有する300 ~ 5000のMnを有するポリイソブテンから誘導されたものでもよい。このような「ポリイソブテン - マンニッヒ塩基」は、具体的にはEP - A - 831141で説明されている。

40

【0202】

好ましくは、本発明のガソリン組成物で用いられる洗浄添加剤は、少なくとも1種の窒素を含む洗浄剤、より好ましくは少なくとも1種の300 ~ 5000の範囲の数平均分子量を有する疎水性炭化水素ラジカルを含む窒素を含む洗浄剤を含む。好ましくは、窒素を含む洗浄剤は、ポリアルケンモノアミン、ポリエーテルアミン、ポリアルケンマンニッヒアミン、およびポリアルケンスクシンイミドからなる群より選択される。窒素を含む洗浄

50

剤は、都合のよい形態としては、ポリアルケンモノアミンであり得る。

【0203】

本発明の液体燃料組成物において、用いられるベース燃料がディーゼル燃料である場合、本発明においてベース燃料として用いられるディーゼル燃料としては、自動車の圧縮点火エンジン、加えて、例えばオフロード用エンジン、船舶用エンジン、鉄道用エンジン、および定置エンジンなどのその他のタイプのエンジンで使用するためのディーゼル燃料が挙げられる。本発明の液体燃料組成物でベース燃料として用いられるディーゼル燃料は、適宜「ディーゼルベース燃料」と称する場合もある。

【0204】

ディーゼルベース燃料は、そのものが、2種またはそれより多くの異なるディーゼル燃料成分の混合物を含むものであってもよいし、および/または以下で説明されているように添加剤が添加 (additivated) されていてもよい。

【0205】

このようなディーゼル燃料は、1種またはそれより多くのベース燃料を含むと予想され、このベース燃料は、典型的には、液状の炭化水素の中間留分のガス油 (複数可)、例えば石油から誘導されたガス油を含んでいてもよい。このような燃料は、典型的には、グレードや用途によって、一般的なディーゼルの150~400の範囲の沸点を有すると予想される。このような燃料は、典型的には、15で750~1000 kg/m³、好ましくは780~860 kg/m³の密度 (例えば、ASTM D4502またはIP365)、および35~120、より好ましくは40~85のセタン価 (ASTM D613) を有すると予想される。このような燃料は、典型的には、150~230の範囲の初留点、および290~400の範囲の終点を有すると予想される。40におけるその動粘性率 (ASTM D445) は、適切には1.2~4.5 mm²/秒であってもよい。

【0206】

石油から誘導されたガス油の例は、スウェーデンの第一種 (Class 1) のベース燃料であり、このベース燃料は、スウェーデンの国内規格EC1での定義に従って、15で800~820 kg/m³の密度 (SS-EN ISO 3675、SS-EN ISO 12185)、320 またはそれ未満のT95 (SS-EN ISO 3405)、および1.4~4.0 mm²/秒の40における動粘性率 (SS-EN ISO 3104) を有すると予想される。

【0207】

任意に、ディーゼル燃料は、バイオ燃料またはフィッシャー-トロプシュ由来の燃料などの非ミネラルオイルベースの燃料で形成されてもよいし、またはこのような非ミネラルオイルベースの燃料がディーゼル燃料中に存在していてもよい。このようなフィッシャー-トロプシュ燃料は、例えば天然ガス、天然ガス液、石油もしくは頁岩油、石油もしくは頁岩油の精製残渣、石炭、またはバイオマスから抽出してもよい。

【0208】

ディーゼル燃料で用いられるフィッシャー-トロプシュ由来の燃料の量は、全ディーゼル燃料の0%~100体積%、好ましくは5%~100体積%、より好ましくは5%~75体積%であってもよい。10体積%またはそれより多く、より好ましくは20体積%またはそれより多く、さらにより好ましくは30体積%またはそれより多くのフィッシャー-トロプシュ由来の燃料を含むディーゼル燃料が望ましい場合もある。特に好ましくは、30~75体積%、具体的には30~70体積%のフィッシャー-トロプシュ由来の燃料を含むディーゼル燃料である。ディーゼル燃料の残りの部分は、1種またはそれより多くのその他のディーゼル燃料成分で構成される。

【0209】

このようなフィッシャー-トロプシュ由来の燃料成分は、(任意に水素化分解された) フィッシャー-トロプシュ合成生成物から分離することができる中間留分燃料の範囲のあらゆる留分である。典型的な留分は、ナフサ、ケロシンまたはガス油の範囲で沸騰すると

10

20

30

40

50

予想される。ケロシンまたはガス油の範囲で沸騰するフィッシャー - トロプシュ生成物を使用することが好ましく、なぜならこれらの生成物は、例えば家庭内の環境での取り扱いが比較的簡単なためである。このような生成物は、適切には、160 ~ 400、好ましくは約370に沸騰する留分を90質量%よりも多くを含むと予想される。フィッシャー - トロプシュ由来のケロシンおよびガス油の例は、EP - A - 0583836、WO - A - 97 / 14768、WO - A - 97 / 14769、WO - A - 00 / 11116、WO - A - 00 / 11117、WO - A - 01 / 83406、WO - A - 01 / 83648、WO - A - 01 / 83647、WO - A - 01 / 83641、WO - A - 00 / 20535、WO - A - 00 / 20534、EP - A - 1101813、US - A - 5766274、US - A - 5378348、US - A - 5888376、およびUS - A - 6204426で説明されている。

10

【0210】

フィッシャー - トロプシュ生成物は、適切には80質量%より多く、より適切には95質量%より多くの分岐および直鎖パラフィン、および1質量%未満の芳香族化合物を含み、残りの部分はナフテン酸化合物であると予想される。硫黄および窒素の含量は極めて低いと予想され、一般的にはこのような化合物の検出限界未満である。そのために、フィッシャー - トロプシュ生成物を含むディーゼル燃料組成物の硫黄含量は、極めて低い可能性がある。

【0211】

ディーゼル燃料組成物は、好ましくは5000ppmw以下の硫黄を含み、より好ましくは500ppmw以下、または350ppmw以下、または150ppmw以下、または100ppmw以下、または70ppmw以下、または50ppmw以下、または30ppmw以下、または20ppmw以下、または最も好ましくは10ppmw以下の硫黄を含む。

20

【0212】

本明細書において使用するためのその他のディーゼル燃料成分としては、生物学的材料から抽出されたいわゆる「バイオ燃料」が挙げられる。その例としては、脂肪酸アルキルエステル(FAAE)が挙げられる。このような構成要素の例は、WO2008 / 135602で見出すことができる。

【0213】

ディーゼルベース燃料は、それ自身、添加剤が添加されていてもよいし(添加剤含有)、または添加剤が添加されていなくてもよい(添加剤非含有)。添加剤が添加されている場合、例えば製油所において、ディーゼルベース燃料は、例えば静電気防止剤、パイプライン薬剤低減剤(pipeline drag reducer)、流動性向上剤(例えば、エチレン/酢酸ビニルコポリマーまたはアクリレート/無水マレイン酸コポリマー)、潤滑添加剤、抗酸化剤、およびワックス沈降防止剤から選択される1種またはそれより多くの添加剤を少量で含むと予想される。

30

【0214】

洗浄剤を含むディーゼル燃料添加剤が公知であり、市販されている。このような添加剤は、エンジンへの付着物の堆積を低減する、除去する、遅くすることを目的とするレベルでディーゼル燃料に添加されてもよい。

40

【0215】

本発明の目的のためのディーゼル燃料添加剤での使用に適した洗浄剤の例としては、ポリオレフィンで置換されたポリアミンのスクシイミドまたはコハク酸アミド、例えばポリイソブチレンスクシイミドまたはポリイソブチレンアミンコハク酸アミド、脂肪族アミン、マンニヒ塩基またはアミン、およびポリオレフィン(例えばポリイソブチレン)無水マレイン酸が挙げられる。スクシイミド分散剤添加剤は、例えば、GB - A - 960493、EP - A - 0147240、EP - A - 0482253、EP - A - 0613938、EP - A - 0557516、およびWO - A - 98 / 42808で説明されている。特に好ましくは、ポリオレフィンで置換されたスクシイミドであり、例えばポリイ

50

ソブチレンスクシンイミドである。

【0216】

ディーゼル燃料添加剤の混合物は、洗浄剤に加えてその他の構成要素を含んでいてもよい。その例は、潤滑性増強剤 (lubricity enhancer) ; 防曇剤、例えばアルコキシル化フェノールホルムアルデヒドポリマー ; 消泡剤 (例えば、ポリエーテルで修飾されたポリシロキサン) ; 点火向上剤 (セタン価向上剤) (例えば、硝酸2-エチルヘキシル (EHN)、硝酸シクロヘキシル、過酸化ジ-tert-ブチル、およびUS-A-4208190の2段27行~3段21行で開示されているもの) ; さび止め剤 (例えば、テトラプロペニルコハク酸のプロパン-1,2-ジオールセミアエステル、またはコハク酸誘導体の多価アルコールエステル、その炭素原子の少なくとも1つに、20~500個の炭素原子を含む非置換または置換された脂肪族炭化水素基を有するコハク酸誘導体、例えばポリイソブチレンで置換されたコハク酸のペンタエリスリトールジエステル) ; 腐食抑制剤 ; 消臭剤 ; 磨耗防止剤 ; 抗酸化剤 (例えば、フェノール系樹脂、例えば2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、またはフェニレンジアミン、例えばN,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン) ; 金属不活性化剤 ; 燃料油助燃剤 ; 静電気放散剤 ; コールドフロー促進剤 (cold flow improver) ; およびワックス沈降防止剤である。

10

【0217】

ディーゼル燃料添加剤の混合物は、特にディーゼル燃料組成物が低い (例えば500 ppmwまたはそれ未満の) 硫黄含量を有する場合、潤滑性増強剤を含んでいてもよい。添加剤が添加されたディーゼル燃料組成物において、潤滑性増強剤は、都合のよい形態としては1000 ppmw未満、好ましくは50~1000 ppmw、より好ましくは70~1000 ppmwの濃度で存在する。適切な市販の潤滑性増強剤としては、エステルおよび酸ベースの添加剤が挙げられる。その他の潤滑性増強剤は、具体的にはそれらの低い硫黄含量のディーゼル燃料における使用に関する特許文献で説明されており、このような文献としては、

20

例えば :

- Danping WeiおよびH.A. Spikesによる論文、「The Lubricity of Diesel Fuels」、Wear, 111 (1986) 217~235 ;

- WO-A-95/33805 - 低硫黄含量燃料の潤滑性を強化するためのコールドフロー促進剤 ;

30

- US-A-5490864 - 低硫黄含量のディーゼル燃料のための磨耗を防止する潤滑添加剤としての所定のジチオリン酸ジエステル-ジアルコール ; および

- WO-A-98/01516 - 特に低硫黄含量のディーゼル燃料に磨耗を防止する潤滑作用を付与するための、少なくとも1つのカルボキシル基が芳香族核に取り付けられた所定のアルキル芳香族化合物、
が挙げられる。

【0218】

また、ディーゼル燃料組成物は、消泡剤を含むことが好ましい可能性があり、さび止め剤、および/または腐食抑制剤、および/または潤滑性を強化する添加剤と組み合わせて含むことがより好ましい可能性がある。

40

【0219】

特に他の指定がない限り、このような添加剤が添加されたディーゼル燃料組成物中の任意の添加剤成分それぞれの (活性物質の) 濃度は、好ましくは最大10000 ppmwであり、より好ましくは0.1~1000 ppmwの範囲であり、有利には0.1~300 ppmwの範囲であり、例えば0.1~150 ppmwの範囲である。

【0220】

ディーゼル燃料組成物中のあらゆる防曇剤の (活性物質の) 濃度は、好ましくは0.1~20 ppmw、より好ましくは1~15 ppmw、さらにより好ましくは1~10 ppmw、特に1~5 ppmwの範囲であると予想される。含まれるあらゆる点火向上剤の (活性物質の) 濃度は、好ましくは2600 ppmwまたはそれ未満、より好ましくは20

50

00 ppmwまたはそれ未満、さらにより好ましくは300～1500 ppmwであると予想される。ディーゼル燃料組成物中のあらゆる洗浄剤の(活性物質の)濃度は、好ましくは5～1500 ppmw、より好ましくは10～750 ppmw、最も好ましくは20～500 ppmwの範囲であると予想される。

【0221】

ディーゼル燃料組成物の場合、例えば、燃料添加剤の混合物は、典型的には、任意に上述のようなその他の構成要素と共に、洗浄剤、およびディーゼル燃料と相溶性のある希釈剤を含むと予想され、ここで希釈剤は、ミネラルオイル、溶媒、例えばシェル社から「シェルゾール」という商標で販売されているもの、極性溶媒、例えばエステル、具体的にはアルコール、例えばヘキサノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、イソトリデカノール、およびアルコール混合物、例えばシェル社から「リネポール」という商標で販売されているもの、特にC₇₋₉第一級アルコールの混合物であるリネポール79アルコール、または市販のC₁₂₋₁₄アルコールの混合物であってもよい。

10

【0222】

ディーゼル燃料組成物中の添加剤の総含量は、適切には0～10000 ppmwであってもよく、好ましくは5000 ppmw未満である。

【0223】

上記において、構成要素の量(濃度、体積%、ppmw、質量%)は、活性物質の量であり、すなわち揮発性溶媒/希釈材料を除いた量である。

【0224】

本発明の液体燃料組成物は、少なくとも1種の必須の燃料添加剤と、内燃機関での使用に適したベース燃料とを混合することによって生産される。必須の燃料添加剤が混合されるベース燃料がガソリンである場合、生産される液体燃料組成物は、ガソリン組成物であり；同様に、燃料添加剤が混合されるベース燃料がディーゼル燃料である場合、生産される液体燃料組成物は、ディーゼル燃料組成物である。

20

【0225】

驚くべきことに、液体燃料組成物において、27cStまたはそれ未満の100における動粘性率、100質量%、好ましくは20質量%またはそれ未満の250におけるNOACK揮発性を有する燃料添加剤と摩擦調節剤とを使用することにより、特に本発明の液体燃料組成物がガソリン組成物である場合、液状ベース燃料が注入された内燃機関と比べて、前記添加剤を含む液体燃料組成物が注入された内燃機関の燃料経済性が改善されるという利益が得られることが見出された。

30

【0226】

それゆえに本発明は、内燃機関での使用に適した液状ベース燃料の燃料経済性能を改善する方法であって、27cStまたはそれ未満の100における動粘性率、100質量%、好ましくは20質量%またはそれ未満の250におけるNOACK揮発性を有する少なくとも1種の燃料添加剤と、少なくとも1種の摩擦調節剤とを、内燃機関での使用に適した主成分の液状ベース燃料に混合することを含む、上記方法を提供する。

【0227】

加えて、液体燃料組成物中で、27cStまたはそれ未満の100における動粘性率、100質量%、好ましくは20質量%またはそれ未満の250におけるNOACK揮発性を有する少なくとも1種の燃料添加剤と摩擦調節剤とを併用することにより、液状ベース燃料が注入された内燃機関に比べて、本発明の液体燃料組成物が注入された内燃機関の潤滑性能が改善されるという利益を得ることもできる。

40

【0228】

それゆえに、本発明はさらに、内燃機関の潤滑性能を改善する方法であって、前記方法は、エンジン潤滑剤を含む内燃機関に本発明に係る液体燃料組成物を注入することを含む、上記方法も提供する。

【0229】

加えて、液体燃料組成物において、27cStまたはそれ未満の100における動粘

50

性率、100質量%、好ましくは20質量%またはそれ未満の250 におけるNOACK揮発性を有する少なくとも1種の燃料添加剤と、少なくとも1種の摩擦調節剤とを使用することによってさらに、本発明の液体燃料組成物が注入された内燃機関の潤滑剤の燃料経済性能が改善されるという利益を得ることもできる。

【0230】

それゆえに、本発明は、内燃機関の潤滑剤の燃料経済性能を改善する方法であって、前記方法は、潤滑剤を含む内燃機関に液体燃料組成物を注入することを含み、ここで液体燃料組成物は：

- 内燃機関での使用に適したベース燃料；および
 - 少なくとも1種の燃料添加剤であり：
 - (i) 27cStまたはそれ未満の100 における動粘性率；および
 - (ii) 100質量%、好ましくは20質量%またはそれ未満の250 におけるNOACK揮発性を有する、燃料添加剤；ならびに
 - 少なくとも1種の摩擦調節剤、
- を含む、上記方法を提供する。

【0231】

潤滑油

本発明に係る潤滑油組成物は、ベースの流体として潤滑油を含んでおり、エンジンクランクケースの潤滑剤として使用するのに適している。

【0232】

潤滑油組成物に含まれる潤滑油の総量は、潤滑油組成物の総質量に対して少なくとも60質量パーセント、好ましくは60～92質量パーセントの範囲、より好ましくは75～90質量パーセントの範囲、最も好ましくは75～88質量パーセントの範囲である。

【0233】

潤滑油組成物で用いられる潤滑油に関しては特に限定されず、様々な従来の公知のミネラルオイルや合成油が都合よく使用することができる。

【0234】

潤滑油組成物で用いられる潤滑油は、都合のよい形態としては、1種またはそれより多くのミネラルオイルおよび/または1種またはそれより多くの合成油の混合物を含んでいてもよい。

【0235】

ミネラルオイルとしては、液状の石油および溶媒で処理した、あるいは酸処理した、パラフィン系、ナフテン系、またはパラフィン系/ナフテン系の混成タイプの無機の潤滑油が挙げられ、このような潤滑油は、水素化仕上げ(hydrofinishing)過程および/または脱ロウによってさらに精製してもよい。

【0236】

ナフテン系潤滑油は、低い粘度指数(VI)(一般的に40～80)と低い流動点を有する。このような潤滑油は、ナフテン高含有およびワックス低含量の供給原料から生産され、主として色および色の安定性が重要であり、VIおよび酸化安定性の重要性はその次である潤滑剤に用いられる。

【0237】

パラフィン系潤滑油は、より高いVI(一般的に>95)と高い流動点を有する。前記潤滑油はパラフィン高含有の供給原料から生産され、VIおよび酸化安定性が重要である潤滑剤に用いられる。

【0238】

潤滑油組成物に、フィッシャー-トロプシュ由来の潤滑油を都合よく使用することができ、例えば、EP-A-776959、EP-A-668342、WO-A-97/21788、WO00/15736、WO00/14188、WO00/14187、WO00/14183、WO00/14179、WO00/08115、WO99/41332、EP1029029、WO01/18156、およびWO01/57166で開示され

10

20

30

40

50

ているフィッシャー - トロブシュ由来の潤滑油を使用することができる。

【0239】

合成過程で、分子をより単純な物質に形成したり、またはそれらの構造を改変して要求される正確な特性を付与したりすることが可能である。

【0240】

合成潤滑油としては、オレフィンオリゴマー（PAO）、二塩基性酸エステル、ポリオールエステル、および脱ロウされたロウ含有ラフィネートなどの炭化水素油が挙げられる。シェルのグループ会社のロイヤル・ダッチ（Royal Dutch）によって「XHV I」（商標）という名称で販売されている合成炭化水素ベースオイルを都合よく使用することができる。

10

【0241】

好ましくは、潤滑油は、ASTM D2007に従って測定した場合、80質量%より多くの、好ましくは90質量パーセントより多くの飽和脂肪酸を含むミネラルオイルおよび/または合成油で構成される。

【0242】

さらに好ましくは、ASTM D2622、ASTM D4294、ASTM D4927またはASTM D3120に従って硫黄元素として計算して測定した場合、潤滑油は、1.0質量パーセント未満、好ましくは0.1質量パーセント未満の硫黄を含む。

【0243】

好ましくは、潤滑油の粘度指数は、ASTM D2270に従って測定した場合、80より高く、より好ましくは120より高い。

20

【0244】

好ましくは、潤滑油は、100で2~80mm²/秒の範囲、より好ましくは3~70mm²/秒の範囲、最も好ましくは4~50mm²/秒の範囲の動粘性率を有する。

【0245】

潤滑油中のリンの総量は、潤滑油の総質量に基づき、好ましくは0.04~0.1質量パーセントの範囲、より好ましくは0.04~0.09質量パーセントの範囲、最も好ましくは0.045~0.09質量パーセントの範囲である。

【0246】

潤滑油は、潤滑油の総質量に基づき、好ましくは1.0質量パーセント以下、より好ましくは0.75質量パーセント以下、最も好ましくは0.7質量パーセント以下の硫酸塩灰分の含量を有する。

30

【0247】

潤滑油組成物は、潤滑油組成物の総質量に基づき、好ましくは1.2質量パーセント以下、より好ましくは0.8質量パーセント以下、最も好ましくは0.2質量パーセント以下の硫黄含量を有する。

【0248】

潤滑油組成物は、例えば抗酸化剤、磨耗防止剤、洗浄剤、分散剤、摩擦調節剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、腐食抑制剤、消泡剤、およびシール固定剤（seal fix agent）またはシール適合剤（seal compatibility agent）などの添加剤をさらに含んでもよい。

40

【0249】

都合よく使用することができる抗酸化剤としては、アミン系抗酸化剤および/またはフェノール系抗酸化剤からなる群より選択されるものが挙げられる。

【0250】

好ましい実施態様において、前記抗酸化剤は、潤滑油組成物の総質量に基づき、0.1~5.0質量パーセントの範囲の量、より好ましくは0.3~3.0質量パーセントの範囲の量、最も好ましくは0.5~1.5質量パーセントの範囲の量で存在する。

【0251】

潤滑油組成物は、都合のよい形態としては、磨耗防止剤として1種のジチオリン酸亜鉛

50

または2種またはそれより多くのジチオリン酸亜鉛の組み合わせを含んでいてもよく、ここで上記1種または2種のジチオリン酸亜鉛それぞれは、ジアルキル、ジアリールまたはアルキルアリールジチオリン酸亜鉛から選択されてもよい。

【0252】

潤滑油組成物は、一般的には、潤滑油組成物の総質量に基づき、0.4～1.0質量パーセントの範囲のジチオリン酸亜鉛を含んでいてもよい。

【0253】

本発明の潤滑油組成物において、追加の、またはその代わりにの磨耗防止剤を都合よく使用することもできる。

【0254】

適切なその代わりにの磨耗防止剤としては、ホウ素を含む化合物、例えばホウ酸エステル、ホウ酸を含む脂肪族アミン、ホウ酸を含むエポキシド、アルカリ金属（または混合型のアルカリまたはアルカリ土類金属）のホウ酸塩、およびホウ酸を含む過塩基性（overbased）金属塩が挙げられる。前記ホウ素を含む磨耗防止剤は、潤滑油組成物の総質量に基づき0.1～3.0質量パーセントの範囲の量で潤滑油に都合よく添加することができる。

【0255】

潤滑油組成物で用いることができる典型的な洗浄剤としては、1種またはそれより多くのサリチル酸塩、および/またはフェネート、および/またはスルホン酸塩洗浄剤が挙げられる。

【0256】

しかしながら、洗浄剤として使用される金属の有機および無機塩基の塩は、潤滑油組成物に硫酸塩灰分が含まれる一因になる可能性があるため、本発明の好ましい実施態様において、このような添加剤の量は最小限に抑えられる。

【0257】

さらに低い硫黄含量のレベルを維持するために、サリチル酸塩の洗浄剤が好ましい。

【0258】

従って、好ましい実施態様において、潤滑油組成物は、1種またはそれより多くのサリチル酸塩の洗浄剤を含んでいてもよい。

【0259】

潤滑油組成物の硫酸塩灰分の総含量を、好ましくは1.0質量パーセント以下のレベルに、より好ましくは0.75質量パーセント以下のレベルに、最も好ましくは0.7質量パーセント以下のレベルに維持するために、前記洗浄剤は、潤滑油組成物の総質量に基づき、潤滑油組成物の総質量に基づき、好ましくは0.05～12.5質量パーセントの範囲、より好ましくは1.0～9.0質量パーセント、最も好ましくは2.0～5.0質量パーセントの範囲の量で用いられる。

【0260】

さらに、前記洗浄剤は、独立して、ISO3771によって測定した場合、好ましくは10～500mg・KOH/gの範囲、より好ましくは30～350mg・KOH/gの範囲、最も好ましくは50～300mg・KOH/gの範囲のTBN（全塩基価）値を有する。

【0261】

潤滑油組成物は加えて、灰分非含有の分散剤を含んでいてもよく、このような灰分非含有の分散剤は、潤滑油組成物の総質量に基づき、好ましくは5～15質量パーセントの範囲の量で混合される。

【0262】

用いることができる灰分非含有の分散剤の例としては、日本特許第1367796号、1667140号、1302811号、および1743435号で開示されているポリアルケニルスクシンイミドおよびポリアルケニルコハク酸エステルが挙げられる。好ましい分散剤としては、ホウ酸を含むスクシンイミドが挙げられる。

【0263】

10

20

30

40

50

潤滑油組成物で都合よく使用することができる粘度指数向上剤の例としては、スチレンブタジエンコポリマー、スチレン - イソプレンの星状コポリマー、およびポリメタクリレートコポリマー、およびエチレン - プロピレンコポリマーが挙げられる。このような粘度指数向上剤は、潤滑油組成物の総質量に基づき、1 ~ 20 質量パーセントの範囲の量で都合よく使用することができる。

【0264】

ポリメタクリレートは、潤滑油組成物において有効な流動点降下剤として都合よく用いることができる。

【0265】

さらにアルケニルコハク酸またはそれらのエステル部分、ベンゾトリアゾールベースの化合物、およびチオジアゾールベースの化合物などの化合物は、潤滑油組成物において腐食抑制剤として都合よく用いることもできる。

10

【0266】

ポリシロキサン、ジメチルポリシクロヘキサン、およびポリアクリレートなどの化合物は、潤滑油組成物において消泡剤として都合よく用いることもできる。

【0267】

潤滑油組成物においてシール固定またはシール適合剤として都合よく用いることができる化合物としては、例えば、市販の芳香族エステルが挙げられる。

【0268】

以下の実施例により、本発明をよりよく理解できるものと予想される。特に他の指定がない限り、実施例で開示された全ての量および濃度は、配合が完了した燃料組成物の質量に基づく。

20

【実施例】

【0269】

実施例 1

以下の実施例において、3種の市販の摩擦調節剤(FM)が用いられた：

FM10 - これは、WO2009/50287の実施例4のような、モル比3：1のオレイン酸とアミノエチルエタノールアミンとの反応生成物である。

【0270】

FM11 - これは、(WO2010/05720で開示されているような)C₈~C₁₈脂肪酸およびC₁₈飽和脂肪酸と、ジエタノールアミンおよびプロピレンオキシドとの反応生成物である。

30

【0271】

FM14 - サンツェン・ポリマー社(Sanzheng Polymer Company)から市販されているCH-5である。

【0272】

以下の実施例において、以下のような市販の粘度調整剤(VCA)が用いられた：

VCA2 - シェブロン(Chevron)から市販されているシンフルイドPAO-5である。

。

【0273】

表1は、それぞれの添加剤ブレンド中に存在する様々な添加剤(洗浄添加剤パッケージ、VCA、FM、および溶媒)の相対量(質量%)を示す。

40

【0274】

いくつかの実施例において、添加剤パッケージの安定性と取り扱いやすさを改善するために、例えばシェルから市販されているシェルゾールA150、および2-エチルヘキサノールのような溶媒はさらに添加剤パッケージにもブレンドされた。

【0275】

【表 1】

表 1

	1	2	3	4	5	6
添加剤パッケージ	46.0	85.5	42.4	74.1	85.5	74.1
FM10	6.9	0	6.4	0	0	0
FM11	0	12.8	0	11.1	0	0
FM14	0	0	0	0	12.8	11.1
VCA2	0.9	1.7	8.5	14.8	1.7	14.8
溶媒	46.2	0	42.7	0	0	0
合計	100	100	100	100	100	100
Kv40 ¹	6.676	30.14	7.073	29.14	n. d.	n. d.
Kv100 ²	2.083	6.118	2.173	5.948	n. d.	n. d.

1. ASTM D4452 に相当する規格試験法 IP71 (英国エネルギー協会 (Energy Institute UK)) による 40℃における動粘性率 (mm²/秒)

2. ASTM D445 に相当する規格試験法 IP71 (英国エネルギー協会) による 100℃における動粘性率 (mm²/秒)

n. d. = 測定されなかった

10

【0276】

表 1 に示される添加剤ブレンドは、改善された粘度の特徴などの取り扱いやすさの特性を改善した。

【0277】

表 1 に記載の添加剤ブレンドをそれぞれ、EN 228 ガソリン燃料に、ガソリン燃料組成物全量に基づき 10 ~ 6000 ppmw の量でブレンドした。

20

【0278】

実施例の燃料組成物は、流体力学的作用および境界潤滑作用の両方によって、燃料経済性の利益、優れた清浄度、および摩擦の減少を改善する。

【0279】

実施例 2 ~ 5

第一の燃料添加剤および第二の燃料添加剤として用いることができる多数の市販の成分の組成および特性を以下に示す。実施例 2 ~ 5 では、これらの所定の成分が用いられた。

【0280】

デュラシン 165 は、イネオス・オリゴマーズ (Ineos Oligomers) から市販されている PAO-5 である。

30

【0281】

デュラシン 162 は、イネオス・オリゴマーズから市販されている PAO-2 である。

【0282】

プリオール 3970 は、クロダ・ヨーロッパ社 (Croda Europe Limited) から市販されているトリメチロールプロパンの C₇ ~ C₉ エステルである。

【0283】

FM10 - これは、WO 2009 / 50287 の実施例 4 のような、モル比 3 : 1 のオレイン酸とアミノエチルエタノールアミンとの反応生成物である。

40

【0284】

エトミン T12e は、平均 2 モルのエチレンオキシドを含む牛脂アミンから生産されたエトキシ化アミンであり、アクゾノーベルから市販されている。

【0285】

FM11 - これは、(WO 2010 / 05720 で開示されているような) C₈ ~ C₁₈ 脂肪酸および C₁₈ 飽和脂肪酸と、ジエタノールアミンおよびプロピレンオキシドとの反応生成物である。

【0286】

【表 2】

商品名	供給元	化学名	100℃における KV ASTM D445 (cSt)	250℃における NOACK ASTM D5800 (質量%)
デュラシン 162	イネオス・オリゴマーズ	ポリアルファオレフィン 2	2.1	99
デュラシン 164	イネオス・オリゴマーズ	ポリアルファオレフィン 4	4.1	14
デュラシン 166	イネオス・オリゴマーズ	ポリアルファオレフィン 6	6.1	9
デュラシン 168	イネオス・オリゴマーズ	ポリアルファオレフィン 8	7.77	3.13
シンプライド PA05	シェブロン社	ポリアルファオレフィン 5	5.1	5.8
デュラシン 165	イネオス・オリゴマーズ	ポリアルファオレフィン 5	5.1	5.5
デュラシン 125	イネオス・オリゴマーズ	ポリアルファオレフィン 5	5.1	5.5
プリオーループ 3970	クローダ・ヨーロッパ社	TMP ココエートエステル	4.4	4.5
プリオーループ 1858	クローダ・ヨーロッパ社	アゼライン酸ジイソデシルエステル	4.5	7.2
シナティブ ES E10	コグニス社	オレイン酸 2-エチルヘキシルエステル	2.8	20
シナティブ ES 3824	コグニス社	ネオペンチルグリコールココエート ₈₋₁₀ エステル	2.5	7.6

10

【 0 2 8 7 】

20

実施例 2

ガソリンで試験できるように改変した HFRR (ISO 12156) 法を用いて生成物 1 ~ 18 を試験した。改変された HFRR 試験を用いて、ガソリン組成物の潤滑性を決定した。改変された HFRR 試験は、ISO 12156 - 1 に基づき、PCS 装置ガソリン変換キットが追加された PCS 装置 HFRR を用いて、さらに 15.0 ml (± 0.2 ml) の流体の体積、25.0 (± 1) の流体温度を用いてなされ、ここで試験サンプルを覆って蒸発を最小に抑えるために、PTFE カバーが用いられた。

【 0 2 8 8 】

EN 228 規格にあったエタノールを含まない無鉛ガソリン (E0) 中で、添加剤を 200 mg/L で試験した。潤滑性および摩擦係数の結果が低ければ低いほど、より優れた摩擦調節作用を示し、さらにより優れた燃料経済性も示す。これは、以下の表 2 に記載の摩擦調節剤 d ~ j により示される。

30

【 0 2 8 9 】

【表 3】

表 2

	試験分子	潤滑性の結果 (マイクロメートル) 平均	摩擦係数平均
ベース燃料	無鉛ガソリン ULG95, E0	872.5	0.641
洗浄剤 a (タイプ A8)	PIB スクシンイミド	720	0.448
洗浄剤 b (タイプ A6)	ポリエーテルアミン洗浄剤	887	0.632
洗浄剤 c (タイプ A1)	PIB アミン洗浄剤	871	0.812
摩擦調節剤 d	FM11	534.5	0.284
摩擦調節剤 e	ケロコム K3561	385.5	0.212
摩擦調節剤 f	FM10	401	0.246
摩擦調節剤 g	ウルトラゾール 9525	549.5	0.281
摩擦調節剤 h	プリオーループ 1407	308	0.196
摩擦調節剤 i	エトミン T12e	481	0.287
摩擦調節剤 j	エトミン O15	697	0.344
VCA k	PA02(デュラシン 162)	879.5	0.683
VCA l	PA04(デュラシン 164)	872.5	0.657
VCA m	PA05(シンフルイド PA05)	880.5	0.729
VCA n	PA08(デュラシン 168)	870.5	0.668
VCA o	プリオーループ 3970	890	0.717
VCA p	シナティブ ES 3824	869	0.636
VCA q	プリオーループ 1858	844	0.771
VCA r	シナティブ ES EHO	857	0.636

【 0 2 9 0 】

この実施例から、洗浄剤性能に関して設計された分子 (a ~ c) は摩擦調節性能を示さず、VCA性能に関して設計された分子 (k ~ r) は摩擦調節性能を示さないことが示される。

【 0 2 9 1 】

実施例 3

5 種のモデルの自動車それぞれ 3 台ずつ (表 3 を参照) で、混成型の路上走行様式で累計走行距離 10,000 マイルを走破した。これらの自動車は、標準規格 EN 228 を満たす標準 ULG95 のエタノール非含有のベース燃料を使用した。それぞれのケースにおいて、ベース燃料を同じ市販の洗浄添加剤パッケージで前処理し、加えて各燃料に試験添加剤を表 4 で詳述された濃度で入れた。

【 0 2 9 2 】

【表 4】

表 3

VW	ゴルフ	1.6リットル	S
フォード	モンデオ	2.0リットル	エッジ
三菱	ランサー	1.8リットル	GS2
GM	ザフィーラ	1.6リットル	16v アクティブ
ホンダ	シビック	1.8リットル	SE

【 0 2 9 3 】

【表 5】

表 4: 試験燃料組成物

	(試験)燃料	(試験)燃料	(試験)燃料
ベース燃料	EN228 ULG95	EN228 ULG95	EN228 ULG95
潤滑剤	シェル ヘリックス HX7 SAE 10W-40	シェル ヘリックス HX7 SAE 5W-30	シェル ヘリックス HX7 SAE 5W-30
洗浄剤	市販のパッケージ	市販のパッケージ	市販のパッケージ
試験添加剤	1000ppmw で PA05	200ppmw で CH-2C	200ppmw で CH-5
10,000 マイル後の潤滑剤中の平均試験添加剤濃度	6.1%/m	1.6%/m	1.6%/m
(一定条件下での)5モデルの平均燃料経済性の利益	0.74%	0.84%	0.54%

10

【0294】

一定条件(2速ギアで32km/時)で燃料消費を測定した。各自動車において、10,000マイル時に二連で放出試験を行った。

【0295】

10,000マイル後の潤滑剤中の試験添加剤濃度を、GC-ガスクロマトグラフィー(PA05)またはNMR(CH-2CおよびCH-5)のいずれかによって決定した。

20

【0296】

摩擦調節剤CH-2CおよびCH-5は、シャンハイ・サンツェン・ポリマー社から市販されている。

【0297】

PAO-5は、シェブロン・フィリップス(Chevron Phillips)から市販されているシンフルイドPAO5である。

【0298】

実施例 4

添加剤の潤滑剤への移動を研究するために2種の燃料を試験した。

【0299】

走行距離計で約22,000マイルと表示された2台のフォードのフォーカスST-2の2.5リットル車で試験を行った。用いられた潤滑剤は、シェル・ルブリカント(Shell Lubricants)から市販されているヘリックス・ウルトラ・エキストラ(Helix Ultra Extra)5W-30であった。ベース燃料は、ガソリンベースの燃料のEN228であった。洗浄剤パッケージ、摩擦調節剤、および粘度調整添加剤を含む添加剤が添加された燃料で車を走らせた。

30

【0300】

高速サイクルのシャーシダイナメータープログラムで試験開始時と累計12,000マイル終了時に潤滑剤をサンプリングした。オイルの継ぎ足しは行われなかった。開始時と、および試験の終了時に蓄積された潤滑剤中の添加剤の量を、POA5およびプリオリーブ3970についてはGCで測定し、あるいはFM10についてはLC-MS(液体クロマトグラフィー-マススペクトロメトリー)で測定した。

40

【0301】

【表 6】

表 5

試験	摩擦調節剤	燃料中の濃度	試験後の潤滑剤中の濃度の増加	粘度改質添加剤	燃料中の濃度	試験後の潤滑剤の濃度の増加
1	FM10	225ppmw	2000ppmw	シンフルイドPOA5	1000ppmw	4.5%/m
2	FM10	225ppmw	2100ppmw	プリオリーブ3970	1000ppmw	5.1%/m

50

【0302】

実施例3および4から、摩擦調節剤およびVCAの化学物質はいずれも燃料から潤滑剤に移動する可能性があることが確認され、実施例3は、燃料経済性の利益を示している。

【0303】

実施例5

ベンチエンジン試験を用いて、実施例4で行われたようにして添加剤および添加剤の組み合わせの蓄積を模擬するために、エンジンの油だめ中の潤滑剤に直接投入した様々な添加剤の燃料消費および燃料経済性の利益を、それらが投入されていない潤滑剤の利益と比較した。この試験では、フォードのゼテック (Zetec) 1.988リットルの直列4気筒DOHCガソリンエンジンを用いた。用いられた燃料は、EN228低硫黄含量E5ガソリンであった。用いられた潤滑剤は、シェルのヘリックス5W-30またはシェルのヘリックス・プラス10W40であった。

10

【0304】

エンジンを洗浄し、異常なレベルの吸気バルブの付着物 (IVD) と燃焼室の付着物 (CCD) を取り除いた。この試験は、加速/負荷ポイントのセット (試験サイクル) の連続的な繰り返しをベースとした。上記サイクルを、潤滑剤サンプルの採取とクランクケースへの添加剤注入のための計画的な中断と共に、合計でおよそ21時間 (一晚16時間の潤滑剤の脱再生 (de-greening) および5時間の燃料消費測定) の期間にわたり繰り返した。以下の表に、油だめへの注入前後の正味燃料消費率 (BSFC) の測定値におけるパーセンテージ変化を示しており、ここでデータは、比較を簡易化するために、試験条件ごとの平均値として表示した。

20

【0305】

【表7】

	試験	濃度	平均 BSFC
A	なし		-0.03%
B	CH-5	1体積%	0.86%
C	CH-5	2体積%	1.36%
D	CH-5	4体積%	1.24%
E	CH-2C	2体積%	0.27%
F	CH-6	2体積%	0.15%
G	エトミン T12e	2体積%	1.19%
H	ケロコム 3561	2体積%	1.36%
I	FM10	2体積%	1.23%
J	シンフルイド PA0-5	2体積%	0.34%
K	エトミン T12e	2体積%	1.36%
L	PA02 (デュラシン 162)	10体積%	0.48%
M	エトミン T12e+ PA02 (デュラシン 162)	エトミン T12e (2体積%)+ PA02 (10体積%)	2.17%
N	エトミン T12e	2体積%	1.57%
O	エトミン 015	2体積%	1.24%
P	FM10+シンフルイド PA05	FM10 (2体積%)+ PA05 (10体積%)	1.29%
Q	FM10+プリオール 3970	FM10 (2体積%)+ プリオール 3970 (10体積%)	1.31%
R	エトミン 015+ シンフルイド PA05	エトミン 015 (2体積%)+ PA05 (10体積%)	1.26%

30

40

【0306】

この実施例から、摩擦調節剤およびVCAの化学物質はいずれも、潤滑剤中に存在する場合、燃料消費の利益%の増加をもたらす可能性があることが確認される。摩擦調節剤およびVCA成分の両方の組み合わせは、単独の添加剤による増加分以上の燃料消費中の利益%の増加を示す。

50

【 0 3 0 7 】

実施例 3 および 5 の結果を総合すると、燃料添加剤の配合に摩擦調節剤および V C A の両方を使用することにより、燃料消費を改善する、すなわち燃料経済性を改善するという利益があることが示される。

フロントページの続き

- (74)代理人 100101373
弁理士 竹内 茂雄
- (74)代理人 100118902
弁理士 山本 修
- (74)代理人 100141265
弁理士 小笠原 有紀
- (72)発明者 ブルーアー, マーク・ローレンス
イギリス国チェスター シーエイチ2・4エヌユー, インス, プール・レーン
- (72)発明者 スミス, スーザン・ジェーン
イギリス国チェスター シーエイチ2・4エヌユー, インス, プール・レーン

審査官 柴田 啓二

- (56)参考文献 特表2009-542884(JP, A)
米国特許出願公開第2006/0223718(US, A1)
特開平09-118892(JP, A)
特開平08-231968(JP, A)
特表2004-528441(JP, A)
特開平11-310783(JP, A)
特開2002-309275(JP, A)
欧州特許出願公開第00634472(EP, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------------|
| C10L | 1/00-1/32 |
| C10L | 10/00-10/18 |