[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10L 1/236 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)
C10L 1/22 (2006.01)
C10L 1/185 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710138507.3

[43] 公开日 2008 年 6 月 25 日

[11] 公开号 CN 101205491A

[22] 申请日 2007.5.31
[21] 申请号 200710138507.3
[30] 优先权
[32] 2006.12.15 [33] US [31] 11/639200
[71] 申请人 雅富顿公司
地址 美国弗吉尼亚州
[72] 发明人 D·J·马尔菲尔 M·D·托马斯
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 温宏艳 韦欣华
权利要求书 4 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

用于烃燃料的曼尼希清洁剂

[57] 摘要

在火花和压缩点火内燃机中为减少发动机沉积物而在烃燃料中使用新型、高效、基本纯的曼尼希清洁剂。该曼尼希缩合反应产物由以下组分反应获得：(i)含有伯氨基的多胺，(ii)烃基取代的羟基芳族化合物，和(iii)醛，其中反应以(i)：(ii)：(iii)的摩尔比大约为 1：2：3 进行。该曼尼希清洁化合物可分散于液体载体中，为烃发动机燃料提供燃料添加剂浓缩物，其可有效控制进气阀、喷口燃料喷射器和燃烧室中的发动机沉积物生成。

1. 一种燃料添加剂组合物，包含：（a）曼尼希反应产物，该产物由(ⅰ)含有伯氨基的多胺，该多胺选自乙二胺、1,3-丙二胺和 1,2-环脂二胺，(ⅱ)烃基取代的羟基芳族化合物和(ⅲ)醛反应得到，其中反应以(ⅰ):(ⅱ):(iii)的摩尔比大约为 1:2:3 进行；和

(b)液体载体。

2. 权利要求 1 所述的燃料添加剂组合物，所述多胺包括 1,2-二氨基环已烷。

3. 权利要求 1 所述的燃料添加剂组合物，所述多胺包括乙二胺。

4. 权利要求 1 所述的燃料添加剂组合物，所述多胺包括 1,3-丙二胺。

5. 权利要求 1 所述的燃料添加剂组合物，所述烃基取代的羟基芳族化合物包括邻-甲酚、苯酚或邻-甲酚和苯酚的混合物，其含有由聚烯烃衍生的平均分子量在约 300 到约 2000 的脂肪族烃基取代基。

6. 权利要求 5 所述的燃料添加剂组合物，所述脂肪族烃基取代基包括聚异丁烯。

7. 权利要求 1 或 5 所述的燃料添加剂组合物，所述醛包括脂族醛、杂环醛、芳族醛或其混合物。

8. 权利要求 7 所述的燃料添加剂组合物，所述醛包括 C_1 至 C_6 的脂族醛。

9. 权利要求 7 所述的燃料添加剂组合物，所述醛包括杂环醛。

10. 权利要求 7 所述的燃料添加剂组合物，所述醛包括芳族醛。

11. 权利要求 1 所述的燃料添加剂组合物，所述醛为至少一种选自甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛和已醛、苯甲醛和水杨醛的醛。

12. 权利要求 1 所述的燃料添加剂组合物，所述醛包括产生甲醛的试剂。

13. 权利要求 1 所述的燃料添加剂组合物，所述醛选自糠醛、噻吩醛、低聚甲醛和福尔马林。

14.权利要求 1 所述的燃料添加剂组合物，所述载体选自液态聚-α-烯烃低聚物、液态聚烯烃、加氢处理的液态聚烯烃、矿物油、液态聚(氧化烯)化合物和其混合物。

15.一种燃料添加剂组合物，包含：(a)曼尼希反应产物，该产物由(ⅰ)含有伯氨基的多胺，其可在曼尼希缩合反应中生成基本上纯的含有 5 元或 6 元含氮

杂环部分的中间体，(ii)烃基取代的羟基芳族化合物和(iii)醛反应生成，其中反应以(i):(ii):(iii)的摩尔比进行，使得所述多胺(i)能与所述烃基取代的羟基芳族化合物(ii)反应以生成所述基本纯的中间体，所述中间体能与所述醛(iii)反应以生成作为基本纯的产物的曼尼希反应产物；

(b)液态载体。

16. 一种曼尼希清洁剂，包含以下组分的反应产物，(i)1,2-二氨基环己烷、乙二胺或 1,3-丙二胺的至少一种，(ii)聚异丁烯取代甲酚和/或苯酚，其中聚异丁烯平均分子量为约 300 至约 2000，和(iii)甲醛，其中反应以(i):(ii):(iii)的摩尔比为大致 1:2:3 进行。

17. 一种基本纯的曼尼希反应产物，由以下组分反应获得：(i)含有伯氨基的多胺，其能够在曼尼希缩合反应中生成基本纯的含有 5 元或 6 元含氮杂环部分的中间体，(ii)烃基取代的羟基芳族化合物和(iii)醛，其中反应以(i):(ii):(iii)的摩尔比进行，使得所述多胺(i)能与所述烃基取代的羟基芳族化合物(ii)反应以生成所述基本纯的中间体，所述基本纯的中间体能与所述醛(iii)反应以生成基本纯的曼尼希反应产物。

18. 权利要求 17 所述的基本纯的曼尼希反应产物，其中烃基取代的羟基芳族化合物包括邻-甲酚、苯酚或邻-甲酚与苯酚的混合物，其含有由聚烯烃衍生而来的平均分子量约 300 至约 2000 的脂肪族烃基取代基。

19. 权利要求 17 所述的基本纯的曼尼希反应产物，其中醛包括脂族醛、杂环醛、芳族醛或其混合物。

20. 权利要求 19 所述的基本纯的曼尼希反应产物，其中所述醛包括 C_1 至 C_6 的脂族醛。

21. 权利要求 19 所述的基本纯的曼尼希反应产物，其中所述醛包括杂环醛。

22. 权利要求 19 所述的基本纯的曼尼希反应产物，其中所述醛包括芳族醛。

23. 权利要求 17 所述的基本纯的曼尼希反应产物，其中所述醛为至少一种选自甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛和已醛、苯甲醛和水杨醛的醛。

24. 权利要求 17 所述的基本纯的曼尼希反应产物，其中所述醛包括甲醛或产生甲醛的试剂。

25. 权利要求 17 所述的基本纯的曼尼希反应产物，其中所述醛选自糠醛、噻吩醛、低聚甲醛和福尔马林。

26. 一种用于内燃机的燃料组合物，其包含(a)多数量的可火花点火的可燃烃燃料；和(b)少数量的包含在载体流体中的权利要求 17 所述的曼尼希反应产物的燃料添加剂。

27. 一种用于内燃机的燃料组合物，包含：(a)多数量的可火花点火的可燃烃燃料；和(b) 少数量的含有曼尼希反应产物的燃料添加剂组合物，曼尼希反应产物由(ⅰ)选自乙二胺、1,3-丙二胺和 1,2-二氨基环己烷的多胺、(ⅱ)烃基取代的羟基芳族化合物和(ⅱi)醛反应获得，其中反应以大致 1:2:3 的(ⅰ):(ⅱ):(iii)的摩尔比进行，其中曼尼希反应产物存在的量足以减少用燃料组合物操作的内燃机中的发动机沉积物重量。

28. 权利要求 27 所述的燃料组合物，其中包含量为约 100 至约 1,000ppm 的燃料添加剂组合物。

29. 权利要求 27 所述的燃料组合物，其中曼尼希反应产物由(1)1,2-二氨基环己烷、(2)聚异丁烯取代的甲酚和/或聚异丁烯取代的苯酚或它们的混合物，其中聚异丁烯平均分子量为约 300 至约 2000，和(3)甲醛反应生成。

30. 权利要求 27 所述的燃料组合物，其中曼尼希反应产物由(1)乙二胺、(2)聚异丁烯取代的甲酚和/或聚异丁烯取代的苯酚或它们的混合物，其中聚异丁烯平均分子量为约 300 至约 2000，和(iii)甲醛反应生成。

31. 权利要求 27 所述的燃料组合物，其中曼尼希反应产物由(1)1,3-丙二胺、(2)聚异丁烯取代的甲酚和/或聚异丁烯取代的苯酚或它们的混合物，其中聚异丁烯平均分子量为约 300 至约 2000，和(3)甲醛反应生成。

32. 权利要求 27 所述的燃料组合物，进一步包含至少一种添加剂，所述添加剂选自抗氧剂、载体流体、破乳剂、防锈剂或防腐蚀剂、金属钝化剂、燃烧改进剂、醇共溶剂、辛烷值改进剂、排放减少剂、摩擦改进剂、润滑添加剂、辅助清洁剂/分散剂添加剂、杀菌剂、抗静电剂、减阻剂、去浊剂、抗爆添加剂、防冻剂、防阀座后退剂、燃烧助剂、标识剂和染料。

33. 一种控制内燃机中发动机沉积物的方法，包括使用权利要求 26 所述燃料组合物操作所述发动机。

34. 权利要求 33 所述的方法，其中受控的发动机沉积物包括进气阀沉积

物。

35. 权利要求 33 所述的方法，其中受控的发动机沉积物包括喷口燃料喷射器沉积物。

36. 权利要求 33 所述的方法，其中受控的发动机沉积物包括燃烧室沉积物。

37. 权利要求 33 所述的方法，其中受控的发动机沉积物包括进气口污迹。

38. 权利要求 33 所述的方法，其中受控的发动机沉积物包括直接喷射器堵塞。

用于烃燃料的曼尼希清洁剂

技术领域

[0001]本发明涉及新型的曼尼希碱缩合产物（Mannich base condensation product）和包含所述曼尼希产物的燃料组合物，它们能有效控制内燃机中的发动机沉积物。

背景技术

[0002]除非汽油含有有效控制沉积物的添加剂，否则沉积物易于在发动机内部积累。虽然多数基础汽油都被调配制成相似的规格，但是在从性能的角度来区分不同汽油牌号时，沉积物控制添加剂的性能是非常重要的。多年来，已经有显著的研究致力于开发控制(阻止或减少)形成沉积物的添加剂，特别是在火花点火式内燃机的燃料进气系统中。

[0003]能有效受控的发动机沉积物的添加剂已成为本领域可观研究活动的焦点，然而还是希望进一步改进。

发明内容

[0004]本发明提供的在烃燃料中具有强力清洁能力的曼尼希反应产物，能在火花和压缩点火内燃机中有效提供改进的沉积物控制。这种清洁剂组合物由如下组分反应作为曼尼希缩合反应产物得到：（ⅰ)含有伯氨基的多胺，（ⅱ)烃基取代的羟基芳族化合物和(iii)醛，其中曼尼希反应以总的(ⅰ):(ⅱ):(iii)的摩尔比进行，使得例如，多胺(ⅰ)能与所述烃基取代的羟基芳族化合物(ⅱ)反应以生成所述基本纯的中间体，所述中间体能与所述醛(iii)反应以生成作为基本纯的产物的曼尼希反应产物。

[0005]本发明的一个重要特征就是进行曼尼希缩合反应，使得反应产物基本上是纯的，尤其是在易于按比例放大和可以在所谓“一锅”法中进行的工艺中。曼尼希反应产物在火花点火或压缩内燃机中提供的不仅是改进的进气阀沉积物控制，而且是改进的“较低温”发动机区域沉积物控制。例如，除了进气阀之外，还发现其能有效控制(即预防和/或减少)喷口燃料喷射器（port fuel injector）堵塞或直接喷射器(direct injector)中的沉积物、燃烧室沉积物和进气口

污迹。与未通过 PFI 台架试验（rig test）的对照曼尼希清洁剂相比，本发明的曼尼希反应产物不仅符合和能通过涉及进气阀的工业沉积控制性能试验，而且符合和通过涉及喷口燃料喷射器的工业测试(即 ASTM D-6421,PFI 台架试验)。

[0006]本发明的一个方面中，当用 2.3 升 Ford 发动机测试或例如用 Dodge Intrepid 发动机测试时，与以其它摩尔比(1:1:1,1:2:1 等)获得的其它曼尼希反应产物相比，曼尼希反应产物能提供至少相同或改进的 IVD 性能。获得 IVD 性能的同时也获得改进的 PFI 台架性能（rig performance）。

[0007]本发明的一个方面中，曼尼希反应产物是基本纯的，不是复杂的多组分，曼尼希反应在显著偏离本比率的摩尔比下进行时得到的可能就是多种副产物的混合物。

[0008]本发明的一个方面中，曼尼希反应产物可在一个反应器内制备，有时称为一锅反应法。

[0009]在一个实施方式中，曼尼希反应中使用的含有伯氨基的多胺可选自(A)含有伯氨基的脂族环状多胺，和(B)含有伯氨基的非环状脂族多胺，或其组合。如果在此描述的反应图解中选择的多胺能形成环中含有两个氮原子的 5 元或 6 元杂环，优选伯氨基在相邻的碳原子上，或在被一个亚甲基分隔的碳原子上。

[0010]在另一个实施方式中，曼尼希反应产物由(ⅰ)1,2-二氨基环已烷、1,3-丙二胺或 1,2-乙二胺，(ⅱ)聚异丁烯取代的甲酚和/或苯酚，和(iii)甲醛反应获得，其中曼尼希反应以(ⅰ):(ⅱ):(iii)的总摩尔比约为 1:2:3 进行。

[0011]曼尼希反应产物可分散于液体载体内作为烃类发动机燃料的燃料添加剂浓缩物。该实施方式的一个方面，示例性的燃料添加剂组合物包含(a)曼尼希反应产物和(b)液体载体，其中曼尼希反应产物由下列组分反应获得：(ⅰ)含有伯氨基的多胺，该多胺在曼尼希缩合反应中可形成基本纯的中间体，所述中间体含有 5 元或 6 元的含氮杂环部分，(ⅱ)烃基取代的羟基芳族化合物，和(iii)醛，其中反应以(ⅰ):(ⅱ):(iii)的摩尔比进行，使得所述多胺(ⅰ)与烃基取代的羟基芳族化合物(ⅱ)反应以得到基本纯的中间体，该中间体可与醛(iii) 反应以得到作为基本纯的产物的曼尼希反应产物。

[0012]又一个实施方式包括与已经与此处描述的本发明的各种曼尼希反应产物和/或添加剂浓缩物混合的火花点火和压缩发动机的燃料，包括在内燃机控制(即预防或减小)多个发动机部位的发动机阀沉积物的方法，其中多个发动机

部位包括进气阀、喷口燃料喷射器、汽油直接喷射器、燃烧室、喷口燃料污迹等的一种或多种，该内燃机使用本发明的燃料组合物作为发动机燃料和/或操作发动机。本发明的其他实施方式和特征将在随后的说明书和所附权利要求书中变得更加显而易见。

具体实施方式

[0013]曼尼希反应产物。 此处的清洁剂化合物适合用作发动机燃料的沉积物控制添加剂，其包含曼尼希反应产物，所述曼尼希反应产物由(ⅰ)含有伯氨基的多胺，(ⅱ)烃基取代的羟基芳族化合物，和(iii)醛以(ⅰ):(ⅱ):(iii)的总摩尔比(反应物)进行反应得到，所述摩尔比使得例如多胺(ⅰ)可与所述烃基取代的羟基芳族化合物(ⅱ)反应以得到基本纯的中间体，该中间体可与醛(iii) 反应以得到作为基本纯的产物的曼尼希反应产物。(ⅰ):(ⅱ):(iii)的总摩尔比优选为约1:2:3。

[0014]本发明的曼尼希反应产物物基本上是纯的。例如，获得的曼尼希反应产物纯度可以为至少约 80%，优选纯度至少约 85%。大体上，本发明的曼尼希反应产物纯度至少约 90 到至少约 95%。

[0015]脂族二胺与甲醛的反应在 Krassig,Makromol.Chem.17:119(1956)中描述，5 元环和 6 元环的生成在 T.Araki 等人, Macromolecules, 21:1995(1988)中描述。

[0016]多胺氨基: 在曼尼希反应中使用的多胺反应物是对于支持曼尼希反应目的，在同一分子中含有适宜反应的（一个或多个）氨基的多胺。分子中反应性氨基可以是伯氨基或仲氨基，然而更优选为（一个或多个）伯氨基。该多胺应为能与烃基取代的羟基芳族化合物反应生成基本纯的 5 元或 6 元环含氮的环状中间物(该中间物具有环中含有至少有两个氮原子的 5 元或 6 元杂环部分)，中间体进而能与选择的醛反应以得到基本纯的曼尼希反应产物。因而，所选择的多胺优选含有二胺，以减小（若不能避免）副反应和副产物。进一步优选，在选择的二胺中氨基为分别与相邻碳原子连接或分别与被中间亚甲基分隔的碳原子连接的伯氨。

[0017]原则上，在本文中的附加条件和优选条件下，代表性的非环脂肪族多胺反应物可包括含有伯氨基的亚烷基多胺，所述伯胺基具有物理空间保护以阻止或最少基本阻止其参与曼尼希缩合反应的能力，前提前件是选择反应物，

使得主要产生目标中间体，即基本纯的中间体(该中间物含有环中至少有2个氮原子的5元或6元的杂环部分)。此类多胺可选自2006年1月20日提交的美国申请 No.11/336,037 中所述多胺，其全文通过引用结合于此。氨基通常连在多胺化合物的仲或叔碳原子上，从而能够支持曼尼希反应。反应性氨基可为分子中的伯氨基或仲氨基。优选，氨基为伯氨基，进一步优选，选择的多胺不含有其它在曼尼希反应中促进或能生成副产物的取代基，这与生成基本纯的环中至少有2个氮原子的5元或6元杂环部分的中间体目标一致。

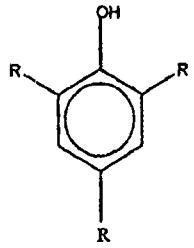
[0018]此处有用于曼尼希反应的适宜的多胺不要求氨基，例如具有物理空间保护以阻止或至少显著阻碍其参与曼尼希反应的能力的伯氨基。

[0019]适宜的多胺包括脂族环状多胺，尤其是环烷多胺，如环己多胺，和某些低级烷基二胺。如此选择多胺，以便得到理想的基本纯的5元或6元环中间体(环中含有至少2个氮原子的5元或6元杂环部分)，其进而能够继续反应生成基本纯的曼尼希反应产物。

[0020]作为一个例子，环己多胺可以包括1,2-二氨基环己烷(“DAC”)，例如，1,2-二氨基环己烷以例如顺式和反式异构体的异构体混合物使用。其分离出的或纯的异构体形式也可被用作反应物。

[0021]含有（一个或多个）伯氨基的非环状脂族多胺包括乙二胺和1,3-丙二胺。这些多胺可分别用来生成所需的基本纯的5元或6元环中间体。

[0022]烃基取代的羟基芳族化合物。可以用于形成本发明曼尼希清洁剂产物的代表性的烃基取代的羟基芳族化合物用下式代表：



[0023]其中R是H、C_{1-4}烷基或由凝胶渗透色谱(GPC)确定的平均分子量(M_w)在约300到约2000、尤其是约500约1500的烃基取代基，条件是至少一个R是H，一个R是如上所述的烃基取代基。

[0024]有代表性的烃基取代基包括聚烯烃聚合物，如聚丙烯、聚丁烯、聚

异丁烯、和乙烯与α-烯烃的共聚物。也可使用其它类似的长链烃基取代基。例子包括丁烯和/或异丁烯和/或丙烯的共聚物，和一种或多种可与之共聚的单烯烃共聚单体（如乙烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等），共聚分子含有至少 50%重量的丁烯和/或异丁烯和/或丙烯单体。与丙烯或此类丁烯聚合的共聚单体可为脂族的，也可含非脂族基，如苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、二乙烯基苯等。因此在任何情况下，制备烷基取代的羟基芳族化合物时使用的所得聚合物和共聚物主要是脂族烃聚合物。聚烯烃聚合物烃基取代基在碳链末端含有至少 20%，特别是至少 50%，更特别是至少 70%的烯属双键，作为高反应性的亚乙烯基异构体。

[0025]聚丁烯尤其有用。除非另有说明，所使用的术语“聚丁烯”广义上包括由“纯”或“基本纯”的 1-丁烯或异丁烯制得的聚合物，和由 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯的两种或全部三种的混合物制得的聚合物。此类聚合物的商品级也可含有可忽略量的其它烯烃。

[0026]聚异丁烯也特别有用。所谓高反应性聚异丁烯，具有相对高比例的含末端亚乙烯基的聚合物分子，即聚异丁烯中至少 20%的总末端烯属双键包含烷基亚乙烯基异构体，优选至少 50%，更优选至少 70%，由例如美国专利 No.4,152,499 和 W.German Offenlegungsschrift 2904314 所述方法制备，上述高反应性聚异丁烯是优选的用于制备烃基取代的羟基芳族反应物的聚烯烃。同样适用于本发明中制备长链取代羟基芳族反应物的是数均分子重量为 500-3000 的乙烯α-烯烃共聚物，其中至少约 30%的聚合物链含有末端亚乙基不饱和度。

[0027]一个实施方式中，烃基取代的羟基芳族化合物中有一个 R 是 H、一个 R 是 C_{1-4} 烷基，一个 R 是平均分子量为约 300 到约 2000 的烃基取代基。通过使用仅有一个位置发生曼尼希反应的取代羟基芳族化合物，即在此处所定义的多胺中只有一个未被取代(即一个 R=H)的邻位或对位与胺基而非与所有伯胺基结合，获得的曼尼希清洁剂产物在内燃机的不同部位对预防或甚至减小发动机沉积物都非常有效。

[0028]一个特别的实施方式中，烃基取代的羟基芳族化合物可由烷基化邻-甲酚与如平均分子量在约 300 到约 2000 烃聚合物的高分子量烃聚合物基发生烷基化以提供烷基取代的甲酚。另一个特别的实施方式中，邻-甲酚被平均分子量在约 300 到约 2000 的聚异丁烯烷基化以提供聚异丁烯取代的甲酚。一个最

特别的实施方式中，邻-甲酚与平均分子量在约 500 到约 1500 的聚异丁烯(PIB)发生烷基化以提供聚异丁烯取代的甲酚(PIB-甲酚)。

[0029]另一个特别的实施方式中，烃基取代的羟基芳族化合物可由烷基化邻-苯酚与如平均分子量在约 300 到约 2000 烃聚合物的高分子量烃聚合物发生烷基化以提供烷基取代的苯酚。一个特别的实施方式中，邻-甲酚被平均分子量在约 500 到约 1500 的聚丁烯烷基化以提供聚丁烯取代的甲酚。

[0030]然而，任意在曼尼希缩合反应中易于反应的烃基取代的羟基芳族化合物都可被使用。烃基取代基可含有一些剩余的不饱和度，但通常基本上是饱和的。

[0031]羟基芳族化合物的烷基化典型地在烷基化催化剂存在下进行，催化剂例如为路易斯酸催化剂(如 BF_3 或 $AlCl_3$)，反应在约 30℃至约 200℃的温度下进行。使用聚烯烃作为烃基取代基，它优选有约 1 至约 4 的多分散性，优选从约 1 至约 2，如由 GPC 所测定。本发明羟基芳族化合物的适宜烷基化方法通常为已知技术，例如在 GB1,159,368 和美国专利 No.4,238,628、No.5,300,701 和 No.5,876,468 中有所教导。

[0032]醛。制备曼尼希碱产物中使用是代表性醛包括脂族醛和芳族醛。脂族醛包括 C_1 至 C_6 醛，如甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛和己醛。可用的芳族醛包括如苯甲醛和水杨醛。此处使用的示例性的杂环醛为糠醛和噻吩醛等。能够生成甲醛的试剂也是能使用的，例如低聚甲醛，或甲醛水溶液如福尔马林。更优选的是甲醛和福尔马林。

[0033]曼尼希反应产物的合成。为制备本发明的曼尼希产物，多胺、烃基取代的羟基芳族化合物和醛的曼尼希反应进行的温度可与美国申请 11/336,037 中描述的温度范围类似。合适的温度范围为约 40℃至约 200℃。然而，能够得知，反应能够在较低的温度开始，例如 30℃。反应可以本体形式(无稀释剂或溶剂)或在溶剂或稀释剂中进行。反应过程中水可被离析，和可通过共沸蒸馏除去。例如当去除反应过程中离析出来的水时，温度典型地增加到如 150℃。尽管当必要或想要时，可使用较长或较短的时间，但是典型的反应时间为约 3 到约 4 个小时，同样可从共同未决的美国申请 11/336,037 中获得。

[0034]一个示范性的过程可开始于将烃基取代的羟基芳族化合物成分(ii)与适宜的芳族溶剂一起添加入反应器中以获得共混物。(适宜的溶剂也包括非芳族

溶剂，如庚烷，在此条件下，温度与本领域技术人员所熟知的稍有不同)。共混物在惰性气氛，如设置适宜的 SCFH 的 N_2 保护下，例如通过搅拌混合。适宜的 SCFH 范围通常为 0.1 至 0.2 SCFH。优选当混合物均匀时，并在合适的温度，如约 40℃至约 45℃加入多胺(ⅰ)。优选地，烃基取代的羟基芳族化合物成分(ⅱ)和多胺(ⅰ)的摩尔比约为 2:1。得到的中间体是基本纯的，不需要繁琐或昂贵的后处理或分离即可使用。加入选择的醛，如甲醛。根据目前的优选情况，加入醛(iii)的量使得(ⅰ):(ⅱ):(iii)的摩尔比约为 1:2:3。温度上升至如约 45 ℃至约 50 ℃。温度增加到小于 100℃，如约 80℃，将容器和其内容物在此温度下保持约 30 分钟到 60 分钟。接着可使用迪安斯达克汽水分离器或等效装置来进行蒸馏，设置升高的温度，如为 130 到约 150℃的温度范围，如约 145℃，应该得知在反应混合物达到约 95℃到 105℃的一段时间后蒸馏就可开始。一旦蒸馏开始，惰性气氛(如 N_2 保护)的气体流量可增至约 0.1 SCFH 到约 1.0 SCFH，例如为 0.5 SCFH。在选择的较高温度下保持足够的时间，其可以为另外约 2 小时到约 2.5 小时。蒸馏过后，为了得到含有曼尼希反应产物的添加剂的浓缩物(有时称为添加剂包)，可在反应产物中加入另外的溶剂。例如，添加剂浓缩物可通过加入（一种或多种）选择溶剂使浓缩物含有约 25%的溶剂来制备。此浓缩物便于质量控制取样，同时适于发动机测试。

[0035]本发明的一个重要特征是曼尼希反应主要反应物的相对摩尔比。通常，多胺(ⅰ): 烃基取代的羟基芳族化合物(ⅱ): 醛(iii)的总摩尔比使得例如所述多胺(ⅰ)可与烃基取代的羟基芳族化合物(ⅱ)反应以得到基本纯的中间体，该中间体可与醛(iii) 反应以得到作为基本纯的产物的曼尼希反应产物。优选，例如(ⅰ):(ⅱ):(iii)的总摩尔比约为 1:2:3。本文中，摩尔比约为 1:2:3 意味着+/-5%，如比例分别为 1 mol(+/-5%)比 2 mol(+/-5%)比 3 mol(+/-5%)。优选的摩尔比为 1:2:3，而不优选三种曼尼希反应反应物接近等摩尔的比例。如果每摩尔羟基芳族化合物使用小于 1 mol 的多胺和/或小于 1 mol 的醛，某些反应物如羟基芳族化合物将保持不反应，曼尼希产物反应性将减小，基本上纯度相对较低，并且会显示较低的 IVD 性能及在 PFI 台架试验中显示较低的性能。至今认为，如果比例高于约 1:1:1，即每摩尔羟基芳族化合物使用的多胺大大多于 1 mol 和/或醛大大多于 1 mol，就会生成不需要的副产物，或大量未反应的多胺或醛将存在于终产品中，或必须从反应混合物中除去而造成原材料浪费。使用本发明

所限定的约为 1:2:3 的反应物总摩尔比，连同使用基于在此处所描述的标准选择的多胺，可以得到基本纯的、具有优良的表现性能和物理性能的曼尼希反应产物。

[0036]进行反应时，目前的摩尔比相对易于保持和控制，因此会助于避免工业生产中的操作失误。当该反应在大规模的工厂反应器中进行时，更多种挥发性反应物(多胺和甲醛)损失的可能性会出现，如当蒸汽进入反应器顶部空间时，一般就会发生挥发性反应物随着水被吹扫出反应混合物被夹带在吹扫料流中等等。对任何的这种损失进行补偿，以使液体反应混合物包含按照本发明所用摩尔比的反应物，是可行的和具有吸引力的，因为这样可以得到基本纯的曼尼希反应产物。当反应以本摩尔比进行时，因为相对摩尔比可控并且反应产物也不是复杂混合物，而是基本纯的反应产物，因此反应可大规模进行，反应物损失会减少，同时避免不适当的昂贵的后处理过程。因此该合成会相当实用。

[0037]添加剂浓缩物和燃料组合物。本发明的曼尼希产物优选与液体载体、诱导助剂或流化剂组合使用。此类载体可是各种类型，如液态聚α-烯烃低聚物、液态聚烯烃(如聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯等)、加氢处理的液态聚烯烃(如加氢处理的聚丙烯、加氢处理的聚丁烯、加氢处理的聚异丁烯等)、矿物油、液态聚(氧化烯)化合物、液态醇或多元醇、液态酯和类似液体载体或溶剂。也可使用两种或多种此类载体或溶剂的混合物。

[0038]载体。 本发明的曼尼希产物优选与液体载体、诱导助剂或流化剂组合使用。此类载体可是各种类型，如液态聚α-烯烃低聚物、液态聚烯烃、加氢处理的液态聚烯烃、矿物油、液态聚(氧化烯)化合物、液态醇或多元醇、液态酯和类似液体载体或溶剂。也可使用两种或多种此类载体或溶剂的混合物。

[0039]在此描述的用于曼尼希清洁剂的特定液体载体包括 1)矿物油或矿物油的共混物，特别是粘度指数小于约 120 的矿物油，2)一种聚α-烯烃低聚物或多种聚α-烯烃低聚物的共混物，特别是平均分子量约为 500 至 1500 的那些，3)聚醚，特别是平均分子量在约 500 至约 1500 范围内的聚(氧化烯)化合物，4)一种或多种液态聚烯烃，或 5)1)、2)、3)和/或 4)中的任何的混合物。虽然不限于此，但是这些载体具有特别理想的性能。

[0040]可使用的矿物油载体包括链烷油、环烷油和沥青油，可来自于各种石油原油和以任何合适的方式加工。例如，矿物油可为经溶剂抽提或加氢处理

的油。再生矿物油也可使用。最优选是加氢油。优选使用的矿物油在40℃时有小于约1600 SUS的粘度，更优选的是40℃时有约300到1500 SUS的粘度。链烷烃矿物油优选在40℃时有约475 SUS到约700 SUS的粘度。为得到最佳结果，最理想的是矿物油的粘度指数小于约100，更优选的是小于约70，最优选的是从约30到约60。

[0041]可使用的聚α-烯烃(PAO)载体包括加氢的和未加氢的聚α-烯烃低聚物，即加氢或未加氢产物，主要是α-烯烃单体的三聚体、四聚体和五聚体，单体含有6到12，通常8到12，最优选是约10个碳原子。它们的合成在Hydrocarbon Processing,1982年2月，75页及以后，以及美国专利No.3,763,244、No.3,780,128、No.4,172,855、No.4,218,330和No.4,950,822中有所概述。一般方法必需包括短链线型α烯烃的催化低聚(由乙烯的催化处理适当制备)。作为载体使用的聚-α-烯烃通常有2到20厘沲(cSt)的粘度(100℃测定)。优选聚α-烯烃100℃时具有至少8 cSt，最优选具有约10 cSt的粘度。更理想的聚α-烯烃(PAO)包括平均分子量为约500至约1500的聚丁烯，特别是平均分子量为约500至约1500的聚异丁烯和/或加氢处理的聚异丁烯。

[0042]可用作载体的聚醚是具有平均分子量为约500至约1500的聚(氧化烯)化合物，特别可以包括如下分子式所表示的燃料可溶化合物的聚(氧化烯)化合物:

[0043]R_1-(R_2-O)$_n$-R_3

[0044]式中R_1典型地为氢、烷氧基、环烷氧基、羟基、氨基、烃基(例如烷基、环烷基、芳基、烷基芳基、芳烷基等)、氨基取代烃基或羟基取代烃基，R_2是含有2-10个碳原子(优选2-4个碳原子)的亚烷基，R_3典型地为氢、烷氧基、环烷氧基、羟基、氨基、烃基(例如烷基、环烷基、芳基、烷基芳基、芳烷基等)、氨基取代烃基或羟基取代烃基，n是1到500的整数，优选为3到120，其表示亚烷基氧(alkyleneoxy)基的重复数目(常为平均数)。在含有多-R_2-O基的化合物中，R_2可是相同或不同的亚烷基，当不同时可随机排列或嵌段。优选的聚(氧化烯)化合物是由醇和一种或多种氧化烯、优选是一种烯化氧反应生成的重复单元构成的一元醇。

[0045]作为载体流体使用的聚(氧化烯)化合物平均分子量优选为约500到约3000,更优选为约750到约2500, 最优选为大于约1000到约2000。

[0046]聚(氧化烯)化合物的一个有用的子群包括以烃基封端的聚(氧化烯)一元醇，如美国专利No.4,877,416中第6栏第20行至第7栏第14行的段落中以及上述段落中所引用的文献中提到的，所述段落和所引用的文献通过引用结合于此，如同其全部列出。。

[0047]聚(氧化烯)化合物的一个优选的子群包括一种或烷基聚(氧化烯)一元醇的混合物，其在未稀释状态下为在 40℃时的粘度至少约为 70 厘沲(cSt)并且100℃时的粘度至少约为 13 cSt 的汽油可溶性液体。这些化合物中，尤其优选的一元醇是由一种或含有至少约8个碳原子，优选为约10到约18个碳原子的链烷醇的混合物丙氧基化生成的。

[0048]本发明实践中优选使用的聚(氧化烯)载体在未稀释状态下的粘度在40℃时至少约60 cSt(更优选40℃时至少约70 cSt)、100℃时至少约11 cSt(更优选100℃时至少约13 cSt)。另外，本发明实践中使用的聚(氧化烯)化合物在未稀释状态下的粘度在40℃时优选不超过约400 cSt、100℃时不超过约50 cSt。更优选的是其粘度在40℃时不超过约300 cSt、100℃时不超过约40 cSt。最优选的聚(氧化烯)化合物的粘度在40℃时不超过约200 cSt、100℃时不超过约30 cSt。

[0049]优选的聚(氧化烯)化合物是聚(氧化烯)二醇(poly(oxyalkylene)glycol)化合物和其衍生的单醚，其满足上述粘度要求，含有由乙醇或多元醇与烯化氧反应生成的重复单元，所述烯化氧例如是氧化丙烯和/或氧化丁烯，含或不含环氧乙烷，特别是分子中至少 80mol%的氧化烯基的产物衍生于 1,2-环氧丙烷。关于此聚(氧化烯)化合物制备的细节可参阅如，Kirk-Othmer 的 Encyclopedia of Chemical Technology,第三版，18卷，第633-645页(John Wiley & Sons 版权所有，1982)，和其中引用的文献，Kirk-Othmer 百科全书的前述摘录和其引用文献通过引用结合于此。美国专利 No.2,425,755、No.2,425,845、No.2,448,664 和No.2,457,139也描述了该过程，通过引用结合于此，如同其全部列出。

[0050]聚(氧化烯)化合物的一个尤其优选子群包括一种烷基聚（氧化烯）一元醇或烷基聚(氧化烯)一元醇的混合物，其在未稀释状态下为在 40℃时的粘度至少约为 70 厘沲(cSt)并且 100℃时的粘度至少约为 13 cSt 的汽油可溶性液体。通常在这些温度下最大粘度为 40℃时不超过约 400cSt、100℃时不超过约50 cSt。更优选的是其粘度在40℃时不超过约300 cSt、100℃时不超过约40 cSt。最优选的聚(氧化烯)化合物的粘度在40℃时不超过约200 cSt、100℃时不

超过约 30 cSt。这些化合物中，尤其优选的一元醇是由一种或含有至少约 8 个碳原子，优选约为 10 到约 18 个碳原子的烷醇的混合物丙氧基化生成的。

[0051]依本发明使用的聚(氧化烯)化合物含有足够数目的支链的氧化烯烃单元(如甲基二亚甲基氧单元和/或乙基二甲亚基氧单元)以生成汽油可溶的聚(氧化烯)化合物。

[0052]载体流体的另外一组为液态聚烯烃，比如聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯、聚戊烯、丙烯和丁烯的共聚物、丁烯和异丁烯的共聚物、戊烯和异丁烯的共聚物和丙烯、丁烯和异丁烯的共聚物，或它们的混合物。另外可用的聚烯烃包括加氢处理的聚丙烯、加氢处理的聚丁烯、加氢处理的聚异丁烯等。优选的聚烯烃载体流体包括含有分子量分布小于 1.4 的聚丁烯，如美国专利 No.6,048,373 中所述。此类常用类型的材料与其它载体流体的使用在如美国专利 No.5,089,028 和 No.5,114,435 中描述，其批露的内容通过引用结合于此。

[0053]在一些情况下，曼尼希碱清洁剂/分散剂可在载体流体中合成。在其它情况下，预先生成的清洁剂/分散剂与适量的载体流体共混。如果需要，清洁剂/分散剂可在合适的溶剂或载体流体中生成，接着与另外量的相同或不同的载体流体共混。

[0054]在本发明的优选添加剂包和燃料组合物中,使用的液体载体相对于曼尼希碱的比例是这样的，即当燃料组合物在发动机中消耗时，与使用不含液体载体的相同组合物操作的相同发动机的进气阀清洁度相比产生改进的进气阀清洁度。因此通常，液体载体与曼尼希碱清洁剂/分散剂的重量比常为约 0.3:1 到约 2.0:1，更优选为约 0.5:1 到约 1.5:1，所述比例按反应性成分计算，即不包括溶剂（如果有的话），所述溶剂是在曼尼希碱制备过程中或之后，但在载体液体加入之前使用的。

[0055]本发明典型的的添加剂浓缩物包括，按反应性成分计算，约 12 到约 69 wt%，优选约 22 到约 50 wt%的曼尼希碱清洁剂/分散剂。添加剂浓缩物也可含有载体流体，其量由所需的载体与曼尼希碱清洁剂/分散剂的比率决定。

[0056]当调配本发明的燃料组合物时，使用足够量的曼尼希产物和载体流体(有或无其他添加剂)以减少或抑制内燃机中的沉积物生成。因此燃料将含有少量的上述比率的曼尼希碱清洁剂/分散剂和液态载体流体，以控制或减少发动机沉积物的生成，特别是在进气系统沉积物的生成，更特别的是火花点火式内

燃机中进气阀沉积物的生成。通常来说，本发明的燃料含有，以如上所述的反应性成分为基准，为约 5 到约 300 ptb(每千桶体积燃料中的添加剂英磅重量)的曼尼希碱清洁剂/分散剂，优选为约 10 到约 200 ptb。在使用液态载体流体的优选的燃料组合物中，每重量份曼尼希碱清洁剂/分散剂(以反应性成分为基准)中，载体流体的总量优选为约 0.3 到约 2.0 重量份，更优选的是每份曼尼希碱清洁剂/分散剂中载体流体的量为约 0.4 到 1.0 重量份。

[0057]其他添加剂。其他任选的添加剂，如一种或多种可溶于燃料的抗氧剂、破乳剂、防锈剂或防腐蚀剂、金属钝化剂、燃烧改进剂、醇共溶剂、辛烷值改进剂、排放减少剂、摩擦改进剂、润滑添加剂、辅助清洁剂/分散剂添加剂、杀菌剂、抗静电剂、减阻剂、去浊剂、抗爆剂、防冰剂、防阀座后退添加剂、燃烧助剂、标识剂、染料和多功能添加剂(如甲基环戊二烯基三羰基锰和/或其它环戊二烯基三羰基锰化合物)也可包含在本发明的燃料和添加剂浓缩物中。本发明的组合物无论选择什么组分，每一组分都应以足够的量存在以发挥其在最终燃料组合物中的预期作用和功能。

[0058]一个优选的实施方式中，添加剂浓缩物另外含有至少一种沸点低于约 200℃的惰性烃溶剂。

[0059]基础燃料。 用于配制本发明燃料所使用的基础燃料是任何和所有适于在火花点火式内燃机操作中使用的基础燃料，如无铅的汽车和航空用汽油，和所谓的复合汽油（reformulated gasoline），其主要含有汽油沸程的烃和燃料可溶的含氧混合组分比如醇、酯和其他合适的含氧有机化合物。优选的共混剂包括燃料可溶链烷醇如甲醇、乙醇和它们的高级同系物，和燃料可溶醚如甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲基叔戊基醚和类似化合物，及上述材料的混合物。当使用含氧剂时，一般其在基础燃料中以低于约 25%体积的量出现，优选提供使燃料中氧含量达约 0.5 到约 5 体积%的量。然而，当认为是必要、合适或需要时，本发明实施中偏离该比例范围也是允许的。

[0060]配制本发明优选燃料所使用的添加剂可分别或以不同的子组合混入基础燃料中。然而，优选的是在共混所有组分的同时使用本发明的添加剂浓缩物，因为当其为添加剂浓缩物的形式时，可以利用成分组合时所提供的相互兼容性。同样使用浓缩物减少了共混时间和减小了共混失误的可能性。

[0061]内燃机中的沉积物形成控制。 本发明的燃料添加剂用于控制(即阻止

和/或去除)火花点火式和压缩(如柴油机)内燃机中的沉积物。控制通常指更少沉积物的生成，但是又应意识到本燃料添加剂能阻止和去除沉积物。虽然本领域的研究已倾向于主要聚焦于进气阀沉积物问题，在一定程度上也在燃烧室沉积物上，已经发现本发明的燃料添加剂更具有通用性。它们不仅可用于阻止/去除进气阀中的沉积物，而且已发现有效控制所谓“较低温”发动机部分的沉积物，例如特别是喷口燃料喷射器。另一个应用是预防汽油直接喷射器堵塞。

[0062]在进气阀和喷口生成的沉积物可降低发动机功率，因为它们可限制汽缸内空气流、改变空气流动模式。对冷起动和预热操作性能也有不利影响，废气排放也会增加。其它进气阀的阀沉积问题包括阀门粘着和阀烧结。本发明的燃料添加剂可有效控制此类沉积物。

[0063]燃烧室是涉及沉积物形成问题的发动机的另一个部分。燃烧室的沉积物能增加辛烷值需求(ONR)，因为其倾向于增加燃烧温度和压缩比。如果因燃烧室沉积物生成而使发动机 ONR 增加太多，推荐的汽油 AKI 可能就不能预防爆震(knocking)或在装有爆露感应器的车辆中将随着爆震抑制带来能量损失。燃烧室沉积物干扰(CCDI)和燃烧室沉积物剥落(CCDF)是另外的在一些发动机中会产生的发动机沉积问题。CCDI 可表现出冷发动机发出的巨响噪音时，巨响源于在一些发动机设计中的活塞端和气缸顶部的发动机沉积物间的物理接触。当燃烧室沉积物在阀面和阀座间剥落并聚集时 CCDF 会发生，这样就会由于不良的阀门密封而引起低的压缩压力。本发明的燃料添加剂也能有效控制此类沉积物。

[0064]燃料喷射器和汽化器也是需要考虑的会生成沉积物的区域。燃料喷射器小燃料通道中的沉积物，如喷射器针阀中的沉积物，能降低燃料流量和改变喷射方式，这些将对功率、燃料经济性和操纵性能产生不利影响。汽油发动机中沉积物可引起相似问题，因为汽化器也使用小通道和孔来计量汽油。本发明的燃料添加剂也可有效控制这类沉积物。

[0065]正如所述，本发明的燃料添加剂也可有效控制发动机较低温区域的沉积物。例如，喷口燃料喷射器(PFI)中的沉积物代表了沉积物能对发动机性能带来不利影响的另一发动机区域。PFI 沉积可在例如发动机关闭后的热浸过程中生成。留在喷射器末端的汽油残余物暴露于上升的温度中的时间长于汽油正常流过喷射器经历的时间，其可导致汽油降解而引发沉积物的生成。这些沉积

物通过部分阻碍或阻塞汽油喷射器末端的计量孔而限制燃料流动和干扰喷射方式。本发明的燃料添加剂可有效预防沉积物生成或明显减少其生成，有时可减少沉积量，如实施例中所示。因此本燃料添加剂可有效控制这类在其它情况下在发动机较低温区域内出现的沉积物。

[0066]以下的实施例将进一步阐明但不限制本发明的实施方式。除非另有说明，所有在此使用和描述的百分比、比率、份数和量都以重量计。

实施例

[0067]以下实施例以示例而非限制为目的。

[0068]模型反应要以便于分析依本发明获得的反应产物方式而进行。2,4-二甲基苯酚(2,4-DMPh)被用作烃基取代的羟基芳族化合物，这是因为确定依本发明获得产物的纯度时，反应产物的分析是较容易的，分析技术如 NMR 和质谱等也是较易操作的。实施例 1、2 和 3 描述了模型反应。

[0069]实施例 1

[0070]模型曼尼希反应产物由乙二胺(“EDA”)、2,4-二甲基苯酚(2,4-DMPh)和甲醛(“FA”)反应制备。曼尼希反应中使用的 EDA:2,4-DMPh:FA 的摩尔比接近 1.0:2.0:3.0。EDA、2,4-DMPh 和 FA 在一配有机械搅拌、氮气供给、迪安斯达克汽水分离器和加热罩的圆底烧瓶(“RBF”)内按照以下方式反应。在 RBF 中加入溶剂(如甲苯)和 2,4-DMPh，在低加热程度和惰性气氛(氮气保护，约 0.1 SCFH)下搅拌混合物。在氮气(N_2)保护下搅拌混合材料使组分共混，同时被加热至 80℃左右。在 RBF 中加入 EDA。当温度上升至约 55℃时，伴有略微放热。接着慢慢加入 FA，RBF 和其内容物加热至约 80℃。温度保持约 1 个小时。升温至 145℃以使用迪安斯达克汽水分离器蒸馏。蒸馏开始约 30 分钟，温度大约为 95-105℃。一旦蒸馏开始，氮气流量调至 0.5 SCFH。温度在 145℃下再保持约 2 至 2.5 小时。可进行真空汽提。

[0071]仪器分析(如NMR和质谱)显示产物纯度大于80%，可获得至少约85%纯度。

[0072]从蒸馏(和真空汽提，若进行的话)后反应烧瓶内剩余产物的总重量来看，要计算和加入额外量的溶剂以使最终添加剂包组合物中含有25%的溶剂。

[0073]实施例 2

[0074]模型曼尼希反应产物由实施例 1 的相似方式反应制备，区别在于使

用 1,3-丙二胺作为多胺。仪器分析(如 NMR 和质谱)显示反应产物纯度为约 95%。

[0075]实施例 3

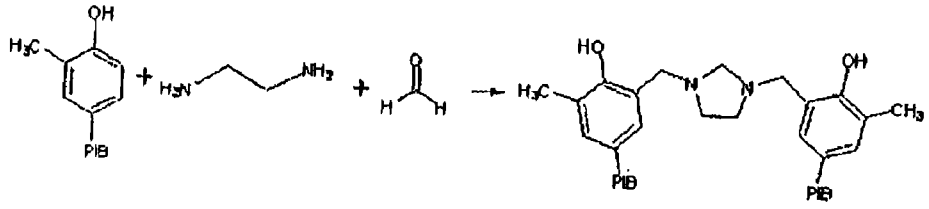
[0076]模型曼尼希反应产物由实施例 1 的相似方式反应制备，区别在于使用 1,2-二氨基环己烷作为多胺。

[0077]实施例 1-3 的模型曼尼希反应产物显著比由多胺: 2,4-DMPh:FA 摩尔比为 1:1:1 或 1:1:2 反应获得的产物纯。

[0078]基于模型数据，本发明的曼尼希反应产物纯度至少约 80%，通常大于至少约 85%纯度，如实施例所示，虽然原则上，本发明获得的曼尼希反应产物纯度应至少为约 90 至至少约 95%。

[0079]实施例 4

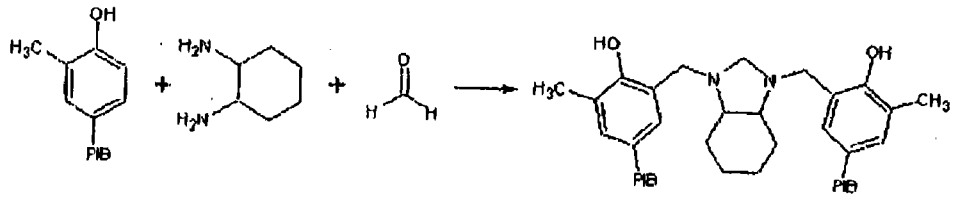
[0080]曼尼希反应产物由下述反应图解方式获得:



[0081]与实施例 1 的方式和在[0032]-[0033] 中描述的一般合成相似，反应时乙二胺对 PIB-甲酚对甲醛的摩尔比约为 1:2:3。PIB-甲酚由邻-甲酚与数均分子量约为 900 的聚异丁烯烷基化生成。可获得纯度大于 80%的曼尼希反应产物。

[0082]实施例 5

[0083]曼尼希反应产物由下述反应图解方式获得:

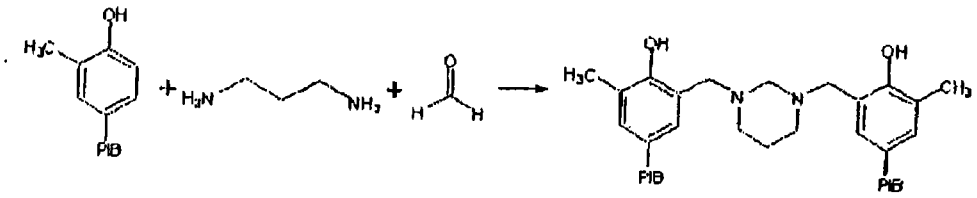


[0084]与实施例 1 的方式和在[0032]-[0033] 中描述的一般合成相似，反应

时 1,2-二氨基环己烷与 PIB-甲酚与甲醛的摩尔比约为 1:2:3。PIB-甲酚由邻-甲酚与数均分子量约为 900 的聚异丁烯烷基化生成。可获得纯度大于 80%的曼尼希反应产物。

[0085]实施例 6

[0086]曼尼希反应产物由下述反应图解方式获得：



[0087]与实施例 1 的方式和在[0032]-[0033]中的一般合成描述相似，反应时 1,3-丙二胺与 PIB-甲酚与甲醛的摩尔比约为 1:2:3。PIB-甲酚由邻-甲酚与数均分子量约为 900 的聚异丁烯烷基化生成。可获得纯度大于 80%的曼尼希反应产物。

[0088]实施例 7

[0089]曼尼希反应产物由与实施例 4 的相似方式制备，区别在于烃基取代的羟基芳族化合物是 PIB-苯酚。PIB-苯酚主要是对位取代，即由反应性 PIB 部分在对位取代的苯酚。可获得纯度至少约为 80%的曼尼希反应产物。

[0090]实施例 8

[0091]曼尼希反应产物由与实施例 5 的相似方式制备，区别在于烃基取代的羟基芳族化合物是 PIB-苯酚(同实施例 7 中的 PIB-苯酚)。可获得纯度至少约为 80%的曼尼希反应产物。

[0092]实施例 9

[0093]曼尼希反应产物由与实施例 6 的相似方式制备，区别在于烃基取代的羟基芳族化合物是 PIB-苯酚，PIB 部分在对位并且比实施例 7 中 PIB-苯酚中的 PIB 部分的反应性低。可获得纯度至少约为 80%的曼尼希反应产物。

[0094]实施例 10

[0095]实施例 4、5、6、7、8 和 9 中每一蒸馏产物用于制备示例性添加剂浓缩物。蒸馏之后，向保留在反应容器中的产物总重量添加一定量的额外溶剂中，其量是使最终包组合物中含有 25%的溶剂，其加入量应根据实施例 4-9 中

的反应产物进行计算和调整。如果需要，添加剂浓缩物中可包含另外合适的成分。

[0096]实施例 11

[0097]对比曼尼希产物。 与实施例 1 方式相似，使用多胺：烃基取代的羟基芳族化合物:醛摩尔比为 1:1:1、1:1:2、1.17:1:1.29 和 10:1:1.2 来制备比较产物，其中 EDA 是多胺。在一种类似于实施例 1 的方式中，使用多胺：烃基取代的羟基芳族化合物:醛摩尔比为约 1:1:1 和约 1:1:2 来制备比较产物，其中的多胺为 1,3-丙二胺。在一个类似于实施例 1 的实施方式中，使用多胺：烃基取代的羟基芳族化合物:醛摩尔比约为 1:1:1 来制备比较产物，其中的多胺为 1,2-二氨基环己烷。不管是否使用不同的溶剂，都不希望该不同的溶剂影响所得的复杂混合物(反应产物)，其与依据本发明的曼尼希反应产物进行比较是合适的。

[0098]比较产物是混合物中含有曼尼希反应产物的复杂混合物。复杂混合物不易于纯化以获得基本纯的曼尼希反应产物。因此曼尼希反应产物(化合物)是复杂混合物中的组分。因此曼尼希反应产物(混合物中的化合物)十分不纯，原则上其纯度十分低，例如纯度(混合物，反应产物)小于约 50%是合理的预期。

[0099]比较而言，本发明的曼尼希反应产物基本不含副产物和未反应的原料，可以定性为基本纯，使得可获得较可靠的、一致的添加剂包(浓缩物)配方，其具有可预知性更高的实际的曼尼希反应产物(化合物)浓度。这也意味着能更可靠的形成含有所需量的本曼尼希反应产物(化合物)的燃料。也应该理解与曼尼希缩合反应产物的传统制备方法比较，本曼尼希反应产物易于在“一锅”法中大规模制备，合成中原料的可能损失较少，反应物浓度的变化(波动)可能性也较小。

[00100]性能测试。 将本发明的曼尼希反应产物和比较的曼尼希反应产物进行各种性能测试，比如：

[00101]Ⅰ:Intrepid IVD 车辆试验：进气阀沉积物(IVD)。发动机清洁度评估 IVD 测试与标准 BMW IVD 测试(ASTM D 5500)相似，区别是使用 Dodge Intrepid 发动机而非 BMW 发动机，里程累积量是使用底盘 dyno 而非路线。

[00102]Ⅱ:ASTM D-6421，PFI 台架试验：喷口燃料台架试验，其中小于 10%堵塞率代表“通过”级别；

[0103]Ⅲ:ASTM D-5598，Chrysler Turbocharger PFI 测试：喷口燃料喷射器

(PFI)发动机测试。

[00104]Ⅳ:CRC Ford 2.3 升 IVD 测试。

[00105]Ⅴ:Mercedes M102E 2.3 升 IVD 测试以表示欧洲 IVD 测试程序。

[0106]喷口燃料喷射器("PFI")测试可以修正以使结果可再现。

[0107]这些测试提供了直接的在特别的曼尼希清洁剂存在时评价沉积物形成程度的测试。

[00108]对于本发明两种代表性的曼尼希反应产物，典型的 IVD 测试(2.3L Ford 测试)的处理率（treat rate）和结果如下表 1 所示。测试 3 是不含本发明曼尼希反应产物的基础燃料(Citgo RUL 燃料)。测试进行 100 个小时。

[00109] 表 1

FORD 2.3 升 IVD@RICHMOND

100Hr.结果

CRC 测试程序

测试			沉积, mg	
No.	添加剂	PTB	IVD	CCD
1	无		537.9	1,487.7
2	实施例 5	60.0	34.3	1,543.8
3	实施例 6	56.4	39.2	1,356.4

[00110]测试 No.2 中实施例 5 的产品是添加剂(固体含量 30.4%)。使用的添加剂组合通常是 1 份清洁剂(曼尼希)和 0.8 份载体(此时为在烷基苯酚中加入氧化丙烯制得的聚环氧丙烷聚合物)。

[00111]测试 No.3 中实施例 6 的产品是添加浓缩物(30.4%固体含量)。其制备方式同测试 No.2 的添加剂。

[00112]测试开始使用新的燃料喷射器。

[00113]可测定耗油量以确定发动机正常工作，但不是本测试程序的要求。

[00114]CCD(mgs)指燃烧室沉积物，是 CHD(气缸盖沉积物)和 PTD(活塞头沉积物)之和。

[00115]术语"PTB"指每 1000 桶燃料中的添加剂磅数。

[00116]两种代表性的曼尼希反应产物与燃料(进行 2 次，测试 5 和 7)对比的改进 PFI 台架试验的处理率和结果记录在如下表 2 中。(通过使用不同的喷

射器替代对 ATSM D-6421 PFI 试验进行修正）

[00117] 表 2

PFI 台架试验(修正)

测试#	添加剂	处理率(PTB)	流量损耗%@44 循环(Avg)
4	实施例 5	80	7.7
5	无	无	19.7
6	实施例 6	80	8.1
7	无	无	12.8

[00118]测试 No.4-7 中使用相同的燃料。

[00119]流量损耗较低意味着较好的性能，以及沉积物形成较少。

[00120]测试 No.4 和 6 的添加剂有相同的浓度和相同的载体。实施例 5 的添加剂由与测试 2 中所使用的相同的载体流体配制。添加剂由曼尼希反应产物与载体以 1:0.8 的比率生成。实施例 6 的添加剂由与测试 3 中所使用的相同的载体流体配制。

[00121]与基础燃料及含有市售曼尼希产物的基础燃料相比，本发明的代表性曼尼希反应产物在 IVD 和 PFI 台架试验中显示更优越和更好的清洁性。其显示为，当使用依据本发明获得的曼尼希产品时沉积物生成量相对较低。

[00122]本发明表示的曼尼希反应产物的效力也可由“Mercedes”测试评估，即 M102E(CEC-05-A-93)发动机清洁度评估测试。未处理的基础燃料也可使用相同标准发动机测试(测试 10)单独测试。含有本发明表示的曼尼希反应产物的添加剂的处理率和 M102E(CEC-05-A-93)测试结果记录在如下表 3 中。

[00123] 表 3

M102E 2.3 升 IVDT

60Hr. 结果

欧洲 IVD 测试程序

		沉积, mg	
测试#	添加剂	IVD	CCD
8	实施例 5	20.6	864.9
9	实施例 6	27.1	662.4
10	无	160.6	315.8

[00124]测试No.8和9的添加剂有相同的浓度。测试No.8的添加剂含有76.9的固体含量而且使用测试No.2的载体流体生成。测试No.6的添加剂含有76.9的固体含量和使用测试No.3的载体流体生成。固体含量代表清洁剂(曼尼希反应产物)和载体混合物。

[00125]当燃料缺少含有示例性有效量本发明曼尼希反应产物的添加剂时，No.测试10的IVD数据显示IVD显著较高，这是不利的。

[00126]测试8-10使用相同的烃燃料。

[00127]测定燃料消耗，测试8和9的燃料消耗大约为229升。

[00128]测试可使用Motorcraft® 润滑油(15W-40)。

[00129]可测定耗油量以确保发动机正常工作，但不是本测试程序的要求。

[00130] 期望顶喷口速率小于10。通常，采用与此描述的测试相结合的进气口的平均速率。10或更小的顶喷口速率可被认为是清洁的，这可由将有效量的本发明曼尼希反应产物加入到燃料中获得。典型地，反应产物在载体流体中，即作为添加剂。原则上，使用含有本发明清洁剂有效量的曼尼希反应产物作为添加剂时，可以获得约5或更小的速率。

[00131]在发动机测试中，本发明表示的曼尼希反应产物可以提供优良的、改进的性能，这可由使用它后PFI沉积物的减少量来显示。与市售曼尼希产品或未处理的基础燃料相比，结果大大被改进。

[00132]加入清洁剂有效量的本发明曼尼希反应产物的燃料显示有改进的IVD性能。

[00133]与传统市售曼尼希添加剂产品相比，本发明表示的曼尼希反应产物可提供效果较好的污染速度（stain rate）。

[00134]应当理解无论是在说明书还是在权利要求书中，用化学名称表示的反应物和组分，无论其是否以单数还是复数使用，在与另外的用化学名称或化学类型表示的物质进行接触之前(如基础燃料、溶剂等)，它们被看成是与其存在形式一样的。不论在得到的混合物或溶液或反应媒介中发生什么化学变化、转化和/或反应都没有关系，因为这些变化、转化和/或反应是在根据本文公开内容要求的条件下，将规定的反应物和/或组分混合在一起所产生的自然结果。因此反应物和组分被称为成分，以将它们放在一起进行需要的化学反应(如曼尼希缩合反应)或制备所需组合物(如添加剂浓缩物或添加燃料共混物)的组分。也

应认识到添加剂组分可本身单独地加入或混入或与基础燃料共混，和/或作为用于制备预制的添加剂组合和/或子组合的组分。同样可以将预制的添加剂浓缩物，其中添加剂组分的比例较高，与一种或多种稀释剂或溶剂共混在一起，使得在随后的制备最终燃料组合物时将其与基础燃料共混。相应地，虽然下述权利要求用现在时提及(“包含”、“是”等)物质、组分和/或成分，但是这种提及是指这种物质、成分或组分，因为它们是存在的或在其初次与根据本发明所批露的一种或多种其他物质、组分和/或成分混合之前就已存在了。物质、组分和/或成分在共混或混合操作过程中，经化学反应或转变可能已失去了其原有本性，但这一事实对于准确理解和判断这里的公开内容和权利要求书是完全不重要的。

[00135]在此使用的术语“燃料可溶”意味着讨论的物质应在 20℃时充分溶解在选择的基础燃料中，以达到至少所需的最小浓度来发挥其所需功能。优选该物质在基础燃料中较此有基本上更大的溶解度。然而该物质无需以任意比溶于基础燃料中。

[00136]说明书中任何部分引用的每个专利或其它公开文献，为所有目的，全文结合在此作为引用，就好象其完全在此列出。

[00137]本发明在实践中容许进行相当大的变化。因此，上述描述不是用于限制，也不应理解为将发明限制在上述特例中。相反地，本申请打算涵盖的是由权利要求书列出及其在法律意义上的等效内容。