(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101067097 B
(45)授权公告日 2011.05.11

(21)申请号 200710101649.2

(22)申请日 2007.01.19

(30)优先权数据
11/336037 2006.01.20 US

(73)专利权人 雅富顿公司
地址 美国弗吉尼亚州

(72)发明人 P·W·侯 D·J·马尔菲尔
M·D·托马斯 W·J·科卢茨

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 庞立志 范赤

(51)Int.Cl.
C10L 1/236(2006.01)
C10L 1/22(2006.01)
C10L 1/182(2006.01)

(56)对比文件
US 5066764 A,1991.11.19, 说明书第二栏29-41行.
US 20030014910 A1,2003.01.23, 说明书[0011]、[0002]、[0006]、[0015]和[0016].
US 5634951 A,1997.06.03, 说明书第一栏36-65行，第四栏26-35行，第五栏19-30行，第七栏57-64行，第八栏16-42和54-57行，第十一栏40-45行和表1.

审查员 苑伟康

权利要求书 6 页 说明书 13 页

(54)发明名称

用于烃类燃料的曼尼希除垢剂

(57)摘要

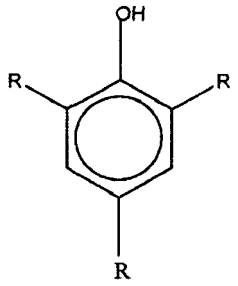
本发明描述了一种新的、高效的用于烃类燃料的曼尼希除垢剂，其减少在火花点火和压缩点火的内燃机中发动机的沉积物。它们是由：(i)具有空间位阻伯氨基的多胺，(ii)烃基取代的羟基芳香化合物和(iii)醛反应获得的曼尼希缩合反应产物。这些曼尼希除垢剂化合物可以分散在液体载体中以提供烃类发动机燃料的燃料添加剂浓缩物，其有效地控制在进气阀和其他发动机部位例如气口式燃料喷射器和燃烧室内发动机沉积物的形成。

CN 101067097 B

1. 燃料添加剂组合物，其含有：

(a) 通过 (i) 具有至少两个氨基的多胺，其中所述氨基中的至少一个是物理上受到空间保护的伯氨基以通过空间位阻的烃基阻碍其参加曼尼希反应的能力，所述空间位阻的烃基键合到与至少一个氨基所键合的碳原子相同的碳原子，

(ii) 烃基取代的羟基芳香化合物，其中，烃基取代的羟基芳香化合物由下面通式表示：



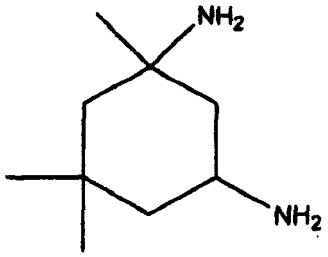
其中各个 R 是 H、C_{1-4} 烷基，或由凝胶渗透色谱法测定平均分子量为 300 至 2000 的烃基取代基，条件是至少一个 R 为 H 且一个 R 为上述定义的烃基取代基，和

(iii) 醛

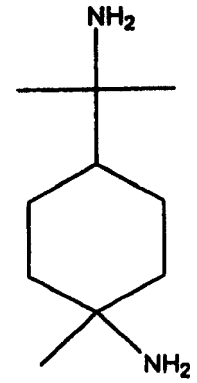
反应获得的曼尼希反应产物，和

(b) 液体载体

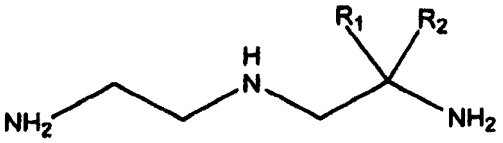
其中多胺具有选自以下之一的结构：



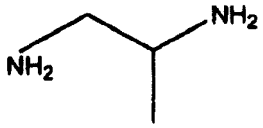
A1



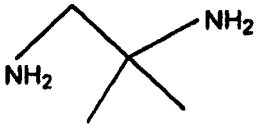
A2



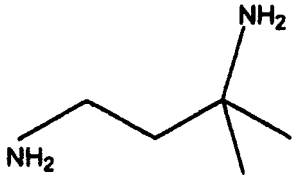
A3



A4



A5；和



A6，

其中 R_1 和 R_2 选自 C_1-C_8 的烷基。

2. 依照权利要求 1 的燃料添加剂组合物，其中 (i)、(ii) 和 (iii) 摩尔比分别为 0.6-1.4 ： 0.6-1.4 ： 0.6-1.4。

3. 依照权利要求 1 的燃料添加剂组合物，其中 (i)、(ii) 和 (iii) 摩尔比分别为 0.9-1.1 ： 0.9-1.1 ： 0.9-1.1。

4. 依照权利要求 1 的燃料添加剂组合物，其中烃基取代的羟基芳香化合物包括邻甲酚、或苯酚、或邻甲酚与苯酚的混合物，其具有平均分子量 300 至 2000 的聚烯烃衍生的脂族烃基取代基。

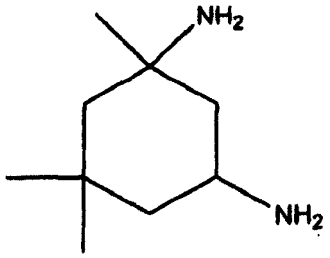
5. 依照权利要求 4 的燃料添加剂组合物，其中脂族烃基取代基包括聚异丁烯。

6. 依照权利要求 1 的燃料添加剂组合物，其中载体选自液体聚烯烃烃类，液体氢化的聚烯烃烃类，矿物油，液体聚氧化烯化合物，及其任何混合物。

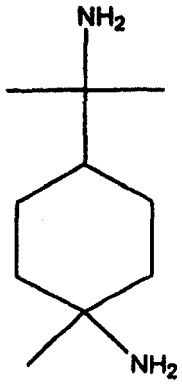
7. 依照权利要求 6 的燃料添加剂组合物，其中液体聚烯烃烃类是液体聚 - α - 烯烃低聚物。

8. 一种曼尼希除垢剂，包含 1) 多胺、2) 聚异丁烯取代的甲酚和 / 或苯酚，和 3) 甲醛的

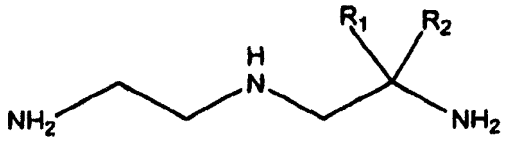
反应产物，其中聚异丁烯的平均分子量 300 至 2000；并且其中多胺具有选自以下之一的结构：



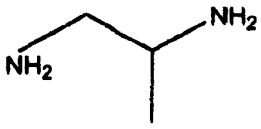
A1



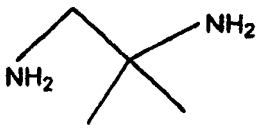
A2



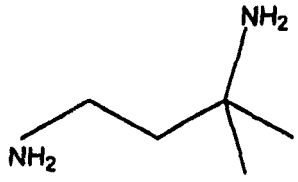
A3



A4



A5；和



A6，

其中 R_1 和 R_2 选自 C_1-C_8 的烷基。

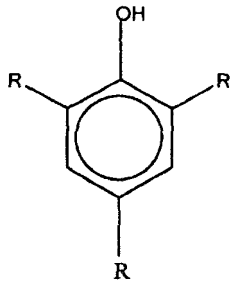
9. 一种用于内燃机的燃料组合物，包含：

(a) 可火花点火燃烧的烃燃料；和

(b) 燃料添加剂组合物，其包含通过

(i) 具有至少两个氨基的多胺，其中至少一个氨基是物理上受到空间保护的伯氨基以阻碍其参加曼尼希反应的能力，

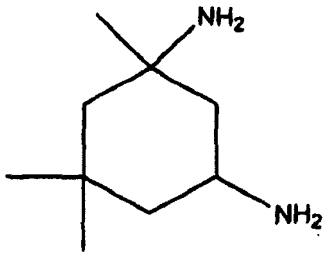
(ii) 烃基取代的羟基芳香化合物，其中，烃基取代的羟基芳香化合物由下面通式表示：



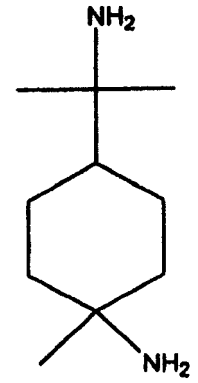
其中各个 R 是 H、C_{1-4} 烷基，或由凝胶渗透色谱法测定平均分子量为 300 至 2000 的烃基取代基，条件是至少一个 R 为 H 且一个 R 为上述定义的烃基取代基，和

(iii) 醛反应获得的曼尼希反应产物，

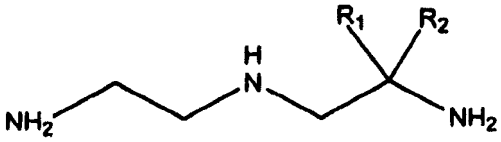
其中该曼尼希反应产物的存在量足以在依靠该燃料组合物运转的内燃机中减少发动机沉积物的重量，且其中多胺具有选自以下之一的结构：



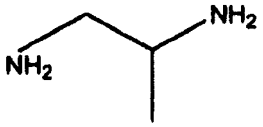
A1



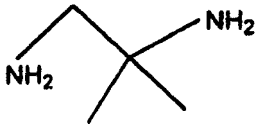
A2



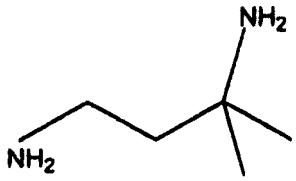
A3



A4



A5；和



A6，

其中 R_1 和 R_2 选自 C_1-C_8 的烷基，

其中燃料添加剂组合物的量的范围为 100 至 1000ppm，按重量计。

10. 权利要求 9 的燃料组合物，其中曼尼希反应产物是由 (1) 多胺、(2) 聚异丁烯取代的甲酚和 / 或苯酚或它们的混合物和 (3) 甲醛的反应获得的，其中聚异丁烯的平均分子量 300 至 2000。

11. 权利要求 9 的燃料组合物，进一步包含至少一种添加剂，其选自抗氧化剂、载体流体、破乳剂、防锈剂或缓蚀剂、金属钝化剂、燃烧改良剂、醇共溶剂、辛烷值增进剂、排放物减少剂、摩擦改良剂、润滑添加剂、辅助除垢剂 / 分散添加剂、杀微生物剂、抗静电添加剂、减阻剂、去雾剂、抗爆添加剂、防冻液、抗阀座退缩添加剂、助燃剂、标示物和染料。

12. 一种在内燃机中控制发动机沉积物的方法，其包括依靠权利要求 9 所述的燃料组合物运转所述的发动机。

13. 权利要求 12 的方法，其中所控制的发动机沉积物包括进气阀沉积物。

14. 权利要求 12 的方法，其中所控制的发动机沉积物包括气口式燃料喷射器沉积物。

15. 权利要求 12 的方法，其中所控制的发动机沉积物包括燃烧室沉积物。

16. 权利要求 12 的方法，其中所控制的发动机沉积物包括进气口污垢。

17. 权利要求 12 的方法，其中所控制的发动机沉积物包括直接喷射器堵塞物。

用于烃类燃料的曼尼希除垢剂

技术领域

[0001] 本发明涉及有效控制内燃机内发动机沉积物的新型曼尼希碱缩合产物以及含有所述曼尼希产物的燃料组合物。

背景技术

[0002] 除非汽油含有有效的沉积物控制添加剂，否则沉积物往往堆积在发动机内部。既然大多数基础汽油按照相似的规定规格进行配制，所以从性能的观点来看，沉积物控制添加剂的性能在区分不同的汽油品牌方面可能非常重要。在过去许多年中进行大量工作来发展用于控制（防止或减少）沉积物形成的添加剂，特别是在火花点火内燃机的燃料进气系统中。

[0003] 可以有效控制发动机沉积物的添加剂已经成为本领域重要研究活动的焦点，然而期望进一步的改进。

发明内容

[0004] 本发明提供曼尼希反应产物，其在烃类燃料中具有很强的除垢性能，在火花和压缩点火的内燃机中有效地提供改进的沉积物控制。这些除垢剂化合物以 (i) 具有空间位阻伯氨基的多胺、(ii) 烃基取代的羟基芳香化合物和 (iii) 醛的曼尼希缩合反应产物的形式来提供。

[0005] 本发明一个重要的特征是使用在分子中具有空间位阻伯氨基的多胺，其中伯氨基不能或基本上不能参加与烃基取代的羟基芳香化合物和醛的曼尼希缩合反应。结果最终的曼尼希反应产物保留了相当大量未反应的伯胺内容物。在曼尼希反应产物中大量未反应的伯胺内容物的这种保留已经被发现而转化为带给用本发明曼尼希反应产物处理过的烃类燃料改进的除垢性能。这些曼尼希反应产物在火花点火或压缩的内燃机中不仅提供了进气阀沉积物的改进控制，而且在“较冷的”发动机区域中改进了沉积物的控制。例如，除进气阀控制以外，还发现它们有效控制（也就是防止和 / 或减少）气口式燃料喷射器堵塞物或直接喷射器沉积物、燃烧室沉积物以及进气口污垢。本发明的曼尼希反应产物不仅满足和通过了关于进气阀的工业沉积物控制性能试验，而且满足和通过了关于气口式燃料喷射器的工业试验（即 ASTM D-6421，PFI 台架试验），比那些没有通过 PFI 台架试验 (rigtest) 的对比曼尼希除垢剂要好。

[0006] 在一个实施方案中，在曼尼希反应中使用的具有空间位阻伯氨基的多胺反应物可以选自 (A) 具有空间位阻伯氨基的脂族环多胺，和 (B) 具有空间位阻伯氨基的非环脂族多胺或其组合。

[0007] 在一个具体的实施方案中，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 / 或苯酚和 (3) 甲醛反应获得。在更具体的实施方案中，在曼尼希反应中反应物 (1)、(2) 和 (3) 以大致等摩尔的比例使用。这些曼尼希反应产物可以分散在液体载体中以提供烃类发动机燃料的燃料添加剂浓缩物。

[0008] 另一个实施方案包括用于火花点火和压缩发动机的燃料，在其中混入了在此描述的本发明的各种曼尼希反应产物和／或添加剂浓缩物，以及通过以本发明的燃料组合物给发动机供燃料和／或运行发动机来控制（也就是防止或减少）多个发动机部位（包括进气阀、气口式燃料喷射器、汽油直接喷射器、燃烧室、气口燃料污垢等一个或多个）的发动机气门沉积物的方法。本发明的其他实施方案和特征将通过下面的说明书和所附的权利要求来进一步加以说明。

[0009] 具体实施方案

[0010] 曼尼希反应产物

[0011] 提供了可用作在发动机燃料中的沉积物控制添加剂的除垢剂化合物，其包括：(i)具有空间位阻伯氨基的多胺（ii）烃基取代的羟基芳香化合物和（iii）醛的曼尼希缩合反应产物。

[0012] 具有空间位阻胺基的多胺

[0013] 用于曼尼希反应的多胺反应物是具有在曼尼希缩合反应中不参加与烃基取代的羟基芳香反应物和醛反应的氨基的多胺。可以理解的是，为了支持曼尼希反应，多胺在相同的分子中也必须具有独立适宜的反应性氨基。反应性氨基可以是在分子中的伯或仲氨基。在一个具体的实施方案中，反应性氨基为非空间位阻的反应性伯氨基。

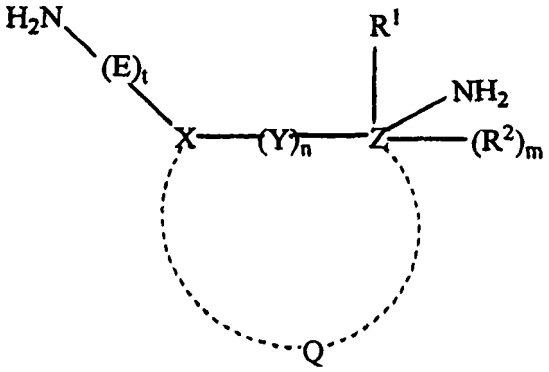
[0014] 在一个实施方案中，可用于曼尼希反应的多胺另外地具有伯氨基，其物理上受到空间保护以防止或至少明显阻碍其参加曼尼希反应的能力。

[0015] 在分子的一个伯氨基上提供的具有这样空间位阻的多胺可以选自具有这种特征的脂族环状（脂环族）多胺和非环状脂族多胺。

[0016] 在一个实施方案中，具有反应性氨基和空间位阻伯氨基的多胺具有下面的通用结构（A）：

[0017]

(A)

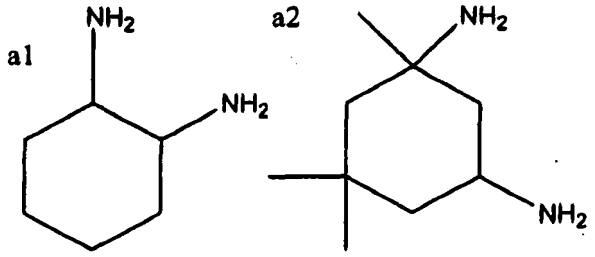


[0018] 其中 X 和 Z 各自为亚甲基，Y 为亚烷基或亚烷基氨基，n 为 0 或 1，Q 为适合与 X 和 Z 形成环状结构的任选的亚烷基基团，E 为烃基基团，t 为 0 或 1，R^1 为烃基基团或氢，条件是如果 n 为 1，那么 R^1 为烃基，R^2 为氢或烃基基团，m 为 0 或 1，条件是如果 Q 存在那么 m 为 0。如果 R^1 和／或 R^2 为烃基，其特别可以是 C_1 至 C_8 的烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基等等。当 n 是 1 时，Y 可以是例如 C_1 至 C_8 的亚烷基，或可以是亚烷基氨基基团，例如亚甲基氨基（$-CH_2N(H)-$）、二亚甲基氨基（$-CH_2N(H)-CH_2-$）、亚甲基氨基－亚乙基亚甲基氨基

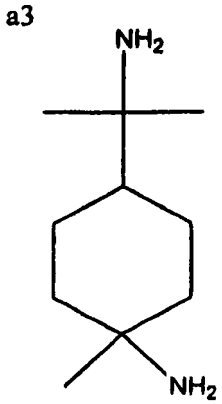
(-$CH_2N(H)-C_2H_4N(H)-CH_2$-) 等等。当 t 是 1，E 可以是亚甲基、亚乙基、亚异丙基等等。Q 可以是亚烷基链，例如 C_2-C_4 亚烷基链。

[0019] 在一个实施方案中，具有空间位阻伯氨基的多胺包括脂族环状多胺，特别是多氨基环烷烃，更特别的是多氨基环己烷。如下面的举例说明，多氨基环己烷可以包括 1,2- 二氨基环己烷 (diaminodicyclohexane)、1,3- 二氨基环己烷 (diaminodicyclohexane) 和 1,4- 二氨基环己烷 (diaminodicyclohexane)，例如具有下面示范的非限定结构的那些：

[0020]



[0021]

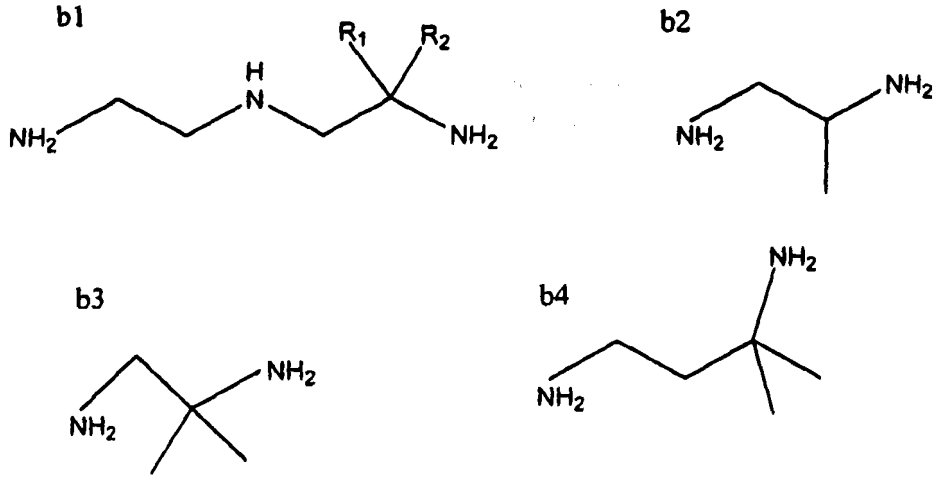


[0022] 在脂族环状多胺结构的一个具体的实施方案中，当位阻 / 受保护的和反应性氨基存在于一种不是相互彼此为邻位构型的排列中时，空间位阻的烃基通常键合到与空间位阻伯氨基所键合的碳原子相同的碳原子。如结构 a3 所表示的，在化合物中反应性氨基不需要直接键合在环状结构上，而且可以是以直接连结到环状结构的插入取代基的部分的形式存在。

[0023] 1,2- 二氨基环己烷 (diaminodicyclohexane)，例如以反式 - 右旋、反式 - 左旋和顺式 - 异构体的混合物的形式市售可得。其反式 - 右旋和反式 - 左旋异构体是光学异构体，而其顺式 - 异构体是几何异构体。其离析的或者纯的异构体形式也可以作为这种反应物使用。

[0024] 代表性的非环状脂族多胺反应物包括具有物理上空间受保护的以防止或至少明显阻碍其参加曼尼希缩合反应的能力的伯氨基的亚烷基多胺。空间位阻伯氨基通常连在多胺化合物的仲或叔碳原子上。非环状脂族多胺还必须在相同分子中具有独立适宜的反应性氨基以支持曼尼希反应。反应性氨基可以是分子中的伯或仲氨基。其他取代基例如羟基、氰基、酰胺基等也可以存在于多胺中。具有空间位阻伯氨基的非环状脂族多胺包括下面示例的那些非限定结构：

[0025]

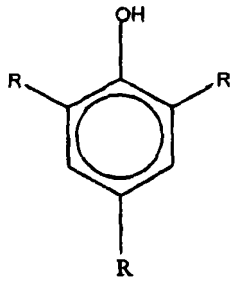


[0026] 其中 R_1 和 R_2 是烃基或氢，条件是至少一个为烃基。烃基可以是 C_1 至 C_8 的烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基等等。

[0027] 烃基取代的羟基芳香化合物

[0028] 代表性的可以用来形成本发明曼尼希除垢剂产物的烃基取代的羟基芳香化合物由下面通式表示：

[0029]



[0030] 其中各个 R 是 H、C_{1-4} 烷基，或由凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定平均分子量 (Mw) 为约 300 至约 2000，特别是约 500 至约 1500 的烃基取代基，条件是至少一个 R 为 H 且一个 R 为上述定义的烃基取代基。

[0031] 代表性的烃基取代基包括聚烯烃 (polyolefin) 聚合物，例如聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯和乙烯 α－烯烃共聚物。还可以使用其他类似的长链烃基取代基。实例包括丁烯和／或异丁烯和／或丙烯的共聚物，和一种或多种可与其共聚的单烯烃共聚单体（例如乙烯、1- 戊烯、1- 己烯、1- 辛烯、1- 癸烯等），其中共聚物分子包含至少 50 重量％的丁烯和／或异丁烯和／或丙烯单元。与丙烯或这样的丁烯共聚的共聚单体可以是脂族的，也可以包含非脂族基团，例如苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯等等。这样在任何情形下，用于形成烷基取代的羟基芳香化合物的最终聚合物和共聚物基本上是脂族烃聚合物。聚烯烃 (polyolefin) 聚合物烃基取代基在碳链末端可以具有至少 20％，特别是至少 50％，且更特别是至少 70％的烯烃双键作为高反应性亚乙烯基异构体。

[0032] 聚丁烯是特别有用的。除非另外说明，使用的术语“聚丁烯”在通常意义下包括由“纯的”或“基本上纯的”1- 丁烯或异丁烯制备的聚合物，以及由 1- 丁烯、2- 丁烯和异丁烯中两种或全部三种的混合物制备的聚合物。商业级的这种聚合物还可以含有可忽略量的其他烯烃。

[0033] 聚异丁烯还尤其有用。所谓的具有相对高比例的具有末端亚乙烯基的聚合物分子（即聚异丁烯中全部末端烯烃双键的至少 20％，优选至少 50％，更优选至少 70％包括烷基亚乙烯基异构体）的高反应性聚异丁烯（通过例如美国专利 No. 4,152,499 和 W. German Offenlegungsschrift2904314 描述的方法制备）是优选用于形成烃基取代的羟基芳香反应物的聚烯烃 (polyalkene)。还适用于形成本发明的长链取代的羟基芳香反应物的是数均分子量为 500 至 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 (ethylidene) 不饱和基团。

[0034] 在一个实施方案中，烃基取代的羟基芳香化合物的一个 R 为 H，一个 R 为 C_{1-4} 烷基，且一个 R 为平均分子量约 300 至约 2000 的烃基取代基。通过使用只有一个位置（即仅一个邻位或对位是未取代的（即其中一个 R ＝ H））与在本文中所定义的空间位阻多胺上的胺基但不是所有的伯胺基结合发生曼尼希反应的取代羟基芳香化合物，获得的曼尼希除垢剂产物在减少内燃机不同部位的发动机沉积物上非常有效。更进一步，与由仅在一个位置取代的羟基芳香化合物（例如，其中一个 R 是烃基取代且两个 R 是氢的羟基芳香化合物，例如烃基取代的苯酚）制备的产品相比，本发明的曼尼希碱产物通常可以更高的产量获得。

[0035] 在一个具体的实施方案中，可以通过用高分子量烃基聚合物（例如平均分子量约 300 至约 2000 的烃基聚合物）使邻甲酚烷基化以提供烷基取代的甲酚可获得烃基取代的羟基芳香化合物。在一个更具体的实施方案中，邻甲酚用平均分子量约 300 至约 2000 的聚异丁烯烷基化以提供聚异丁烯取代的甲酚。在一个最具体的实施方案中，邻甲酚用平均分子量约 500 至约 1500 的聚异丁烯 (PIB) 烷基化以提供聚异丁烯取代的甲酚 (PIB- 甲酚）。

[0036] 在另一个具体的实施方案中，可以通过用高分子量的烃基聚合物（例如平均分子量约 300 至约 2000 的烃基聚合物）使邻苯酚烷基化以提供烷基取代的苯酚可获得烃基取代的羟基芳香化合物。在一个具体的实施方案中，邻甲酚用平均分子量约 500 至约 1500 的聚丁烯烷基化以提供聚丁烯取代的甲酚。

[0037] 然而，在曼尼希缩合反应中容易反应的任何烃基取代的羟基芳香化合物都可以使用。烃基取代基可以含有一些残留的不饱和基团，但通常基本上是饱和的。

[0038] 典型地在温度约 30 至约 200℃在烷基化催化剂存在的情况下完成羟基芳香化合物的烷基化，烷基化催化剂例如路易斯酸催化剂（例如 BF_3 或 $AlCl_3$）。对于使用聚烯烃 (polyolefin) 作为烃基取代基，优选地，通过 GPC 测量的多分散性为约 1 至约 4，优选约 1 至约 2。适合本发明羟基芳香化合物烷基化的方法一般是本领域已知的，例如在 GB1,159,368 以及 US4,238,625、5,300,701 和 5,876,468 所教导的方法。

[0039] 醛

[0040] 用于制备曼尼希碱产物的代表性醛包括脂族醛和芳香族醛。脂族醛包括 C_1 至 C_6 的醛，例如甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛和己醛。可以使用的芳香族醛包括例如苯甲醛和水杨醛。这里使用作为例证的杂环类醛是糠醛和噻吩醛等等。产生甲醛的试剂也是有用的，例如低聚甲醛或甲醛水溶液例如福尔马林。最优选的是甲醛和福尔马林。

[0041] 曼尼希反应产物的合成

[0042] 在约 40℃至约 200℃下在多胺、烃基取代的羟基芳香化合物和醛之间进行缩合反应以制备本发明的曼尼希产物。该反应可以在本体中实施（没有稀释剂或溶剂）或在溶剂或稀释剂中实施。析出水且在反应过程中可通过共沸蒸馏去除水。典型的反应时间范围为

2 至 4 小时，如果需要也可以延长或缩短时间。

[0043] 本发明的另一个重要特征是曼尼希缩合反应混合物中反应物的比例。曼尼希反应物 (i)、(ii) 和 (iii) 的通常比例为 :(i)0.6 至 1.4 摩尔份的具有空间位阻伯氨基的多胺，(ii)0.6 至 1.4 摩尔份的烷基取代的羟基芳香化合物，和 (iii)0.6 至 1.4 摩尔份的至少一种醛 ;特别地 (i)、(ii) 和 (iii) 的摩尔比为 0.8-1.2:0.8-1.2:0.8-1.2 ;并且更特别地为 0.9-1.1:0.9-1.1:0.9-1.1。优选使用大约等摩尔比例的三个曼尼希反应的反应物。如果每摩尔羟基芳香化合物使用的多胺和醛少于 1 摩尔，一些羟基芳香化合物将保持未反应，并且曼尼希产物将没有活性。如果使用更高比率的多胺和 / 或醛，会形成不期望的副产物或未反应的多胺或醛可能在最终的产物中存在或从反应混合物中被去除导致浪费起始原料。使用上述反应物的比例以及使用本文所述类型的多胺结果显示提供新型的曼尼希碱产物，其具有优秀的操作性能和物理性质。

[0044] 当在实验室规模进行该反应时，前述比例是相对容易保持并控制的。但是当在大规模的工厂反应器中实施该反应时，会遇到更易挥发的反应物 (多胺和甲醛) 损失的可能，这是由于当水从反应混合物中排出时在排出物流中夹带，蒸发到反应器的顶部空间等造成的。因此当大规模进行该反应时应当特别小心以弥补任何这样的损失，使得液体反应混合物实际上包含依照本发明所使用比例的反应物。

[0045] 添加剂浓缩物和燃料组合物

[0046] 本发明的曼尼希产物优选与液体载体、诱导助剂 (induction aid) 或流化剂联合使用。这样的载体可以是各种类型的，例如举例来说液体聚 -α- 烯烃 (poly-α-olefin) 低聚物，液体聚烯烃 (polyalkene) 烃类 (例如聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯等等)，液体氢化的聚烯烃 (polyalkene) 烃类 (例如氢化的聚丙烯、氢化的聚丁烯、氢化的聚异丁烯等等)，矿物油，液体聚 (氧化烯) 化合物，液体醇或多元醇，液体酯和相似的液体载体或溶剂。可以使用两种或多种这样载体或溶剂的混合物。

[0047] 载体

[0048] 本发明的曼尼希产物优选与液体载体、诱导助剂或流化剂联合使用。这样的载体可以是各种类型的，例如举例来说液体聚 -α- 烯烃低聚物，液体聚烯烃烃类，液体氢化的聚烯烃烃类，矿物油，液体聚 (氧化烯) 化合物，液体醇或多元醇，酯和相似的液体载体或溶剂。可以使用两种或多种这样载体或溶剂的混合物。

[0049] 在这里描述的曼尼希除垢剂具体的液体载体包括 1) 矿物油或混合的矿物油，特别是粘度指数小于约 120 的那些，2) 一种或混合的聚 -α- 烯烃低聚物，特别是平均分子量约 500 至 1500 的那些，3) 聚醚，特别是平均分子量约 500 至约 1500 的聚 (氧化烯) 化合物，4) 一种或多种液体聚烯烃 (polyalkylene)，或 5) 任何 1)、2)、3) 和 / 或 4) 的混合物。尽管不受限于此，这些载体具有特别理想的操作性能。可以使用的矿物油载体包括石蜡油、环烷油和沥青油，以及可以由各种石油原油衍生而来并以任何适合的方式处理过的。例如，矿物油可以是溶剂萃取油或氢化的油。还可使用回收的矿物油。氢化的油是最优选的。优选地，使用的矿物油在 40℃具有小于约 1600SUS 的粘度，并且更优选在 40℃时粘度约 300 至 1500SUS。石蜡矿物油最优选在 40℃时粘度在约 475SUS 至约 700SUS。为了最好的结果，特别期望矿物油的粘度指数小于约 100，更优选小于约 70 且最优选约 30 至约 60。

[0050] 可以使用的聚 -α- 烯烃 (PAO) 载体包括氢化的和未氢化的聚 -α- 烯烃低聚物，

即氢化的或未氢化的产物，α－烯烃单体的主要三聚体、四聚体和五聚体，其中该单体含有6至12个碳原子，通常是8至12个并且最优选约10个碳原子。在Hydrocarbon Processing，1982年2月，第75页起以及美国专利3,763,244、3,780,128、4,172,855、4,218,330和4,950,822中描述了它们的合成。通常的方法基本上包括短链直链α烯烃（适合地通过乙烯催化处理获得）的催化低聚。作为载体使用的聚－α－烯烃会通常具有（在100℃测量）2至20厘沲（cSt）的粘度。优选地，聚－α－烯烃的粘度至少为8cSt，并且最优选在100℃时为10cSt。特别期望的聚－α－烯烃（PAO）包括平均分子量约500至约1500的聚丁烯，且更优选平均分子量约500至约1500的聚异丁烯和/或氢化的聚异丁烯。

[0051] 可作为载体使用的聚醚是平均分子量约500至约1500的聚（氧化烯）化合物，并且特别地可以包括可由如下通式所示的燃料可溶性化合物的聚（氧化烯）化合物：

[0052] $R_1-(R_2-O)_n-R_3$

[0053] 其中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）、氨基取代的烃基或羟基取代的烃基基团，R_2为具有2-10个碳原子的亚烷基基团（alkylene group）（优选2-4个碳原子），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）、氨基取代的烃基或羟基取代的烃基基团，并且n为从1至500的整数并且优选3到120，代表重复的烯氧基（alkyleneoxy）基团数（通常是平均数）。在有多个$-R_2-O-$基团的化合物中，R_2可以是相同或不同的亚烷基，如果不同，其可以是无规排列或嵌段排列。优选的聚（氧化烯）化合物为含有通过醇与一种或多种烯化氧（优选一种烯化氧）反应得到的重复单元的一元醇（monools）。

[0054] 作为载体流体使用的聚（氧化烯）化合物的平均分子量优选为约500至约3000，更优选约750至约2500，并且最优选约1000以上至约2000。

[0055] 聚（氧化烯）化合物的一个有用的子集（sub-group）包括末端烃基的聚（氧化烯）一元醇，例如美国专利4,877,416在第6栏20行至第7栏14行的段落中所指出的以及那一段所引用的参考文献，所述段落和所述参考文献在这里被全文引入以作参考。

[0056] 优选的聚（氧化烯）化合物的子集包括一种烷基聚（氧化烯）一元醇或烷基聚（氧化烯）一元醇的混合物，其在未稀释状态下是一种可溶于汽油的液体，在40℃时粘度至少约为70厘沲（cSt），并且在100℃时粘度至少约为13厘沲（cSt）。这些化合物中，特别优选至少约8个碳原子（更优选约10至约18个碳原子）的一种醇或醇的混合物经丙氧基化形成的一元醇。

[0057] 在实施本发明中使用的聚（氧化烯）载体优选地在未稀释状态下，在40℃时粘度至少约为60cSt（更优选40℃时至少约为70cSt），且在100℃时粘度至少约为11cSt（更优选100℃时至少约为13cSt）。另外，在实施本发明中使用的聚（氧化烯）化合物优选地在未稀释状态下，在40℃时粘度不超过约400cSt，100℃时粘度不超过约50cSt。更优选地，在40℃时粘度不超过约300cSt且在100℃时粘度不超过约40cSt。最优选的聚（氧化烯）化合物将在40℃时粘度不超过约200cSt，100℃时粘度不超过约30cSt。

[0058] 优选的聚（氧化烯）化合物是满足上述粘度要求的聚（氧化烯）二醇化合物和其一元醚衍生物，其包括醇或多元醇与烯化氧（如氧化丙烯和/或氧化丁烯，使用或不使用氧化乙烯）反应形成的重复单元，特别是这样的产物，其中分子中至少80摩尔％的氧

化烯基团得自 1,2- 氧化丙烯。关于制备这种聚（氧化烯）化合物的详细内容可参考例如 Kirk-Othmer 的化学百科全书（第三版），第 18 卷，633-645 页 (Copyright1982by John Wiley & Sons) 及其引用的参考文献，以上 Kirk-Othmer 的化学百科全书中的摘录及引用的参考文献全部引入作为参考。美国专利 2,425,755、2,425,845、2,448,664 和 2,457,139 也描述了这样的制备过程，在此也全文引入作为参考。

[0059] 特别优选的聚（氧化烯）化合物的子集包括一种烷基聚（氧化烯）一元醇或其混合物，其在未稀释状态下是一种可溶于汽油的液体，在 40℃时粘度至少约为 70 厘泊 (cSt)，且在 100℃时粘度至少约为 13cSt。典型地，在这些温度的最大粘度是在 40℃时不超过约 400cSt，且在 100℃时粘度不超过约 50cSt。更优选地，在 40℃时它们的粘度将不超过约 300cSt 且在 100℃时粘度将不超过约 40cSt。最优选地，聚（氧化烯）化合物在 40℃时粘度将不超过约 200cSt 且在 100℃时粘度将不超过约 30cSt。这些化合物中，特别优选由至少约 8 个碳原子（更优选约 10 至 18 个碳原子）的一种醇或醇的混合物通过丙氧基化形成的一元醇。

[0060] 依照本发明使用的聚（氧化烯）化合物将含有大量支链的氧化烯单元（例如甲基二亚甲基氧单元和 / 或乙基二亚甲基氧单元）使得聚（氧化烯）化合物可溶于汽油。

[0061] 另一类载体流体是液体聚烯烃 (polyalkylene)，例如聚丙烯、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、丙烯和异丁烯的共聚物以及丙烯、丁烯和异丁烯的共聚物或它们的混合物。其他有用的聚烯烃 (polyalkylene) 包括氢化的聚丙烯、氢化的聚丁烯、氢化的聚异丁烯等等。优选的聚烯烃 (polyalkylene) 载体流体包括在美国专利 6,048,373 中教导的分子量分布小于 14 的聚丁烯。这一类材料与其他载体流体一起使用例如在美国专利 5,089,028 和 5,114,435 中进行了描述，其公开的内容在此引入作为参考。

[0062] 在一些情况下，可以在载体流体中合成曼尼希碱除垢剂 / 分散剂。在另一些实例中，预形成的除垢剂 / 分散剂与适量的载体流体混合。如果期望，除垢剂 / 分散剂可以在合适的溶剂或载体流体中形成，然后与另加量的相同或不同载体流体混合。

[0063] 相对于在优选的添加剂包装 (paclkage) 和本发明的燃料组合物中的曼尼希碱，所用液体载体的比例是这样的，使得该燃料组合物在发动机中消耗时与相同发动机使用除了缺少液体载体外相同的组合物操作后的进气阀清洁度相比较，使得进气阀清洁度得到改善。因此通常，载体流体与除垢剂 / 分散剂的重量比，以活性成分为基础，即不包括制备曼尼希碱中所用的溶剂（如果有的话），在其形成之时或之后但在加入载体流体之前，将通常落入约在 0.3:1 至约 2.0:1，优选约 0.5:1 至约 1.5:1 的范围。

[0064] 典型地，本发明的添加剂浓缩物含有约 12 至 69wt％，优选约 22 至约 50wt％的曼尼希碱除垢剂 / 分散剂，以活性成分为基础。添加剂浓缩物也可含有载体流体，其水平根据期望的载体与曼尼希碱除垢剂 / 分散剂的比例来确定。

[0065] 当配制本发明的燃料组合物时，使用足量的曼尼希产物和载体流体（包括或不包括其它添加剂）以减少或抑制沉积物在内燃机中的形成。因此燃料将含有较少量的曼尼希碱除垢剂 / 分散剂与液体载体流体，其比例如上以控制或减少发动机沉积物的形成，特别是进气系统的沉积物，且更特别是火花点火的内燃机中进气阀的沉积物。通常来讲，本发明燃料将含有如上定义以活性成分为基础的曼尼希碱除垢剂 / 分散剂，其量约为 5 至约

300ptb[燃料添加剂重量（磅）/燃料体积（千桶）]，优选约 10 至 200ptb 的曼尼希碱除垢剂 / 分散剂。在优选的燃料组合物中，其中使用液体载体流体，载体流体的总量将优选是每重量份曼尼希除垢剂 / 分散剂（以活性成分为基础）约 0.3 至约 2.0 重量份，更优选载体流体的含量是每一份曼尼希除垢剂 / 分散剂约 0.4 至 1.0 重量份。

[0066] 其他添加剂

[0067] 其他任选的添加剂，例如一种或多种燃料可溶的抗氧化剂、破乳剂、防锈剂或缓蚀剂、金属钝化剂、燃烧改良剂、醇共溶剂、辛烷值增进剂、排放物减少剂、摩擦改良剂、润滑添加剂、辅助除垢剂 / 分散添加剂、杀微生物剂、抗静电添加剂、减阻剂、去雾剂、抗爆添加剂、防冻液、抗阀座退缩 (anti-valve seatrecession) 添加剂、助燃剂、标示物、染料和多功能添加剂（例如甲基环戊二烯基三羰基锰和 / 或其他环戊二烯基三羰基锰化合物）也可包括在本发明的燃料和添加剂浓缩物中。无论选择何种组分，用于本发明组合物中，每一组分存在的量应至少足够发挥其预期的在最终燃料组合物中一种或多种功能。

[0068] 在一个优选的实施方案中，添加剂浓缩物另外含有至少一种沸点低于约 200 摄氏度的惰性烃溶剂。

[0069] 基础燃料

[0070] 用于制备本发明燃料的基础燃料是任何且全部适合火花点火内燃机使用的基础燃料，例如无铅车用汽油和航空汽油，以及所谓的调和汽油，其典型地含有汽油沸程的烃和燃料可溶的氧化混合 (oxygenated blending) 组分例如醇、醚和其他适合的含氧有机化合物。优选的混合剂 (blending agents) 包括燃料可溶的醇例如甲醇、乙醇和它们的高级同系物，以及燃料可溶的醚例如甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲基叔戊基醚及类似化合物，和这些物质的混合物。使用含氧化合物 (oxygenate) 时，在基础燃料中以体积计存在量通常低于约 25%，且优选是这样的量，其在全部燃料中提供以体积计范围为约 0.5% 至约 5% 的氧含量。但是只要被视为需要、适宜或预期，在本发明的应用中偏离这些比例范围是允许的。

[0071] 用于制备本发明优选燃料的添加剂可以单独或以各种子组合的形式掺入基础燃料。但是，当以添加剂浓缩物形式时，优选混合全部组分同时使用本发明的添加剂浓缩物，因为这利用了各种成分组合所提供的相互相容性。同时使用浓缩物减少了混合时间且减少了混合失误的可能性。

[0072] 在内燃机中沉积物形成的控制

[0073] 本发明的燃料添加剂可用于控制（也就是防止和 / 或去除）火花点火或压缩（例如柴油）的内燃机中的沉积物。虽然在本领域的研究中重点关注的首先是与进气阀沉积物有关的，此外在一定程度下还有燃烧室沉积物，已经发现本发明的燃料添加剂用途更加广泛。它们不仅可以用于防止 / 去除进气阀中的沉积物，还发现在所谓“较冷的”发动机部位控制沉积物也是有效的，特别是例如气口式燃料喷射器。另一个应用是防止汽油直接喷射器堵塞。

[0074] 因在进气阀和进气口形成的沉积物可以限制空气流动且改变在气缸内的空气流型，所以会减少发动机功率。冷起动和暖机操纵性都可能受不利影响，并且排气排放物可能增加。在进气阀的其他阀沉积物问题包括阀粘连和阀燃烧。本发明的燃料添加剂在控制这些类型的沉积物方面是有效的。

[0075] 燃烧室是另一个与沉积物形成有关的发动机部位。燃烧室沉积物会增加辛烷值要求 (ONR)，因为它们往往增加燃烧温度和压缩比。如果燃烧室沉积物的形成引起发动机的 ONR 增加很多，那么推荐的汽油 AKI 未必能防止爆震或与在装备有爆燃传感器的车辆中抗爆同时发生的功率损失。燃烧室沉积物干扰 (CCDI) 和燃烧室沉积物剥落 (CCDF) 是某些发动机中可能出现的另外的发动机沉积物问题。当冷的发动机出现砰的噪音时，CCDI 本身可能出现，这是由于在一些发动机的设计中在活塞顶和气缸盖的发动机沉积物之间的物理接触造成。由当燃烧室沉积物剥落且残存在阀面和阀座之间时出现 CCDF，由于差的阀密封，造成低的压缩压力。本发明的燃料添加剂在控制这些类型的沉积物方面也是有效的。

[0076] 燃料喷射器和化油器也是所考虑的部位，其中可能出现沉积物形成。在燃料喷射器的小的燃料通道中的沉积物，例如喷射器轴沉积物，可能减少燃料流动并改变喷射形状，其会导致对能量、燃油经济性和操控性的不利影响。当化油器还使用小通道和孔来计量燃料时时，沉积物也会使化油器式发动机出现相似的问题。此外本发明的燃料添加剂在控制这些类型的沉积物方面是有效的。

[0077] 如上说明，还发现本发明的燃料添加剂在较冷发动机范围控制沉积物是有效的。例如，气口式燃料喷射器 (PFI) 沉积物表示沉积物可以出现的发动机的另一区域，其会影响发动机的性能。例如在发动机被关掉之后的热蓄积时期会形成 PFI 沉积物。剩余在喷射器尖端的汽油残渣被暴露于高温，这比流过喷射器的汽油通常经历的时间更长，这样会导致汽油降解而引起沉积物的形成。这些沉积物会限制燃料流动且通过局部阻塞或堵住汽油喷射器尖端的计量口来改变喷射形状。本发明的燃油添加剂在控制这些类型沉积物方面是有效的，否则在较冷的发动机部位中可能出现。

[0078] 下面的实施例是进一步说明，而不是限制根据本发明的实施方案。这里描述使用的百分比、比例、份数和数量除非另外说明均为重量。

[0079] 实施例

[0080] 实施例 1

[0081] 1,2- 二氨基环己烷 - 甲酚曼尼希 (“DAC-C Mannich”) 的制备过程

[0082] 本发明的实施性和优点通过下面的实施例来证明，给出实施例的目的是为了说明本发明而不是限制。在每一个曼尼希缩合反应中应用下面的通用方法。本发明的曼尼希反应产物通过顺式和反式异构体混合物形式的 1,2- 二氨基环己烷 (“DAC”)、聚异丁烯取代的邻甲酚 (“PIB- 甲酚”) 和甲醛 (“FA”) 反应来制备。PIB- 甲酚通过用数均分子量为约 900 的聚异丁烯使邻甲酚烷基化来形成。DAC、PIB- 甲酚和 FA 以下面的方式在装备有机械搅拌、氮气流入、迪安 - 斯达克榻分水器和加热罩的树脂烧瓶中反应。将溶剂、Aromatic-100 与 PIB- 甲酚引入到烧瓶中，伴随着轻微的放热将混合物加热到 40℃。在这一步加入总计量的 Aromatic-100 的约 75%。搅拌混合的物质并加热至 40℃，以使组分在氮气 (N_2) 覆盖下进行混合。在烧瓶中氮气的压力保持在约 0.1SCFH。当混合物均匀时，加入 DAC。化合 (combination) 的温度为 40-45℃。在持续的强力搅拌下逐步加入 FA(37%)。在温度升高到 45-50℃的过程中会注意到轻微的放热。温度升高至 80℃并保持 30 至 60 分钟。使用迪安 - 斯达克榻分水器将温度升高至 145℃蒸馏。在约 30 分钟开始蒸馏，温度为约 95-105℃。一旦蒸馏开始，氮气流量调整为 0.5SCFH。温度在 145℃保持约另外 2 到 2.5 小时。蒸馏后，根据反应烧瓶中产物的总重，计算带给最终包装组合物 25%溶剂所需的另外溶剂量，并

加入。在曼尼希反应中使用的 DAC:PIB- 甲酚 :FA 的摩尔比分别为 1.0:1.0:1.0。为了描述的目的,经过本实施例获得的曼尼希反应产物被称为“DAC-C 曼尼希”。

[0083] 对比曼尼希产物

[0084] 本发明范围之外的曼尼希反应产物是商业上可获得的,包括 1,3-DAP 曼尼希 (也就是 1,3- 二氨基丙烷曼尼希)、PBC-PA 三嗪曼尼希 (也就是用聚异丁烯烷基化的长链烷基化邻甲酚 - 丙胺三嗪曼尼希) 和 EDA 曼尼希 (也就是乙二胺曼尼希)。

[0085] 性能试验

[0086] 用代表本发明的曼尼希反应产物 (“DAC-C 曼尼希”;实施例 1) 和对比曼尼希产物进行下面的性能试验。

[0087] I :Intrepid IVD 车辆试验 :进气阀沉积物 (IVD)。这种发动机清洁度评估 IVD 试验与标准 BMW IVD 试验 (ASTMD5500) 相似,区别在于用 Dodge Intrepid 发动机代替 BMW 发动机,并且使用底盘实验 (chassis dyno) 来代替里程积累的道路方法 (road route for mileage accumulations)。

[0088] II :ASTM D-6421,PFI 台架试验 :气口燃料台架试验,其中“通过”等级是小于 10% 堵塞率 (plugging rate)。

[0089] III :ASTM D-5598,克莱斯勒涡轮增压器 (Chrysler Turbocharger)PFI 试验 :气口式燃料喷射器 (PFI) 发动机试验。

[0090] 这些试验提供了在特殊曼尼希除垢剂存在下观察出现的沉积物形成水平的直接测量手段。Intrepid IVD 车辆试验处理率 (treat rate) 和结果记录在下面的表 1。

[0091] 表 1

[0092]

样品号	曼尼希添加剂	处理 (PTB)	IVD(毫克)
1	DAC-C 曼尼希	26	0.0
A	1,3-DAP 曼尼希	28.8	35.1
B	PBC-PA 三嗪曼尼希	28.8	32.3
C	1,3-DAP 曼尼希	28.8	77.2
D	EDA 曼尼希	25.6	40.1

[0093] ASTM D-6421PFI 台架试验的处理率和结果记录在下面的表 2。

[0094] 表 2

[0095]

样品号	曼尼希添加剂	处理 (PTB)	PFI 沉积物 (堵塞率,%)
2	DAC-C 曼尼希	41.8	2.5
E	EDA 曼尼希	41.8	21.8
F	1,3-DAP 曼尼希	41.8	17.1

[0096] 从表 1-2 的结果可以看出,与商业上的曼尼希产物相比较,代表本发明的反应产物 (DAC-C 曼尼希) 在 IVD 和 PFI 台架试验中表现出优良的和较好的除垢性,通过实施例 1 的曼尼希产物较低量的沉积物形成来体现。

[0097] 还在 ASTM D-5598,克莱斯勒涡轮增压器 (Chrysler Turbocharger)PFI 发动机中以常规的无铅燃料评价代表本发明的曼尼希反应产物的效果。不含添加剂的基础燃料也进行试验。结果在下面的表 3 中提供。

[0098] 表 3

[0099]

样品号	曼尼希添加剂	处理 (PTB)	PFI 沉积物（堵塞率，%）
3	DAC-C 曼尼希	80	0.42
G	基础燃料	无	>5

[0100] 很明确，通过上面表格中的检验，与市售的曼尼希产物或未处理的基础燃料比较，代表本发明的曼尼希反应产物 (DAC-C 曼尼希）在发动机试验中表现出优良的和改善的性能，由使用本发明的曼尼希反应产物获得的 PFI 沉积物数量的减少来证明。

[0101] 实施例 2

[0102] 使用与在实施例 1 的 DAC-C 曼尼希所述的相似方式按照下面的反应物摩尔比来制备另外的曼尼希反应产物。分别是，样品 4 :DAC:PIB- 甲酚 :FA 为 1.0:1.0:1.0，和样品 5 : DAC:PIB- 甲酚 :FA 为 1.0:2.0:2.0。

[0103] 性能试验

[0104] 样品 4 和 5 的曼尼希反应产物分别进行 M102E(CEC-05-A-93) 发动机清洁度评价试验。未处理的基础燃料也使用相同的标准发动机来分别试验（样品 F)。

[0105] M102E(CEC-05-A-93) 试验的处理率（基于固体含量）和结果报道在下面的表 4。

[0106] 表 4

[0107]

样品号	处理 (PTB)	IVD（毫克）
4	38.8	27.2
5	38.8	38.5
F	0	405.9

[0108] 从表 4 的结果可以看出，与未处理的基础燃料（样品 F) 相比较，代表本发明的曼尼希反应产物样品 4 和 5 在 IVD 试验中表现出优良的和较好的除垢性，由它们显著更低量的沉积物形成来表明。发现与市售的曼尼希添加剂产物相比，代表本发明的曼尼希反应产物提供较好的污垢率 (stain rate)。

[0109] 需要理解的是，在本说明书和权利要求书中所有的化学名称所指的反应物和组分，无论单数还是复数，被认为它们在与由化学名称或化学类型所指的其他物质（例如基础燃料、溶剂等）接触之前存在。无论是在得到的混合物、溶液或反应介质本身中发生何种化学变化、化学转化和 / 或化学反应，若存在的话，这些化学变化、化学转化和 / 或化学反应都是在依照本发明公开所述的条件下使这些特定反应物和 / 或组分汇合在一起时得到的自然结果。因此已确认这些反应物和组分作为进行所需化学反应（例如曼尼希缩合反应）或形成所需组合物（如添加剂浓缩物或添加的燃料混合物）时一起带来的组分。另外，还应该认识到添加剂组分本身可被单独添加到基础燃料中或与基础燃料混合，和 / 或用作形成预先形成的添加剂组合和 / 或子组合的组分。同样，预先形成的添加剂浓缩物（其中更高比例的添加剂组分通常与一种或多种稀释剂或溶剂混合在一起）可被形成，使得随后该浓缩物可与基础燃料在形成最终燃料组合物的过程中混合。因此，虽然此后权利要求书可能用现在时提及了物质、组分和 / 或成分（如“含有”、“是”等），但根据本发明这是指物质、组分或成分是其与一种或多种其他物质、组分和 / 或成分第一次混合之前存在或在那时已经存在的物质、组分或成分。因此，在这样的混合操作过程中，物质、组分或成分通过化学反应或转化也许已经失去了原有的身份，这一事实对于准确理解和正确评价本发明公开内容及其权利要求来说是不至关重要的。

[0110] 这里使用的术语“可溶于燃料”是指所讨论的物质在20℃应充分溶解在所选的基础燃料中以用来达到至少使该物质能起预定作用所需的最低浓度。优选地，所述物质在基础燃料中较此有更大的溶解度。但所述物质无需以全部比例溶于基础燃料。

[0111] 引入说明书任何部分提及的每个专利或其他出版物以其全部的内容引入本公开内容，相当于在这里完全公开。

[0112] 本发明在应用上易进行大量变化。因此前面的说明不是用于限制，也不应理解为将发明限制在上述的特例中。相反地，本申请意欲包括法律上所承认的问题而在随后权利要求中提出的及其等价物。