

387935

公告本
C487.3.23
修正本

申請日期	85.4.8
案 號	85104184
類 別	C10L 1/2

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶

387935

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含有機鉬錯合物之燃料組合物
	英 文	FUEL COMPOSITIONS CONTAINING ORGANIC MOLYBDENUM COMPLEXES
二、發明 人創作	姓 名	(1)湯瑪斯·J·卡羅 (2)史蒂夫·G·唐納利
	國 籍	美 國
三、申請人	住、居所	(1)美國康乃狄克州諾沃爾市哈伯·米尤路33號 (2)美國康乃狄克州紐法里菲市諾夫大道24號
	代 表 人 姓 名	賈米·D·萊思羅普

煩請委員明示，本案作上後是否變更原實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

387935

公告本
C487.3.23
修正本

申請日期	85.4.8
案 號	85104184
類 別	C10L 1/2

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶

387935

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含有機鉬錯合物之燃料組合物
	英 文	FUEL COMPOSITIONS CONTAINING ORGANIC MOLYBDENUM COMPLEXES
二、發明 人	姓 名	(1)湯瑪斯·J·卡羅 (2)史蒂夫·G·唐納利
	國 籍	美 國
三、申請人	住、居所	(1)美國康乃狄克州諾沃爾市哈伯·米尤路33號 (2)美國康乃狄克州紐法里菲市諾夫大道24號
	代 表 人 姓 名	賈米·D·萊思羅普

煩請委員明示，本案作上後是否變更原實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 1995-5-26 案 號 : 08/451,291 , ☐ 有 ☒ 無 主 張 優 先 權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之背景

本發明係關於改良的石油燃料組合物。更特定而言，其係關於具有改良安定性之汽油及柴油燃料組合物。

供內燃機用之石油馬達燃料，尤其是火花點火式內燃機用之汽油及壓縮機用的柴油燃料，於暴露於氧大氣時易於形成不溶性的焦油或膠。衍生自催化精煉製程之燃料於貯存期間膠之形成特別嚴重。汽油中膠之形成為不飽和成份，尤其是二烯類或高度不飽和化合物，氧化及聚合之結果，所生成的產物為樹脂樣膠。同樣地，柴油燃料於貯存期間形成膠。一些類型的膠可溶於燃料中而於燃料蒸發後形成殘餘物。因此，在燃料射出系統上會形成膠之積垢。再者，當含有溶解膠之貯料被摻合在一起時，會形成不溶性固體粒子。粒子會阻塞燃料濾器及射出系統。所以當馬達燃料被貯存任何一段長時間時，將能抑制氧化性膠形成之添加劑納入燃料中。

現發現石油燃料，尤其是易於形成氧化性膠之馬達燃料可藉納入某些有機雜環鉬錯合物而安定化。鉬化合物被廣泛用於潤滑劑中，但至目前為止，尚不知其在供內燃機用之燃料中能提供保護作用及防止膠之形成。

發明之概述

依照本發明，提供一種安定化馬達燃料組合物，其包含主要部份之選自汽油及柴油之石油燃料以及少量能有效抑制氧化性膠形成之雜環鉬錯合物，該雜環鉬錯合物藉(a)二元醇、二元胺或胺基醇化合物與(b)鉬源反應而製備，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

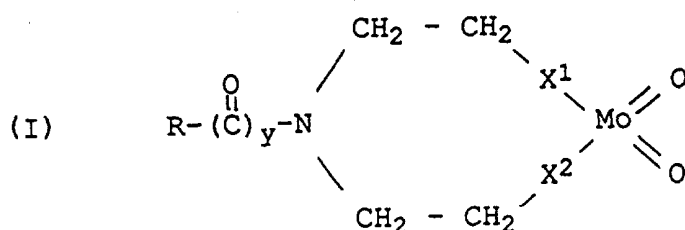
裝

訂

原

五、發明說明 (2)

該鉬源之量足以使鉬占錯合物重量之約2.0至20.0%且具有如下式之主要成份：

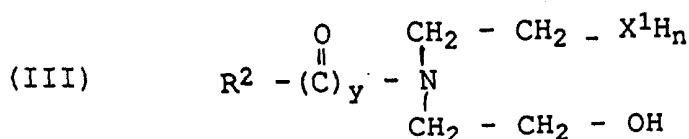
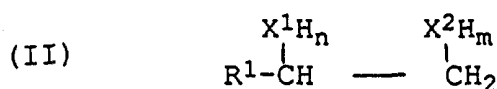


其中 X^1 及 X^2 各選自 O 及 HN 基， $y = 0-1$ ，以及 R 為總計具有 8-22 個碳原子之烷基，具有外懸或內部氧之烷基，及脂族酸殘基。

發明之詳細說明

雜環鉬錯合物為不含磷及硫之反應產物。錯合物可藉數種已知方法製備。

美國專利第 5,412,130 號揭示一種雜環鉬酸鹽之製法，其係藉如式 (I) 或 (II) 之二元醇、二元胺或胺基醇與鉬源於存在相轉移劑下反應而製備：



其中 X^1 及 X^2 代表 O 或 N；當 X^1 或 X^2 為 O 時 n 或 $m = 1$ 以及當 X^1 或 X^2 為 N 時 n 或 $m = 2$ ； R^1 及 R^2 代表 C_8-C_{22} 烷基，具有外懸或內部氧的 C_8-C_{22} ，以及 C_8-C_{22} 脂族酸殘基。其之烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

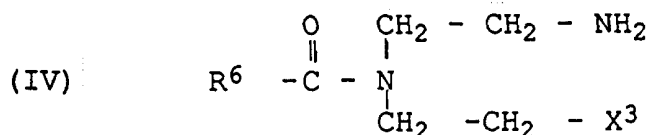
訂

原

五、發明說明(3)

基，例子包括羥乙基、烷氧基及羧烷基等。

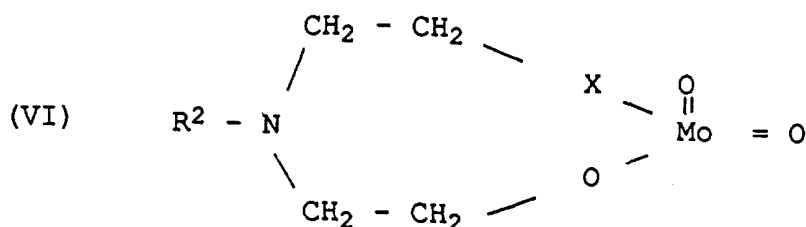
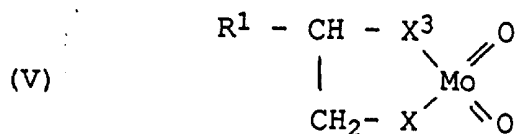
相轉移劑具有下列式(IV)：



其中 R^6 為 C_8-C_{22} 烷基或 C_8-C_{22} 脂族酸殘基以及 X^3 為羥基或胺基。

鉬源為能與轉移劑反應以形成酯型鉬錯合物之含氧鉬化合物。鉬源包括鉬酸銨、鉬氧化物及其混合物。鉬源以足量被添加，以使鉬為產物之約 2.0 至 20%，以 6.0 至 12.0% 為較佳。

當轉移劑被加至如式(II)及(III)之受體分子時，鉬從轉移錯合物被移轉至受體分子，以形成如式(V)或(VI)之被雜原子取代的鉬化合物：



其中 R^1 及 R^2 為 C_8-C_{22} 烷基、具外懸或內部氧之 C_8-C_{22} 烷基、 C_8-C_{22} 脂族酸或油殘基， X 及 X^3 為 O 或 HN 基。

另一在實施本發明上有用之鉬錯合物為脂族油、二乙醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

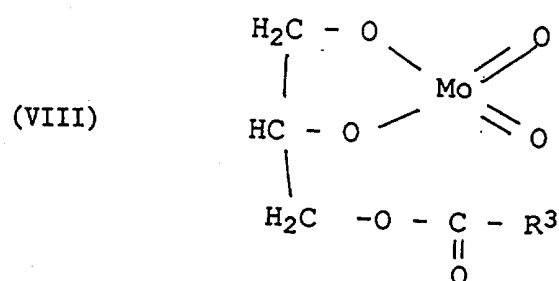
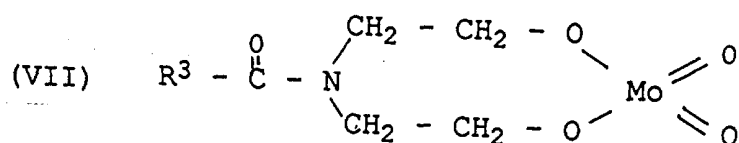
裝

訂

原

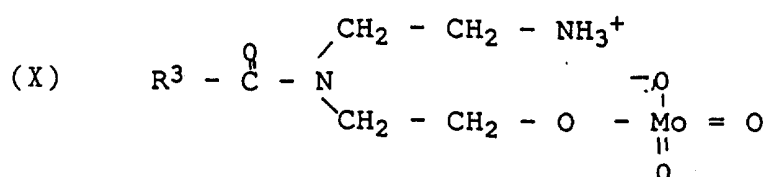
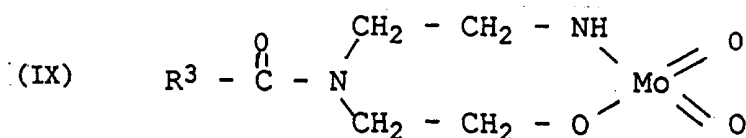
五、發明說明(4)

胺與鉬源之反應產物，其係藉美國專利4,889,647號所述之方法製備。咸信主要成份為具有下列結構式(VII)及(VIII)者：



其中R³代表具有至多22個碳原子之脂族酸殘基。上述鉬源以足使鉬占反應產物0.5-10.0%之量被添加。

本發明之另一雜環鉬錯合物為2-(2-胺基乙基)胺乙醇之脂族衍生物與鉬源之反應產物，其係藉美國專利5,137,647號所述之方法製備。咸信主要成份具有下列結構式(IX)及(X)：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(5)

其中 R^3 代表脂族酸殘基。

脂族酸可為飽和或不飽和。尤其有用者為月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞麻油酸及次亞麻油酸。較佳者為總計含有至少8個碳原子之脂族酸殘基，其可含有22個或以上的碳原子，較佳總計含有12個或以上的碳原子。

鉬源為能與2-(2-胺基乙基)胺基乙醇之脂肪酸衍生物反應以形成酯型鉬錯合物之含氧化合物。

本發明之鉬錯合物在安定為輕質石油蒸餾物之一般液態燃料組合物上特別有用。此等燃料中有供內燃機用之馬達燃料，其一般被稱為汽油及柴油。此等燃料藉各種方法諸如分餾、熱裂解、催化裂解及催化精製而製造。烯系汽油摻合物藉聚合法製造。二聚法被用來製造被稱為「二聚」(dimate)汽油之汽油。石油系燃料為直鏈及分支鏈烷烴、環烷烴、烯烴、芳族烴與酸性污染物之複雜混合物。此等燃料之性質為熟悉本技術者所熟知。沸點在37至205℃範圍內的輕質石油餾出物被用做汽油。柴油燃料由沸點在163至400℃範圍內之石油餾出物組成。該規格係由美國測試材料協會訂立，燃料油遵照ASTM規格D396-80以及汽油遵照ASTM規格D439-79。

不論製造方法為何，馬達燃料於貯存期間通常有氧化性降解之困擾。本發明之鉬錯合物在對抗膠形成及防止對燃料性能有不利影響之堆積物生成上特別有效。抑制劑之有效量，依燃料之類型而定，通常為燃料組成物之7ppm至8000ppm，以175ppm至4000ppm為較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(6)

燃料組合物可含有其他工業一般使用的添加劑，諸如防震劑、銹抑制劑、金屬去活化劑、上部圓筒潤滑劑、清潔劑、分散劑及其他抗氧化劑如苯二胺、胺基酚及受阻酚型抗氧化劑。

燃料於實際貯存時之安定性視各種因素而定，諸如組成、暴露於氧及貯存溫度。預測貯存期間膠形成之試驗按下述方法進行。本文中所有之百分率除非另有指定均係按重量計。

實施例 1

汽油之安定性藉依照 ASTM 法 D-525 進行之氧化安定性試驗測定。樣品在充填有氧之高壓容器中於 100psi 及 98-102°C 下被氧化。記錄壓力直至達到壓力-時間曲線中之彎折點，樣品達到該點所需之時間為被觀測到之誘導期，其為貯存期間形成膠傾向之指標。

結果被彙整於表 I 中，樣品 A 含有未經安定劑處理之汽油，而樣品 B 含有椰子油，2,2'-亞胺貳乙醇與鉬含量為 8.1% 之三氧化鉬之反應產物。樣品 B 顯示貯存安定性良好。

表 I		
樣品	添加劑, ppm	誘導期
A	—	8 小時 45 分鐘
B	840	17 小時

實施例 2

柴油燃料 2 號之安定性藉依照 ASTM D2274 法進行之氧化安定性試驗測定。一已被測定體積之經過濾燃料油於 95°C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

被老化，同時氧被連續成泡通入樣品中。老化16小時後，測定所形成不溶物質之總量。

樣品C含有未加添加劑之燃料油，以及樣品D含有燃料油及實施例I所述之鉬添加劑。如表II之數據所示，樣品D顯示良好的安定性。

表 II

樣品	柴油燃料	添加劑	可濾除之 不溶物	黏附之不 溶物	不溶物總量
	2號				
	份數	份數	mg/100ml	mg/100ml	mg/100ml
C	100.000	--	1.97	2.03	4.00
D	99.933	0.067	0.60	0.97	1.57

本發明之添加劑尚賦與燃料油耐磨性，因此能增進內燃機之馬力、經濟效益、性能及耐磨性。含有本發明鉬添加劑之燃料油之改良耐磨性被示於實施例3中。

實施例3

本發明之添加劑依照ASTM D4172法藉四球耐磨試驗(Four-Ball Wear Test)評估。四個略微拋光之鋼球(直徑為12.5mm)被置於試驗杯中並被浸於試驗樣品內。受試燃料為柴油燃料2號。該試驗於93.3℃及負載為20kg下，以1800rpm之旋轉速度進行1小時。

將實施例1所述之本發明添加劑以表II所示之量加到燃料油中。含有本發明添加劑之燃料組合物顯示改良的耐磨性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(8)

表 Ⅲ

燃料油 2 號之四球耐磨試驗

樣 品	活 性 成 份	百 分 率	Scar. mm
E	無		0.77
F	實施例 1 之化合物	0.067	0.36
G	實施例 1 之化合物	0.1	0.33
H	實施例 1 之化合物	0.5	0.40

上述實施例顯示本發明之各種態樣。其他變異為熟悉本技術者所顯而易知以及該修改在申請專利範圍所界定之本發明範圍之內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 含有機鉬錯合物之燃料組合物)

石油馬達燃料之氧化安定性藉在燃料中加入有效量的雜環鉬錯合物而改良，該雜環鉬錯合物藉(a)二元醇、胺基或胺基醇化合物與(b)足以使鉬為錯合物重量之2.0至20.0%之鉬源反應而製備。

英文發明摘要(發明之名稱： FUEL COMPOSITIONS CONTAINING ORGANIC MOLYBDENUM COMPLEXES)

Oxidative stability of petroleum motor fuel is improved by adding to the fuel an effective amount of heterocyclic molybdenum complex prepared by reacting (a) diol, amino or amino-alcohol compound and (b) a molybdenum source sufficient to yield about 2.0 to 20.0 percent of molybdenum based on the weight of the complex.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

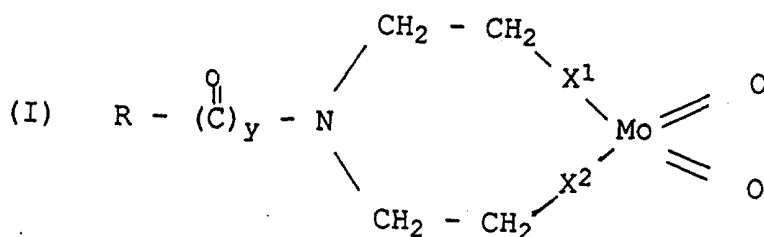
裝

訂

線

六、申請專利範圍

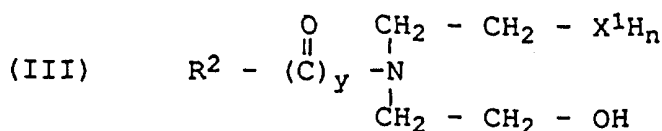
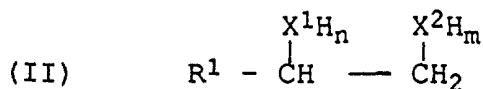
1. 一種安定化之馬達燃料組合物，其包含主要部份之選自汽油及柴油燃料之石油燃料及少量能有效抑制氧化性膠形成之雜環鉬錯合物，該雜環鉬錯合物藉下列成份反應而製備：(a)二元醇、二元胺或胺基醇化合物，以及(b)鉬源，其量足以使鉬為錯合物重量之約2.0至20.0%及具有如下列式(I)之主要成份：



其中 X^1 及 X^2 各獨立選自 O 及 HN 基， y 為 0 至 1，及 R 為總計具有 8-22 個碳原子之烷基、具外懸或內部氧之烷基及脂族酸殘基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之安定化燃料組合物，其中鉬錯合物之存在量為燃料組合物之 7ppm 至 8000ppm。

3. 一種安定化之馬達燃料組合物，其包含主要部份之選自汽油及柴油燃料之石油燃料及少量能有效抑制氧化性膠形成之雜環鉬錯合物，該雜環鉬錯合物藉 (a) 如下式 (II) 或 (III) 之二元醇、二元胺或胺基醇化合物：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

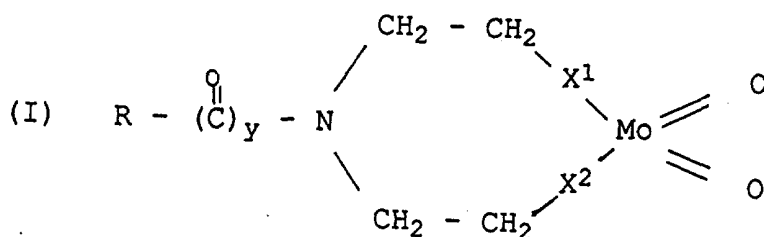
線

煩請委員明示，本發明之實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

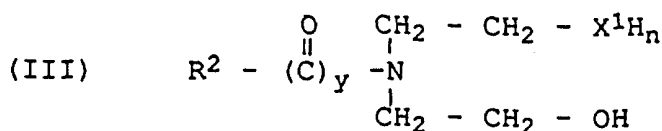
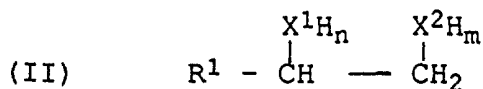
1. 一種安定化之馬達燃料組合物，其包含主要部份之選自汽油及柴油燃料之石油燃料及少量能有效抑制氧化性膠形成之雜環鉬錯合物，該雜環鉬錯合物藉下列成份反應而製備：(a)二元醇、二元胺或胺基醇化合物，以及(b)鉬源，其量足以使鉬為錯合物重量之約2.0至20.0%及具有如下列式(I)之主要成份：



其中 X^1 及 X^2 各獨立選自O及HN基， y 為0至1，及 R 為總計具有8-22個碳原子之烷基、具外懸或內部氧之烷基及脂族酸殘基。

2. 如申請專利範圍第1項之安定化燃料組合物，其中鉬錯合物之存在量為燃料組合物之7ppm至8000ppm。

3. 一種安定化之馬達燃料組合物，其包含主要部份之選自汽油及柴油燃料之石油燃料及少量能有效抑制氧化性膠形成之雜環鉬錯合物，該雜環鉬錯合物藉(a)如下式(II)或(III)之二元醇、二元胺或胺基醇化合物：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

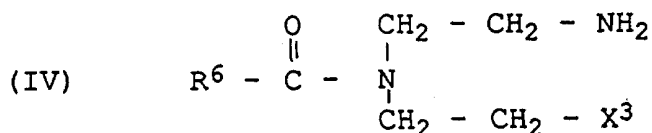
煩請委員明示，本發明之實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

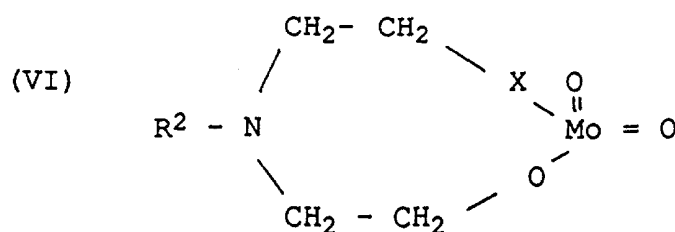
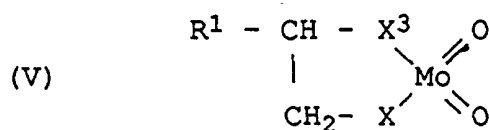
(其中 X^1 及 X^2 代表 O 或 N；當 X^1 或 X^2 為 O 時， n 或 $m = 1$ ，以及當 X^1 或 X^2 為 N 時， n 或 $m = 2$ ； $y = 0$ 或 1 ； R^1 及 R^2 代表 C_8-C_{22} 烷基，具外懸或內部氧之 C_8-C_{22} 烷基，以及 C_8-C_{22} 脂族酸殘基)，

與 (b) 量足以使鉬為錯合物重量之約 2.0 至 20.0% 之鉬源，於存在如下式 (IV) 之移轉劑下反應而製備：



(其中 R^6 為 C_8-C_{22} 烷基或 C_8-C_{22} 脂族酸殘基，以及 X^3 為經基或胺基)，

以製得具有結構式 (V) 或 (VI) 之鉬錯合物：



(其中 R^1 及 R^2 為 C_8-C_{22} 烷基， C_8-C_{22} 具外懸或內部氧之烷基，及 C_8-C_{22} 脂族酸或油殘基， X 及 X^3 為 O 或 HN 基)。

4. 如申請專利範圍第 3 項之組合物，其中反應產物藉使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

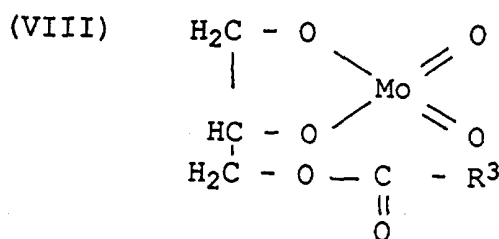
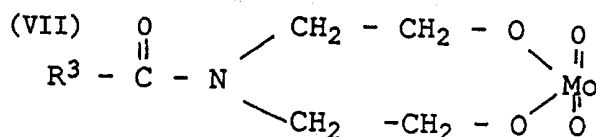
線

六、申請專利範圍

用選自鉬氧化物及鉬酸鉍之鉬源製備。

5. 如申請專利範圍第3項之組合物，其中鉬錯合物具有結構式(V)或(VI)，其中 R^1 及 R^2 為椰子油殘基。

6. 一種安定化之馬達燃料組合物，其包含主要部份之選自汽油及柴油燃料之石油燃料及少量能有效抑制氧化性膠形成之雜環鉬錯合物，該雜環鉬錯合物藉(a)脂族油，(b)二乙醇胺與(c)量足以使鉬占錯合物重量之約0.5至10.0%之鉬源反應而製備，該鉬源具有如式(VII)及(VIII)之主要成份：



其中 R^3 代表 C_8-C_{22} 脂族酸殘基。

7. 一種安定化之馬達燃料組合物，其包含主要部份之選自汽油及柴油燃料之石油燃料及少量能有效抑制氧化性膠形成之雜環鉬錯合物，該雜環鉬錯合物藉(a)2-(2-胺基乙基)胺基乙醇之脂族衍生物，與(b)量足以使鉬占錯合物重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

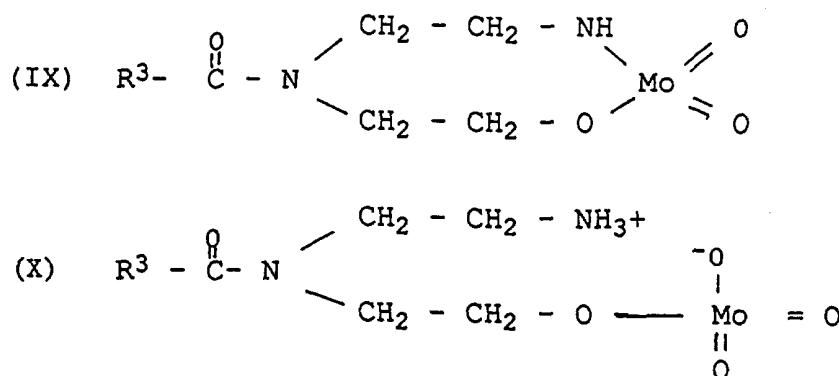
裝

訂

線

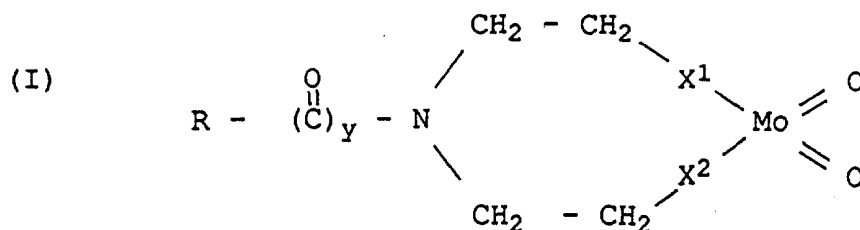
六、申請專利範圍

量之約2.0至20.0%之鉬源反應而製備，該鉬源具有如式(IX)及(X)之主要成份：



其中 R^3 代表 $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$ 脂族酸殘基。

8. 一種安定化石油馬達燃料之方法，其包含在該燃料組合物中加入7ppm至8000ppm雜環鉬錯合物，該雜環鉬錯合物藉(a)二元醇、二元胺或胺基-醇化合物與(b)量足以使鉬占錯合物重量之約2.0至20.0%之鉬源反應而製備，該鉬源具有如式(I)之主要成份：



其中 X^1 及 X^2 各選自 O 及 HN 基， y 為 0 至 1 以及 R 為 $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$ 烷基，具外懸或內部氧之 $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$ 烷基及 $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$ 脂族酸殘基。