

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680039337.7

[51] Int. Cl.

*C10L 1/22 (2006.01)*

*C10L 1/18 (2006.01)*

*C10L 1/14 (2006.01)*

*C10L 10/00 (2006.01)*

*C10L 1/222 (2006.01)*

*C10L 1/224 (2006.01)*

[43] 公开日 2008 年 10 月 22 日

[11] 公开号 CN 101292015A

[51] Int. Cl. (续)

*C10L 1/198 (2006.01)*

*C10L 1/2383 (2006.01)*

*C10L 10/18 (2006.01)*

[22] 申请日 2006.9.20

[21] 申请号 200680039337.7

[30] 优先权

[32] 2005.9.20 [33] EP [31] 05255804.6

[86] 国际申请 PCT/EP2006/066525 2006.9.20

[87] 国际公布 WO2007/039457 英 2007.4.12

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.21

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 G·R·李

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 王长青

权利要求书 1 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

燃料组合物

[57] 摘要

本发明提供燃料组合物，所述组合物包含大量内燃机用燃料和少量包含 4 - 64 个独立地选自氨基、羟基和羧酸根基团的末端官能团的燃料相容性树型化合物；和这种组合物作为内燃机中燃料用于控制燃烧室沉积物的用途。

1. 燃料组合物，包含大量内燃机用燃料和少量包含 4-64 个独立地选自氨基、羟基和羧酸根基团的末端官能团的燃料相容性树型化合物。
2. 权利要求 1 的燃料组合物，另外包含选自  $C_1$ - $C_{14}$  链烷醇和 2-乙基己酸的燃料相容性含氧化合物助溶剂。
3. 权利要求 1 或 2 的燃料组合物，其中所述树型化合物是至少一种独立地选自 DAB-Am、PAMAM 和 PAMAM-OH 树型化合物的燃料相容性树型化合物。
4. 权利要求 1-3 任一项的燃料组合物，其中所述树型化合物包含 4-32 个末端官能团。
5. 权利要求 1-4 任一项的燃料组合物，其中所述树型化合物基于整个组合物的存在浓度为 5-500 ppmw。
6. 权利要求 5 的燃料组合物，其中所述树型化合物基于整个组合物的存在浓度为 10-200 ppmw。
7. 权利要求 1-6 任一项的燃料组合物，另外包含烃基数均分子量 (Mn) 为 750-6000 的含氮清净剂，其基于整个组合物的浓度为 25-2500 ppmw。
8. 权利要求 1-7 任一项的燃料组合物，其中所述内燃机用燃料是汽油。
9. 操作内燃机的方法，包括向所述发动机的燃烧室中引入权利要求 1-8 任一项的燃料组合物。
10. 权利要求 1-8 任一项的燃料组合物作为内燃机中燃料用于控制燃烧室沉积物的用途。

## 燃料组合物

### 技术领域

本发明涉及燃料组合物，更特别地涉及包含内燃机用燃料的这种组合物，涉及它们的制备和涉及它们在内燃机操作中的用途。

### 背景技术

US 专利 No. 6,127,481(受让于 DSM Copolymer, Inc.)和相应的出版的欧洲专利申请 EP-A-818 525 公开了用于燃料和/或润滑油的形式为梳形、星型、纳米凝胶和它们的结构组合的支化聚烯烃添加剂，其中多个聚烯烃臂连接到含有重复单元(其包含脂族基团、芳族基团、含杂原子的基团和它们的组合)的主链以提供支化聚合物添加剂，其中添加剂的性能可以方便地针对燃料和/或润滑油组合物的单功能或多功能性能进行调整。

在一个实施方案中，树型化合物用作主链，和树型化合物的反应性端基与聚烯烃预生成臂(prearm)反应以提供聚合物产品，其中端基是聚烯烃类基团。其中树型化合物用作主链的实施例是实施例 15、17、21 和 22。在每个这些实施例中，乙烯-丙烯聚合物臂由末端基团官能化，所述末端基团与树型化合物上的反应性端基反应，和获得的聚烯烃预生成臂与树型化合物反应使得每个反应性端基与聚烯烃预生成臂反应以形成酯、酰亚胺、胺、醚或脲连接键，从而不留下末端氨基、羟基或羧酸根基团。

WO 96/12755(Exxon Chemical Patents, Inc.)公开油溶性树型化合物基冷流改进剂，所述冷流改进剂包含通过多个极性基团连接到树型主体的中心芯，所述树型主体通过多个极性基团连接到烃基外围，所述外围由含有 8-1000 个碳原子的正烷基组成。在所需数目的反应步骤之后或在某些树型化合物的情况下，有限数目的反应步骤可利用，这是因为对生长的空间限制("密集充填")，官能化正烷基结构部分通

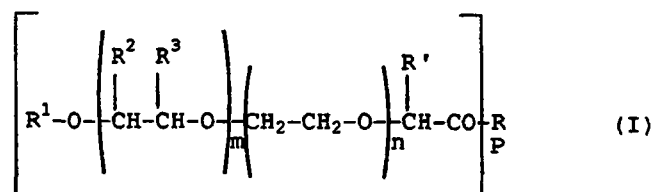
过树型化合物的外部反应性基团连接以形成烃基外围。

这些树型化合物基冷流改进剂用于原油、润滑油或燃料油(如煤油、喷气燃料、柴油、加热油和重质燃料油)。在燃料油中,浓度(w/w)为0.0001-1%(1-10,000 ppmw),优选0.1-0.2%(1000-2000 ppmw)(WO 96/12755 的第7页第5-17行),尽管实施例采用100-200 ppmw(0.01-0.02 %w/w)。

WO 02/102928(Shell International Research Maatschappij B.V.)公开了通过向含沥青质的烃混合物中加入有效量的树型化合物而使沥青质在含沥青质的烃混合物中增溶的方法,和所述烃混合物(除烃以外)包含沥青质和至少一种树型化合物。

沥青质是不溶于正庚烷的芳族烃,和通常根据ASTM D 6560测定。例如通过在油配制物中、在油井设备中或在油管线中形成固体沉积物或暗油泥,沥青质在采油和炼油过程中引起问题。WO 02/102928中的实施例证实沥青质在原油中的增溶,和显示树型化合物的改进性能,所述树型化合物中的一部分末端羟基通过与聚(异丁烯基琥珀酸酐)的反应而改性,其中聚(异丁烯基)链包含约22个异丁烯单元。

WO 97/41092(Shell Internationale Research Maatschappij B.V.)公开下式的烷氧基乙酸衍生物、它们的制备和它们作为燃料添加剂的用途:



其中, R 是通过酰胺或酯键连接到-CHR'-CO-结构部分或每个-CHR'-CO-结构部分的胺、氨基醇或多元醇的残基;

R' 是氢或 C<sub>1-4</sub> 烷基;

R<sup>1</sup> 是 1-300 个碳原子的任选取代烃基;

R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 之一独立地选自氢和 1-10 个碳原子的任选取代烃基, R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 的另一个独立地选自 1-10 个碳原子的任选取代烃基;

m 是 3-200;

$n$  是 0-20, 条件是  $m/n$  为至少 1; 和  
 $p$  是 1-5。

对于可表示为  $R(H)_p$  的胺、氨基醇和多元醇提及许多可能性, 其中通式 I 中的  $R$  表示残基, 和特别说明的是可以使用复合胺如 "Starburst" (商 标) 树型化合物, 如化学式  $[CH_2N((CH_2)_2CONH(CH_2)_2NH_2)_2]_2$  的化合物。后面这种化合物 ("Starburst" (PAMAM, 第 0 代) 树型化合物) 用于实施例 25 从而得到通式 I 的化合物, 其中  $R$  是含有 3 个剩余末端氨基的树型化合物主链。

特别说明的是最优选  $R(H)_p$  选自季戊四醇、三亚乙基四胺和三 (2-氨基乙基) 胺。

可以注意到 (W0 97/41092 中的表 1) 实施例 25 的产品不在测试的材料的最有活性那部分中, 和本领域技术人员在寻求有利的汽油添加剂时, 不会受到鼓励来寻找树型化合物的另外衍生物来代替季戊四醇、三亚乙基四胺和三 (2-氨基乙基) 胺的聚亚烷基二醇衍生物。

现在令人惊奇地发现在内燃机用燃料中引入某些树型化合物可具有预料不到的有益效果, 如在控制燃烧室沉积物中的有益效果。

#### 发明内容

根据本发明, 所提供的燃料组合物包含大量内燃机用燃料和少量包含 4-64 个独立地选自氨基、羟基和羧酸根基团的末端官能团的燃料相容性树型化合物。

如在 W0 96/12755 中所述, Tomalia 等人, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29(1990), 138 描述了树型化合物为三维高度有序低聚物或聚合物。它们可以通过从含有一个或多个反应性位点的引发剂芯开始的反复反应序列获得。向每个反应性位点连接多官能反应物的仅一个官能团。然后使该反应物在每种情况下在反应条件下通过它剩余的官能团与另外的分子 (如果它是多官能的可与初始芯相同, 或为不同的多官能分子等) 反应, 从而避免不希望的副反应例如交联。采用此方式, 在中心芯周围构造起树型主体, 每个反复反应序列将进一步的反应物 (或 '单元') 添加到树枝的末端。Tomalia 描述了聚酰氨基胺 (PAMAM) 树型

化合物的制造；这些物质可以基于作为芯的氨制备，通过 Michael 加成使其与丙烯酸甲酯反应（步骤 A）。使丙烯酸酯分子的羧基与乙二胺的仅一个氨基反应（步骤 B）。获得的三胺芯胞被 Tomalia 称为第 0 代；步骤 A 和 B 的进一步重复提供称为第 1 代的六（亚甲基四）胺。步骤 A 和 B 的进一步重复产生更高的代，其在第 4 代之后得到芯胞的同心球，最外面的球带有外部反应性基团。由 Tomalia 描述的其它树型化合物包括聚乙烯亚胺、烃、聚醚、聚硫醚、聚酰胺、聚酰氨基醇和聚芳基胺树型化合物。这些树型化合物的合成以不同方式描述于例如 US 专利 4,435,548, 4,507,466, 4,558,120 和 4,568,737, 所有这些专利都是 Tomalia 等人的（受让于 The Dow Chemical Company）。

聚酰胺基和酯基树型化合物也由 Newkome 等人描述，J. Am. Chem. Soc., 112(1990)8458。使用长链亚烷基二溴作为芯提供形式为通过亚烷基链连接的两个球的树型化合物（其由 Newkome 称为树（arboral））。U. S. 专利 No. 5,041,516 描述了相似于 Tomalia 的那些但通过“会聚”方案制备的分子，即采用树型化合物的外表面开始，构造楔形分子并最终使多个“楔”与芯分子反应。GB-A-1575507 描述了星型聚合物和它们作为粘度改进剂的用途，这些聚合物基于交联的二乙烯基苯芯和异戊二烯支链；在 EP-A-368395 中通过磺酰胺键将这种烃聚合物官能化以提供羧基端基。

1993 年 8 月 16 日的 O'Sullivan, Chemical and Engineering News 描述了通过如下方式制备的聚丙烯亚胺树型化合物：丙烯腈 Michael 加成到 1,4-二氨基丁烷上和通过雷内钴使腈基还原为氨基。重复四次后，这个过程得到理论上含有 64 个氨基的树型化合物。PCT 申请 WO 93/114147 包括相似的公开内容。所有以上文献的公开内容在此引入作为参考。

可能构造的层数随着反应物而变化，这是因为在树型化合物中的充填紧密度变化和因此在其支链之间的通路尺寸会发生变化。PAMAM 树型化合物具有大的内表面积，其与外表面积成比例，随代数而增加。相反，聚醚树型化合物具有非常少的成比例内表面，它在 3 至 4 代达

到最大值。

如上所述，芯元的后继层可以相同或不同，和可以使用两种或多种反应物的混合物，例如由 Tomalia, Angew Chem. Int. Ed., Engl, 29(1990)在第 148 页所述。

Aldrichimica Acta, Vol. 37, No. 2, 2004 在第 39-57 页提供了 Tomalia 的关于树型化合物和它们作为纳米级合成有机化学的构造嵌段的应用的综述。这个综述之后列出了从 Aldrich 得到的 PAMAM 和磷树型化合物。

Aldrich 的精细化学品和实验室设备手册 2003-2004(英国版)列举了从 Aldrich 获得的树型化合物,其包括多种 DAB-Am 树型化合物(第 545 页)、PAMAM 树型化合物(第 1406-1408 页)和 PAMAM-OH 树型化合物(第 1408 和 1409 页)。其它和相似树型化合物直接从 Dendritech, Inc, Michigan, USA 和 Dendritic Nano Technologies, Inc. Michigan, USA 获得。

优选地，树型化合物是至少一种独立地选自 DAB-Am、PAMAM 和 PAMAM-OH 树型化合物的燃料相容性树型化合物。

末端官能团优选单独选自  $-NH_2$ 、 $-OH$  和  $COOX$  基团，其中 X 表示 H、K 或 Na。

优选地，树型化合物包含 4-32 个末端官能团和更方便地 8-16 个末端官能团，其独立地选自氨基、羟基和羧酸根基团。

树型化合物优选在燃料组合物中存在的浓度为 5-500 ppmw、更优选 10-200 ppmw，基于整个组合物计。

发现可能有用的是燃料组合物另外包含选自  $C_1$ - $C_{14}$  链烷醇和 2-乙基己酸的燃料相容性含氧化合物助溶剂。

本发明的燃料组合物优选另外包含烃基数均分子量 (Mn) 为 750-6000 的含氮清净剂，其基于整个组合物的浓度为 25-2500 ppmw。

燃料组合物优选包含 50-1500 ppmw 和更优选 50-500 ppmw 含氮清净剂。80-250 ppmw 如 100-150 ppmw 的量是非常合适的。

烃基数均分子量 (Mn) 为 750-6000 的含氮清净剂可以是胺如聚异

丁烯一元胺或多元胺,例如聚异丁烯乙二胺、或 N-聚异丁烯基-N', N'-二甲基-1, 3-二氨基丙烷、或酰胺如聚异丁烯基琥珀酰亚胺,和以各种方式描述于例如 US 专利 5, 855, 629 和 WO 0132812。替代地,含氮清净剂可以是曼尼希胺清净剂,例如 US 专利 5, 725, 612 中所述的曼尼希胺清净剂。

特别优选的含氮清净剂是通式  $R^1-NH_2$  的烷基胺,其中  $R^1$  表示基团  $R^2$  或基团  $R^2-CH_2-$  及  $R^2$  表示数均分子量为 750-6000、优选 900-3000、更优选 950-2000 和最优选 950-1350 的烷基,如数均分子量为 950-1050 的聚丁烯基或聚异丁烯基。

含氮清净剂是已知的材料和可以通过已知方法或类似于已知方法的方法制备。例如,US 专利 4, 832, 702 描述了通过如下方式制备聚丁烯基和聚异丁烯基胺:在加氢条件下从适当的聚丁烯或聚异丁烯加氢甲酰化和随后将获得的氧代产品胺化。

合适的烷基胺可以从 BASF A. G. 以商标 "Kerocom" 获得。

尽管内燃机用燃料可以是汽油、柴油、航空汽油或航空燃气轮机燃料,该燃料优选是汽油或柴油,最优选汽油。

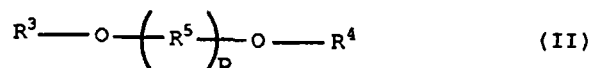
在其中本发明的燃料组合物是汽油组合物的情况下,除含氮清净剂以外该汽油组合物可另外包含一种或多种载体流体、阻蚀剂、抗氧化剂、染料、去雾剂、金属减活剂、以上定义的具有烷基的含氮清净剂以外的清净剂(如聚醚胺)、摩擦改进剂、稀释剂和标记物。

特别合适的载体流体是聚烯烃(如聚异丁烯和聚  $\alpha$ -烯烃)和聚氧化烯化合物。载体流体可方便地以 20-8000 ppmw 如 50-500 ppmw 的总浓度采用。

聚  $\alpha$ -烯烃载体流体主要是三聚体、四聚体和五聚体,和这些材料的合成见 Campen 等人, "Growing use of synlubes", Hydrocarbon Processing, 1982 年 2 月,第 75-82 页。聚  $\alpha$ -烯烃可以是未加氢处理的,但它优选是加氢的低聚物。聚  $\alpha$ -烯烃优选衍生自包含 8-12 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体。此外,它在 100℃ 下的粘度优选为  $6 \times 10^{-6}$  至  $1 \times 10^{-5}$   $m^2/s$  (6-10 厘沲)。衍生自癸烯-1 的聚  $\alpha$ -烯烃是非常合适的。在 100

℃下的粘度为  $8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (8 厘沲) 的聚  $\alpha$ -烯烃是非常合适的。

非常有效的聚氧化烯载体流体优选具有如下通式 II



其中  $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  独立地表示氢原子或烃基, 优选  $\text{C}_{1-40}$  烃基如烷基、环烷基、苯基或烷基-苯基, 每个  $\text{R}^5$  独立地表示亚烷基, 优选  $\text{C}_{2-8}$  亚烷基, 和  $p$  使得聚氧化烯化合物的  $\text{Mn}$  为 400-3000、优选 700-2000、更优选 1000-2000。

优选  $\text{R}^3$  表示  $\text{C}_{8-20}$  烷基和  $\text{R}^4$  表示氢原子。 $\text{R}^3$  优选表示  $\text{C}_{8-18}$  烷基、更优选  $\text{C}_{8-15}$  烷基。 $\text{R}^3$  可方便地是  $\text{C}_{8-15}$  烷基的混合物。

在通式 II 中, 基团  $\text{R}^5$  优选是 1, 2 亚烷基。优选每个基团  $\text{R}^5$  独立地表示  $\text{C}_{2-4}$  亚烷基, 如亚乙基、1, 2-亚丙基或 1, 2-亚丁基。当每个基团  $\text{R}^5$  表示 1, 2-亚丙基时获得非常有效的结果。

烃如聚烯烃的数均分子量可以通过得到极其相似结果的几种技术测定。通常  $\text{Mn}$  可以通过气相渗透法 (VPO) (ASTM D 3592) 或通过现代的凝胶渗透色谱 (GPC) 测定, 例如在 W. W. Yau, J. J. Kirkland 和 D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, 纽约, 1979 中所述。在化合物的结构式已知的情况下, 数均分子量可以计算为它的通式量。

适用于火花点火发动机的典型汽油是沸点为 25-232℃ 的烃的混合物和包括饱和烃、烯烃和芳族烃的混合物。优选是饱和烃含量为 40-80 体积%、烯烃含量为 0-30 体积%和芳族烃含量为 10-60 体积%的汽油调合物。汽油可以衍生自直馏汽油、聚合物汽油、天然汽油、二聚-或三聚的烯烃、从热或催化重整的烃或从催化裂化或热裂化的石油原料用合成方式生产的芳族烃混合物、或它们的混合物。汽油的烃组成和辛烷值不是关键的。辛烷值  $(\text{R}+\text{M})/2$  通常大于 85。可以使用任何

常规汽油。例如，在汽油中烃可以由至多实质量的通常已知用于汽油的常规醇或醚(其包括生物燃料组分)或酯生物燃料组分如乙酰丙酸乙酯替代。

汽油优选是无铅的，和这可能由法律要求。在允许的情况下，无铅抗爆化合物和/或阀座回退保护剂化合物(如已知的钾盐、钠盐或磷化合物)可以存在。

现在汽油固有地是低硫燃料，如包含小于 200 ppmw 的硫。

在本说明书中，组分的量(浓度)(%v)(ppmw)是活性物质的，即排除挥发性溶剂/稀释剂材料。

本发明的汽油组合物可以通过包括如下操作的方法制备：使汽油和燃料相容性树型化合物以及任何其它组分如含氮清净剂变成掺合物。

如需要将燃料相容性树型化合物和以上列举的任何另外的组分如含氮清净剂、燃料相容性含氧化合物助溶剂、阻蚀剂、抗氧化剂等共混合，优选与合适的稀释剂一起在添加剂浓缩物中共混合，和可以采用合适的量将添加剂浓缩物分散入汽油以得到本发明的汽油组合物。

在本发明的燃料组合物是柴油组合物的情况下，内燃机用燃料是柴油，它可典型地包含液体烃中间馏出物瓦斯油，例如石油衍生的瓦斯油。取决于等级和用途，这种燃料的沸点典型地为 150-400℃的通常柴油范围。它们在 15℃下的密度(如 ASTM D4502 或 IP 365)典型地为 750-900 kg/m<sup>3</sup>、优选 800-860 kg/m<sup>3</sup>，和十六烷值(ASTM D613)为 35-80、更优选 40-75。典型地，它们的初沸点为 150-230℃和终沸点为 290-400℃。它们在 40℃下的运动粘度(ASTM D445)可以合适地为 1.5-4.5 mm<sup>2</sup>/s。

任选地，非矿物油基燃料如生物燃料或费-托衍生燃料也可以形成柴油组合物或在柴油组合物中存在。

用于柴油组合物的费-托衍生燃料的量可以为整个柴油组合物的 0.5-100%v、优选 5-75%v。可能需要组合物包含 10%v 或更多、更优选 20%v 或更多、仍然更优选 30%v 或更多的费-托衍生燃料。特别优选组

合物包含 30-75%v 和特别地 30 或 70%v 的费-托衍生燃料。燃料组合物的余量由一种或多种其它燃料组成。

费-托产品合适地包含多于 80 wt%和更合适地多于 95 wt%的异链烷烃和正链烷烃及小于 1 wt%芳烃, 余量是环烷类化合物。硫和氮的含量非常低和通常低于这些化合物的检测极限。为此原因包含费-托产品的柴油组合物的硫含量可能非常低。

柴油组合物优选包含不大于 5000ppmw 的硫, 更优选不大于 500ppmw、或不大于 350ppmw、或不大于 150ppmw、或不大于 100ppmw、或不大于 50ppmw 或最优选不大于 10ppmw 的硫。

基础柴油自身可以是有添加剂的(含添加剂)或无添加剂的(没有添加剂)。如果是如在精炼厂加添加剂, 它包含少量一种或多种例如选自如下的添加剂: 抗静电剂、管道减阻剂、流动改进剂(如乙烯/醋酸乙烯酯共聚物或丙烯酸酯/马来酸酐共聚物)和蜡质防沉淀剂(如以商标"PARAFLOW"(如 PARAFLOW™ 450, 获自 Infineum)、"OCTEL"(如 OCTEL™ W 5000, 获自 Octel)和"DODIFLOW"(如 DODIFLOW™ V 3958, 获自 Hoechst)商购的那些。

含清净剂的柴油添加剂是已知的和例如可以从 Infineum(如 F7661 和 F7685)和 Octel(如 OMA 4130D)商购。可以将这些添加剂在相对低的水平下加入柴油中(它们的"标准"处理率典型地在整个有添加剂的燃料组合物中提供小于 100 ppmw 活性物质清净剂), 意图仅在于降低或减缓发动机沉积物的累积。

添加剂可包括除含氮清净剂以外的其它组分。例子是润滑性增强剂; 去雾剂如烷氧基化苯酚甲醛聚合物如以 NALCO™ EC5462A(以前为 7D07)(来自 Nalco)和 TOLAD™ 2683(来自 Petrolite)商购的那些; 防沫剂(如聚醚改性的聚硅氧烷, 以 TEGOPREN™ 5851 和 Q 25907(来自 Dow Corning)、SAG™ TP-325(来自 OSi)和 RHODORSIL™(来自 Rhone Poulenc)商购的那些); 点火改进剂(十六烷值增进剂)(如硝酸 2-乙基己酯(EHN)、硝酸环己酯、过氧化二叔丁基和在 US-A-4208190 中在第 2 栏第 27 行到第 3 栏第 21 行中公开的那些); 防锈剂(如由 Rhein Chemie,

Mannheim, 德国以"RC 4801"销售的四丙烯基琥珀酸的丙烷-1,2-二醇半酯、或琥珀酸衍生物的多元醇酯,如聚异丁烯取代的琥珀酸的季戊四醇二酯,该琥珀酸衍生物在至少一个它的 $\alpha$ -碳原子上含有未取代或取代的包含20-500个碳原子的脂族烃基);防蚀剂;芳香剂;抗磨添加剂;抗氧化剂(如酚类如2,6-二-叔丁基苯酚、或苯二胺类N,N'-二-仲丁基-对苯二胺);和金属减活剂。

特别优选柴油添加剂包含润滑性增强剂,特别地当燃料组合物具有低(如500 ppmw或更小)硫含量时。在有添加剂的柴油组合物中,润滑性增强剂方便地在50-1000 ppmw、优选100-1000 ppmw的浓度下存在。合适的商购润滑性增强剂包括EC 832和PARADYNE™655(来自Infineum)、HITEC™E580(来自Ethyl Corporation)、VEKTRON™6010(来自Infineum)和酰胺基添加剂如从Lubrizol Chemical Company商购的那些例如LZ 539 C。其它润滑性增强剂描述于专利文献,特别地与它们在低硫含量柴油中的用途相关,例如在如下文献中:

-Danping Wei和H.A.Spikes的文章,"*The Lubricity of Diesel Fuels*", Wear, III(1986)217-235;

-WO-A-95/33805-增强低硫燃料的润滑性的冷流改进剂;

-WO-A-94/17160-作为柴油发动机喷射系统中磨损降低的燃料添加剂的羧酸和醇的某些酯,其中该酸含2-50个碳原子和该醇含有1个或更多个碳原子,特别地是单油酸甘油酯和己二酸二异癸酯;

-US-A-5490864-作为低硫柴油的抗磨润滑性添加剂的某些二硫代磷酸二酯-二醇;和

-WO-A-98/01516-为特别地在低硫柴油中赋予抗磨润滑性效果的含有至少一个连接到它们的芳族芯上的羧基的某些烷基芳族化合物。

另外优选的是柴油添加剂包含防沫剂,更优选与防锈剂和/或防蚀剂和/或润滑性添加剂结合。

除非另外说明,有添加剂的柴油组合物中每种这样的另外组分的(活性物质)浓度优选为至多10000 ppmw,更优选为5-1000 ppmw,有利地为75-300 ppmw,如95-150 ppmw。

柴油组合物中任何去雾剂的(活性物质)浓度优选为 1-20 ppmw、更优选 1-15 ppmw、仍然更优选 1-10 ppmw、有利地 1-5 ppmw。存在的任何点火改进剂的(活性物质)浓度优选为 600 ppmw 或更小,更优选 500 ppmw 或更小,通常为 300-500 ppmw。

如需要,可以将以上所列的添加剂组分在柴油添加剂浓缩物中共混合,优选与合适的稀释剂一起共混合,和可以将添加剂浓缩物采用合适的量分散入燃料中以得到本发明的组合物。

例如在柴油情况下,添加剂典型地包含清净剂,任选地以及上述的其它组分和柴油相容性稀释剂,该稀释剂可以是载体油(如矿物油)、封端或未封端的聚醚、非极性溶剂(如甲苯、二甲苯、白色溶剂油和由 Shell 公司以商标"SHELLSOL"销售的那些)和/或极性溶剂,该极性溶剂例如为酯和特别地为醇如己醇、2-乙基己醇、癸醇、异十三烷基醇和醇混合物(如由 Shell Group 以商标"LINEVOL"销售的那些,特别是 LINEVOL™ 79 醇(其是 C<sub>7-9</sub> 伯醇的混合物),或可以从 Sidobre Sinnova, 法国以商标"SIPOL"商购的 C<sub>12-14</sub> 醇混合物)。

添加剂的总浓度可以合适地为 0-10000 ppmw 和优选小于 5000 ppmw。

本发明进一步提供操作内燃机的方法,该方法包括向该发动机的燃烧室中引入以上定义的本发明燃料组合物。

本发明也提供本发明燃料组合物、优选汽油组合物作为内燃机(在汽油的情况下火花点火的发动机)中燃料用于控制燃烧室沉积物的用途。

从如下说明性实施例进一步理解本发明,其中除非另外指示,份数和百分比按重量计(ppmw 是百万分之一份)和温度以摄氏度计。

在实施例中,基础汽油是 RON 95.3、MON 85.3 的无铅汽油(95 ULG),和其硫含量(ASTM D 2622-94)为 48 ppmw,芳烃含量为 33.2% v/v 和烯烃含量为 11.9% v/v(ASTM D 6623-01(过程 C)),密度(DIN 51757/V4)为 743 kg/m<sup>3</sup>,蒸馏(ISO 3405/88)IBP 25-30.5℃、10% v/v 40-50℃、50% v/v 99-100℃、95% v/v 178-181℃和 FBP 204-206℃。

含清净剂的汽油是以上基础汽油，向其中在 380 ppmw 的组配浓度下加入标准商业汽油添加剂包，所述标准商业汽油添加剂包包含聚异丁烯胺清净剂、合成载体油和常规阻蚀剂，密切对应于 DE-A-19955651 的实施例 3 的添加剂包 PI。聚异丁烯胺清净剂是商购自 BASF 的聚异丁烯一元胺 (PIPBA)，其中聚异丁烯 (PIB) 链的数均分子量为大约 1000。合成载体油是聚醚载体，其是聚氧丙二醇半醚，包含 15-30 个环氧丙烷单元，使用  $C_{5-15}$  范围的链烷醇混合物作为引发剂制备和 Mn 为 1000-2000。添加剂包包含约 68% 非挥发性物质，包的约 27%w 是 PIBA 和包的 40%w 是载体流体。

基础柴油的硫含量 (IP 373) 为 39 ppmw，浊点为  $-6^{\circ}\text{C}$ ，十六烷值 (IP 380/94) 为 55.9，在  $15^{\circ}\text{C}$  下的密度为  $831\text{ kg/m}^3$ ，蒸馏 (IP 123) IBP  $171^{\circ}\text{C}$ 、10%  $211^{\circ}\text{C}$ 、50%  $277^{\circ}\text{C}$ 、90%  $328^{\circ}\text{C}$  和 FBP  $359^{\circ}\text{C}$ 。

含清净剂的柴油包含以上基础柴油以及商业性能包，所述商业性能包除必须的商业冷流改进剂、十六烷值增进剂 (硝酸 2-乙基己酯)、抗静电剂、润滑改进剂和管道减阻剂以外，还包含清净剂、防沫剂、抗氧化剂和防腐蚀添加剂。

#### 实施例 1-19

使用燃料溶解性含氧化合物助溶剂测试如下树型化合物与基础汽油和/或基础柴油的相容性。在给定 Aldrich 号的情况下，树型化合物可以从 Aldrich 公司如 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin, USA 或 Sigma-Aldrich Company Ltd., Gillingham, Dorset, UK 获得 (来源: Aldrich 的精细化学品和实验室设备手册 2003-2004 (英国版))。

#### DAB-Am 树型化合物

A: Aldrich No. 46,069-9; DAB-Am-4, 聚丙烯亚胺四胺树型化合物, 第 1.0 代;  $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2]_2$ ; 通式量 316。包含 4 个表面伯氨基。

B: Aldrich No. 46,072-9; DAB-Am-8, 聚丙烯亚胺辛胺, 树型化合物, 第 2.0 代;  $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2]_2]_2$ ; 通式量 773。包含

8 个表面伯氨基。

C: Aldrich No. 46,907-6; DAB-Am-16, 聚丙烯亚胺十六胺树型化合物, 第 3.0 代;  $[-CH_2CH_2N[(CH_2)_3N[(CH_2)_3N[(CH_2)_3NH_2]_2]_2]_2]_2$ ; 通式量 1687。包含 16 个表面伯氨基。

D: Aldrich No. 46,908-4; DAB-Am-32, 聚丙烯亚胺三十二胺树型化合物, 第 4.0 代;  $[-CH_2CH_2N[(CH_2)_3N[(CH_2)_3N[(CH_2)_3N[(CH_2)_3NH_2]_2]_2]_2]_2]_2$ ; 通式量 3514。包含 32 个表面伯氨基。

#### PAMAM 树型化合物

E: Aldrich No. 41,238-4; PAMAM 树型化合物, 第 1 代;  $[-CH_2N[CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N(CH_2CH_2CONHCH_2CH_2NH_2)_2]_2]_2$ ; 通式量 1429。包含 8 个表面伯氨基。

F: Aldrich No. 41,240-6; PAMAM 树型化合物, 第 2 代;  $[-CH_2N[CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N[CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N(CH_2CH_2CONHCH_2CH_2NH_2)_2]_2]_2]_2$ ; 通式量 3256。包含 16 个表面伯氨基。

G: Aldrich No. 41,242-2; PAMAM 树型化合物, 第 3 代; 通式量 6909; 包含 32 个表面伯氨基。

H: Aldrich No. 41,237-6; PAMAM 树型化合物, 第 0.5 代;  $[-CH_2N[CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N(CH_2CH_2COONa)_2]_2]_2$ ; 通式量 1269; 包含 8 个表面羧酸根基团。

I: Aldrich No. 41,239-2; PAMAM 树型化合物, 第 1.5 代;  $[-CH_2N[CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N[CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N(CH_2CH_2COONa)_2]_2]_2]_2$ ; 通式量 2935; 包含 16 个表面羧酸根基团。

J: Aldrich No. 47,783-4; PAMAM-OH 树型化合物, 第 2 代;  $[-CH_2N[CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N[CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N(CH_2CH_2CONHCH_2CH_2OH)_2]_2]_2]_2$ ; 通式量 3272; 包含 16 个表面羟基。

K: Aldrich No. 47,784-2; PAMAM-OH 树型化合物, 第 3 代; 通式量 6941; 包含 32 个表面羟基。

L: Aldrich No. 47,785-0; PAMAM-OH 树型化合物, 第 4 代; 通式量 14279; 包含 64 个表面羟基。

M: (对比例) 技术级 PAMAM-OH 树型化合物, 第 2 代, 购自 Dendritech, Inc., Michigan, USA, 包含 16 个表面基团, 由质子核磁共振 (NMR) 发现按数目为 55%-OH 和 45%-COOH。

N: 将树型化合物 M (250 ml 的 M 在甲醇中的 25% w/w 溶液) 在 1ml/分钟的流量下通过色谱柱 (甲醇中的 150 g 氧化铝), 随后进行柱洗涤 (300 ml 甲醇)。-OH 和 -COOH 表面基团在获得的树型化合物 N 中的相对比例由 NMR 发现按数目为 82%-OH 和 18%-COOH。

O: 通过 PAMAM 树型化合物的部分氧化制备的混合氨基/羟基表面基团树型化合物, 第 2 代, 作为特殊订单购自 Dendritech, Inc. 通过 NMR 测定的 -NH<sub>2</sub> 与 -OH 表面基团的相对比例按数目为 50%-NH<sub>2</sub> 和 50%-OH。

P: 通过 PAMAM 树型化合物的部分氧化制备的混合氨基/羟基树型化合物, 第 2 代, 作为特殊订单购自 Dendritech, Inc., 通过 NMR 测定的 -NH<sub>2</sub> 与 -OH 表面基团的相对比例按数目为 85%-NH<sub>2</sub> 和 15%-OH。

环三磷腈树型化合物 (对比例)

Q: Aldrich No. 55201-1; 环三磷腈-PMMH-6 树型化合物, 第 0.5 代;  $N_3P_3(OC_6H_4CHO)_6$ ; 通式量 861; 包含 6 个表面醛基 (-CHO)。

R: Aldrich No. 55206-2; 环三磷腈-PMMH-12 树型化合物, 第 1.5 代;  $N_3P_3(OC_6H_4CH=NN(CH_3)P(S)(OC_6H_4CHO)_2)_6$ ; 通式量 2853; 包含 12 个表面醛基 (-CHO)。

硫代磷酰基树型化合物 (对比例)

S: Aldrich No. 55176-7; 硫代磷酰基-PMMH-3 树型化合物, 第 0.5 代;  $S=P(OC_6H_4CHO)_3$ ; 通式量 426; 包含 3 个表面醛基 (-CHO)。

T: Aldrich No. 55167-8; 硫代磷酰基-PMMH-6 树型化合物, 第 1.5 代;  $S=P(OC_6H_4CH=NN(CH_3)P(S)(OC_6H_4CHO)_2)_3$ ; 通式量 1422; 包含 6 个表面醛基 (-CHO)。

使用的燃料溶解性含氧化合物助溶剂是甲醇 (用于汽油)、2-乙基己醇 (用于汽油和柴油) 和 2-乙基己酸 (用于柴油)。使用按重量 5:1 至 400:1 的助溶剂: 树型化合物比例。

结果见下表 1。

表 1

| 实施例   | 树型化合物 | 助溶剂    | 助溶剂:树型化合物<br>比例 (w/w) | 燃料     |
|-------|-------|--------|-----------------------|--------|
| 1     | A     | 2-乙基己醇 | 10:1 及以上              | 汽油和柴油  |
| 2     | B     | 2-乙基己醇 | 10:1 及以上              | 汽油和柴油  |
| 3     | C     | 2-乙基己醇 | 10:1 及以上              | 汽油和柴油  |
| 4     | D     | 2-乙基己醇 | 10:1 及以上              | 汽油和柴油  |
| 5     | E     | 甲醇     | 5:1 及以上               | 汽油     |
| 6     | F     | 甲醇     | 5:1 及以上               | 汽油     |
| 7     | G     | 甲醇     | 5:1 及以上               | 汽油     |
| 8     | H     | 甲醇     | 400:1 及以上             | 汽油     |
| 9     | I     | 甲醇     | 400:1 及以上             | 汽油     |
| 10    | J     | 甲醇     | 5:1 及以上               | 汽油     |
| 11    | K     | 甲醇     | 5:1 及以上               | 汽油     |
| 12    | L     | 甲醇     | 5:1 及以上               | 汽油     |
| 13    | J     | 2-乙基己酸 | 90:1 及以上              | 柴油     |
| 14    | K     | 2-乙基己酸 | 90:1 及以上              | 柴油     |
| 15    | L     | 2-乙基己酸 | 90:1 及以上              | 柴油     |
| 16    | N     | 甲醇     | 80:1 及以上              | 汽油     |
| 17    | N     | 2-乙基己酸 | 90:1 及以上              | 柴油     |
| 18    | O     | 甲醇     | 80:1 及以上              | 汽油     |
| 19    | P     | 甲醇     | 80:1 及以上              | 汽油     |
| 对比例 A | M     | 无效     | -                     | 汽油, 柴油 |
| 对比例 B | Q     | 无效     | -                     | 汽油, 柴油 |
| 对比例 C | R     | 无效     | -                     | 汽油, 柴油 |
| 对比例 D | S     | 无效     | -                     | 汽油, 柴油 |
| 对比例 E | T     | 无效     | -                     | 汽油, 柴油 |

### 实施例 20-26

#### 燃烧室沉积物测试

使用具有 M 111-945, 1998 cc, 4 汽缸, 16 阀发动机, 压缩比 10.4:1, 5500 rpm 下 100 Kw, 累积英里里程为 25,000-50,000 英里的 Mercedes Benz C200 轿车进行燃烧室沉积物测试。

英里里程在如下的标准 250 英里 (400 km) 线路中累积: 在恒定 60 mph (96 kph) 下行驶 64 英里 (102 km), 随后在 30-60 mph (48-96 kph)

下市内驾驶 78 英里 (125 km)，随后在恒定 60 mph (96 kph) 下行驶 108 英里 (173 km)。

将车辆在 20℃ 下放置过夜以保证将添加剂共混物加入到温热燃料中和保证在恒定的发动机组温度下测量燃烧室沉积物。在允许车辆静置 12 小时以上的情况下，封闭排气系统以最小化来自外部湿气对发动机的可能影响。

使用在用前针对制造商提供的已知厚度的标准膜标准化的 Fischer Isoscope MP2 探针，通过测量在活塞顶部上止点 (TDC) 通过火花塞孔的平均活塞中心燃烧室沉积物厚度而评定燃烧室沉积物。平均活塞中心燃烧室沉积物厚度先前被发现与平均总燃烧室沉积物重量密切相关和因此是有意义的参数。

对于每次评定，将活塞通过手摇曲柄达到 TDC 和在火花塞孔周围移动探针以得到 20 个测量值，将这 20 个测量值平均从而得到对于该汽缸的数值。更换火花塞，和对于其它 3 个汽缸以相似的方式接着进行测量。

#### 实施例 20

用含清净剂的汽油使车辆行驶 500-6000 英里 (800-9600 千米)。然后如上所述测量平均燃烧室沉积物厚度。("开始") 将七辆车切换到基础汽油和行驶 500 英里 (800 千米)，然后再次测量沉积物厚度 ("最终")。将一辆车切换到包含 50 ppm 树型化合物 J 的基础汽油，其计量为树型化合物 J 在甲醇中的 1:5 w/w 溶液，和行驶 400 英里 (640 千米)。

结果见下表 2。

表 2

| 实施例   | 在测试之前的汽油 | 从汽油切换为  | 平均活塞中心厚度(微米) |      | 最终/开始% |
|-------|----------|---------|--------------|------|--------|
|       |          |         | 开始           | 最终   |        |
| 20    | 含清净剂     | 树型化合物 J | 40.3         | 21.0 | 52.0   |
| 对比例 F | 含清净剂     | 基础汽油    | 83.4         | 71.4 | 85.6   |
| 对比例 G | 含清净剂     | 基础汽油    | 51.4         | 52.1 | 101.3  |
| 对比例 H | 含清净剂     | 基础汽油    | 38.0         | 39.1 | 102.9  |
| 对比例 I | 含清净剂     | 基础汽油    | 49.5         | 49.6 | 100.2  |
| 对比例 J | 含清净剂     | 基础汽油    | 37.1         | 38.5 | 103.8  |
| 对比例 K | 含清净剂     | 基础汽油    | 39.5         | 38   | 96.2   |
| 对比例 L | 含清净剂     | 基础汽油    | 39.8         | 43.4 | 109.0  |

从表 2 可以容易地看出从包含标准清净剂包的汽油切换到包含树型化合物 J 的基础汽油在 400 英里 (640 千米) (1 罐燃料) 内使燃烧室沉积物厚度明显减少 48%。

#### 实施例 21-23

将车辆 (i) 用基础汽油行驶最少 500 英里 (800 千米)，随后 (ii) 用基础汽油加添加剂行驶 1000 英里 (1600 千米)，随后 (iii) 用基础汽油行驶另外 500 英里 (800 千米)。在 (i) (开始) 之后，在 (ii) 中 500 英里 (800 千米) 时和 1000 英里 (1600 千米) 时和在 (iii) (最终) 之后测量沉积物厚度。树型化合物 N 用于 (ii)，在 200 ppmw、50 ppmw 和 10 ppmw 下，在不同的车辆中，和为对比目的将一辆车使用含清净剂的汽油行驶。将树型化合物 N 作为树型化合物 N 在甲醇中的 1:80 w/w 溶液计量加入基础汽油中。

结果见下表 3。

表 3

| 实 施<br>例   | 基础汽油加添<br>加剂        | 平均活塞中心厚度 |                    |        |                      |        |      |          |
|------------|---------------------|----------|--------------------|--------|----------------------|--------|------|----------|
|            |                     | 开始       | 500 英里 (800<br>千米) |        | 1000 英里 (1600<br>千米) |        | 最终   |          |
|            |                     | 微米       | 微米                 | 开始的%   | 微米                   | 开始的%   | 微米   | 开始的<br>% |
| 21         | 200ppmw 树型<br>化合物 N | 51.5     | 26.8               | 52%    | 24.9                 | 48.3%  | 26.4 | 51.3%    |
| 22         | 50 ppmw 树型化<br>合物 N | 74.4     | 58.8               | 79%    | 51.5                 | 69.2%  | 57.6 | 77.4%    |
| 23         | 10 ppmw 树型化<br>合物 N | 33.9     | 26.3               | 77.6%  | 28.8                 | 85.2%  | 33.6 | 99.3%    |
| 对 比<br>例 M | 含清净剂的汽<br>油         | 38       | 40.9               | 107.4% | 42.4                 | 111.6% | 35.8 | 94%      |

观察到对于含清净剂的汽油，燃烧室沉积物厚度在 1000 英里 (1600 千米) 时增加 11% 以上，而对于包含树型化合物 N 的基础汽油，燃烧室沉积物厚度随树型化合物 N 的浓度下降。因此在使用包含树型化合物 N 的基础汽油的 1000 英里 (1600 千米) (2 罐燃料) 之后，燃烧室沉积物厚度对于 200 ppmw 浓度减少 51% 以上，对于 50 ppmw 浓度减少 30% 以上和对于 10 ppmw 浓度减少 14% 以上。在每种情况下，在切换回基础汽油时燃烧室沉积物厚度回复到开始水平。

#### 实施例 24-26

将车辆 (i) 用含清净剂的汽油行驶 2500 英里 (4000 千米)，随后 (ii) 用测试汽油行驶 1250 英里 (2000 千米)，随后 (iii) 用含清净剂的汽油行驶另外 750 英里 (1200 千米)。在 (i) (开始) 之后，在 (ii) 中 750 英里 (1200 千米) 时和 150 英里 (2000 千米) 时和在 (iii) (最终) 之后测量平均燃烧室沉积物厚度。将作为树型化合物在甲醇中的 1:80 w/w 溶液计量的树型化合物 N、O 和 P 在 100 ppmw 的树型化合物浓度下在不同的车辆中计量加入含清净剂的汽油 (DTG) 中，和为了对比目的将一辆车一直用含清净剂的汽油行驶。结果见下表 4。

表 4

| 实施例   | 测试汽油中的树型化合物 | 平均活塞中心厚度 |                  |        |                   |        |      |        |
|-------|-------------|----------|------------------|--------|-------------------|--------|------|--------|
|       |             | 开始       | 750 英里 (1200 千米) |        | 1250 英里 (2000 千米) |        | 最终   |        |
|       |             | 微米       | 微米               | 开始的%   | 微米                | 开始的%   | 微米   | 开始的%   |
| 24    | N           | 44.1     | 48.6             | 110.1% | 50.4              | 114.2% | 59.3 | 134.5% |
| 25    | O           | 68.2     | 59.1             | 86.7%  | 58.3              | 85.5%  | 65.8 | 96.4%  |
| 26    | P           | 57.2     | 49.4             | 86.3%  | 49                | 85.6%  | 59   | 103.1% |
| 对比例 N | -           | 50.5     | 65               | 128.7% | 71.5              | 141.7% | 79.4 | 157.4% |

观察到对于含清净剂的汽油在 2000 英里 (3200 千米) 测试中沉积物厚度连续增加。对于树型化合物 N, 沉积物厚度的增加率减缓到在 1250 英里 (2000 千米) 时的 14.2% 增加, 相比于没有树型化合物的含清净剂的汽油的 41.7% 增加而言。在树型化合物 O 和 P 的情况下, 相对于开始时在 1250 英里 (2000 千米) 时存在 14% 以上的沉积物厚度实际减少。在每种情况下, 在最终 750 英里 (1200 千米), 用含清净剂的汽油行驶, 沉积物厚度增加了至少 11% (其中先前不使用树型化合物的 11%, 其中先前使用树型化合物 N 的 17.6%, 其中先前使用树型化合物 O 的 12.8% 和其中先前使用树型化合物 P 的 20.4%)。

#### 对比例-去垢力测试

#### 进气阀沉积物模拟器测试-倾斜的热板装备

这个模拟器测试密切对应于 SAE 文章 890215, Daneshgari 等人, "温度对进气阀上汽油沉积物累积的影响", 底特律, USA, 1989 年 2 月 27 日至 3 月 3 日。测试装备采用平行的四个倾斜板。该板是 50 cm 长和 2.5 cm 宽的喷砂处理的铝板, 具有沿它们长度 3 mm 宽和 1 mm 深的中心凹槽, 在相对于水平面 3 度的角度下安装在装备中。在每个板顶端的温度保持在 400℃ 和在每个板的中间的温度保持在 250℃。

制备汽油样品, 其包含浓度为基准汽油中百万分之 50 份 (ppmw) 树型化合物的测试材料, 和将 100 ml 份的汽油样品在 0.6 ml/分钟的流量下从装配 20 个量具钢皮下 Luer 锁定针的玻璃注射器输送入在每个板顶端的凹槽。一旦完成输送之后, 在约 2 小时和 40 分钟之后, 允许板冷却到环境温度 (20℃) 和采用正庚烷洗涤直到流走的液体澄清,

和然后在存在的任何沉积物的评定之前放置到干燥。

使用具有 512\*512 图像存储器的"SEESCAN"(商标)Marker 图像分析仪进行评定, 512\*512 图像存储器连接到装配 NIKON(商标)f55 大透镜的"SONY" /"SEESCAN"(商标)CCD 照相机。被评定的板的照明通过两个 12v 钨灯进行, 这两个 12v 钨灯在离照相机聚焦在板上的点 22 cm 的直线距离和在相对于板的 33 度和 147 度的角度下安装。

在照相机下移动板的清楚部分和捕捉其图像。然后在照相机下移动包含沉积物的板的区段及捕捉其图像。图像分析仪通过清楚的图像, 以像素对应像素的方式分隔沉积物图像和自动测量在整个测量框中包含的像素处沉积物的面积和光学密度, 和计算图像的积分光学密度, 其数值记录为测试等级。结果见下表 5。

表 5

| 存在的树型化合物  | MIHPT 等级 |         |
|-----------|----------|---------|
|           | 等级       | 相对于基础汽油 |
| (基础汽油)    | 132      | 1       |
| A         | 382      | 2.9     |
| C         | 353      | 2.7     |
| F         | 322      | 2.4     |
| J         | 363      | 2.8     |
| K         | 202      | 1.5     |
| N         | 357      | 2.8     |
| O         | 220      | 1.7     |
| P         | 233      | 1.8     |
| (含清净剂的汽油) | 0        | 0       |

将树型化合物 A 和 C 作为树型化合物在 2-乙基己醇中的 1:10 w/w 溶液计量加入; 和将树型化合物 F、J、K、N、O 和 P 作为树型化合物在甲醇中的 1:80 w/w 溶液计量加入。

容易地从表 4 明显地看出树型化合物在汽油中并不显示清净剂活性。

这与 US 专利 6,127,481 的公开内容不同, 其中将形式为梳形、星型、纳米凝胶和它们的结构组合的某些支化聚烯烃聚合物公开为燃料添加剂。在 US 专利 6,127,481 中聚烯烃预生成臂可能与树型化合物反

应(第 21-28 栏)以提供聚烯烃封端的化合物,如实施例 15、17d、21b 和 22,它们在实施例 26,表 6 中显示为分散剂、汽油中的清净剂添加剂,使进气阀沉积物减少但燃烧室沉积物增加,相对于基础汽油而言。