

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C10L 1/22 C10L 10/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97180205. X

[45] 授权公告日 2003 年 1 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1097629C

[22] 申请日 1997. 9. 15 [21] 申请号 97180205. X

[30] 优先权

[32] 1996. 10. 11 [33] GB [31] 9621261. 8

[86] 国际申请 PCT/EP97/05106 1997. 9. 15

[87] 国际公布 WO98/16600 英 1998. 4. 23

[85] 进入国家阶段日期 1999. 5. 31

[73] 专利权人 英菲诺姆美国公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 R · 卡普罗蒂 C · 勒德里

[56] 参考文献

US4090791 1978. 5. 23 C10M1/32

US5466268 1995. 11. 14 C10L1/22

US5637121 1997. 6. 10 C10L1/22

WO9618706 1996. 6. 20 C10L1/14

审查员 黄志洪

[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 杰

权利要求书 3 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 用于燃料油组合物的润滑性添加剂

[57] 摘要

特定取代的芳香酰胺化合物适用作中间馏分燃料油的润滑性添加剂。

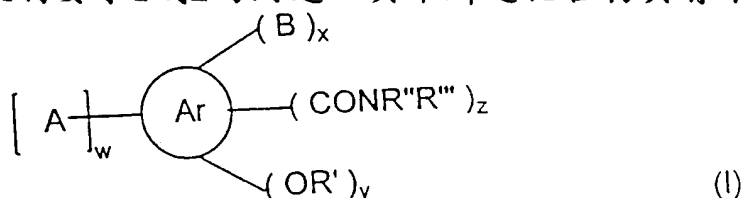
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 相对于燃料重量0.5~1000ppm含有1个或多个芳环体系的化合物或相对于燃料重量1~5000ppm含有上述化合物在以燃料重量为基准计其中硫浓度为0.2%重量或更少的液体烃中间馏分燃料油中的添加剂组合物或浓缩物作为添加剂在改善燃料润滑性方面的用途，其中所述化合物中至少1个环体系带有取代基：

- (i) 1或多个向该化合物提供油溶性的具有至少8个碳原子的烃基，
- (ii) 1或多个羟基，和
- (iii) 1或多个酰胺基团。

2. 权利要求1的用途，其中相对于燃料重量，含有1个或多个芳环体系的化合物的含量是1~500ppm，所述组合物的用量为10-2000ppm。

3. 权利要求1或2的用途，其中所述化合物具有下列通式(I)：



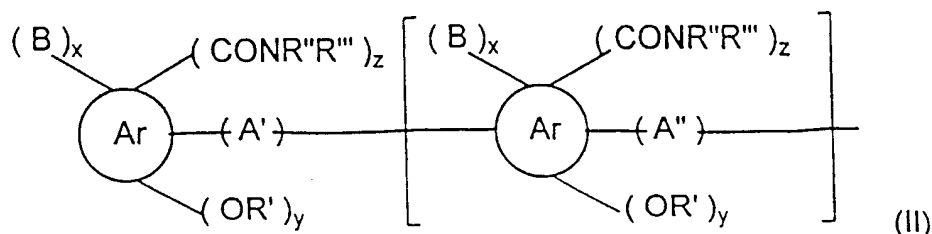
其中Ar代表芳环体系；

B代表烃基(i)；

OR' 代表羟基(ii)；

CONR''R'''代表酰胺基团(iii)，其中R''和R'''各自独立地代表氢或烷基或聚(亚烷氧基)烷基或聚(亚烷基氨基)烷基，这些基团任选地被1个或多个含杂原子的基团取代，和

A代表式(II)所示基团：



其中Ar、B、R'、R''和R'''定义如上，A'和A''各自独立地代表亚烷基，

其中

v代表0-10的整数，

w代表0-3的整数，

和x、y和z各自独立地代表1-3的整数。

4. 权利要求1-3中任一项的用途，其中所述化合物含有1个芳环体系，该芳环体系带有每个取代基(ii)和(iii)中的1个。

5. 权利要求1-3中任一项的用途，其中所述化合物含有2个或多个芳环体系，每个环体系带有每个取代基(ii)和(iii)中的1个。

6. 权利要求1-5中任一项的用途，其中所述化合物的该芳环体系或每个芳环体系是单个的6元环。

7. 权利要求6的用途，当权利要求6从属于权利要求4时，其中所述化合物含有单个苯环，该苯环带有

(i) 1或2个脂族烃取代基，至少1个该取代基含有至少8个碳原子，

(ii) 1个羟基，和

(iii) 1个酰胺基团。

8. 权利要求1-7中任一项的用途，其中所述酰胺基团可以由亚烷基二胺或聚亚烷基多胺衍生。

9. 权利要求8的用途，其中所述化合物是通过1, 2-乙二胺或四亚乙基五胺与烷基取代的水杨酸反应形成的酰胺，该酸的1个或多个烷基取代基含有平均14-18个碳原子。

10. 可通过将以燃料重量为基准计0.5-1000ppm含有1个或多个芳环体系的化合物加入其中以燃料重量为基准计硫浓度为0.2%重量或更少的液体烃中间馏分燃料油中得到的燃料油组合物，在所述化合物中至少1个环体系带有取代基：

(i) 1或多个C_{14~36}脂族烃基，

(ii) 1或多个羟基，和

(iii) 1或多个可由亚烷基二胺或聚亚烷基多胺衍生的酰胺基团。

11. 权利要求10的组合物，其中以燃料重量为基准计，含有1个或多个芳环体系的化合物的含量为1~500ppm。

12. 可通过将其中包含以燃料重量为基准计1-5000ppm含有1个或多个芳环体系的化合物的添加剂组合物或浓缩物加入其中以燃料重量为基准计硫浓度为0.2%重量或更少的液体烃中间馏分燃料油中得到的燃料油组合物, 在所述化合物中至少1个环体系带有取代基:

(i) 1或多个 $C_{14\sim 36}$ 脂族烃基,

(ii) 1或多个羟基, 和

(iii) 1或多个可由亚烷基二胺或聚亚烷基多胺衍生的酰胺基团。

13. 权利要求12的组合物, 其中以燃料重量为基准计, 含有1个或多个芳环体系的化合物的含量为10~2000ppm。

14. 用于改善以燃料重量为基准计其中硫浓度为0.2%重量或更少的液体烃中间馏分燃料油润滑性的方法, 其中包括向该燃料油中加入权利要求1定义的化合物或添加剂组合物或浓缩物, 以燃料重量为基准计该化合物的浓度为0.5-1000ppm, 所述添加剂组合物或浓缩物的浓度为1-5000ppm。

15. 权利要求14的方法, 其中相对于燃料重量, 所述化合物的含量是1~500ppm, 所述组合物的用量为10-2000ppm。

用于燃料油组合物的润滑性添加剂

本发明涉及用于改善燃料油如柴油机燃料油的润滑性的添加剂。含有本发明添加剂的柴油机燃料油组合物显示出改善的润滑性和降低的发动机磨损。

对环境的关注导致人们正在采取措施以便大幅度地减少燃料油燃烧时，特别是燃料油在发动机如柴油发动机中燃烧时排放物中有害组分的量。例如，人们试图使二氧化硫的排放减至最少。因此，人们试图使燃料油的硫含量减至最少。例如，虽然在过去一般的柴油机燃料油含有 1%(重量)或更多的硫(以元素硫表示)，但目前要求硫含量减少至 0.2%(重量)，优选 0.05%(重量)，有利地少于 0.01%(重量)，特别是少于 0.001%(重量)。

燃料油的补充精制(对得到这些低的硫含量是必要的)常常使极性组分的含量降低。另外，精制方法可降低这些燃料油中多核芳烃化合物的存在量。

减少柴油机燃料油中的一种或多种硫、多核芳烃或极性组分的含量会降低油对发动机喷射系统的润滑能力，以致例如发动机的燃料喷射泵在发动机的寿命期间过早地损坏。损坏可发生在燃料喷射系统中，例如高压旋转分布器、管道泵和喷射器中。柴油机燃料油的这种润滑性差的问题可能会因为将来以进一步减少排放物为目的的发动机的开发而加剧，将来的发动机将比目前的发动机具有更严格的润滑性能要求。例如，预计高压单元喷射器的出现会提高燃料油润滑性能的规格。

类似地，差的润滑性可导致依靠燃料油自然润滑性润滑的其他机械设备的磨损问题。

用于燃料油的润滑性添加剂在本领域中已有叙述。W094/17160 叙述了一种添加剂，该添加剂含有羧酸和醇的酯，其中该酸具有 2-50

个碳原子，该醇具有一个或多个碳原子。作为一个例子尤其公开了单油酸甘油酯。一般性地公开了(但没有举例说明)式“ $R^1(COOH)$ ”的酸，其中 R^1 是芳香烃基。

US-A-3273981 公开了润滑性添加剂，该添加剂是 A+B 混合物，其中 A 是多元酸，或者由该酸和 C1-C5 一元醇反应制备的多元酸酯；而 B 是多元醇和脂肪酸的偏酯，例如单油酸甘油酯、单油酸脱水山梨醇酯或单油酸季戊四醇酯。该混合物应用于喷气燃料。

GB-A-1505302 叙述了作为柴油机燃料添加剂的酯混合物，该混合物含有例如甘油单酯和甘油二酯，并且叙述了该混合物产生的优点包括燃料喷射装置、活塞环和汽缸衬垫的低磨损。然而，GB-A-1505302 的目的是克服燃烧室和排气系统中酸性燃烧产物、残渣所引起的腐蚀和磨损的操作缺点。该文献指出这些缺点是由于在一定的操作条件下不完全燃烧所引起的。在该文献时期可得到的典型柴油机燃料含有例如 0.5-1%(重量)硫(以元素硫表示，以燃料重量为基础计)。

US-A-3287273 叙述了润滑性添加剂，该添加剂是二羧酸和油不溶性二醇的反应产物，通常该酸主要是不饱和脂肪酸如亚油酸或油酸的二聚物，尽管可能还存在少量单体酸。只有链烷二醇或氧杂链烷二醇被特别建议作为二醇反应物使用。

US4090971 和 EP-A-0719761 叙述了取代的羟基芳香羧酸的某些酰胺，这些化合物被描述为分别适用作润滑剂和燃料的分散剂添加剂。但没有提出低硫中间馏分燃料或如何解决润滑性差的相应问题。

US5089158 叙述了具有邻羟基的芳香羧酸的酰胺的衍生物，该衍生物是以与多价金属离子的盐形式，并且是通过酯中间体由酰胺前体形成的。形成的盐优选是高碱性的。

不但由于发动机的开发具有更严格的规格，而且由于消费者和燃料生产者对更高质量燃料的普遍需求，所以本领域对显示出提高性能的润滑性添加剂存在着不断的需求。

因此，在本领域对“多功能”添加剂组合物的需求日益提高。这些组合物提供了一套提高性能的功能，一般是通过向其中加入许多单个

的添加剂，每个添加剂具有其自己的功能。得到的复杂混合物经常需要以相当大的量加入到燃料中，并且可能还会有单个添加剂之间的物理和化学的相互作用问题，这有可能损害燃料后来的性能。提供具有多种性能提高作用的单个添加剂可降低或避免对这种复杂组合物的需要和与其相关的问题。

目前已经发现特殊取代的芳香羧酸的某些酰胺显示出改善的润滑性能。有些这样的酰胺还可向低硫燃料油提供其他性能提高的作用。

第一方面，本发明提供了一种燃料油组合物，该组合物可通过将少量的含有一个或多个芳香环体系的化合物加入到主要量的液体烃中间馏分燃料油中而得到，在所述化合物中至少一个环体系带有下列取代基：

- (i) 一个或多个向该化合物提供油溶性的烃基，和
- (ii) 一个或多个羟基或其衍生物或二者同时存在，和
- (iii) 一个或多个酰胺基，

该液体烃中间馏分燃料油的硫浓度为 0.2%(重量)或更少(以燃料重量为基准计)。

第二方面，本发明提供一种燃料油组合物，该燃料油组合物可通过向第一方面所述的燃料油中加入添加剂组合物或浓缩物，在该组合物或浓缩物中已加入了在第一方面所述的化合物。

第三方面，本发明提供了一种含有一个或多个芳香环体系的化合物，其中至少一个环体系带有下列取代基：

- (i) 一个或多个向该化合物提供油溶性的烃基，和
- (ii) 一个或多个式-OR'的羟基衍生物，其中 R'是烃基或下式基团
烃基-(-M-亚烷基-)_n-

其中 M表示氧原子或 NH 基团，n 表示 1-50 的数，和

- (iii) 一个或多个酰胺基。

本发明的其他方面包括已加入了在第三方面所述的化合物的添加剂组合物，和添加剂浓缩物，该添加剂浓缩物可通过将化合物或添加剂组合物和视具体情况而存在的一种或多种附加添加剂加入到可相容

的溶剂中来得到。

一旦加入到低硫中间馏分燃料油，在本发明第一方面中所述的化合物使燃料油润滑性得到改善。

特别是，在第一方面所述的具体化合物，包括在第三方面所述的那些化合物，即使在处理速率低到 15-50ppm(重量)/燃料油重量时也可提供较高的润滑性能。此外，这些化合物中的某些化合物可向燃料油提供其他性能增强特征，特别是发动机燃料进口系统，尤其是燃料喷射器的清净性，降低，尤其是在储存期间的氧化趋势和分散不溶物的能力，否则，这些不溶物可引起有害物沉积和/或燃料管线堵塞。对于其中一个或多个取代基(ii)是如下文所述的式 OR' 的羟基衍生物的那些组分，清净性和分散性的优点是明显的。

本发明的第一方面的燃料油组合物

A 化合物

该化合物可含有一个或多个芳环体系。本说明书中的“芳环体系”是指平面环部分，该平面环部分可以是芳香碳环、杂环或稠合多环部分，或者是其中 2 个或多个这些环部分彼此连接在一起的并且其中的环部分可以相同或不同的体系。优选的是，该芳环体系或每个芳环体系是基于杂环或碳环的 5 元或 6 元环，更优选 6 元环，最优选苯环的体系。

该芳香体系中的环原子优选是碳原子，但在该体系中可以例如包括 1 个或多个杂原子如 N, S 或 O, 在这种情况下化合物是杂环化合物。

适合的多环部分的例子包括：

- (a) 稠合的苯结构如萘、蒽、菲和芘；
- (b) 其中没有任何一个环或不是所有的环是苯的稠合的环结构，如甘菊环、茛、氢化茛、茛和联二亚苯；
- (c) “端连”的环如联苯；和
- (d) 杂环化合物如喹啉、吲哚、2:3 二氢吲哚、苯并呋喃、苯并噻吩、吡啶和吩噻嗪。

当该化合物只含有 1 个芳环体系时，该体系必须带有所有三种类

型的取代基(i), (ii)和(iii)。优选的是, 每种取代基(ii)和(iii)中的一种存在于该化合物中。同样优选的是, 存在1个, 2个或3个取代基(i), 至少1个取代基可向该化合物提供油溶性。

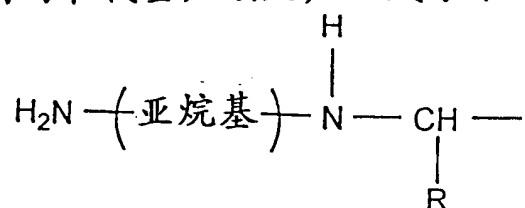
当该化合物含有2个或多个芳环体系时, 优选的是, 至少2个, 优选每个体系带有所有的3种类型取代基(i), (ii)和(iii)。优选的是, 带有这3种类型取代基的每个体系带有取代基(ii)和(iii)中的一种的一个取代基, 以1个、2个或3个取代基(i)为佳, 但需满足至少1个取代基(i)向该化合物提供油溶性的要求。

特别优选的是其中该芳环体系或每个芳环体系是单环、6元环, 尤其是苯结构的化合物。最优选的是, 该化合物含有单个苯环和1个、2个或3个(优选1或2个)取代基(i)和含有每种取代基(ii)和(iii)中的1个, 其中取代基(ii)是羟基。

取代基(i)是烃基。本说明书中的术语烃基是指由氢和碳组成的有机部分, 该有机部分通过一个碳原子或多个碳原子键合到分子的剩余部分, 除非上下文中另有说明, 该烃基可以是脂族的, 包括脂环族, 芳族或其混合物。该烃基可以是取代的或未取代的烷基, 芳基或烷芳基, 并且可以视具体情况而定含不饱和度或杂原子如O, N或S, 但须该杂原子不足以改变该基团的基本的烃性质。

优选的是, 取代基(i)是脂族的, 例如烷基或链烯基, 该脂族取代基可以是支链的或优选是直链的。直链烷基是优选的。

可供选择的取代基(i)可包括被1个或多个氧、硫或尤其是氮原子阻断和/或取代的支链或优选直链烷基或链烯基链。适合的例子包括含有1个或多个氨基和视具体情况而定被氨基终止的取代基。优选的这类取代基包括被1个或多个氨基末端和/或内部取代的直链烷基; 和由亚烷基二胺、醛和其中需要有取代基(i)存在的芳环体系的 Mannich 型缩合反应得到的取代基, 该反应生成了下式的取代基(i):



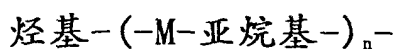
其中亚烷基代表对二胺起反应的亚烷基部分，R 代表由醛产生的取代基。因此，例如当甲醛用于形成上述取代基(i)时，R 将代表氢、导致形成相应取代基的高级醛，该取代基优选是烷基，更优选是直链烷基。

为了得到好的化合物性能，必要的是至少一个式(i)的取代基是具有足够的亲油性以向该化合物提供油溶性的烃基。在这方面，优选至少一个取代基(i)含有至少 8 个碳原子，优选 10-200 个碳原子。特别优选的是具有 12-54，例如 14-36 个碳原子的取代基。最优选的是含有 12-54 个碳原子的烷基或链烯基，尤其是直链烷基。含有 14-20 个碳原子的基团是最好的。同样优选的是，该取代基(i)不含有多于 5 个杂原子或含杂原子的基团，更优选不多于 3 个这样的原子或基团，例如 2 个这样的原子或基团。

但条件是该化合物具有至少一个提供所需油溶性的烃基取代基(i)，任何附加的取代基(i)可具有任何性质，只要这些性质不会对化合物的油溶性产生不利的影响。因此，这些附加取代基(i)可含有任何数量的碳原子，还可被杂原子或含杂原子基团阻断，和/或被含杂原子基团取代。可以使用其中附加取代基(ii)不同的化合物的混合物。特别是，这些取代基可以由亚烷基二胺或聚亚烷基聚胺通过上述 Mannich 型缩合反应衍生；这些产物还可向生成的化合物提供特别好的分散性和清净性。羟基取代的胺或聚胺还可用于形成具有尤其好的多功能活性的化合物。

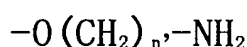
取代基(ii)是羟基或其衍生物，并且可用式-OR'表示。当是羟基时，该化合物作为氧化抑制剂可以显示出特别好的性能。

羟基可衍生成可提供其他多功能性质的取代基，例如-OR'基团，其中 R'是如上文关于取代基(i)所述的烃基，或者具有下式的直链或支链亚烷氧基烃基或聚(亚烷氧基)烃基和/或直链或支链亚烷基氨基烃基或聚(亚烷基氨基)烃基：



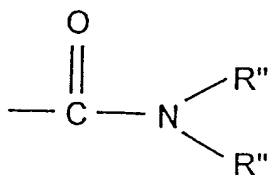
其中 M 代表氧原子或 NH 基团，n 代表 1-50 的数，优选 2-20，更

优选 2-10, 例如 3-5; 其中烃基如上述定义, 并且尤其可被含杂原子基团, 例如羟基或氨基取代, 优选末端取代。小的烃基, 例如含 1-24, 优选 1-18, 例如 2-12 个碳原子的那些烃基是特别有利的。亚烷基可含有 1-6, 例如 2-4 个亚甲基单元, 并且还可视具体情况而定被 1 个或多个这样的含杂原子的基团取代。R' 可以直接键合到该环体系上的氧上, 或者通过连接基团如羰基间接键合。用作取代基 (ii) 的烃基的含杂原子的衍生物当用于燃料油中时, 可证明其特别有利于提供分散性和/或清净性。在这方面优选的是下式的衍生物:



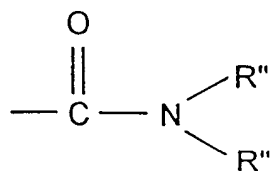
其中 n' 代表 1-24 的数, 优选 1-18, 更优选 1-6, 特别是 3。

取代基 (iii) 是酰胺基团, 其中酰胺的羰基碳优选直接键合到芳环体系的环原子, 更优选环碳原子上。酰胺基团优选具有下式:



其中基团 $-\text{NR}''\text{R}'''$ 可由相应的胺 $\text{HNR}''\text{R}'''$ 得到, 其中 R'' 和 R''' 各自独立代表氢或如上定义的烃基, 尤其是具有 1-30, 例如 1-22 个碳原子并且被杂原子或含杂原子基团视具体情况而定取代的烃基, 或 R'' 和 R''' 各自独立地代表聚(亚烷氧基)烷基或聚(亚烷基氨基)烷基基团, 同样可视具体情况而定以此方式被取代。

优选至少 1 个取代基 (iii), 更优选该取代基 (iii) 或每个取代基 (iii) 可由伯胺或含有至少 1 个伯胺基团的化合物衍生。因此, 例如, 在取代基 (iii) 是下式的情况下:



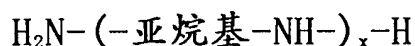
在酰胺基团中的 R'' 和 R''' 取代基之一是氢, 剩下的取代基优选是烃基, 或者氨基阻断和/或氨基取代的烃基, 其中烃基优选是烷基, 更优选是正烷基。该酰胺可例如由胺如烷基胺、亚烷基二胺和具有至少 1

个伯胺基团的聚亚烷基聚胺得到。其他氨基在存在的情况下可以是伯氨基、仲氨基或叔氨基。这些胺还适合被其他的含杂原子基团，例如羟基或其衍生物取代。

在由其可衍生酰胺基团的胺是亚烷基二胺的情况下已得到了特别好的结果。适合的二胺优选含有 1 个或 2 个伯氨基，并在亚烷基直链上有 1-50，例如 2-10，优选 2-6 个碳原子。当二胺含有 1 个伯氨基时，其他的基团可以是仲氨基或叔氨基。尤其适合的例子包括 N,N-二甲基-1,3-丙烷二胺；N,N-二甲基-1,2-丙烷二胺；N,N-二甲基-1,2-乙烷二胺；和它们的 N,N-二乙基和 N,N-二丙基取代的同系物。N,N-二甲基-1,3-丙烷二胺是最优选的。

在二胺含有 2 个伯基时，尤其适合的例子包括 1,2-乙烷二胺；1,2-和 1,3-丙烷二胺；和 1,2-，1,3-和 1,4-丁烷二胺。1,2-乙烷二胺是最优选的。

在由其可衍生酰胺基团的胺是聚亚烷基聚胺的情况下已得到了特别好的结果。适合的胺包括含有 1 个或 2 个氨基并在直链亚烷基部分链中有 2-50，例如 4-20，优选 6-12 个碳原子的那些胺。这些胺包括通式如下的那些胺：



其中亚烷基代表含有优选 2-4 个碳原子的直链亚烷基部分，x 代表 2-10 的数，优选 3-6。可使用这些聚亚烷基聚胺的混合物，如通常由工业制备的混合物得到好的效果。这些混合物还可另外含有聚胺，在该聚胺中的“亚烷基”可表示支链或环状单元。

特别适合的聚亚烷基聚胺是聚亚乙基聚胺如二亚乙基三胺；三亚乙基四胺；四亚乙基五胺和五亚乙基六胺及其混合物。通常通过参考聚胺来描述这些混合物，混合物的平均组成近似于该聚胺；因此，“近似于四亚乙基五胺的混合物”是其中每个聚胺分子的平均氮数约为 5 的混合物。作为用于形成本发明酰胺的胺化合物，最优选的是三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺，其中最优选五胺混合物。

为了形成用于本发明的酰胺，聚亚丙基和聚亚丁基聚胺类似物及

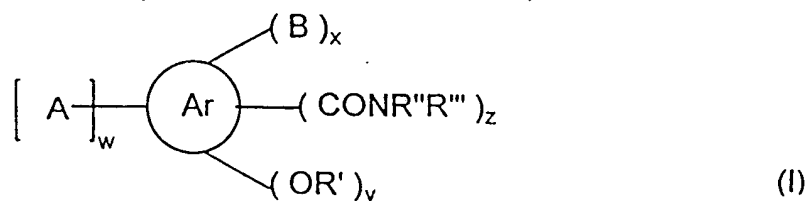
其混合物也是适合的胺。

其他有用的胺是聚羟基胺，该聚羟基胺使化合物中产生含有羟基取代的烷基取代基的酰胺基团。适合的聚羟基胺是在分子中具有 2-10，优选 2-6，更优选 2-4 个羟基，和具有 2-90，优选 2-30，更优选 2-12，最优选 2-5 个碳原子的脂族、饱和或不饱和、直链或支链羟基胺。

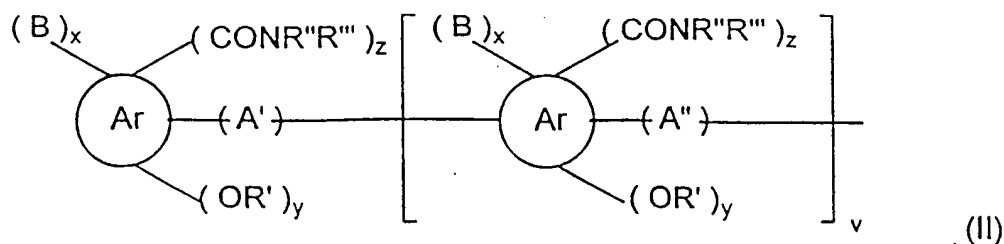
在该化合物中，取代基(ii)和(iii)优选邻位地位于它们连接的芳环体系上。在该体系是多环时，这些取代基优选邻位地位于该多环体系的同一环上，例如彼此呈邻位，不过，它们可以位于不同的环上。该取代基(i)或每个取代基(i)可以位于任何取代基(ii)或(iii)的邻位上，或者在该环体系中将进一步被移动的位置上。

该化合物还可以是低聚结构，例如通过几个芳环体系与醛发生苯酚-甲醛型缩合反应生成的由亚烷基桥连接的一系列芳环体系；或者含有 2 个或更多芳环体系的低聚物，其中每个环酰胺化连接到同一个二胺或聚胺的不同氮原子上。特别有用的是亚甲基桥接的化合物，其中每个芳环体系优选是同素 6 元环，其中更优选的是，每个环带有每种取代基(i)，(ii)和(iii)中的至少 1 个取代基。

该化合物的优选形式可用下列通式(I)表示：



其中 Ar 代表芳环体系，-B，-OR'和-CONR''R'''分别代表如上所述的取代基(i)，(ii)和(iii)，和 A 代表式(II)的基团：



其中 Ar，B，R'，R''和 R'''与上文在式(I)中的定义相同，A'和 A''各自独立地代表亚烷基，和其中：

v 代表 0-10 的整数;

w 代表 0-3 的整数;

和 x, y 和 z 各自独立地代表 1-3 的整数。

优选的是, R'代表氢, 或烷基, 或视具体情况而定被 1 个或多个含杂原子基团取代的聚(亚烷氧基)烷基或聚(亚烷基氨基)烷基, 其中 R'可以直接键合到连接在环体系上的氧上, 或者通过连接基团间接键合; R''和 R'''优选独立地代表氢或视具体情况而定被 1 个或多个含杂原子的基团取代的烷基, 或聚(亚烷氧基)烷基或聚(亚烷基氨基)烷基, 这些基团也可以视具体情况而定如此取代, 或者上述其他 R''和 R'''的定义。

优选的 X 代表 1 或 2, 尤其当 y 和 z 各代表 1 时。当 w 是 1-3 时, v 优选是 1-9, 例如 2-5, 例如 3。另外, v 可以是零。A'和 A''优选是亚甲基或取代的亚甲基。

当 w=0 时, 该化合物含有带有取代基(i), (ii)和(iii)的单一的芳环体系。优选的是, 当 w=0 时, y 和 z 各为 1, x=1 或 2; 更优选地, R''代表烷基, 亚烷基氨基或聚亚烷基聚氨基, R'和 R'''代表氢。最为优选地, Ar 代表苯环; w=0; x=1 或 2; y 和 z 各为 1; R''代表烷基, R'和 R'''代表氢。

最优选的是, 该化合物是 1, 2-乙烷二胺或烷基取代的水杨酸的四亚乙基五胺酰胺, 该酸的 1 个或多个烷基取代基含有 14-18 个碳原子。

该化合物的作用机理尚未被清楚地认识。然而, 可假定特殊取代的 1 个芳环体系或多个芳环体系在分子中形成了一个平面区域, 羟基或羟基衍生的基团和酰胺基团和所述基团的取代基提供了穿过该平面区域的电子性和极性, 该平面区域在表面吸附方面和改善燃料润滑喷射系统, 特别是喷射泵中临界金属表面的能力方面产生出人意料的功效。

该化合物可用常规方法制备。因此, 例如, 该化合物可用下列方法制备: 酰胺化前体化合物, 该前体化合物具有必要的一个或多个芳环体系, 该芳环体系带有一个或多个取代基(i), 一个或多个取代基(ii)

和一个或多个羧酸取代基，或酰胺化其酰化衍生物，可用具有至少一个氨基的化合物进行酰胺化以形成取代基(iii)。适合的酰化衍生物包括酯、酐和酰基卤。

制备酰胺的适合方法描述于 US4090971，5 栏 34 行至 6 栏 25 行中，公开的方法作为本发明说明书的一部分。

前体化合物自身可通过适合的羟基取代的芳环体系化合物的烃基化，例如使用所需烃基取代基的卤化物衍生物通过亲电性取代反应，例如使用氯化铁(iii)作为催化剂经过 Friedel-Crafts 型反应来制备。另外，可使用氟化氢和三氟化硼催化剂体系，或氯化氢和三氯化铝催化剂体系通过相应的链烯烃的反应达到烃基化。例如，通过“Kolbe-Schmitt”反应，即通过使烃基取代的、羟基取代的芳香化合物的盐，优选碱金属盐与二氧化碳反应，随后酸化这样得到的盐来羧化得到的烃基取代的、羟基取代的芳香化合物。另外，可使用 Friedel-Crafts 酰化型反应产物来加入所需的羧酸取代基。该酸可衍生成酰化基团如酯基团、酐基团或酰基卤基团，例如酰基氯基团，以利于随后的酰胺化反应。上述类型的反应在化学领域是已知的。

优选的前体化合物是烃基取代的苯酚和/或萘酚的羧酸衍生物，其中苯酚是最优选的。特别优选的是烃基取代的水杨酸，它一般包括单取代和二取代的酸的混合物。这些化合物不需进一步改性就可以以适合于酰胺化反应的形式容易地得到。

B 中间馏分燃料油

以燃料的重量计，燃料油的硫浓度为 0.2%(重量)，优选 0.05%或更少，更优选 0.03%或更少，例如 0.01%或更少，最优选 0.005 或更少，尤其是 0.001%或更少。这种燃料可用燃料生产领域中的已知方式和方法制备，例如溶剂萃取，加氢脱硫和硫酸处理。

本说明书中所用的术语“中间馏分燃料油”包括在原油炼制中作为轻质煤油和喷气燃料馏分与重质燃料油馏分之间的馏分得到的石油。该馏分燃料油的沸程通常为约 100℃，例如 150℃-约 400℃，并包括具有高于 360℃的相对高的 95%蒸馏点(用 ASTM-D86 测定)的那些燃料

油。另外，具有 260–330℃ 的较低的 95%蒸馏点、特别是硫含量低于 200ppm，优选 50ppm，特别是 10ppm(重量/重量)的“城市柴油”型燃料也包括在术语“中间馏分燃料油”中。

中间馏分含有沸点超过温度范围的烃类，其中包括正构烷烃，当燃料冷却时该正构烷烃会以蜡的形式沉淀。该中间馏分可用温度来表征，在这些温度下不同百分数的燃料已蒸发(“蒸馏点”)，例如 50%，90%，95%，这些温度是暂时温度，在这些温度下初始燃料中的一定体积%已蒸馏出。该中间馏分也可用倾点、浊点和 CFPP 点，以及它们的初馏点 (IBP) 和 95%蒸馏点或终馏点 (FBP) 来表征。该燃料油可含有常压馏分或减压馏分，或者裂化瓦斯油或以任何比例形成的直馏馏分和热裂化和/或催化裂化馏分的混合物。最普通的中间馏分石油燃料油是柴油机燃料和燃料油。柴油机燃料或燃料油可以是直馏常压馏分，或者可含有少量，例如高达 35%(重量)减压瓦斯油或裂化瓦斯油或同时存在的这两种油。

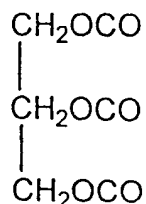
燃料油可由直馏馏分，例如瓦斯油、石脑油等和裂化馏分，例如催化循环油的混合物制得。柴油机燃料的有代表性的技术规格包括最低闪点为 38℃，90%蒸馏点在 282–380℃ 之间(见 ASTM 规定 D-396 和 D-975)。

本说明书中所用的术语“中间馏分燃料油”还包括生物燃料、或者生物燃料与中间馏分石油燃料油的混合物。

生物燃料，即来自动物或植物来源的燃料被认为在燃烧时对环境危害较小，并且可由可再生来源得到。植物油例如菜子油的某些衍生物，例如通过皂化和用一元醇再酯化得到的那些衍生物可用作柴油机燃料的替代品。近来有报道，有可能在不远的将来可在市场上买到比例为 5:95–10:90(体积)的生物燃料的混合物。

因此，生物燃料是植物或动物油或同时存在的这两种油或其衍生物。

植物油主要是单羧酸，例如含有 10–25 个碳原子和具有下式的酸的甘油三酯：



其中 R 是 10-25 个碳原子的饱和或不饱和的脂族基团。

通常，该油含有许多酸的甘油酯，其数量和种类随油的植物来源而变化。

该油的例子是菜子油、芜荬油、豆油、棉籽油、向日葵油、蓖麻油、橄榄油、花生油、玉米油、杏仁油、棕榈仁油、椰子油、芥子油、牛油和鱼油。由于菜子油可大量地得到并可用简单的方法从菜籽中压榨得到，因此菜子油是优选的，该菜子油是用甘油特别酯化的脂肪酸的混合物。

其衍生物的例子是植物油或动物油的脂肪酸的烷基酯，例如甲基酯。这些酯可通过酯基转移作用制备。

作为脂肪酸的低级烷基酯，可考虑以下列例如以市售混合物形式存在的物质：具有 12-22 个碳原子的脂肪酸的乙基酯、丙基酯、丁基酯和尤其是甲基酯，该脂肪酸的例子有月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、岩芹酸、蓖麻油酸、桐酸、亚油酸、亚麻酸、二十酸、顺 9-二十碳烯酸、二十二烷酸或芥酸，这些酸的碘值为 50-150，尤其是 90-125。具有特别有利性质的混合物是主要含有例如至少 50%(重量)具有 16-22 个碳原子和 1, 2 或 3 个双键的脂肪酸甲基酯的物质。优选的脂肪酸的低级烷基酯是油酸、亚油酸、亚麻酸和芥酸的甲基酯。

例如，通过天然脂肪和油的裂解和用低级脂肪醇经过其酯基转移反应而酯化可得到所述类型的市售混合物。为了制备脂肪酸的低级烷基酯，有利的是用具有高碘值的脂肪和油，例如向日葵油、菜子油、芜荬油、蓖麻油、豆油、棉籽油、花生油或牛油作为原料。优选的是基于新种类的菜子油的脂肪酸的低级烷基酯，其中 80%(重量)以上脂肪酸组分由具有 18 个碳原子的不饱和脂肪酸衍生。

上述生物燃料可与中间馏分石油燃料油混合使用。该混合物一般

含有 0-10%(重量)生物燃料和 90-100%(重量)石油燃料油,但使用其他的相对比例也可得到好的效果。特别有效的是生物燃料与“城市柴油”型燃料油的混合物,该混合物显示出非常低的硫含量,因此特别容易产生润滑性问题。

在第一方面的燃料油组合物中,加入到油中的化合物的浓度可以为例如 0.5-1000ppm 添加剂(活性组分)(重量)/燃料(重量),例如 1-500ppm,如 10-200ppm(重量)/燃料(重量),优选 20-200ppm,更优选 25-100ppm。

除了中间馏分燃料油以外,需要提高润滑性的其他燃料,例如要用于高压燃料喷射设备中的燃料(例如未来的汽油)也适合用本发明的添加剂处理。

本发明第二方面的燃料油组合物

C 添加剂组合物

在第二方面所述的添加剂组合物可通过将在第一方面所述的化合物加入到含有一种或多种燃料油添加剂的组合物中来制备。可通过与现有的组合物或其组分掺和或混合来加入该化合物以制备添加剂。然而,本说明书中的术语“加入”不但是指该化合物与其他物质的物理混合,而且是指是在加入该化合物之时或静置时发生的任何物理和/或化学的相互作用。

许多燃料油添加剂是本领域已知的,并且可用于形成加入了该化合物的添加剂组合物。这些添加剂包括例如下列物质:清净剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂、去雾剂、破乳剂、金属钝化剂、防泡剂、十六烷值增进剂、燃烧改进剂、染料、整套配方配伍剂、其他润滑性添加剂和抗静电添加剂。也可加入低温流动改进添加剂。

D 添加剂浓缩组合物

可通过将在第一方面所述的化合物或添加剂组合物加入到可相互配伍的溶剂中得到该浓缩物。得到的混合物可以是溶液或分散液,但优选溶液。适合的溶剂包括有机溶剂,其中包括烃溶剂,例如石油馏分如溶剂油、煤油、柴油和燃料油;芳香烃如芳烃馏分,例如以

“SOLVESSO”商品名销售的那些；链烷烃如己烷和戊烷和异构烷烃。

其他的溶剂包括链烯烃的低聚物和氢化低聚物如氢化 1-癸烯二聚物或三聚物。另外有效的溶剂是醇类和酯类，尤其是高级醇如具有至少 8 个碳原子的液体链烷醇。特别有效的溶剂是异癸醇。为了制备可相互配伍的溶剂体系可使用这些溶剂的混合物。

该浓缩物可含有高达 80%(重量)，例如 50%的溶剂。

作为将添加剂组合物加入到燃料油中的一种手段，浓缩物是特别方便的，在该燃料油中尽管存在所述化合物，但在组合物中共同存在的其他所需添加剂也要求有一定量的溶剂以便易于处理。然而，也可使用含有该化合物作为唯一添加剂的浓缩物，尤其是在需要少量的化合物和用于加入添加剂的设备缺乏必要的准确度来测定和控制这种少量体积的情况下。

在燃料油组合物是通过加入添加剂组合物或浓缩物来制备的情况下，这些组合物中任一种的用量须确保将所需量的所述化合物加入到燃料油中。然而，例如，当使用添加剂组合物或浓缩物时，其量通常为 1-5000ppm 组合物(活性组分)(重量)/燃料(重量)，尤其是 10-2000ppm，例如 50-500ppm。

如上所述，在第一方面所述的化合物和在第二方面所述的添加剂组合物和浓缩物都适用于低硫燃料油。

因此，本发明的另一方面是在具有硫浓度为每重量燃料 0.2%(重量)或更少的液体烃中间馏分燃料油中使用该化合物或添加剂组合物或浓缩物以改善其润滑性。本发明还提供了改善液体烃中间馏分燃料油润滑性的方法，该燃料油的硫浓度为 0.2%(重量)(基于燃料重量)，该方法包括向燃料油中加入添加剂组合物或浓缩物或化合物。

第三方面的化合物

第三方面所述的化合物含有一种或多种式-OR'的羟基衍生物，其中 R'与在第一方面中的定义相同，但不能是氢。这些化合物在低硫中间馏分燃料油中作为润滑性改进剂和清净剂和/或分散剂显示出好的性能。

现在参考下面的实施例进一步说明本发明：

实施例 1：制备化合物和燃料油组合物

通过用各种胺酰胺化烃基取代的水杨酸制备本发明第一方面所述的化合物。

在这种情况下，水杨酸中的烃基取代基是具有 14-18 个碳原子的正构烷基，主要是 C18 烷基。尽管有一部分水杨酸反应物被 2 个这种烷基二烷基化，但大部分水杨酸反应物是单烷基化的。用于每个制备过程中的胺如表 1 所示。

酰胺化反应如下进行：

C14-18 烷基水杨酸与四亚乙基五胺 (TEPA) 反应

向 5 颈的烧瓶中加入 100 克烷基水杨酸(在二甲苯中的 65%活性组分)和 100 克甲苯，在氮气下搅拌，加热混合物至 80℃，将在滴液漏斗中的 16.6 克 TEPA 缓慢(15 分钟内)加入到反应烧瓶中，然后在甲苯回流温度下(110℃)加热混合物 3 小时。

然后通过煮掉大部分甲苯浓缩该反应混合物，在氮气中在 150℃下加热 1 小时以分解该盐成为酰胺和水。最终产物的 TAN 为 1.4，氮含量为 5.54%(重量)。

与 N,N-二甲基-1,3-丙烷二胺反应

用 26.9 克胺重复上述过程。最终产物的 TAN 为 2.7，氮含量为 1.67%(重量)。

与 1,2-乙烷二胺反应

用 52.8 克胺重复上述反应。最终产物的 TAN 为 0.6，氮含量为 2.16%(重量)。

如下所述，通过酯中间体制备第四种酰胺：

通过 C14-18 烷基水杨酸甲基酯的氨基分解作用制备酰胺衍生物

(i) 制备烷基水杨酸的甲基酯

在装有机械搅拌器、氮气喷雾和 Dean-stark 冷凝器的 5 颈园底烧瓶中放入 329 克烷基水杨酸(在二甲苯中的 65%活性组分)，349 克甲醇和 16.7 克 90%硫酸，混合物在 65-66℃下回流 16.5 小时。

通过煮掉 322 毫升甲醇使混合物相分离来浓缩该混合物，将反应混合物轻轻倒入分液漏斗中，除去含有二甲苯和硫酸的约 40 毫升的底层。用 100 毫升蒸馏水洗涤上层 5 次，最终在 118℃ 下在旋转蒸发器中干燥，得到 203 克 TAN 为 81.3 毫克 KOH/克的产物。

(ii) 酯的氨基分解

在装有机械搅拌器、氮气喷雾和 Dean-stark 冷凝器的 5 颈园底烧瓶中放入 77.5 克上述制备的酯产物和 296.2 克溶剂 30，在 70℃ 下加热混合物，在 10 分钟内加入 43.7 克 N,N 二甲基-1,3-丙烷二胺，然后将混合物加热至回流温度(108℃)并保持 13 小时，然后煮掉一部分溶剂和未反应的胺，最后在 130℃ 下真空旋转蒸发混合物，得到 90.3 克 TAN 为 74.9 和氮含量为 4.8%(重量)的产物。

在所有情况下制备物中包括所需的酰胺产物和一部分 C14-18 烷基苯酚(在形成水杨酸时未反应)。

将表 1 中含酰胺的组合物以表 2 所显示的量加入到 2 个具有下列性质的低硫中间馏分燃料油中，得到本发明的燃料油组合物。

	燃料 A	燃料 B
硫含量(重量%)	0.02109	0.00045
密度(15℃, 公斤/米 ³)	0.8256	815.3
D-86 蒸馏(℃)		
IBP	157	未作报道
95%	328	279

在高频往复式试验台试验(或“HFRR”)中测定实施例 1 的燃料油组合物的润滑性并与未处理的燃料油(对比例 1)对比。HFRR 试验方法叙述在工业标准试验方法 CEC PF 06-T-94 和 ISO/TC22/SC7/WG6/188 中，该试验方法在 60℃ 下进行。

HFRR 试验结果示于表 2 中。

最后，可以看出含有本发明第一方面所述化合物的燃料油组合物提供了改善的润滑性能。

表 1

制备 序号	酰胺化原料	
	酸前体	胺
1	C14-18 烷基水杨酸	近似于四亚乙基五胺的聚亚乙基聚胺的混合物
2	C14-18 烷基水杨酸	N, N-二甲基-1, 3-丙烷二胺
3	C14-18 烷基水杨酸	1, 2-乙烷二胺
4	C14-18 烷基水杨酸的甲基酯	N, N-二甲基-1, 3-丙烷二胺

表 2

制备序号	燃料	制备物的处理比 (ppm 重量/重量)	HFRR 结果@60℃ (磨痕直径 微米)
对比例 1	A	—	558
1	A	200	378
2	A	200	373
3	A	200	330
4	A	200	336
对比例 1	B	—	650
1	B	200	550
2	B	200	601
3	B	200	576