〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1078743A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 93105220.3

[51] Int.Cl[5]

C10L 10/04

〔43〕公开日 1993年11月24日

[22]申请日 93.4.3

[30]优先权

[32]92.4.3 [33]GB [31]9207383.2

[71]申请人 奥克塔尔联合股份有限公司

地址 英国伦敦

[72]发明人 T·J·拉塞尔 M·J·帕普克里斯托

J·伯顿 A·库尼

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 孙 爱

说明书页数: 32 附图页数:

[54]发明名称 多功能汽油去垢剂组合物

[57]摘要

公开了一种多功能汽油去垢剂组合物，具有消除发动机沉积物、几乎没有或没有阀粘性而又不影响辛烷要求增长(ORI)的良好平衡性能。该组合物为异丁烯基琥珀亚胺去垢剂、作为载体油的一端包覆顶端的聚丙二醇例如聚丙二醇单醚以及烃溶剂的结合物。

<22>

权　利　要　求　书

1．汽油的多功能去垢剂组合物，含下述主要组份：

i）占整个组合物10－30%重量的聚异丁烯基琥珀酰亚胺去垢剂，其中琥珀酰亚胺的聚异丁烯基取代基具有数均分子量（Mn）500－5000；

ii）占整个组合物10－30%重量的载体油组份，为分子量在500－5000范围的一端包复顶端的聚丙二醇或其酯；及

iii）沸点在66－270℃范围的20－80%（W／V）的烃溶剂。

2．根据权利要求1的去垢剂组合物，其中还含有一种或多种微量功能性组份选自：抗氧化剂、防腐剂、去雾剂、防泡剂、金属钝化剂、防冻剂或染料，这种微量功能性组份的总量在整个组合物重量中不超过约10%。

3．根据权利要求1或2的去垢剂组合物，其中活性去垢剂对载体油的重量比在0．2：1－5：1范围。

4．根据权利要求3的去垢剂组合物，其中琥珀酰亚胺的聚异丁烯基取代基是自聚异丁烯衍生的，并具有数均分子量（Mn）800－1000。

5．根据权利要求1－4任意一个所述的去垢剂组合物，其中的琥珀酰亚胺去垢剂是由下式的聚亚烷基聚胺衍生的：

$$H_2N-(RNH)_n-R-NH_2$$

其中R是C_1-C_5亚烷基；

n是其值或平均值为1－10的整数。

6．根据权利要求5的去垢剂组合物，其中所说的聚亚烷基聚胺是下式的聚亚乙基聚胺：

$$H_2N(CH_2CH_2N)_xH$$

其中x为1－6。

7．根据权利要求6的去垢剂组合物，其中所说的聚亚乙基聚胺为四亚乙基五胺。

8．根据权利要求5，6或7的去垢剂组合物，其中的琥珀酰亚胺去垢剂是聚异丁烯基琥珀酸或酸酐与聚亚烷基聚胺以摩尔比0．2：1－5：1进行反应的反应产物。

9．根据权利要求8的去垢剂组合物，其中所说的比例是0．5：1－2：1。

10．根据权利要求1－9任意一个所述的去垢剂组合物，其中的载体油组份为一端包复顶端的聚丙二醇，其末端基是或包含至多含30个碳原子的烃基。

11．根据权利要求10的去垢剂组合物，其中末端基是或包含4－20个碳原子的直链烷基。

12．根据权利要求11的去垢剂组合物，其中的载体油组份是下式的聚丙二醇单醚：

$$RO(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO)_nH$$

其中R为直链$C_{12}-C_{18}$烷基；及

n为其值或平均值在10－30范围的整数。

13．根据前面任意一个权利要求所述的去垢剂组合物，其中溶

剂为二甲苯、甲苯或沸点在１８０－２７０℃范围的芳香溶剂的混合物。

１４．含权利要求１－１４任意一个所述的多功能去垢剂组合物的汽油。

１５．根据权利要求１４的汽油，其中加到汽油中的去垢剂组合物的量，以重量计，足够达到５０－５００ppm 去垢剂和３０－500 ppm 载体油。

说　　明　　书

多功能汽油去垢剂组合物

本发明涉及烃燃料更确切地说是汽油的多功能含去垢剂的添加组合物。更具体的，本发明涉及烃燃料特别是汽油的以链烯基琥珀酰亚胺为基础的去垢剂组合物。

汽油的多功能含去垢剂的添加组合物必须满足许多条件，其中最重要的是：

i）汽化器及喷嘴污垢的消除；

ii）对发动机的进样口及进气阀部位有好的去垢力；

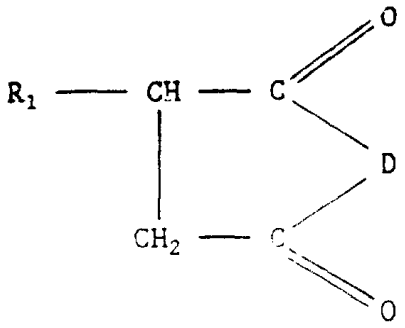
iii）阀粘性的消除，这常常是与使用高分子量去垢剂有关的问题；

iv）防腐；

v）好的破乳化性；

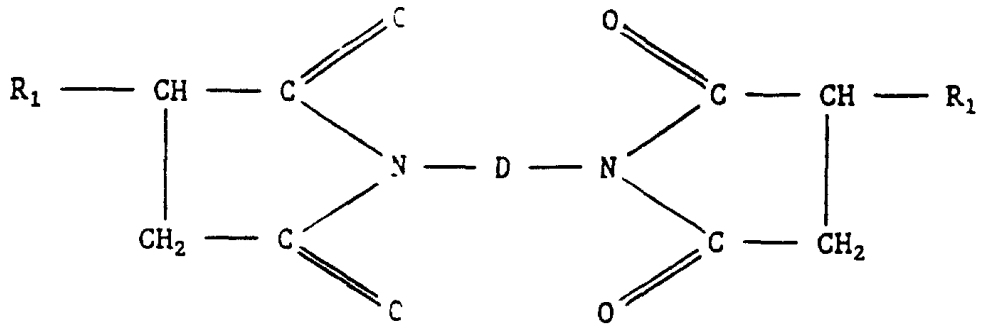
vi）对新式发动机的辛烷需要增长（Octane Requirement Increase）（ＯＲＩ）几乎没有或没有作用。

对于内燃机润滑油或燃料组合物最有效的无灰去垢剂中，（无论）火花点燃或抑燃的，都为通式（Ⅰ）的烷基或链烯基取代的琥珀酰亚胺化合物：



其中R_1是烷基或链烯基，特别是长链聚链烯基，例如聚异丁烯基，及D是聚亚烷基聚胺的残基。具有大量的现有技术描述这些化合物的制备及用作燃料及润滑油去垢剂的用途。下述现有技术仅仅只是选择本领域整个现有技术的代表性部份，而且发明人认为覆盖了最接近本申请的技术。

首先，下面专利说明书的简要说明，说明了本发明采用的制备链烯基取代的琥珀酰亚胺的各种可行途径，也说明了各种有关的原理，并且也考虑了“烷基或链烯基取代的琥珀酰亚胺去垢剂”的意义。其中首先和最首先的就是制备这些化合物所采用的方法性质本身，即初始烷基化步骤包括（大多数情况，但不是所有情况）聚烯与马来酸酐反应，或随后在所得的烷基或链烯基取代的琥珀酐及聚胺间进行缩合反应得到琥珀酰亚胺。每步所得的化合物往往是混合物，在接着与聚胺的反应中或作为产物去垢剂时，通常就这样使用，即不经过任何形式的纯化。换句话说，如上所述说明了式Ⅰ的烷基或链烯基取代的琥珀酰亚胺去垢剂，该去垢剂通常（除非采取特殊步骤制备纯化合物）为近似上式的化合物和特别包括一些式Ⅱ双缩合物的复杂混合物：



II

这取决于缩合反应中所采用酸酐对胺的摩尔比。

已经说过，制备烷基或链烯基取代的琥珀酰亚胺汽油去垢剂有两条主要途径：热学途径及氯化途径。它们在US专利3，018250及3，361，673、英国专利949，981及EP－A－0355895中有叙述。采用氯化聚烯反应物的另一途径在US专利3，172，892中公开。

现在转向烷基或链烯基取代的琥珀酰亚胺用作汽油去垢剂的用途，说明如下：

US专利3，658，494（1972）公开了汽油及其燃料组合物中含有分散剂及氧代化合物的结合物。氧代化合物为乙二醇单醚或聚乙二醇单醚，即乙二醇或聚乙二醇末端的一端由醚基包复。专利中覆盖及公开的分散剂的范围很大，且通常指酯、酰胺、imidine、脒或至少含30个碳原子的羧酸的胺盐，但在那样宽范围内，链烯基琥珀酰亚胺是优选的一族。同样公开了很宽范围的乙二醇单醚和聚乙二醇作为载体油，尽管关于它们没有优选组的特别说明；实际上此发明的实施例是建立在乙二醇单正丁醚或三甘醇单乙醚作为载体油的基础上，也就是说，至少对于汽油的去垢剂添加复合物是这样的。此专利首要的是关于淤渣分散，有证据证明分散剂与氧代化合物的结合引

起增效效应导致淤泥的减少，即减少了汽油中淤泥的生成。汽油中淤泥减少本身对内燃机燃料供应系统中沉淀物的还原是有效的，在一定程度上也可消除新式内燃机进气阀及喷嘴系统内及其周围的沉淀物，这些沉淀物对与燃料箱中淤泥沉淀物相比具有很不同特点通常为高温沉积物，它可以通过燃料供应系统转移喷嘴等堵塞恶化，淤泥的消除或减少无论如何都是消除新式发动机燃料摄入系统内或其周围高温沉积物这一问题的全部答案，它们具有完全不同的特点和起源。

英国专利1，269，774（1972）公开了一种添加结合物提高了汽油及别的蒸馏燃料的水容限（Watertolerance），该结合物包含：1）油溶性无灰去垢剂，尤其是烷基或链烯基取代的琥珀酰亚胺，2）油溶性胺或硫酸铵盐，及3）油溶性聚醚，优选为聚氧化烯多元醇。酯可通过聚氧化烯多元醇与一酸反应得到，但它可以使用但似乎不是一优选的选择。正如所指出的，该专利首要的是关于提高汽油的水容限，而非消除内燃机燃料入口内及其周围的沉积物。

英国专利1，287，443（1972）公开了一种汽油的抗冻添加剂，它是由（A）聚羧酸或酸酐或其衍生物，尤其是包括酰亚胺衍生物比如烷基或链烯基取代的琥珀酰亚胺及（B）非芳香性醇，乙二醇或多元醇，而优选为聚乙二醇或聚丙二醇，的结合组成。该结合物又宣告提供了汽油的抗冻增效效应，这对于不增加阀粘性或ORI而消除内燃机进气阀及喷嘴内及周围的沉积物就是一个遥远的问题了。

英国专利1，310，847（1973）如同前面提及的'494专利，是关于汽油中淤泥的减少，以及在最后提供了一种添加结合物包含（1）至少一种氧代化合物，选自聚乙二醇及乙二醇、聚乙二醇、乙二醇单醚和聚乙二醇单醚与至多含20个碳原子的单羧

酸形成的酯，及（２）燃料可溶性分散剂，选自酯、酰胺、酰亚胺、脒及与至多含３０个脂族碳原子的饱和羧酸形成的胺盐，即基本上如同前面提及的专利　　４９４中公开的同样的分散剂范围。的确，整个公开是接近的，除了载体油的范围略有不同，即为乙二醇和乙二醇酯，而不是乙二醇单醚和聚乙二醇。

ＵＳ专利3，６７６，０８９（１９７２）描述了一种发动机燃料组合物，其含有链烯基琥珀酰亚胺以及C_2-C_6不饱和烃的聚合物或者共聚物的结合物。该专利说明琥珀酰亚胺本身对于防止进气阀和进样口沉积没有影响。

英国专利１，４３９，５６７（１９７６）公开了聚亚烷基琥珀酰亚胺的用途，其中１－链烯烃聚合形成去垢剂的烃基团。该专利声称这些聚亚烷基琥珀酰亚胺是优于现有技术的去垢剂，它们不同于现有技术的是，它们在进管线和进气阀处不留下粘性沉积物。

英国专利１，４８６，１４４（１９７７）公开了链烯基琥珀酰亚胺的用途，是聚合化合物为C_2-C_6不饱和烃与在１００ °Ｆ时粘度ＳＵＳ在３５０－３０００之间的石蜡油或环烷油的聚合物。

ＵＳ专利4，２４０，８０３（１９８０）公开了链烯基琥珀酰亚胺的用途，其中链烯基是自$C_{16}-C_{28}$链烯烃中衍生出来，它是用于汽油以消除发动机沉积物。

ＵＳ专利4，９６８，３２１（１９８９）公开了发动机燃料组合物，它可抑制ＯＲＩ及进气阀沉积物的形成和粘着，它包含（１）烃基琥珀酸酐与聚亚氧烷基二胺的反应产物；（２）聚合组份为聚烯烃聚合物；（３）分子量在５００－２０００范围内的聚亚烷基二醇及（４）润滑油。

EP－A－0374461（1990）公开了含氨基或酰胺基保持摄入系统清洁的、未知的去垢剂的用途。下面的混合物作为载体油：

A．是以1，2－环氧丙烷和／或环氧丁烷为骨架的，摩尔质量至少为500的聚醚；及

B．单羧酸或聚羧酸与链烷醇或多元醇形成的酯，其中这些酯在100℃最小粘度2 mm^2 ／s 。

EP－A－0349369（1990）公开了汽油去垢剂组合物，作为去垢剂包含链烯基琥珀酸或酸酐与（1）在2－位进一步被具有1－25个碳原子的烷基或链烯基取代的1－（2－羟乙基）咪唑啉，和（2）聚胺，可为聚亚烷基聚胺或聚亚烷基氧聚胺，的缩合产物。而且，汽油添加组合物含有分子量在480－2100之间的聚亚烷基二醇作为载体油，该载体油优选为聚丙二醇。除此而外，组合物中也可含有通常的微量组份，例如抗氧剂、防腐剂等，以及常用的芳香烃溶剂，例如二甲苯。

EP－A－0353116（1990）公开了与EP－A－349369中所述类似的汽油去垢剂组合物。基本上（除去溶剂及常规使用的微量组份，即抗氧剂、防腐剂等）三组份混合，包含：

A．聚亚烷基聚胺或聚亚烷基氧聚胺的链烯基（包括聚链烯基）琥珀酰亚胺；

B．链烯基（包括聚链烯基）琥珀酸或酸酐与有2－位进一步被具有1－25个碳原子的烷基或链烯基取代的1－（2－羟乙基）咪唑啉的反应产物；及

C．聚亚烷基二醇（MW480－2100），优选为聚丙二醇。

组份A的特殊的实例是聚异丁烯基琥珀酰亚胺，是由聚异丁烯基琥珀酸酐（PIBSA）与四亚乙基五胺反应得到。根据公开中所述，将聚异丁烯基琥珀酰亚胺与PIBSA和取代咪唑啉及聚乙二醇（优选为聚丙二醇）的相应缩合物结合，形成一种基本上（溶剂及少量配料不计）含三组份的、对汽油或其它燃料的多功能去垢剂组合物。

EP－A－0376478（1990）公开了一种对于汽油的三组份的沉积物控制添加剂，它是由聚亚烷基琥珀酰亚胺，低分子量液体聚烷烯（polyalkylene），其中优选为至多500个碳原子的聚乙烯、聚丙烯或聚异丁烯，以及100 °F时粘度在100－800SUS之间而最小粘度指数为91的矿物油一起组成的混合物。

最后WO91／13949公开了一种特别设计以克服辛烷需要增长（ORI）问题的多组份燃料添加组合物，这是与许多现有技术的汽油去垢剂组合物有关的。按照WO91／13949，解决ORI问题采用的添加配方，除含去垢剂外，还含燃料调节剂组份，它是由极性的氧化的烃及配伍剂一起组成，优选的为6－14个碳原子的脂族醇。调节剂可选择的组份还包括亲水的隔离剂、载体油及芳香溶剂组份。

从前面明显看到，现有技术关于汽油的去垢剂组合物以及基于以烷基和链烯基取代的琥珀酰亚胺为去垢剂成分已有一个主体。前面稍后讨论的技术寻求解决的问题基本与本发明相同，即配制对于内燃机的有效的多功能去垢剂组合物，特别是可消除燃料进气阀及喷嘴周围的高温沉积物而同时又不增加阀的粘性或ORI的，但主要是寻求以一种不同的方式解决这一问题。例如在US4，968，321、

EP－A－0349369、EP－A－0353116及EP－A－0376578中提出的溶液关于添加组份（即除分散剂外、载体油或溶剂）可能引起额外的花费。实质上三组份组合物（即去垢剂／载体油／溶剂）已在现有技术部分公开，特别是在1972－1973期间出版的专利中公开。但首先，正如前面已指出的，作为淤泥分散剂组合物与新式内燃机技术所面临的是完全不同的问题。因此，虽然这些专利如US3，658，494及英国1，310，847确实公开了与本发明很接近的三组份添加组合物，它们实际上却没有向本领域技术人员指明什么时候可以消除内燃机燃料摄入和喷嘴系统的高温沉积物，而同时不增加阀粘性及ORI，而一些这样的组合无疑经常发生这种情况。本领域技术人员也不能从专利如英国1，269，744或1，287，443得到许多帮助，它们是关于不同的问题的，在此情况下，分别是关于水容限及防冻的。

因此，正如已经指出的，本领域技术人员面临的问题就是配制一种对于汽油便宜而有效的多功能去垢剂组合物，它具有已指出的所需的性质的结合，即

i） 汽化器及喷嘴污垢的消除；

ii）对发动机的进样口及进气阀部位有好的去垢力；

iii）阀粘性的消除，这常常是与使用高分子量去垢剂有关的问题；

iv）防腐；

v） 好的破乳性；及

vi）对新式发动机的辛烷要求增长（ORI）几乎没有或没有作用。

本发明是建立在便宜而有效的多功能去垢剂组合物，可以通过作为去垢剂的聚异丁烯基琥珀酰亚胺；作为载体油的一端包复顶端的聚

丙二醇的酯；及烃溶剂例如二甲苯的结合得到这一发现的基础之上。已发现这种结合对于清除内燃机燃料摄入系统内及其周围的沉积物和消除阀粘性问题有惊奇的效果。即使在最苛刻的测试条件下，也几乎没有或没有ＯＲＩ增长。

因此，从一较大的方面，本发明提供了含有其主要组份的、汽油的多功能去垢剂组合物：

i） 占整个组合物１０－３０%重量的聚异丁烯基琥珀酰亚胺去垢剂，其中琥珀酰亚胺的聚异丁烯基取代基具有数均分子量（Mn）５００－５０００；

ii）占整个组合物１０－３０%重量的载体油组份，为分子量在５００－５０００范围的一端包复顶端的聚丙二醇或其酯；及

iii）沸点在６６－２７０℃范围的２０－８０%（Ｗ／Ｖ）的烃溶剂。

在本发明范围之内还包括如上所述含多功能去垢剂组合物的汽油组合物。

这里所用的“汽油”指的满足ＡＳＴＭ标准Ｄ－４３９的发动机燃料、包括蒸馏烃燃料与氧化燃料如乙醇的掺合物，以及蒸馏燃料本身。燃料可为加铅的或未加铅的，除含有本发明的添加组合物外，也可含有汽油中常规使用的其它任意添加剂，例如清除剂、抗冻剂、辛烷要求改进剂（octane requirement improvers）等。

正如已指出的，本发明多功能汽油添加组合物的主要组份为琥珀酰亚胺去垢剂、载体油即一端包复顶端的聚丙二醇或其酯、以及烃溶剂。各组份现详述如下：

琥珀酰亚胺去垢剂

正如已指出的，本发明组合物的去垢剂组份为聚异丁烯基琥珀酰亚胺，是由聚异丁烯基取代的琥珀酸或酸酐与聚亚烷基聚胺反应得到的。

琥珀酰亚胺的聚异丁烯基取代基通常数均分子量为500－5000，优选800－1300，这是由初始聚合物通过气相渗透压测定法或凝胶渗透色谱法测定的。

这样的聚异丁烯基取代的琥珀酸酐的制备在文献中已有充分地记载。合适的方法包括聚异丁烯与马来酸酐热反应（参考例如US专利3，361，673和US专利3，018，250），以及卤代特别是氯代的聚异丁烯与马来酸酐反应（参考例如US专利3，172，892）。或者，聚异丁烯琥珀酸酐也可通过聚烯烃与马来酸酐混合并向混合物中通氯气制备（参考例如GB专利949，981）。

在所有情况，这些方法的反应产物都是未反应的聚合物以及产物聚异丁烯基琥珀酸酐的复杂的混合物，而聚异丁烯取代基可连接在琥珀酸基团的一端或两端的α碳原子上。

在反应第二步，通常以反应粗产物形式存在的聚异丁烯基取代的琥珀酸或酸酐，与下式的聚亚烷基聚胺反应：

$$H_2N-(RNH)_n-R-NH_2$$

其中R为1－5个碳原子的亚烷基；

n为整数，其值或平均值是1－10，优选1－6。

优选的聚亚烷基聚胺为下式的聚亚乙基聚胺：

$$H_2N(CH_2CH_2NH)_xH$$

其中x为1－6，例如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺及五亚乙基六胺，其中最优选的为四亚乙基五胺。

又发现一种有商业价值的物质为聚亚烷基聚胺与少量成环的产品如哌嗪的复杂混合物。因此本发明的去垢剂组份常常中首先含有聚异丁烯基取代的琥珀酰亚胺的反应粗产物，但也可能含有未反应的聚烯烃，反应溶剂及少量其它的反应副产物，所有这样的混合物在本领域中通常是落入“链烯基琥珀酰亚胺去垢剂”这一术语的范围之中。通常聚异丁烯基取代的琥珀酸或琥珀酸酐与聚亚烷基聚胺以摩尔比0．2：1－5：1、优选0．2：1－2．5：1而最优选1：1－2：1反应。反应通常是在至少80℃进行，优选是在125－250℃范围内进行。

通常去垢剂组份可与芳香溶剂一起，其中含有20－70%重量或更多的活性去垢剂，加到本发明的添加组合物中。

载体油

本发明的载体油组份为一端包复顶端的聚丙二醇或其酯，其分子量在500－5000范围内。较优选的未端为含1－30个碳原子的烃基，优选为烷基，其中最优选的为4－20个碳原子更优选12－18个碳原子的直链烷基。或者，烃基的未端包复基团为烷基取代的苯基，特别是4－20个碳原子优选8－12个碳原子的直链烷基取代基。

这样的烃基未端包复基可通过醚氧原子（－O－）、氨基（－NH－）、酰胺基（－CONH－）或羰基（－$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$－）接到聚氧化烯链上。

所有载体油中最优选的为下式表示的聚丙二醇单醚：

$$R^1O(CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HO)_nH$$

其中R^1是至多30个碳原子的烃基，优选是C_1-C_{30}直链烷基，较优选的是C_4-C_{20}直链烷基而最优选的为$C_{12}-C_{18}$烷基，而n是整数其值或平均值在10－50，优选12－20范围内。正如本领域已知的，这样的聚丙二醇单烷基醚可采用脂族醇，优选为4－20个碳原子的直链伯醇，作为引发剂，通过1，2－环氧丙烷的聚合反应得到。如果需要可高达25%比例的丙烯氧单位被由其它C_2-C_6烯化氧衍生的单位所取代，如环氧乙烷或1，1－二甲基环氧乙烷，它们都被包括在术语“聚丙二醇”的范围之中。或者，引发剂可各自为式R^1OH的苯酚或烷基苯酚，或R^1NH_2或R^1CONH的烃基胺或酰胺，其中R^1为C_1-C_{30}烃基，优选为饱和的脂族或芳香烃基如烷基、苯基或苯烷基等。优选的引发剂当然是长链链烯醇，它们可促进已被确认为优选载体油的长链的聚丙二醇单烷基醚的形成。

或者，聚丙二醇的末端基可为酯基（R^1COO）其中R^1定义如上，即载体油可为下式的聚丙二醇单酯：

$$R^1\,COO\left(CH_2\,\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO\right)nH$$

其中R^1及n定义如前。

或再者，本发明组合物中采用的载体油组份为如上所述一端包复顶端的聚丙二醇与C_1-C_{30}单羧酸形成的酯，羧酸中优选为脂族单羧酸，而且优选是具有2－10个碳原子的，例如乙酸、丙酸、丁酸、己酸等。在末端基本身是酯基的情况下，那么，载体油当然可以是聚丙二醇双酯，而该双酯并不必要相同。但优选的还是聚丙二醇单醚的酯，也就是指下式的载体油：

$$R^1O(CH_2\underset{|}{\overset{CH_3}{C}}HO)_nC\overset{O}{\overset{\|}{R''}}$$

其中R^1及n定义如前；及

R″为C_1-C_{30}烃基，优选为脂族烃基，和更优选为C_1-C_{10}烷基。

稀释剂

本发明多功能汽油去垢剂组合物的第三个主要组份是稀释剂或溶剂，它的加入首先降低了混合物的粘度，从而提高了它的使用性能并有利于添加剂与汽油的掺合。通常，溶剂为沸点在66－270℃范围内的芳香烃，例如甲苯或二甲苯或更特别的为市售商标为Shellsol AB，Shellsol R及Shellsol150的芳香溶剂混合物，它们在180－270℃范围内沸腾。所掺合溶剂的量取决于最后所需的粘度，但通常占最终组合物重量的20－70%。

微量组份

下如已指出的，本发明组合物往往含有一些微量的组份，它们的加入常常是为了满足顾客的特殊要求。其中包括去雾剂（dehazers），通常是烷氧化的苯酚甲醛树脂，它的加入是为了降少水的吸收以防止外观模糊或浑浊；及防腐剂，通常是以含一种或多种脂肪酸或胺的形式。这二者在本发明组合物中存在的量在组合物整个重量的基础上各自占1－5%，通常为1－3%。

可加入的为其它特殊目的的微量组份包括抗氧化剂、抗冻剂、抗泡剂、金属钝化剂、染料等。按照常规实用，它们加入的量在百万分之几部份到2或3%重量范围内。

按常规概念，组合物中这种微量功能性组份的总量不超过约10%

重量，通常不超过约5%重量。

这种微量添加物在本领域中是常规的。总的来说，本发明添加组合物通常含，以重量计：

10－30%优选15－20%的活性去垢剂，

10－30%优选15－20%的载体油，

20－80%优选30－70%（W／V）溶剂，

0－10%抗氧化剂、防腐剂、去雾剂等

添加组合物中活性去垢剂对载体油的优选的重量比在0．2：1－5：1范围中，通常约为1：1。

汽油组合物

将本发明多功能汽油去垢剂组合物有效量掺入汽油中使得活性去垢剂在汽油中占10－2000ppm（以重量算），优选量范围30－800ppm，最通常和优选是由50－500ppm。

汽油中加入的载体油的量通常在10－1500ppm（以重量计）范围，优选10－1000ppm，最经常和优选30－500ppm。

本发明组合物是极好的多功能汽油去垢剂。按上面所述的方式使用对发动机系统有极好的去垢作用，特别是对于最需去垢的汽化器，及特别是喷嘴喷油嘴内及其周围和燃料进样口和进气阀。更进一步它们可消除阀粘性而相反又不影响发动机的辛烷要求增长。它们具有好的“清洁”性能，以及“保持清洁”性能。

本发明的典型的多功能汽油去垢剂组合物将举例说明如下，同时说明它们作为汽油去垢剂的性能。

实施例1

多功能汽油去垢剂组合物组成如下，重量百分比：

琥珀酰亚胺去垢剂[1]（60%活性）	30.0%
聚丙二醇单醚[2]	18.0%
脂肪酸／胺防腐剂（DuPont：DCI 11）	2.8%
多氧烷基化的去雾剂（Rechem：ER 20）	1.0%
芳香溶剂（Shellsol R）	48.2%

[1] 四亚乙基五胺的聚异丁烯琥珀酰亚胺衍生物，可通过首先以一当量氯气氯化聚异丁烯（由气相渗透压测定法得到数均分子量约1000）得到聚异丁烯氯化物，使该聚异丁烯氯化物与一摩尔当量的马来酸酐反应从而得到聚异丁烯（1000）琥珀酸酐（PIBSA）。PIBSA反应粗产物，即还含有未反应的聚异丁烯，接着以1.4：1的摩尔比与四亚乙基五胺（TEPA）反应，产物最后用芳香溶剂稀释（Shellsol AB）得到含60%活性物料的聚异丁烯琥珀酰亚胺（PIBSI）去垢剂组合物，该活性物料为PIBSA／TEPA的单和双缩合产物的混合物，其摩尔比1.4：1。

[2]

$$RO\text{——}\left[CH_2\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HO\right]_{16av.}H$$

分子量约1200，其中R为含12－18个碳原子的长链烷基。

实施例 2

	%重量
如实施例 1 中合成的聚异丁烯基	26.05
（MW1300）琥珀酰亚胺；PIBSA：TEPA摩尔比1.4:1.0	
聚丙二醇C_{12}-C_{18}单直链烷基醚（MW700）	15.63
聚氧烷基化的苯酚甲醛去雾剂	0.53
（NALCO：7D06）	
芳香溶剂（Shellsol AB）	55.00
脂肪酸／胺防腐剂	2.79

实施例 3

	%重量
除以三亚乙基四胺（TETA）代替TEPA 外，如	30.18
实施例 1 合成的聚异丁烯（MW1300）琥珀酰亚胺；	
PIBSA：TEPA 摩尔比1.8:1.0	
聚丙二醇单醚（与实施例 1 同）	18.0
聚氧烷基化的苯酚甲醛树脂去雾剂	1.00
（Rechem：ER20）	
芳香溶剂（Shellsol [illegible]）	48.20
脂肪酸／胺防腐剂（DuPont：DCI 11）	2.62

实施例 4

	%重量
采用ＴＥＴＡ代替ＴＥＰＡ如实施例 1 合成的	２６．０５
聚异丁烯基（MW1000）琥珀酰亚胺，而	
PIBSA：TEPA 摩尔比1.8:1.0	
聚丙二醇(MW 1200) 的长链(C15) 烷基单醚	３１．２６
聚氧烷基化的苯酚甲醛去雾剂（NALCO：７Ｄ０６）	０．５２
芳香溶剂（Shellsol ＡＢ）	３９．３７
脂肪酸／胺防腐剂（DuPont：DCI 11）	２．８０

实施例 5

	%重量
采用ＴＥＴＡ代替ＴＥＰＡ如实施例 1 合成的	３０．１８
聚异丁烯基（MW1300）琥珀酰亚胺，其	
PIBSA：TEPA 摩尔比1.4:1.0	
聚丙二醇单醚（同实施例 1 ）	３２．５０
聚氧烷基化的苯酚甲醛去雾剂（Rechem：ER20）	１．００
芳香溶剂（Shellsol Ｒ）	３３．５２
脂肪酸／胺防腐剂（DuPont：DCI 11）	２．８０

实施例 6

	%重量
聚异丁烯基（MW1000）琥珀酰亚胺	26.05
PIBSA：TEPA 比 2.0:1.0	
聚丙二醇(MW 1200) 的长链（C15）	32.50
烷基单醚乙酸酯	
溶剂（Solvessso 150）	38.50
去雾剂，聚氧烷基化的苯酚甲醛树脂	0.52
脂肪酸防腐剂（DuPont：DCI 6a）	2.43

试验数据

为了评估本发明的去垢剂组合物的性能这一目的，在表 1 中列出了各种试验组合物。每种情况试验组合物中去垢剂／载体油约为36%重量百分浓度。

表 1

试验组合物	去垢剂	载体油	稀释剂
A（对照）	Nil	聚丙二醇(MW 1200)的长链(C15)单烷基醚	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
B（发明）	PIBSI[1]（对载体油的摩尔比0.69:1）	聚丙二醇(MW 1200)的长链(C15)单烷基醚	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃

C (发明)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.55:1)	聚丙二醇(MW 1200)的长链(C15)单烷基醚	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
D (对照)	PIBSI[1]	Nil	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
E (发明)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.39:1)	聚丙二醇(MW 700)的长链(C16-18)单烷基醚	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
F (现有技术英国1287443及1310874)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.29:1)	聚丙二醇 (MW 1000)	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
G (现有技术英国1287443及1310874)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.55:1)	聚亚丁基二醇 (MW 1000)	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
H (现有技术英国1287443及1310874)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.83:1)	聚亚丁基二醇 (MW 1500)	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃

I (现有技术英国1287443及1310874)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.52:1)	聚亚丁基二醇 (MW 1500)	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
K (现有技术US3676089及1486144)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.23:1)	聚异丁烯(MW 400)运动粘度为10mm^2 /S在100℃时)	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
L (对照)	Nil	聚丙二醇 (MW1000)	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
M (对照)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.12:1)	溶剂中性油 (MW500)	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
N (发明)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.33:1)	聚丙二醇(MW 700)的长链(C16-18)单烷基醚	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
O (现有技术英国1287443及1310874)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.48:1)	聚丙二醇 (MW 1000)	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃

P (现有技术US3658494组合物A)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.69:1)	乙二醇单正丁基醚	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
Q (发明)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.69:1)	聚丙二醇(MW 1200)的长链(C15)烷基单醚的乙酸酯	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
R (现有技术英国专利1310874,组合物A)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.69:1)	乙二醇单正丁基醚的乙酸酯	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
S (发明)	PIBSI[2] (对载体油的摩尔比0.69:1)	聚丙二醇(MW 1200)的长链(C15)单烷基醚	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃
W (发明)	PIBSI[1] (对载体油的摩尔比0.69:1.00)	壬基酚环氧乙烷/1,2环氧丙烷缩合物(MW1000)EtO:PrO摩尔比1:4	芳香烃溶剂混合物b.p.约268℃

注脚：PIBSI[1] =实施例1的聚异丁烯基（MW1000）琥珀酰亚胺去垢剂。PIBSA：TEPA比例1.4：1。

PIBSI[2] ＝聚异丁烯基（ＭＷ１０００）琥珀酰亚胺去垢剂；为聚异丁烯酸琥珀酸酐（ＰＩＢＳＡ）及四亚乙基五胺（TEPA）以摩尔比１．８：１的缩合物。

显示增效效应的对比试验

列于表１中的去垢剂／载体油结合物对于进气阀的去垢性能采用一种特别苛刻的ＣＥＣ－Ｆ－０５－Ｔ９１试验方法在小发动机上测定。该试验发动机为具有标准KE－Jetronic 注入系统的、Mercedes－Benz Ｍ１０２．９８２四气缸四冲程可注入２．３Ｌ汽油的发动机。试验的完成包括一次循环步骤，每个循环包括下面四种工作状态：

状态	时间 (min)	速度 (min-1)	转矩 (Nm)	功率 (KW)
1	０．５	８００	０	０
2	１．０	１，３００	２８．４	４
3	２．０	１，８５０	３２．５	６．３
4	１．０	３，０００	３５．０	１１．０

每个试验持续约６０小时。在每次试验的开始，给发动机装上事先称重过的新进气阀。每次试验之后，在目视估计及称重所采用的进气阀之前，小心收集面向燃烧空间的阀表面的残留物。阀在正己烷中浸１０秒钟并摇干。干燥１０分钟后，将阀称重，由沉积物引起的阀重增加以mg 计算。然后按照ＣＥＣ－Ｆ－０５－Ｔ－９１方法中所述的评价系统对进气阀进行目视估计。结果是以平均每只阀的形式在下表（表２）中列出，标号１０对应于清洁的阀而标号１对应于污脏的阀。在清除阀的过程中，在漏斗形阀及阀杆处形成的粘性的或非粘

性的表面沉积物也要评估。形成表面粘性的沉积物的趋势最终意味着一种需要避免的出现阀粘性现象的趋势。

试验步骤中采用的汽油为CEC法规允许的优质不含铅汽油，标号RF-08-A-85。

向燃料中加入试验组合物得到燃料中活性物质（去垢剂及载体油）的浓度达到按已指出的量。

表 2

试验号	试验组合物	浓度	沉积物平均量（mg）	目视评估	沉积物外观
1		0	274	7.8	不粘
2	A	500	167	9.09	不粘
3	B	500	0	10	不粘
4	C	275	17	9.5	不粘
5	D	275	45	9.2	粘
6	E	250	25	9.5	不粘
7	F	375	7	9.9	粘
8	G	250	153	8.9	不粘
9	H	250	52	9.2	不粘
10	I	325	45	9.3	不粘
11	K	500	10	9.7	粘
12	M	372	30	9.6	粘
13	B	250	5	9.8	不粘
14	P	250	188	8.29	不粘
15	Q	250	21	9.39	不粘
16	R	250	190	8.3	不粘
17	S	250	13.1	9.72	不粘
18	W	250	59.7	9.36	不粘

* 去垢剂和/或载体油的整个处理率。

表2显示当采用纯去垢剂（试验号5，组合物D）时，为了将沉积物消除到每只阀少于50mg，有必要采用至少250ppm剂量，但这是对所得沉积物是粘性时。

当不加去垢剂（试验号2，组合物A）采用载体油单独作为燃料添加物时，即使采用剂量比500ppm，也会得到高沉积水平（在本例中每阀167mg）。

对试验号2－16所得结果的分析表明，本发明的组合物（组合物B、C、E、Q及S；试验号3，4，6，13，15及17）由组份琥珀酰亚胺去垢剂及作为载体油的聚丙二醇单醚或其酯（Q）的结合组成，它对对消除进油阀处沉积物的量是有可能的，不止于此，它使得该处形成的沉积物是非粘性的而不是粘性的，从而降低或消除了阀粘性的危险。这样，组份D、F、K及M例如试验号5、7、11及12，产生了可接受的低沉积，这些沉积物是粘性的因而有可能增加阀粘性。

从上面的结果看起来，用来与聚链烯基琥珀酰亚胺结合的载体油的化学性质及二者的比例对沉积物的外观有明显影响，即它们是否为粘性，及它们的量。这样，当使用矿物油（组合物M，试验号12）、聚异丁烯（组合物K，试验号11）或聚丙二醇（组合物F，试验号7）作为载体油时，残留沉积物是粘性的。与之相反，当使用环氧丁烷为基础的产物（组合物G及H，试验号8和9）时产生的确是非粘性的沉积物，但具有不可接受的高沉积水平。这是与以乙二醇为基础的载体油类似的（组合物P及R，试验号14及16）。

对各种配方进行了一系列试验测定其实际阀粘性性能。试验操作是在由Labeco 生产的单辊距累积功率计（a single roll distance

accumulation dynamometer）上完成的。试验发动机是具有水力阀过滤器的常规Volkswagen Transporter 1.9升，44KW水冷箱Otto发动机型号2系列。它是安装在后面的平四气缸发动机，具有三种速度自动转换。每次试验之后（一次试验＝采用同种燃料运行3次）去掉气缸塞并用合适的清洁剂清洁直到金属干净。阀杆导承及阀杆在每次试验之前测量。

在这些试验中采用的燃料是CEC立法机关推荐的优质不含铅汽油，标号RF－08－A－85。

采用两种试验方法，即由DKA（Deutscher Koordinierungs Ausschuess）所述方法和由申请人发展的一种很苛刻的方法，这里称为Octel 试验，它包括在－20℃进行的最终测量。二者都是循环步骤，每个循环包括下述工作状态：

DKA步骤	OCTEL步骤
在平路上行驶130公里，载重如下：	
－5公里以50公里／小时 －5公里以60公里／小时 －停发动机 －暂停10分钟 共进行13次占4小时33分钟，关掉发动机并浸入所需温度中15小时	－5公里以60公里／小时 －5公里以60公里／小时 －停发动机 －暂停10分钟 共进行13次占4小时33分钟，关掉发动机并浸入所需温度中11小时27分钟
浸入温度＋5℃进行三次循环	浸入温度＋15℃进行四次循环并在－20℃进行最后第五次循环

在每次发动机浸入阶段的最后，对于没有正确行使功能的阀着重进行发动机的压缩试验。这样，如果对一个或多个气缸的压缩是零或很低，进油阀就是粘着的。失败的情况是和看起来也还是仅当记录了三个连串低压缩时。

试验组合物加到燃料中得到添加物的燃料中含一定深度的活性物质，它在下表3的每个例子中举出，并给出了所得结果。

表3列出了前面所述的Volkswagen 阀粘着试验的结果。

表 3

序号	步骤	添加物	量mg/L	阀杆的评价	沉积物性质	备注	循环号阀粘性	试验温度
13	OCTEL		无添加物	7.80	非粘性	通过		-20℃
14	DKA		无添加物	8.50	非粘性	通过		+5℃
15	OCTEL	D	125	5.25	粘性	失败	5	-20℃
16	OCTEL	D	250	4.53	粘性	失败	1	-20℃
17	OCTEL	E	250	7.53	非粘性	通过		-20℃
18	OCTEL	F	250	7.75	非粘性	通过		-20℃
19	OCTEL	N	275	7.55	非粘性	通过		-20℃
20	OCTEL	B	250	7.54	非粘性	通过		-20℃
21	OCTEL	B	500	7.25	非粘性	通过		-20℃
22	OCTEL	L	250	7.88	非粘性	通过		-20℃
23	DKA	F	375	7.33	粘性	通过		+5℃
24	OCTEL	F	375	6.13	粘性	失败	5	-20℃
25	OCTEL	O	275	7.73	粘性	通过		-20℃
26	OCTEL	O	825	5.20	粘性	失败	1	-20℃
27	DKA	M	372	6.98	粘性	通过		+5℃
28	DKA	K	500	7.00	粘性	失败	1	+5℃

按照Octel 试验并包括在表 3 中的阀杆的评估是以阀杆区域及其表面由沉积物覆盖的百分比表示的，即密度。从表 3 中所列结果的分析可以得出下述结论：

1．Octel 循环比标准ＤＫＡ循环更苛刻，这在试验１３－１４显示出来，在试验２３－２４有更清楚的显示，其中组合物Ｆ通过了ＤＫＡ循环但对于ＯＣＴＥＬ循环失败了。

2．试验１５及１６清楚地表明当以纯聚异丁烯基琥珀酰亚胺用作燃料中去垢剂时，它们具有阀杆的粘着趋势。

3．根据本发明采用聚丙二醇单醚与聚异丁烯基琥珀酰亚胺结合的优势在试验１７－２１中是很明显的。

4．聚异丁烯基琥珀酰亚胺及聚亚烷基二醇（组合物Ｆ）的配方确实降低了纯的以聚烯烃为基础的琥珀酰亚胺（试验２３）的粘性，但在特别苛刻的条件下（试验温度－２０℃），同样的配方也可能引起阀粘性（试验２４）。

5．当使用过量趋向在阀杆处（试验１５－１６及２５－２６）遗留粘性沉积物的去垢剂时，可能产生阀杆粘着物。

6．当溶剂中性油或聚异丁烯与以烯烃为基础的琥珀酰亚胺（组合物Ｍ及Ｋ）结合时，它们具有好的阀去垢性能（参考表２），但它们留下粘性沉积物（试验２７及２８），该沉积物可能产生阀粘性问题，尤其是在高剂量等级时（试验２８）。

对这些结果的分析清楚的表明：由聚异丁烯基琥珀酰亚胺和末端包复顶端聚丙二醇的结合组成的本发明组合物，有可能消除在最苛刻条件下（－２０℃）出现的粘性问题，得到当载体油是一端包复顶端的聚丙二醇单醚时所能得到的最好结果。

也进行了一系列试验评估本发明的多功能添加剂（以聚链烯基琥珀酰亚胺去垢剂与聚丙二醇醚的结合为基础）对辛烷要求增长的影响。为了这一目的，采用具有下述特点的优质不含铅汽油作为基本燃料：

表 4

不含铅汽油的性能

密度	kg/ℓ	0.7450
蒸馏		
IBP @ °C		27
2% vol @ °C		32
5% vol @ °C		37
10% vol @ °C		43
20% vol @ °C		56
30% vol @ °C		70
40% vol @ °C		86
50% vol @ °C		99
60% vol @ °C		113
70% vol @ °C		126
80% vol @ °C		140
90% vol @ °C		166
95% vol @ °C		-
FBP @ °C		194
RON		96.9
MON		86.0
灵敏度		10.9
% vol	回收	94.2
% vol	残留物	1.3
% vol	损失	4.5
% vol	饱和物	49.4
% vol	芳香化合物	40.6
% vol	烯烃	10.0

Renault F 2 N引擎在发动机和汽油工业的英国技术委员会（British Technical Council）（B T C）承认的沉积物累积循环上运行。这种循环的设计是模拟典型的欧洲驾驶条件的，在此过程中发动机周期性地使用推荐的燃料分级和通过测量震动限制提前点火（Knock Limited Spavk Advance）以估计O R I 水平。

循环简单地由下述对第五齿轮路载条件的模拟组成：

５０公里／小时＝１５９０转数／分　　于１７Ｎｍ

９０公里／小时＝２８６０转数／分　　于３５Ｎｍ

１２０公里／小时＝３８１６转数／分　于５４Ｎｍ

循环持续时间是3小时实际运行时间加上在两个中间步骤附加３０分钟鼓风冷却时间。

在沉积物开始积累之前及积累完后，计算辛烷值。距离同样为２０，０００公里。试验是在保持一致的速度条件以一定的时间间隔，１５００－４５００转速／分以５００转数／分的速度增长：

i） 首先推荐８５－９５ＲＯＮ范围的燃料

ii）具有低、中和高灵敏性的全沸程不含铅汽油。

在速度范围中得到的整个辛烷要求为最大值。

燃料的分级是按照合作辛烷要求委员会（Co-operative Octane Requirment Committe）（ＣＯＲＣ）的方法。这样，发动机轮流使用辛烷值降低的燃料工作并由熟练技术人员听力追踪震动来评估。追踪震动的条件在给定速度和节流阀位置时提供了发动机的辛烷要求，并完成了一次分级。

表5列出了上述Ｆ２Ｎ发动机ＯＲＩ试验的结果。

表 5

燃料组合物	辛烷要求增长	
	δ KLSA	PRF
ULG 95	10	5
ULG 95 + F @ 375 ppm (w/v)	7	3
ULG 95 + B @ 250 ppm (w/v)	6	5

该结果表明上述的聚链烯基琥珀酰亚胺去垢剂及一端包复顶端的聚丙二醇的结合物对ＯＲＩ有贡献。