

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2013 年 10 月 31 日 (31.10.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/159570 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 215/50 (2006.01) *C10L 1/238* (2006.01)
C08G 14/073 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/000473
- (22) 国际申请日: 2013 年 4 月 25 日 (25.04.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210127904.1 2012 年 4 月 26 日 (26.04.2012) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院 (RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。
- (72) 发明人: 辛世豪 (XIN, Shihao); 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。段庆华 (DUAN, Qinghua); 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。黄作鑫 (HUANG, Zuoxin); 中国北京市海淀区学院路 18 号, Beijing 100083 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 字楼, Hong Kong 100011 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

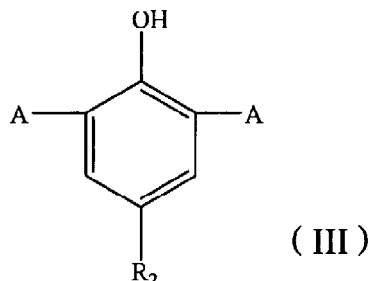
(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: MANNICH BASE, PREPARATION METHOD FOR SAME, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种曼尼希碱、其制造方法及其应用



(57) Abstract: Provided are a Mannich base, a preparation method for same, and an application thereof in preparing a detergent and a fuel composition. The Mannich base is represented by structural formula (III), where A and R₂ are as defined in the description. The detergent and fuel composition prepared using the Mannich base are provided with great performances in sediment generation rejection and in rust resistance.

(57) 摘要: 提供一种曼尼希碱、其制造方法及其在制造清净剂、燃油组合物中的应用, 所述曼尼希碱如结构式(III)所示, 其中 A 和 R₂ 的定义同说明书。使用该曼尼希碱制造出清净剂和燃油组合物具有优异的沉积物生成抑制性能和防锈性能。

WO 2013/159570 A1

一种曼尼希碱、其制造方法及其应用

技术领域

本发明涉及一种曼尼希碱，特别是涉及一种适用于制造清净剂的曼尼希碱。本发明还涉及该曼尼希碱的制造方法及其在制造清净剂方面的应用。

背景技术

燃料油中的不饱和烯烃、芳烃及少量含硫化合物极易与氧气反应形成胶质，并最终形成积碳沉积物，尤其在进气阀、喷嘴、燃烧室等关键部位会加速发动机沉积物的生成，严重影响发动机的工作性能，导致发动机启动困难、怠速不稳、驾驶性差、加速性差、功率损失严重等问题。为了抑制发动机中这类沉积物的生成，现有技术开发了大量的清净剂。

US 5725612 报道了一种曼尼希碱及其制造方法。该曼尼希碱由烃基取代的烷基邻甲酚与醛、胺反应制造得到，作为清净剂在抑制发动机沉积物生成方面有效。

US 20040168364 中报道了一种曼尼希碱及其制造方法。该曼尼希碱由酚类化合物与醛、胺反应制造得到，作为清净剂能够抑制发动机沉积物的生成。

但是，这类现有技术的清净剂在抑制沉积物生成方面依然存在改善的余地。

另外，除了沉积物的不利影响以外，发动机的锈蚀也会严重缩短发动机的寿命，而且一些关键部位的腐蚀在很大程度上也影响发动机的工况性能。现有技术将相当多的精力都投注于清净剂的沉积物生成抑制性能，但对清净剂的防锈性能的关注还远远不够。

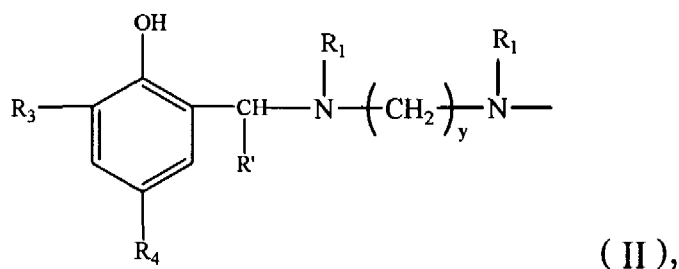
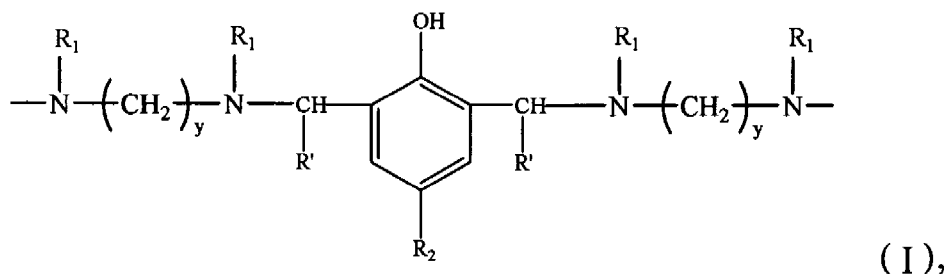
因此，现有技术仍旧需要一种清净剂，其不但能够有效抑制沉积物的生成，并且还显示出优异的防锈性能。

发明内容

本发明人在现有技术的基础上经过刻苦的研究，发现了一种新型的曼尼希碱，并且通过进一步的研究发现，使用该新型的曼尼希碱来制造清净剂（清净剂主剂），就可以解决前述问题，并由此完成了本发明。

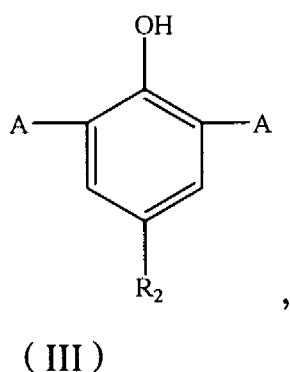
具体而言，本发明涉及以下方面的内容。

1. 一种曼尼希碱，包含如下的结构单元 (I) 和结构单元 (II):

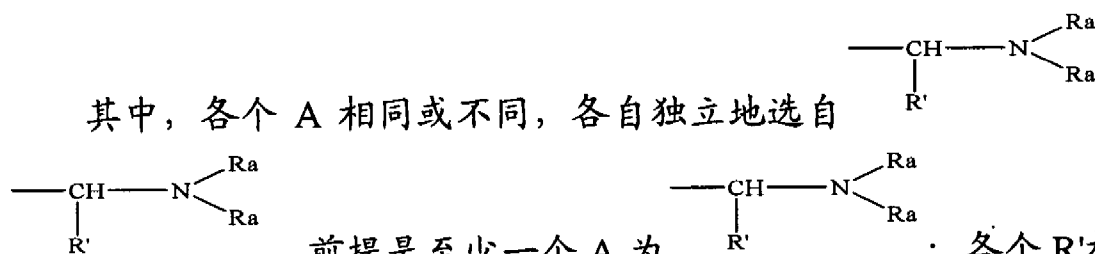


其中，各个 R_1 相同或不同，各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基和单键，优选选自氢、甲基和单键，更优选选自氢和单键；各个 R' 相同或不同，各自独立地选自氢和 C_{1-6} 直链或支链烷基，优选选自氢和甲基，更优选氢； R_2 选自 C_{1-12} 直链或支链烷基，更优选选自 C_{5-12} 直链或支链烷基； R_3 选自 C_{1-6} 直链或支链烷基，优选选自 C_{1-4} 直链或支链烷基，更优选甲基； R_4 选自数均分子量 Mn 为 300-3000（优选 500-2000，更优选 500-1500）的烃基；各个 y 相同或不同，各自独立地选自 2-5 的整数，优选 2 或 3。

2. 以下结构式 (III) 所示的曼尼希碱:



其中，各个 A 相同或不同，各自独立地选自



和氢，优选

$$\begin{array}{c} \text{Ra} \quad \text{Ra} \\ | \quad | \\ \text{---CH---N---} \\ | \quad | \\ \text{R}' \quad \text{R}' \end{array}$$

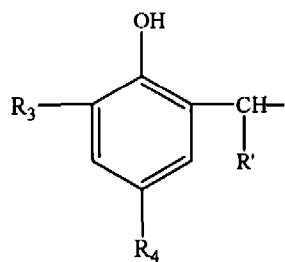
，前提是至少一个 A 为

$$\begin{array}{c} \text{Ra} \quad \text{Ra} \\ | \quad | \\ \text{---CH---N---} \\ | \quad | \\ \text{R}' \quad \text{R}' \end{array}$$

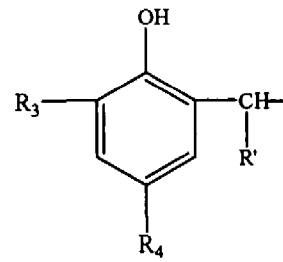
；各个 R' 相同或不同，各自独立地选自氢和 C_{1-6} 直链或支链烷基，优选选自氢和甲基，更优选氢；各个 R_a 相同或不同，各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基和

$$\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}\left[\text{N}(\text{R}_b)\text{---}(\text{CH}_2)_y\right]_c\text{---}\text{N}(\text{R}_b)\text{---}$$
, 优选选自氢、甲基和
$$\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}\left[\text{N}(\text{R}_b)\text{---}(\text{CH}_2)_y\right]_c\text{---}\text{N}(\text{R}_b)\text{---}$$
, 更

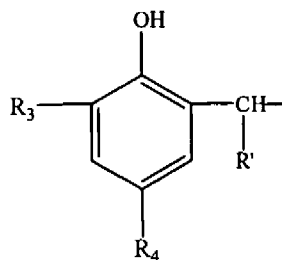
 优选选自氢和
$$\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}\left[\text{N}(\text{R}_b)\text{---}(\text{CH}_2)_y\right]_c\text{---}\text{N}(\text{R}_b)\text{---}$$
, 前提是至少一个 R_a 是
$$\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}\left[\text{N}(\text{R}_b)\text{---}(\text{CH}_2)_y\right]_c\text{---}\text{N}(\text{R}_b)\text{---}$$
; 各个 R_b 相同或不同, 各自独立地选自氢、



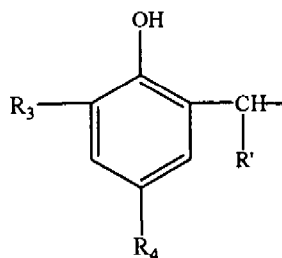
和 C_{1-4} 直链或支链烷基, 优选选自氢、



和



5 甲基, 更优选选自氢和 , 前提是至少一个 R_b 是



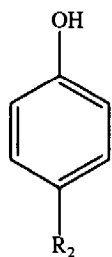
; R_2 选自 C_{1-12} 直链或支链烷基, 更优选选自 C_{5-12} 直链或支

链烷基; R_3 选自 C_{1-6} 直链或支链烷基, 优选选自 C_{1-4} 直链或支链烷基, 更优选甲基; R_4 选自数均分子量 Mn 为 300-3000 (优选 500-2000, 更优选 500-1500) 的烃基; 各个 y 相同或不同, 各自独立地选自 2-5 的整数, 优选 2 或 3; 各个

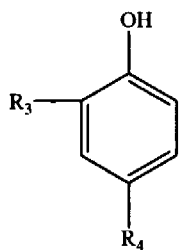
10 c 相同或不同, 各自独立地选自 0-10 的整数, 优选选自 2-5 的整数, 更优选 2 或 3。

3. 一种曼尼希碱的制造方法, 包括使结构式 (V) 的酚化合物、结构式 (VI) 的酚化合物、结构式 (VII) 的多亚烷基多胺和 $\text{C}_1\text{-C}_7$ 直链或支链饱和脂肪醛 (优选乙醛或甲醛, 更优选甲醛, 尤其是甲醛水溶液、多聚甲醛或低

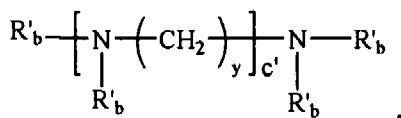
15 聚甲醛形式) 发生曼尼希反应的步骤,



(V)



(VI)



(VII)

其中, R_2 选自 C_{1-12} 直链或支链烷基, 更优选选自 C_{5-12} 直链或支链烷基;
 R_3 选自 C_{1-6} 直链或支链烷基, 优选选自 C_{1-4} 直链或支链烷基, 更优选甲基;
 R_4 选自数均分子量 M_n 为 300-3000 (优选 500-2000, 更优选 500-1500) 的烃基;
 各个 R'_b 相同或不同, 各自独立地选自氢和 C_{1-4} 直链或支链烷基, 优选选自氢和甲基, 更优选氢, 前提是至少两个 R'_b 是氢, 更优选式(VII)的多亚烷基多胺的分子链相对两个末端各有至少一个 R'_b 是氢; y 选自 2-5 的整数, 优选 2 或 3; c' 选自 1-11 的整数, 优选选自 3-6 的整数, 更优选 3 或 4。

4. 前述任一方面的曼尼希碱的制造方法, 按照以下方式之一进行:

方式(1): 包括以下步骤:

第一步骤: 使所述结构式(VI)的酚化合物、所述结构式(VII)的多亚烷基多胺和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 $50^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ (优选 $60^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}$, 最优选 $80^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$) 下发生曼尼希反应, 生成中间产物; 和

第二步骤: 使所述中间产物与所述结构式(V)的酚化合物和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 $40^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ (优选 $60^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}$, 最优选 $80^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$) 下发生曼尼希反应, 生成所述曼尼希碱,

或者

方式(2): 包括以下步骤:

第一步骤: 使所述结构式(V)的酚化合物、所述结构式(VII)的多亚烷基多胺和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 $40^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ (优选 $60^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}$, 最优选 $80^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$) 下发生曼尼希反应, 生成中间产物; 和

第二步骤: 使所述中间产物与所述结构式(VI)的酚化合物和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 $50^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ (优选 $60^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}$, 最优选 $80^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$) 下发生曼尼希反应, 生成所述曼尼希碱,

或者

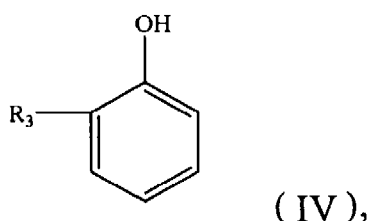
方式(3): 包括使所述结构式(V)的酚化合物、所述结构式(VI)的

酚化合物、所述结构式 (VII) 的多亚烷基多胺和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 $40^{\circ}\text{C}-200^{\circ}\text{C}$ (优选 $60^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}$, 最优选 $80^{\circ}\text{C}-130^{\circ}\text{C}$) 下发生曼尼希反应而生成所述曼尼希碱的步骤。

5 5. 前述任一方面的曼尼希碱的制造方法, 其中在所述方式 (1) 的第一步骤中, 所述结构式 (VI) 的酚化合物、所述结构式 (VII) 的多亚烷基多胺与所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为 $1:0.3-3:0.3-3.5$, 优选 $1:0.4-2:0.4-2.5$, 更优选 $1:0.5-1.5:0.5-2$; 在所述方式 (1) 的第二步骤中, 所述中间产物与所述结构式 (V) 的酚化合物与所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为 $1:0.2-1.5:0.2-2$, 优选 $1:0.3-1:0.2-1.5$, 更优选 $1:0.3-0.8:0.3-1.5$;
10 在所述方式 (2) 的第一步骤中, 所述结构式 (V) 的酚化合物、所述结构式 (VII) 的多亚烷基多胺与所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为 $1:1.5-2.5:1.5-3$, 优选 $1:1.7-2.5:1.7-2.8$, 更优选 $1:1.7-2.2:1.7-2.5$; 在所述方式 (2) 的第二步骤中, 所述中间产物与所述结构式 (VI) 的酚化合物与所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为 $1:1.5-3:1.5-3$, 优选 $1:1.7-2.5:1.7-3$, 更优选 $1:1.7-2.3:1.7-2.5$; 在所述方式 (3) 中, 所述结构式 (V) 的酚化合物、所述结构式 (VI) 的酚化合物、所述结构式 (VII) 的多亚烷基多胺和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为 $1:1-5:1-3:2-8$, 优选 $1:1.5-4.5:1.5-2.5:3-7$, 更优选 $1:1.8-4.3:1.8-2.3:3.5-6.5$ 。

20 6. 前述任一方面的曼尼希碱的制造方法, 其中所述曼尼希反应在选自聚烯烃、矿物基础油和聚醚中的一种或多种的稀释剂的存在下进行。

7. 前述任一方面的曼尼希碱的制造方法, 其中所述结构式 (VI) 的酚化合物是通过在烷基化反应催化剂存在下, 使结构式 (IV) 的酚化合物与数均分子量 M_n 为 $300-3000$ (优选 $500-2000$, 更优选 $500-1500$) 的聚烯烃发生烷基化反应而制造的, 所述聚烯烃优选通过乙烯、丙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃的均聚
25 或者通过这些烯烃中的两种或多种共聚而得到的聚烯烃, 更优选聚异丁烯,



其中 R_3 的定义同方面 3。

8. 一种清净剂, 包括根据前述任一方面的曼尼希碱或者根据前述任一方

面的曼尼希碱的制造方法制造的曼尼希碱，并任选包括选自聚烯烃、矿物基础油和聚醚中的一种或多种的稀释剂。

9. 前述任一方面的清净剂，其中以质量计，所述曼尼希碱占所述清净剂总质量的 10~70%，优选 10~60%，最优选 10~50%。

10. 一种燃料油组合物，包括根据前述任一方面的曼尼希碱、根据前述任一方面的曼尼希碱的制造方法制造的曼尼希碱或者根据前述任一方面的清净剂，以及基础燃料，其中以曼尼希碱为计，基于所述燃料组合物的总质量，所述曼尼希碱或所述清净剂的添加量为 30~2000mg/kg，优选 50~2000mg/kg，更优选 50~1000mg/kg。

技术效果

使用本发明的新型曼尼希碱，可以制造出沉积物生成抑制性能和防锈性能均优异的清净剂。

使用本发明的清净剂，可以制造出沉积物生成抑制性能和防锈性能均优异的燃料油组合物。

附图说明

图 1 是实施例 1 聚异丁烯基邻甲酚的核磁氢谱谱图。

图 2 是实施例 1 聚异丁烯基邻甲酚的苯环区核磁氢谱谱图。

图 3 是实施例 2 曼尼希碱和实施例 1 聚异丁烯基邻甲酚的核磁氢谱谱图对比。

图 4 是实施例 2 曼尼希碱和实施例 1 聚异丁烯基邻甲酚苯环区核磁氢谱谱图对比图。

图 5 是实施例 1 聚异丁烯基邻甲酚的 GPC 谱图。

图 6 是实施例 2 曼尼希碱的 GPC 谱图。

图 7 是实施例 5 曼尼希碱的 GPC 谱图。

具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本说明书的定义为准。

当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其同义词来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些，但也包括目前还不常用，却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

在本说明书的上下文中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此而形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合是明显不合理的。

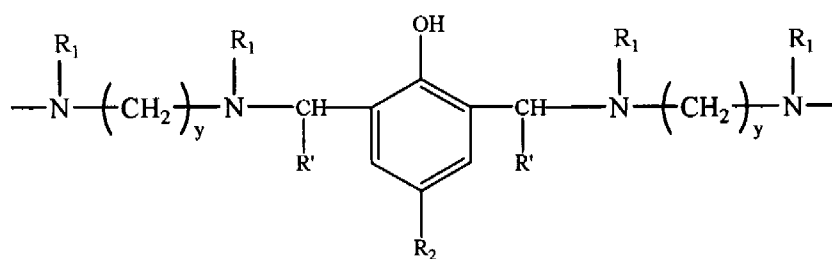
最后，在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是以重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

虽然在实践或试验本发明中能用类似于或等同于本文所述的方法和材料，但适用的方法和材料已描述在本文中。

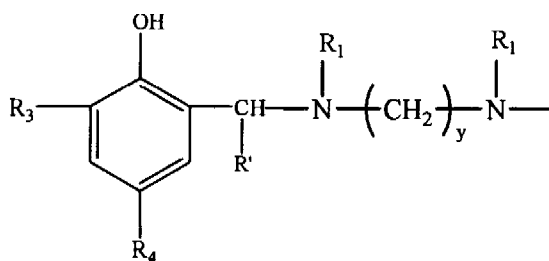
在本说明书的上下文中，在没有特别说明的情况下，数均分子量 M_n 是由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的。

在本说明书的上下文中，在没有特别说明的情况下，任何涉及的凝胶渗透色谱法(GPC)或 GPC 谱图的测定条件均为：仪器：美国 Waters 公司 waters2695 型凝胶渗透色谱分析仪；流动相采用四氢呋喃，流速为 1mL/min，色谱柱温度为 35℃，流出时间 40min，样品质量分数为 0.16%-0.20%。

根据本发明，首先涉及一种曼尼希碱，其包含如下的结构单元 (I) 和结构单元 (II)：



(I),



(II)。

在这些结构单元中，各个 R_1 相同或不同，各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基和单键；各个 R' 相同或不同，各自独立地选自氢和 C_{1-6} 直链或支链烷基； R_2 选自 C_{1-12} 直链或支链烷基； R_3 选自 C_{1-6} 直链或支链烷基； R_4 选自数均分子量 M_n 为 300-3000 的烃基；各个 y 相同或不同，各自独立地选自 2-5 的整数。

根据本发明，所述 R_1 优选各自独立地选自氢、甲基和单键，更优选各自独立地选自氢和单键。

根据本发明的一个实施方式，就处于所述结构单元 (I) 中心的对位烷基酚单元而言，优选其左侧的两个 R_1 中一个是单键，而另一个是甲基或氢，并且其右侧的两个 R_1 中一个是单键，而另一个是甲基或氢。另外，在所述结构单元 (II) 中，优选两个 R_1 中一个是单键，而另一个是甲基或氢。

根据本发明，所述 R' 各自相同或不同，优选相同，并且优选各自独立地选自氢和甲基，更优选氢。

根据本发明，所述 R_2 优选选自 C_{5-12} 直链或支链烷基，更优选 C_{8-12} 直链或支链烷基，比如辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基，尤其是直链的辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基。

根据本发明，所述 R_3 优选选自 C_{1-4} 直链或支链烷基，更优选甲基或者乙基。

根据本发明，作为所述数均分子量 M_n 为 300-3000 的烃基，比如可以举出从数均分子量 M_n 为 300-3000 的聚烯烃（尤其是该聚烯烃分子链的末端）去掉一个氢原子后获得的烃基（称为聚烯烃残基）。其中，作为所述聚烯烃或所述聚烯烃残基的数均分子量 M_n ，优选 500-2000，更优选 500-1500。作为所述聚烯烃，比如可以举出通过乙烯、丙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃（比如正丁烯、异丁烯、正戊烯、正己烯、正辛烯或者正癸烯）的均聚或者通过这些烯烃中的两种或多种的共聚而得到的聚烯烃，其中更优选聚异丁烯（PIB）。

根据本发明，所述 y 相同或不同，优选相同。所述 y 优选 2 或 3，更优

选 2。

根据本发明，所谓“曼尼希碱包含结构单元 (I) 和结构单元 (II)”，其含义是：在所述曼尼希碱中能够检测出所述结构单元 (I) 和所述结构单元 (II) 共存。为此，根据本发明，所述曼尼希碱可以是单一一种化合物，在该化合物的结构中能够检测出或者分辨出这两种结构单元的同时存在，即同时存在于该化合物的结构中。另外，所述曼尼希碱也可以是多种化合物的混合物，只要从该混合物中能够检测出或者分辨出这两种结构单元的同时存在即可。此时，这两种结构单元可以同时存在于同一化合物的结构中，也可以分别存在于不同化合物的结构中，其中优选前者。优选的是，该混合物包括至少一种化合物，其中这两种结构单元同时存在于该化合物的结构中。此处涉及的该检测或分辨手段是本领域常规使用的，比如可以举出 $^1\text{H-NMR}$ 或者凝胶渗透色谱法 (GPC)。

根据本发明，在同时存在于一个化合物的结构中时，这两种结构单元可

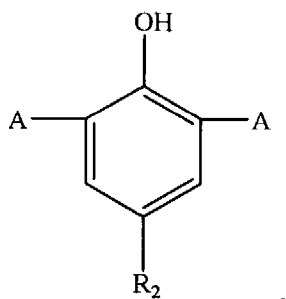
以通过共用彼此的共通单元 $\text{—}\overset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}(\text{CH}_2)_y\text{—}\overset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}$ 或 $\text{—}\overset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}$ 而直接键合，也可以通过

连接基团 $\text{—}\overset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}(\text{CH}_2)_y\text{—}\text{—}\overset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}(\text{CH}_2)_y\text{—}$ (所述 y 的定义同前，并且优选与结构单元 (I) 和结构单元 (II) 中的 y 相同；所述 R_1 的定义同前；所述 x 为 0-8 的整数，优选 0-3 的整数，更优选 1) 在各自的单键处或者 R_1 (仅当 R_1 是单键时) 处间接键合。

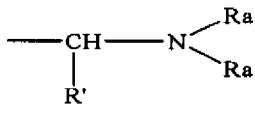
根据本发明，在所述曼尼希碱中，所述结构单元 (I) 和所述结构单元 (II) 的摩尔比一般为 1:1 至 1:15，优选 1:1 至 1:8，更优选 1:2 至 1:6，或者 1:2 至 1:4。

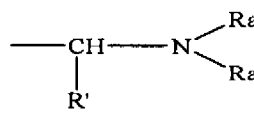
根据本发明的一个实施方式，所述曼尼希碱中基本上由所述结构单元 (I)、所述结构单元 (II) 和任选的所述连接基团构成。这里所谓的“基本上”指的是，除了结构单元 (I)、结构单元 (II) 和连接基团之外的其他结构单元或基团即使存在，也只占所述曼尼希碱总体的 5mol% 以下，优选 2mol% 以下，更优选 0.5mol% 以下，或者作为 (不可避免的) 杂质存在。

根据本发明的一个实施方式，所述曼尼希碱如以下结构式 (III) 所示。

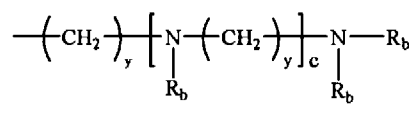


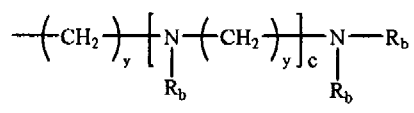
(III)

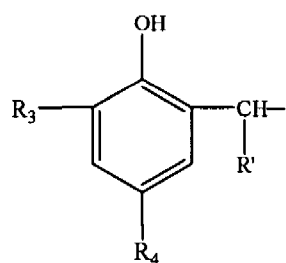
在该结构式中, 各个 A 相同或不同, 各自独立地选自  和

氢, 前提是至少一个 A 为 ; 各个 R' 相同或不同, 各自独立地

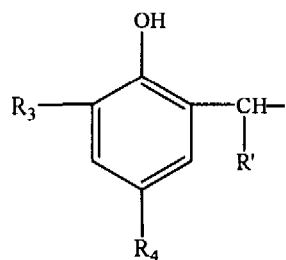
5 选自氢和 C₁₋₆ 直链或支链烷基; 各个 R_a 相同或不同, 各自独立地选自氢、C₁₋₄

直链或支链烷基和 , 前提是至少一个 R_a 是

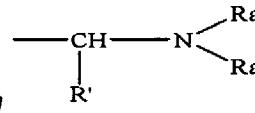
; 各个 R_b 相同或不同, 各自独立地选自氢、



和 C₁₋₄ 直链或支链烷基, 前提是至少一个 R_b 是



10 基; R₂ 选自 C₁₋₁₂ 直链或支链烷基; R₃ 选自 C₁₋₆ 直链或支链烷基; R₄ 选自数均分子量 Mn 为 300-3000 的烃基; 各个 y 相同或不同, 各自独立地选自 2-5 的整数; 各个 c 相同或不同, 各自独立地选自 0-10 的整数。

根据本发明, 所述 A 优选相同, 更优选均为 .

根据本发明, 所述 R' 各自相同或不同 (优选相同), 并且优选各自独立地

选自氢和甲基，更优选氢。

根据本发明，所述 R_a 优选各自独立地选自氢、甲基和

$$\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}\left[\text{N}\left(\text{---}\text{R}_b\text{---}\right)\text{---}(\text{CH}_2)_y\right]_c\text{---}\text{N}\text{---}\text{R}_b$$

，更优选选自氢和

$$\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}\left[\text{N}\left(\text{---}\text{R}_b\text{---}\right)\text{---}(\text{CH}_2)_y\right]_c\text{---}\text{N}\text{---}\text{R}_b$$

。在每个

所述结构

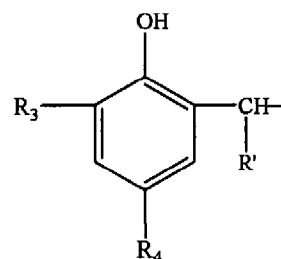
$$\text{---}\text{CH}\text{---}\text{N}\begin{matrix} \text{R}_a \\ \text{R}_a \end{matrix}$$

中，优选其中一个 R_a 是

$$\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}\left[\text{N}\left(\text{---}\text{R}_b\text{---}\right)\text{---}(\text{CH}_2)_y\right]_c\text{---}\text{N}\text{---}\text{R}_b$$

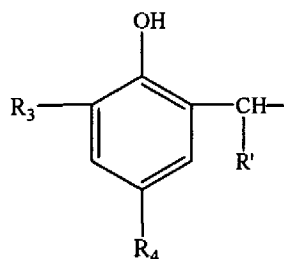
，而

5 另一个 R_a 是氢或甲基，或者两个 R_a 均为

$$\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}\left[\text{N}\left(\text{---}\text{R}_b\text{---}\right)\text{---}(\text{CH}_2)_y\right]_c\text{---}\text{N}\text{---}\text{R}_b$$


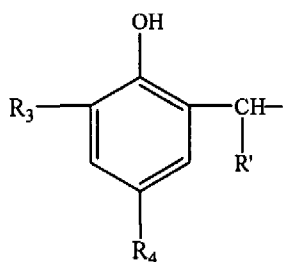
根据本发明，所述 R_b 优选各自独立地选自氢、

和甲基，

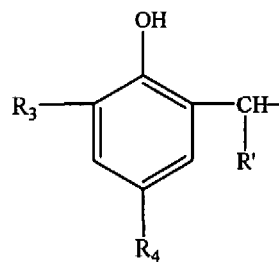


更优选各自独立地选自氢和

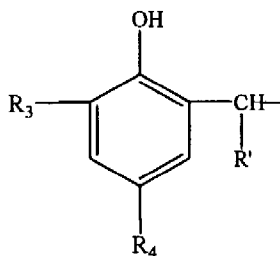
根据本发明，在所述结构式 (III) 中，优选全部 R_b 中的 1-15 个是



，或者全部 R_b 中的 1-8 个是

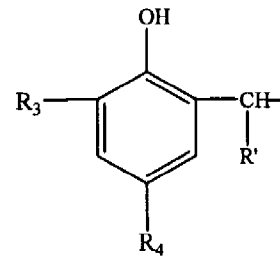


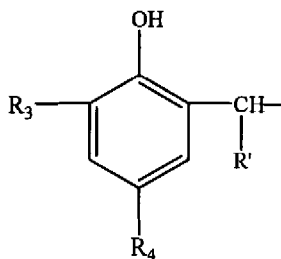
，或者全部 R_b



10 中的 2-6 个是

，或者全部 R_b 中的 2-4 个是





或者全部 R_b 中的 4 个是 R_4 ，而其余的 R_b 是氢或甲基。

根据本发明，所述 R_2 优选选自 C_{5-12} 直链或支链烷基，更优选 C_{8-12} 直链或支链烷基，比如辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基，尤其是直链的辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基。

5 根据本发明，所述 R_3 优选选自 C_{1-4} 直链或支链烷基，更优选甲基或者乙基。

根据本发明，作为所述数均分子量 M_n 为 300-3000 的烃基，比如可以举出从数均分子量 M_n 为 300-3000 的聚烯烃（尤其是该聚烯烃分子链的末端）去掉一个氢原子后获得的烃基（称为聚烯烃残基）。其中，作为所述聚烯烃或
10 所述聚烯烃残基的数均分子量 M_n ，优选 500-2000，更优选 500-1500。作为所述聚烯烃，比如可以举出通过乙烯、丙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃（比如正丁烯、异丁烯、正戊烯、正己烯、正辛烯或者正癸烯）的均聚或者通过这些烯烃中的两种或多种的共聚而得到的聚烯烃，其中更优选聚异丁烯（PIB）。

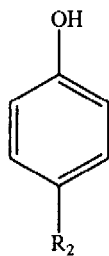
根据本发明，所述 y 相同或不同，优选相同。所述 y 优选 2 或 3，更优
15 选 2。

根据本发明，所述 c 相同或不同，优选各自独立地选自 2-5 的整数，更优选 2 或 3。

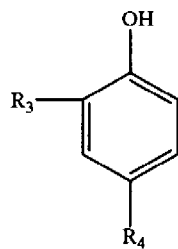
根据本发明，前述的曼尼希碱可以以单一一种（纯）化合物的形式存在、制造或使用，也可以以其中两种或多种的混合物（按任意比例）的形式存在、
20 制造或使用，这并不影响本发明效果的实现。

根据本发明，前述的曼尼希碱比如可以通过如下的制造方法进行制造。

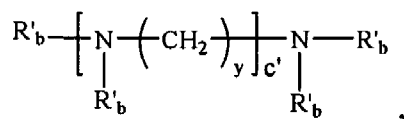
根据本发明，所述制造方法包括使结构式 (V) 的酚化合物、结构式 (VI) 的酚化合物、结构式 (VII) 的多亚烷基多胺和 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛发生曼尼希反应的步骤。



(V)



(VI)



(VII)

其中, R_2 选自 C_{1-12} 直链或支链烷基; R_3 选自 C_{1-6} 直链或支链烷基; R_4 选自数均分子量 M_n 为 300-3000 的烃基; 各个 R'_b 相同或不同, 各自独立地选自氢和 C_{1-4} 直链或支链烷基, 前提是至少两个 R'_b 是氢; y 选自 2-5 的整数; c' 选自 1-11 的整数。

根据本发明, 所述 R_2 优选选自 C_{5-12} 直链或支链烷基, 更优选 C_{8-12} 直链或支链烷基, 比如辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基, 尤其是直链的辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基。

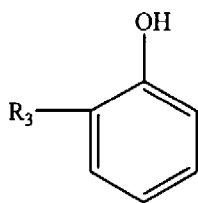
根据本发明, 所述 R_3 优选选自 C_{1-4} 直链或支链烷基, 更优选甲基或者乙基。

根据本发明, 作为所述数均分子量 M_n 为 300-3000 的烃基, 比如可以举出从数均分子量 M_n 为 300-3000 的聚烯烃 (尤其是该聚烯烃分子链的末端) 去掉一个氢原子后获得的烃基 (也称为聚烯烃残基)。其中, 作为所述聚烯烃或所述聚烯烃残基的数均分子量 M_n , 优选 500-2000, 更优选 500-1500。

在本说明书的上下文中, 取决于起始聚烯烃种类或制造方法的不同, 所述聚烯烃残基可能是饱和的 (呈现为长链烷基), 也可能在聚合物链中含有一定量的烯属双键 (比如在聚烯烃制造过程中残留的), 但这并不影响本发明效果的实现, 本发明也无意于对该量进行明确。

作为所述聚烯烃, 比如可以举出通过乙烯、丙烯或 C_4 - C_{10} α -烯烃 (比如正丁烯、异丁烯、正戊烯、正己烯、正辛烯或者正癸烯) 的均聚或者通过这些烯烃中的两种或多种的共聚而得到的聚烯烃, 其中更优选聚异丁烯 (PIB)。

根据本发明, 所述结构式 (VI) 的酚化合物可以通过在烷基化反应催化剂存在下, 使结构式 (IV) 的酚化合物与所述聚烯烃 (数均分子量 M_n 为 300-3000, 优选 500-2000, 更优选 500-1500) 发生烷基化反应而制造。当然, 所述结构式 (VI) 的酚化合物也可以直接使用市售产品。



(IV),

其中 R_3 的定义同式 (VI), 更优选甲基。

根据本发明, 所述聚烯烃优选通过乙烯、丙烯或 C_4 - C_{10} α -烯烃的均聚或者通过这些烯烃中的两种或多种共聚而得到的聚烯烃。作为所述 C_4 - C_{10} α -烯

根据本发明, 这些聚烯烃中至少 20wt% (优选至少 50wt%, 更优选至少 70wt%) 的聚合物链在其末端含有烯属双键。该烯属双键一般是以高反应活性的亚乙烯基或乙烯基的形式存在的。

根据本发明, 作为所述聚烯烃, 更优选聚丁烯。除非另有说明, 本文所使用的术语“聚丁烯”广义上包括由 1-丁烯或异丁烯均聚而得到的聚合物, 以及由 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯中的两种或三种通过共聚而制得的聚合物。此类聚合物的市售产品也可能含有可忽略量的其它烯烃成分, 但这并不影响本发明的实施。

根据本发明, 作为所述聚烯烃, 进一步优选聚异丁烯 (PIB) 或者高反应活性聚异丁烯 (HR-PIB)。在这类聚异丁烯中, 至少 20wt% (优选至少 50wt%, 更优选至少 70wt%) 的总末端烯属双键是由甲基亚乙烯基提供的。

作为所述烷基化反应催化剂, 比如可以举出 Lewis 酸催化剂, 比如选自三氯化铝、三氟化硼、四氯化锡、四溴化钛、三氟化硼·苯酚、三氟化硼·醇络合物和三氟化硼·醚络合物中的一种或多种, 其中优选三氟化硼·乙醚络合物和/或三氟化硼·甲醇络合物。这些烷基化反应催化剂可以直接使用市售的产品。

根据本发明, 在所述烷基化反应中, 所述聚烯烃、所述结构式 (IV) 的酚化合物、所述烷基化反应催化剂之间的摩尔比比比如可以为 1: 1-3: 0.1-0.5, 优选 1: 1.5-3: 0.1-0.4, 最优选 1: 1.5-3: 0.2-0.4, 但有时并不限于此。

根据本发明, 所述烷基化反应的反应时间比如为 0.5h-10h, 优选 1h-8h, 最优选 3h-5h, 但有时并不限于此。

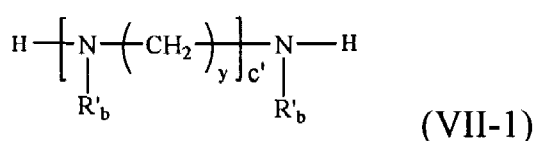
根据本发明, 所述烷基化反应的反应温度比如为 0°C - 200°C , 优选 10°C - 150°C , 最优选 20°C - 100°C , 但有时并不限于此。

根据本发明, 所述烷基化反应可以在溶剂的存在下进行。作为所述溶剂,

比如可以举出 C₆₋₁₀ 烷烃（比如己烷、庚烷、辛烷、壬烷或癸烷等）。其中，优选使用己烷和庚烷，更优选使用己烷。

根据本发明，在所述烷基化反应结束后，通过常规方式从最终获得的反应混合物中除去烷基化反应催化剂、未反应的反应物和可能使用的溶剂之后，
5 即获得所述的结构式（VI）酚化合物。

根据本发明，所述 R_b' 相同或不同，优选各自独立地选自氢和甲基。更优选的是，式(VII)的多亚烷基多胺的分子链相对两个末端各有至少一个 R_b' 是氢，即如下的式(VII-1)。



10 其中 R_b'、y 和 c' 的定义同式(VII)。

根据本发明，作为所述多亚烷基多胺，比如可以举出选自二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、五乙六胺、六乙七胺、七乙八胺、八乙九胺、九乙十胺和十乙十一胺中的一种或多种，其中优选二乙三胺。

根据本发明，所述多亚烷基多胺比如可以由氨和二卤代烷烃例如二氯烷
15 烃反应制造，也可以使用市售的产品。

根据本发明，y 优选 2 或 3。

根据本发明，c' 优选选自 3-6 的整数，更优选 3 或 4。

根据本发明，所述 C₁-C₇ 直链或支链饱和脂肪醛优选乙醛或甲醛，更优选甲醛。作为所述甲醛，比如可以使用其水溶液、多聚甲醛或低聚甲醛形式，
20 并没有特别的限定。

根据本发明，所述曼尼希碱的制造方法比如可以按照以下方式之一进行。

方式（1）：包括以下步骤：

第一步骤：使所述结构式（VI）的酚化合物、所述结构式（VII）的多亚
25 烷基多胺和所述 C₁-C₇ 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 50℃-200℃（优选 60℃-150℃，最优选 80℃-130℃）下发生曼尼希反应，生成中间产物；和

第二步骤：使所述中间产物与所述结构式（V）的酚化合物和所述 C₁-C₇ 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 40℃-200℃（优选 60℃-150℃，最优选 80℃-130℃）下发生曼尼希反应，生成所述曼尼希碱。

方式（2）：包括以下步骤：

第一步骤：使所述结构式（V）的酚化合物、所述结构式（VII）的多亚烷基多胺和所述 C₁-C₇ 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 40℃-200℃（优选 60℃-150℃，最优选 80℃-130℃）下发生曼尼希反应，生成中间产物；和

第二步骤：使所述中间产物与所述结构式（VI）的酚化合物和所述 C₁-C₇ 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 50℃-200℃（优选 60℃-150℃，最优选 80℃-130℃）下发生曼尼希反应，生成所述曼尼希碱。

方式（3）：包括使所述结构式（V）的酚化合物、所述结构式（VI）的酚化合物、所述结构式（VII）的多亚烷基多胺和所述 C₁-C₇ 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 40℃-200℃（优选 60℃-150℃，最优选 80℃-130℃）下发生曼尼希反应而生成所述曼尼希碱的步骤。

根据本发明，从获得较高纯度的曼尼希碱的角度而言，优选方式（1）。

根据本发明，在所述方式（1）的第一步骤中，所述结构式（VI）的酚化合物、所述结构式（VII）的多亚烷基多胺与所述 C₁-C₇ 直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为 1:0.3-3:0.3-3.5，优选 1:0.4-2:0.4-2.5，更优选 1:0.5-1.5:0.5-2。本发明对该步骤的反应时间没有特别的限制，比如可以举出 1h-10h，优选 2h-8h，最优选 3h-6h。

根据本发明，在所述方式（1）的第二步骤中，所述中间产物与所述结构式（V）的酚化合物与所述 C₁-C₇ 直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为 1:0.2-1.5:0.2-2，优选 1:0.3-1:0.2-1.5，更优选 1:0.3-0.8:0.3-1.5。本发明对该步骤的反应时间没有特别的限制，比如可以举出 1h-10h，优选 2h-8h，最优选 3h-6h。

根据本发明，在所述方式（2）的第一步骤中，所述结构式（V）的酚化合物、所述结构式（VII）的多亚烷基多胺与所述 C₁-C₇ 直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为 1: 1.5-2.5: 1.5-3，优选 1: 1.7-2.5: 1.7-2.8，更优选 1: 1.7-2.2: 1.7-2.5。本发明对该步骤的反应时间没有特别的限制，比如可以举出 1h-10h，优选 2h-8h，最优选 3h-6h。

根据本发明，在所述方式（2）的第二步骤中，所述中间产物与所述结构式（VI）的酚化合物与所述 C₁-C₇ 直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为 1:1.5-3:1.5-3，优选 1:1.7-2.5:1.7-3，更优选 1:1.7-2.3:1.7-2.5。本发明对该步骤的反应时间没有特别的限制，比如可以举出 1h-10h，优选 2h-8h，最优选 3h-6h。

根据本发明，在所述方式（3）中，所述结构式（V）的酚化合物、所述

结构式 (VI) 的酚化合物、所述结构式 (VII) 的多亚烷基多胺和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为 1:1-5:1-3:2-8, 优选 1:1.5-4.5:1.5-2.5:3-7, 更优选 1:1.8-4.3:1.8-2.3: 3.5-6.5。本发明对该方式 (3) 的反应时间没有特别的限制, 比如可以举出 1h-10h, 优选 2h-8h, 最优选 3h-6h。

5 根据本发明, 前述的曼尼希反应可以在稀释剂和/或溶剂的存在下进行。作为所述稀释剂, 比如可以举出选自聚烯烃、矿物基础油和聚醚中的一种或多种。作为所述溶剂, 比如可以举出 C_{6-20} 芳香烃 (比如甲苯和二甲苯) 等。其中, 优选使用甲苯或二甲苯。

10 根据本发明, 所述稀释剂和/或溶剂可以在所述曼尼希反应的任何阶段按照本领域的常规用量加入。比如, 可以在方式 (1) 第一步骤的开始或者进行过程中和/或方式 (1) 第二步骤的开始或者进行过程中、方式 (2) 第一步骤的开始或者进行过程中和/或方式 (2) 第二步骤的开始或者进行过程中、或者方式 (3) 的开始或者进行过程中加入, 并没有特别的限定。

15 根据本发明, 作为所述矿物基础油, 比如可以选用 API I、II、III 类矿物润滑油基础油中的一种或多种, 优选选自 40°C 粘度为 20-120 厘斯 (cSt)、粘度指数至少在 50 以上的矿物润滑油基础油中的一种或多种, 更优选选自 40°C 粘度为 28-110 厘斯 (cSt)、粘度指数至少在 80 以上的矿物润滑油基础油中的一种或多种。

20 根据本发明, 作为所述聚烯烃, 比如可以举出通过乙烯、丙烯或 C_4-C_{10} α -烯烃的均聚或者通过这些烯烃中的两种或多种共聚而得到的聚烯烃中的一种或多种, 优选 100°C 粘度为 2-25 厘斯 (cSt) (优选 100°C 粘度为 6-10 厘斯 (cSt)) 的聚 α -烯烃 (PAO) 中的一种或多种。其中, 作为所述 C_4-C_{10} α -烯烃, 比如可以举出正丁烯、异丁烯、正戊烯、正己烯、正辛烯和正癸烯。另外, 所述聚烯烃的数均分子量 M_n 一般为 500-3000, 优选 500-2500, 最优选 500-1500。

25 根据本发明, 作为所述聚醚, 比如可以举出由醇与环氧化物反应所生成的聚合物。作为所述醇, 比如可以举出乙二醇和/或 1,3-丙二醇。作为所述环氧化物, 比如可以举出环氧乙烷和/或环氧丙烷。另外, 所述聚醚的数均分子量 M_n 一般为 500-3000, 优选 700-3000, 最优选 1000-2500。

30 现有技术已知的是, 所述曼尼希反应一般在惰性气体气氛的保护下进行。作为所述惰性气体, 比如可以举出氮气和氩气等, 并没有特别的限定。

根据本发明, 在所述曼尼希碱的制造方法结束后, 通过常规已知的任何

方式从最终获得的反应混合物中除去水分和可能存在的溶剂后，即获得曼尼希碱。

因此，本发明还涉及根据本发明前述的曼尼希碱的制造方法制造的曼尼希碱。

5 根据本发明，通过前述的曼尼希碱的制造方法，作为反应产物，可以制造出纯度非常高（纯度比如 95%以上）的单一一种曼尼希碱，也可以制造出由多种曼尼希碱构成的混合物，或者由一种或多种所述曼尼希碱与前述稀释剂（如果使用的话）构成的混合物。这些反应产物都是本发明所预期的，其存在形式的不同并不影响本发明效果的实现。因此，本说明书上下文中不加
10 区分地将这些反应产物均统称为曼尼希碱。鉴于此，根据本发明，并不存在进一步纯化该反应产物，或者从该反应产物中进一步分离出某一特定结构的曼尼希碱的绝对必要性。当然，该纯化或分离对于本发明预期效果的进一步提升而言是优选的，但于本发明并不必需。

本发明的曼尼希碱特别适合于制造清净剂（清净剂主剂），尤其是燃料油
15 清净剂，该清净剂表现出优异的沉积物生成抑制性能和防锈性能。

根据本发明，所述清净剂包括本发明前述的任何曼尼希碱（或其任意比例的混合物）或者根据本发明前述的曼尼希碱的制造方法制造的曼尼希碱。

根据本发明，为了制造所述清净剂，还可以向所述曼尼希碱中进一步加入前述的稀释剂。此时，所述稀释剂可以单独使用，也可以两种或多种组合
20 使用。当然，如果本发明的曼尼希碱在如前所述制造后已经包含了一定量的所述稀释剂，那么此时就可以相应减少所述稀释剂的加入量，甚至不需要进一步加入所述稀释剂即可直接作为清净剂使用，这对于本领域技术人员而言是显然的。

一般而言，在本发明的清净剂中，以质量计，所述曼尼希碱占所述清净
25 剂总质量的 10~70%，优选 10~60%，最优选 10~50%。

根据本发明，为了制造所述清净剂，将所述曼尼希碱与所述稀释剂（如果使用的话）在 20℃-60℃混合 1h-6h 即可。

本发明的曼尼希碱或清净剂也特别适合于制造燃料油组合物，该燃料油组合物表现出优异的沉积物生成抑制性能和防锈性能。因此，根据本发明，
30 进一步涉及一种燃料油组合物，其包括本发明前述的任何曼尼希碱（或其任意比例的混合物）、根据本发明前述的曼尼希碱的制造方法制造的曼尼希碱或

者本发明前述的清净剂，以及基础燃料。

根据本发明，其中以曼尼希碱为计，基于燃料油组合物的总质量，所述曼尼希碱或所述清净剂的添加量一般为 30~2000mg/kg，优选 50~2000mg/kg，更优选 50~1000mg/kg。

5 根据本发明，作为所述基础燃料，比如可以举出火花点火式或压缩点燃式内燃机中使用的基础燃料，例如含铅或不含铅的马达汽油、航空汽油及柴油等燃料油。

10 根据本发明，除了所述曼尼希碱和所述清净剂之外，该燃料油组合物中还可以包括其他的附加添加剂。作为所述附加添加剂，比如可以举出去垢剂、抗氧化剂、稀释剂、金属钝化剂、染料、标记物、腐蚀抑制剂、杀虫剂、抗静电剂、降阻剂、破乳化剂、破烟雾剂、防结冰添加剂、抗爆剂、润滑添加剂和助燃剂等。这些附加添加剂可以单独使用，也可以两种或多种组合使用，而且其用量从本领域的常规用量，并没有特别的限定。

15 实施例

以下采用实施例进一步详细地说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

实施例和对比例中的性能按照如下方法进行评定。

(1) 沉积物生成抑制性能评定

20 沉积物生成抑制性能评定采用汽油机进气阀沉积物模拟试验方法，方法标准号为 GB19592-2004。该方法是在规定试验条件下，将定量的试验样品经过喷嘴与空气混合并喷射到一个已经称重并加热到试验温度条件下的沉积物收集器上，然后将生成的沉积物称重。

(2) 防锈性能评定

25 防锈性能评定采用汽油清净剂防锈性能试验方法，方法标准号为 GB/T19230.1-2003。该方法是在 $(38 \pm 1)^\circ\text{C}$ 温度条件下，将圆柱型的试棒完全浸入搅拌条件下的 30ml 试验样品与 30ml 蒸馏水的混合物，进行 4h 锈蚀试验，观察试棒的锈蚀程度。腐蚀程度按如下评定：

轻度锈蚀：限于锈点不超过 6 个，每个锈点的直径小于等于 1mm；

30 中度锈蚀：锈点超过 6 个，但少于试棒的表面积的 5%；

严重锈蚀：锈点超过试棒表面积的 5%。

下表 1 给出了实施例和对比例中所使用的化学药品的明细。

表 1

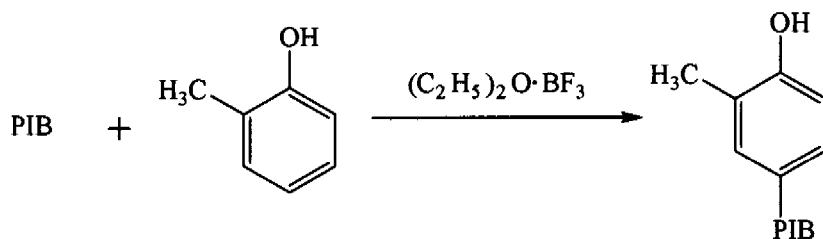
试剂名称	规格	指标	来源
邻甲酚	CP	≥98.0%	国药集团化学试剂有限公司
聚异丁烯	HR-PIB	Mn=1000	吉化集团精细化学品有限公司
二乙三胺	CP	≥98.0%	北京化工厂
三乙四胺	CP	≥95.0%	国药集团化学试剂有限公司
四乙五胺	CP	≥90.0%	国药集团化学试剂有限公司
甲醛	AR	CH ₂ O: 37.0 ~ 40.0%	国药集团化学试剂有限公司
多聚甲醛	AR	≥94.0%	国药集团化学试剂有限公司
三氟化硼·乙醚	CP	BF ₃ : 47.0 ~ 47.7%	国药集团化学试剂有限公司
丁醇	CP	≥98.0	国药集团化学试剂有限公司
甲苯		≥99.7	北京化工厂
二甲苯	AR	≥99.0%	北京化工厂
4-叔戊基苯酚		99%	阿法埃莎(天津)化学有限公司
4-壬基酚			日本东京化成工业株式会社
4-十二烷基酚			日本东京化成工业株式会社

5 实施例 1

在装有搅拌器、温度计、冷凝管和滴液漏斗的 500ml 四口烧瓶中，加入 34.93g(0.323mol)邻甲酚、6.88g(0.048mol)的三氟化硼·乙醚（烷基化反应催化剂）、100ml 正己烷溶剂和 161.61g(0.162mol)的聚异丁烯，在 80℃反应 2h。反应结束后，使用质量分数为 5%的氢氧化钾溶液清洗反应混合物一次，并用热水水洗至中性以除去催化剂，然后减压蒸馏除去溶剂及未反应的邻甲酚，获得聚异丁烯邻甲酚，羟值为 53.49mgKOH/g。羟值测定参考 GB/T7383-2007

中的乙酰法。

示例反应式如下：



5 图 1 是实施例 1 聚异丁烯基邻甲酚的核磁氢谱谱图，图 2 是实施例 1 聚
异丁烯基邻甲酚的苯环区核磁氢谱谱图。结合图 1 和图 2 可知：化学位移 2.261
为聚异丁烯基邻甲酚苯环上甲基氢的特征峰；化学位移 4.516 处为聚异丁烯
基邻甲酚苯环上羟基氢的特征峰；化学位移 6.69 处为 H1 被邻接 CH 裂分的
二重峰；化学位移 7.06 处为 H2 被邻接的 CH 裂分的二重峰；化学位移 7.10
10 处，由于 H3 两端 CH 上 H 分别被甲基和聚异丁烯基取代，所以 H3 为 1 单峰。
将甲基氢的积分定义为 3，得到苯环上氢、羟基氢和甲基氢的积分比为
0.97:0.98:0.97:0.97:3.00，接近理论的 1:1:1:1:3，从核磁谱图分析，合成了预期的
的对位取代的聚异丁烯基邻甲酚烷基化产物。

15 实施例 2

将实施例 1 中制得的聚异丁烯基邻甲酚 47.16g(0.045mol)在氮气保护下加到
500ml 装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，然后加入 2.70g(0.045mol)
的乙二胺、3.83g(0.047mol)甲醛，并加入 47ml 的甲苯作为反应溶剂，在 80℃
反应 1.5h 后，降温至室温，加入 4.97g(0.0225mol)的 4-壬基酚、3.83g(0.047mol)
20 甲醛，在 70℃反应 1h。待反应结束后，减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水，
得到最终的曼尼希碱。

示例反应式如下：

3.65g(0.045mol)甲醛，在 70℃反应 1h。待反应结束后，减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水，得到最终的曼尼希碱。

实施例 4

- 5 将实施例 1 中制得的聚异丁烯邻甲酚 53.37g(0.051mol)在氮气保护下加到 500ml 装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，然后加入 7.46g(0.051mol)的三乙四胺、4.38g(0.054mol)甲醛，并加入 54ml 的二甲苯作为反应溶剂，在 100℃反应 1.5h 后，降温至室温，加入 2.76g(0.0255mol)对甲酚、4.38g(0.054mol)甲醛，在 80℃反应 1h。待反应结束后，减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水，
10 得到最终的曼尼希碱。

实施例 5

- 将实施例 1 中制得的聚异丁烯邻甲酚 58.80g(0.056mol)在氮气保护下加到 500ml 装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，然后加入 2.89g(0.028mol)的二乙三胺、4.78g(0.059mol)甲醛，并加入 53ml 的甲苯作为反应溶剂，在 100℃
15 反应 1.5h 后，降温至室温，加入 1.51g(0.014mol)对甲酚、2.39g(0.029mol)甲醛，在 80℃反应 1h。待反应结束后，减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水，得到最终的曼尼希碱。

示例反应式如下：

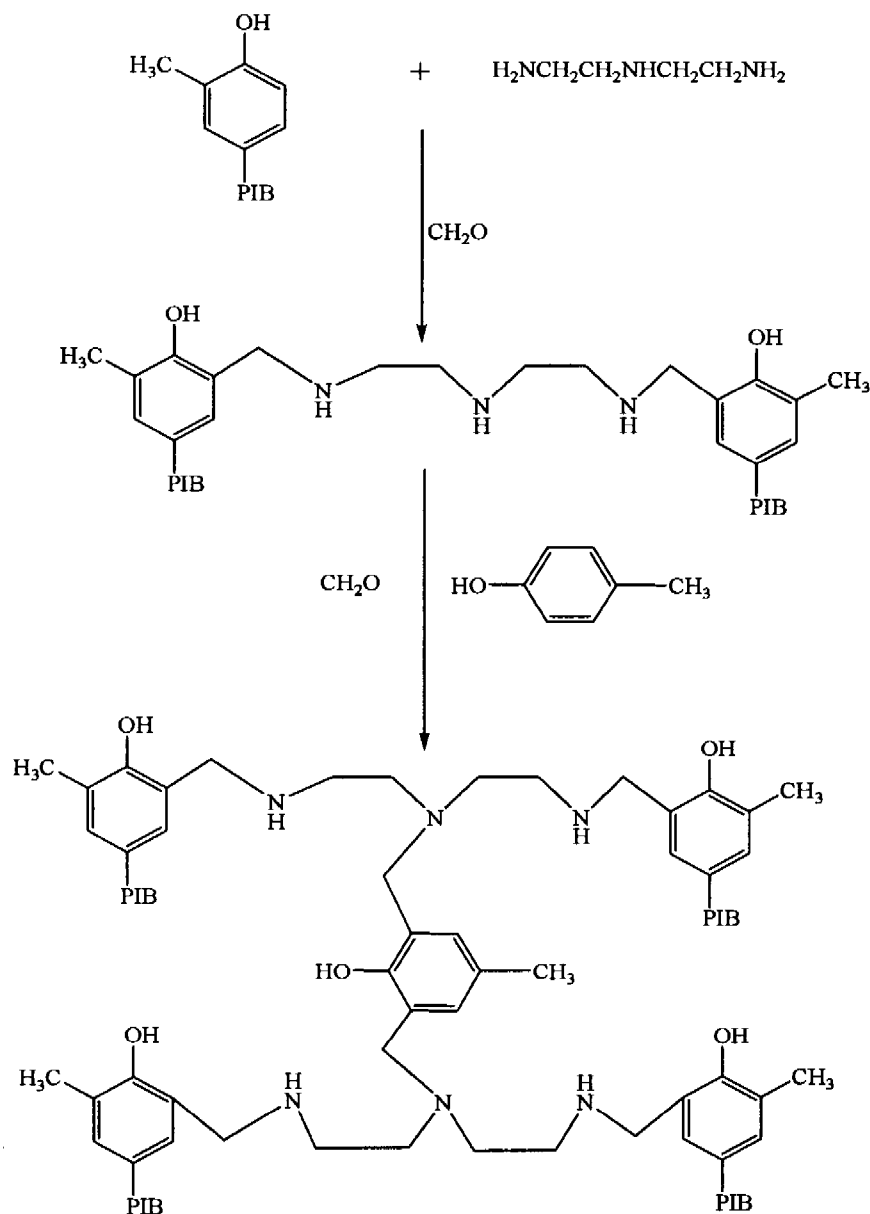


图 7 是实施例 5 曼尼希碱的 GPC 谱图。从图 5、图 6 和图 7 可以看出，由于参与曼尼希反应的原料加倍，曼尼希碱产物的分子量有所增加，从而证明获得了预期的曼尼希碱产物。

实施例 6

将实施例 1 中制得的聚异丁烯邻甲酚 40.01g(0.038mol)在氮气保护下加到 500ml 装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，然后加入 3.61g(0.019mol)的四乙五胺、3.25g(0.040mol)甲醛，并加入 38ml 的二甲苯作为反应溶剂，在 80℃ 反应 1.5h 后，降温至室温，加入 2.10g(0.0095mol)的 4-壬基酚、1.63g(0.020mol)甲醛，在 70℃ 反应 1h。待反应结束后，减压蒸馏除去溶剂及

生成的少量水，得到最终的曼尼希碱。

实施例 7

将实施例 1 中制得的聚异丁烯邻甲酚 51.33g(0.049mol)在氮气保护下加到
5 500ml 装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，然后加入 3.58g(0.024mol)
的三乙四胺、1.53g(0.051mol)多聚甲醛，并加入 48ml 的甲苯作为反应溶剂，
在 90℃反应 1.5h 后，降温至室温，加入 3.15g(0.012mol)4-十二烷基酚、
0.78g(0.026mol)多聚甲醛，在 70℃反应 1h。待反应结束后，减压蒸馏除去溶
剂及生成的少量水，得到最终的曼尼希碱。

10

实施例 8

将乙二胺 2.86g(0.048mol)和 4-十二烷基苯酚 6.24g(0.024mol)在氮气保护
下加到 500ml 装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，然后加入 49ml
的二甲苯作为反应溶剂，在 50℃加入甲醛溶液 3.86g(0.048mol)并反应 0.5 小
15 时，然后升温至 110℃继续反应 2.5 小时，降温至 50℃，加入实施例 1 中制得
的聚异丁烯邻甲酚 45.11g(0.043mol)，待聚异丁烯邻甲酚完全溶解后，加入
3.40g(0.043mol)的甲醛溶液，升温至 120℃继续反应 2h。待反应结束后，减压
蒸馏除去溶剂及生成的少量水，得到最终的曼尼希碱。

20 实施例 9

将三乙四胺 5.70g(0.039mol)和对甲酚 1.95g(0.018mol)在氮气保护下加到
500ml 装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，然后加入 49ml 的二甲苯
作为反应溶剂，在 80℃加入 1.41g(0.047mol)多聚甲醛，逐渐升温至 120℃反
应 2.5 小时，然后加入实施例 1 中制得的聚异丁烯邻甲酚 40.91g(0.039mol)并
25 完全溶解后，加入 1.20g(0.040mol)的多聚甲醛，继续反应 2h。待反应结束后，
减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水，得到最终的曼尼希碱。

实施例 10

将实施例 1 中制得的聚异丁烯邻甲酚 39.86g(0.038mol)、乙二胺
30 2.46g(0.041mol)、4-叔戊基苯酚 3.06g(0.019mol)在氮气保护下加到 500ml 装有
搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，并加入 44ml 的二甲苯作为反应溶剂，

将温度升至 80℃并搅拌，待反应体系搅拌均匀后加入 3.18g(0.106mol)的多聚甲醛，并逐渐升温至 130℃，在此温度下反应 4h。待反应结束后，减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水，得到最终的曼尼希碱。

5 实施例 11

将实施例 1 中制得的聚异丁烯邻甲酚 45.11g(0.043mol)、四乙五胺 4.16g(0.022mol)、4-壬基酚 2.42g(0.011mol)在氮气保护下加到 500ml 装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，并加入 50ml 的甲苯作为反应溶剂，将反应体系搅拌均匀，升温至 45~50℃，逐渐滴加 5.92g(0.073mol)的甲醛溶液并控制在 0.5h 内，待甲醛溶液滴加完毕后继续反应 0.5 小时，然后逐渐升温至 110℃继续反应 4h。待反应结束后，减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水，得到最终的曼尼希碱。

对比例 1

15 将实施例 1 制得的聚异丁烯邻甲酚 51.27g (0.049mol) 在氮气保护下加到 500ml 装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，然后加入 9.28g (0.049mol) 的四乙五胺、4.77g (0.059mol) 甲醛，并加入 37ml 的二甲苯作为反应溶剂，在 80℃反应 1.5h。反应结束后，减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水，得到最终的曼尼希碱。

20

对比例 2

25 将实施例 1 制得的聚异丁烯邻甲酚 48.27g (0.046mol) 在氮气保护下加到 500ml 装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧瓶中，然后加入 3.36g (0.023mol) 的三乙四胺、4.46 (0.055mol) g 甲醛，并加入 45ml 的甲苯作为反应溶剂，升温至混合温度搅拌均匀，滴加 4.46 (0.055mol) g 甲醛至反应器中，在 80℃反应 1.5h。反应结束后，减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水，得到最终的曼尼希碱。

实施例 12-21 与对比例 3-4

30 分别将实施例 2-11 与对比例 1、2 的曼尼希碱与稀释剂按照表 2 的组成及配比在 40℃混合 2h，得到实施例 12-21 的清净剂以及对比例 3、4 的清净

剂。

表 2

清净剂	曼尼希碱	稀释剂	曼尼希碱与稀释剂的重量比
实施例 12	实施例 2	聚醚 ¹	1:2
实施例 13	实施例 3	PAO8 ²	1:1
实施例 14	实施例 4	500SN ³	1:1.5
实施例 15	实施例 5	聚异丁烯 ⁴	1:2
实施例 16	实施例 6	聚醚 ¹	1:1
实施例 17	实施例 7	500SN ³	1:1.5
实施例 18	实施例 8	PAO8 ²	1:1.5
实施例 19	实施例 9	聚异丁烯 ⁴	1:1
实施例 20	实施例 10	PAO8 ²	1:1
实施例 21	实施例 11	500SN ³	1:1
对比例 3	对比例 1	聚醚 ¹	1:1
对比例 4	对比例 2	500SN ³	1:1.5

注：1：分子量为 1000 聚醚，DL1000，上海东大聚氨酯有限公司；

2：聚 α -烯烃，FoxSyn PAO8，上海孚科狮化工科技有限公司；

3：加氢基础油，500SN，北京燕山石油化工有限公司；

4：分子量为 1000 聚异丁烯，PIB1000，吉化集团精细化学品有限公司。

实施例 22-31 与对比例 5、6

按照表 3 的组成和配比，分别将实施例 12-21 与对比例 3、4 的清净剂与基础汽油混合，制造得到实施例 22-31 的燃料油组合物及对比例 5、6 的燃料油组合物，其中基于各燃料油组合物的总质量，所述清净剂（以曼尼希碱为计）的添加量均为 150mg/kg。所述基础汽油选用未加添加剂的标准 93[#]无铅汽油。另外，以不添加清净剂的所述基础汽油作为空白样。

以实施例 22-31 的燃料油组合物、对比例 5、6 的燃料油组合物以及所述

空白样作为试验样品，进行了沉积物模拟评定，试验温度为 175℃，测定结果见表 3。

表 3

燃料油组合物	清净剂	清净剂添加量 (mg/kg)	沉积物量 (mg)
实施例 22	实施例 12	150	2.6
实施例 23	实施例 13	150	2.9
实施例 24	实施例 14	150	1.8
实施例 25	实施例 15	150	3.9
实施例 26	实施例 16	150	4.2
实施例 27	实施例 17	150	3.4
实施例 28	实施例 18	150	2.8
实施例 29	实施例 19	150	3.2
实施例 30	实施例 20	150	3.9
实施例 31	实施例 21	150	4.5
对比例 5	对比例 3	150	7.8
对比例 6	对比例 4	150	7.3
空白样	-	-	11.2

5 实施例 32-41 与对比例 7、8

按照表 4 的组成和配比，分别将实施例 2-11 与对比例 1、2 的曼尼希碱与基础汽油混合，制造得到实施例 32-41 的燃料油组合物以及对比例 7、8 的燃料油组合物，其中基于各燃料油组合物的总质量，所述曼尼希碱的添加量均为 100mg/kg。所述基础汽油选用未加添加剂的标准 93[#]无铅汽油。另外，以不添加清净剂的所述基础汽油作为空白样。

以实施例 32-41 的燃料油组合物、对比例 7、8 的燃料油组合物以及所述空白样作为试验样品，进行了防锈性能评定，测定结果见表 4。

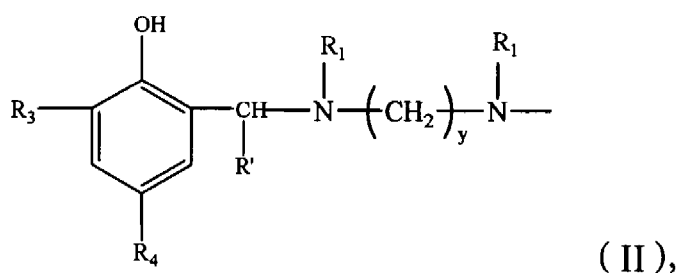
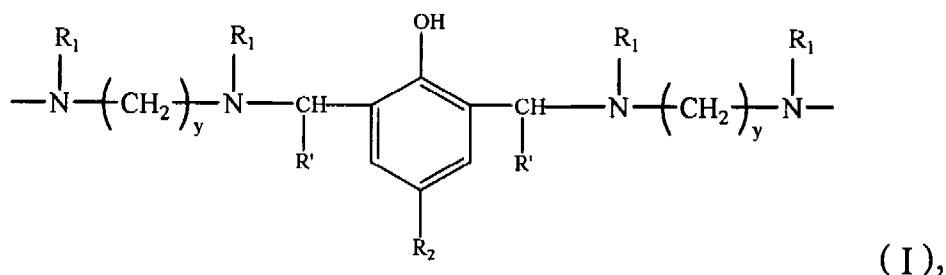
表 4

燃料油组合物	曼尼希碱	曼尼希碱添加量 (mg/kg)	锈蚀程度
实施例 32	实施例 2	100	轻度
实施例 33	实施例 3	100	轻度
实施例 34	实施例 4	100	轻度
实施例 35	实施例 5	100	轻度
实施例 36	实施例 6	100	轻度
实施例 37	实施例 7	100	轻度
实施例 38	实施例 8	100	轻度
实施例 39	实施例 9	100	轻度
实施例 40	实施例 10	100	轻度
实施例 41	实施例 11	100	轻度
对比例 7	对比例 1	100	中度
对比例 8	对比例 2	100	中度
空白样	-	-	严重

以上虽然已结合实施例对本发明的具体实施方式进行了详细的说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。本领域技术人员可在不脱离本发明的技术思想和主旨的范围内对这些实施方式进行适当的变更，而这些变更后的实施方式显然也包括在本发明的保护范围之内。

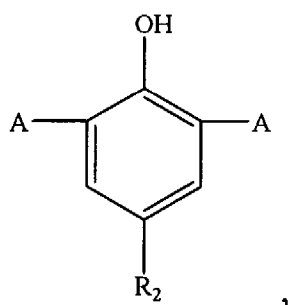
权 利 要 求 书

1. 一种曼尼希碱，包含如下的结构单元 (I) 和结构单元 (II)：



其中，各个 R_1 相同或不同，各自独立地选自氢、 C_{1-4} 直链或支链烷基和单键，优选选自氢、甲基和单键，更优选选自氢和单键；各个 R' 相同或不同，各自独立地选自氢和 C_{1-6} 直链或支链烷基，优选选自氢和甲基，更优选氢； R_2 选自 C_{1-12} 直链或支链烷基，更优选选自 C_{5-12} 直链或支链烷基； R_3 选自 C_{1-6} 直链或支链烷基，优选选自 C_{1-4} 直链或支链烷基，更优选甲基； R_4 选自数均分子量 Mn 为 300-3000（优选 500-2000，更优选 500-1500）的烃基；各个 y 相同或不同，各自独立地选自 2-5 的整数，优选 2 或 3。

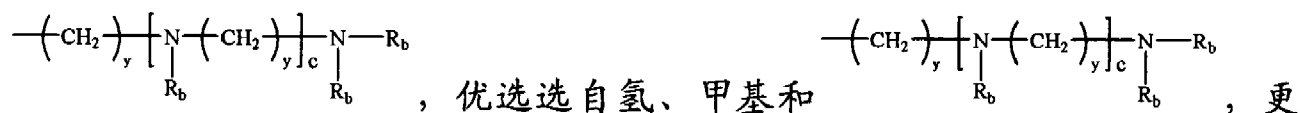
2. 权利要求 1 的曼尼希碱，如以下结构式 (III) 表示：



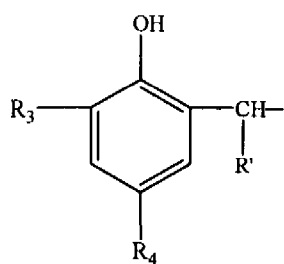
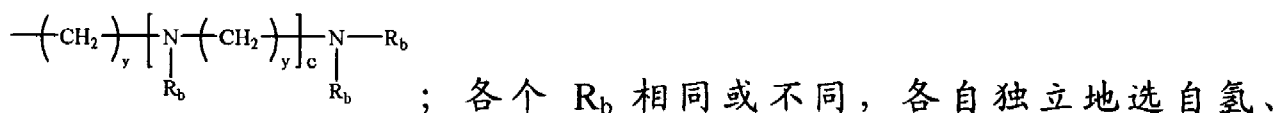
(III)

其中，各个 A 相同或不同，各自独立地选自 $\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ | \\ \text{R}' \end{array} \text{N} \begin{array}{l} \text{Ra} \\ \text{Ra} \end{array}$ 和氢，优选 $\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ | \\ \text{R}' \end{array} \text{N} \begin{array}{l} \text{Ra} \\ \text{Ra} \end{array}$ ，前提是至少一个 A 为 $\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ | \\ \text{R}' \end{array} \text{N} \begin{array}{l} \text{Ra} \\ \text{Ra} \end{array}$ ；各个 R' 相同或不同，

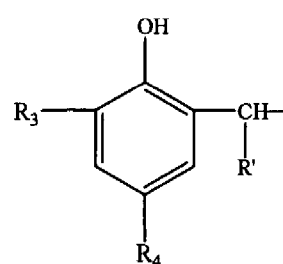
各自独立地选自氢和 C₁₋₆ 直链或支链烷基, 优选选自氢和甲基, 更优选氢;
各个 R_a 相同或不同, 各自独立地选自氢、C₁₋₄ 直链或支链烷基和



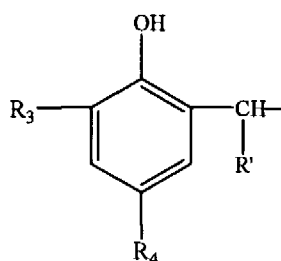
优选选自氢和 $\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}\left[\text{N}(\text{R}_b)\text{---}(\text{CH}_2)_y\right]_c\text{---}\text{N}(\text{R}_b)\text{---}$, 前提是至少一个 R_a 是



和 C₁₋₄ 直链或支链烷基, 优选选自氢、

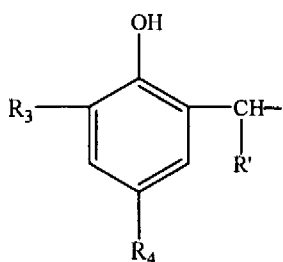


和



甲基, 更优选选自氢和

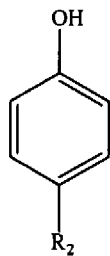
, 前提是至少一个 R_b 是



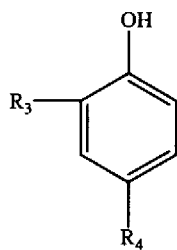
; R₂ 选自 C₁₋₁₂ 直链或支链烷基, 更优选选自 C₅₋₁₂ 直链或支链烷基; R₃ 选自 C₁₋₆ 直链或支链烷基, 优选选自 C₁₋₄ 直链或支链烷基, 更优选甲基; R₄ 选自数均分子量 Mn 为 300-3000 (优选 500-2000, 更优选 500-1500) 的烃基; 各个 y 相同或不同, 各自独立地选自 2-5 的整数, 优选 2 或 3; 各个 c 相同或不同, 各自独立地选自 0-10 的整数, 优选选自 2-5 的整数, 更优选 2 或 3。

3. 一种曼尼希碱的制造方法, 包括使结构式 (V) 的酚化合物、结构式 (VI) 的酚化合物、结构式 (VII) 的多亚烷基多胺和 C₁-C₇ 直链或支链饱和

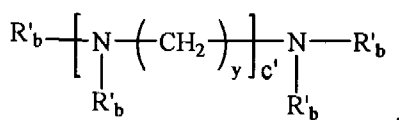
脂肪醛（优选乙醛或甲醛，更优选甲醛，尤其是甲醛水溶液、多聚甲醛或低聚甲醛形式）发生曼尼希反应的步骤，



(V)



(VI)



(VII)

其中， R_2 选自 C_{1-12} 直链或支链烷基，更优选选自 C_{5-12} 直链或支链烷基； R_3 选自 C_{1-6} 直链或支链烷基，优选选自 C_{1-4} 直链或支链烷基，更优选甲基； R_4 选自数均分子量 M_n 为 300-3000（优选 500-2000，更优选 500-1500）的烷基；各个 R'_b 相同或不同，各自独立地选自氢和 C_{1-4} 直链或支链烷基，优选选自氢和甲基，更优选氢，前提是至少两个 R'_b 是氢，更优选式(VII)的多亚烷基多胺的分子链相对两个末端各有至少一个 R'_b 是氢； y 选自 2-5 的整数，优选 2 或 3； c' 选自 1-11 的整数，优选选自 3-6 的整数，更优选 3 或 4。

4. 权利要求 3 的曼尼希碱的制造方法，按照以下方式之一进行：

方式 (1)：包括以下步骤：

第一步骤：使所述结构式 (VI) 的酚化合物、所述结构式 (VII) 的多亚烷基多胺和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 $50^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ （优选 $60^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}$ ，最优选 $80^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$ ）下发生曼尼希反应，生成中间产物；和

第二步骤：使所述中间产物与所述结构式 (V) 的酚化合物和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 $40^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ （优选 $60^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}$ ，最优选 $80^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$ ）下发生曼尼希反应，生成所述曼尼希碱，

或者

方式 (2)：包括以下步骤：

第一步骤：使所述结构式 (V) 的酚化合物、所述结构式 (VII) 的多亚烷基多胺和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 $40^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ （优选 $60^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}$ ，最优选 $80^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$ ）下发生曼尼希反应，生成中间产物；和

第二步骤：使所述中间产物与所述结构式 (VI) 的酚化合物和所述 C_1-C_7 直链或支链饱和脂肪醛在反应温度 $50^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ （优选 $60^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}$ ，最优选

80°C-130°C)下发生曼尼希反应,生成所述曼尼希碱,

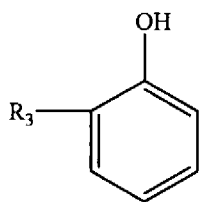
或者

方式(3):包括使所述结构式(V)的酚化合物、所述结构式(VI)的酚化合物、所述结构式(VII)的多亚烷基多胺和所述C₁-C₇直链或支链饱和脂肪醛在反应温度40°C-200°C(优选60°C-150°C,最优选80°C-130°C)下发生曼尼希反应而生成所述曼尼希碱的步骤。

5. 权利要求4的曼尼希碱的制造方法,其中在所述方式(1)的第一步骤中,所述结构式(VI)的酚化合物、所述结构式(VII)的多亚烷基多胺与所述C₁-C₇直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为1:0.3-3:0.3-3.5,优选1:0.4-2:0.4-2.5,更优选1:0.5-1.5:0.5-2;在所述方式(1)的第二步骤中,所述中间产物与所述结构式(V)的酚化合物与所述C₁-C₇直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为1:0.2-1.5:0.2-2,优选1:0.3-1:0.2-1.5,更优选1:0.3-0.8:0.3-1.5;在所述方式(2)的第一步骤中,所述结构式(V)的酚化合物、所述结构式(VII)的多亚烷基多胺与所述C₁-C₇直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为1:1.5-2.5:1.5-3,优选1:1.7-2.5:1.7-2.8,更优选1:1.7-2.2:1.7-2.5;在所述方式(2)的第二步骤中,所述中间产物与所述结构式(VI)的酚化合物与所述C₁-C₇直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为1:1.5-3:1.5-3,优选1:1.7-2.5:1.7-3,更优选1:1.7-2.3:1.7-2.5;在所述方式(3)中,所述结构式(V)的酚化合物、所述结构式(VI)的酚化合物、所述结构式(VII)的多亚烷基多胺和所述C₁-C₇直链或支链饱和脂肪醛之间的摩尔比为1:1-5:1-3:2-8,优选1:1.5-4.5:1.5-2.5:3-7,更优选1:1.8-4.3:1.8-2.3:3.5-6.5。

6. 权利要求3的曼尼希碱的制造方法,其中所述曼尼希反应在选自聚烯烃、矿物基础油和聚醚中的一种或多种的稀释剂的存在下进行。

7. 权利要求3的曼尼希碱的制造方法,其中所述结构式(VI)的酚化合物是通过在烷基化反应催化剂存在下,使结构式(IV)的酚化合物与数均分子量Mn为300-3000(优选500-2000,更优选500-1500)的聚烯烃发生烷基化反应而制造的,所述聚烯烃优选通过乙烯、丙烯或C₄-C₁₀α-烯烃的均聚或者通过这些烯烃中的两种或多种共聚而得到的聚烯烃,更优选聚异丁烯,



(IV),

其中 R₃ 的定义同权利要求 3。

8. 一种清净剂，包括根据权利要求 1 的曼尼希碱或者根据权利要求 3 的曼尼希碱的制造方法制造的曼尼希碱，并任选包括选自聚烯烃、矿物基础油和聚醚中的一种或多种的稀释剂。

9. 权利要求 8 的清净剂，其中以质量计，所述曼尼希碱占所述清净剂总质量的 10~70%，优选 10~60%，最优选 10~50%。

10. 一种燃料油组合物，包括根据权利要求 1 的曼尼希碱、根据权利要求 3 的曼尼希碱的制造方法制造的曼尼希碱或者根据权利要求 8 的清净剂，以及基础燃料，其中以曼尼希碱为计，基于所述燃料组合物的总质量，所述曼尼希碱或所述清净剂的添加量为 30~2000mg/kg，优选 50~2000mg/kg，更优选 50~1000mg/kg。

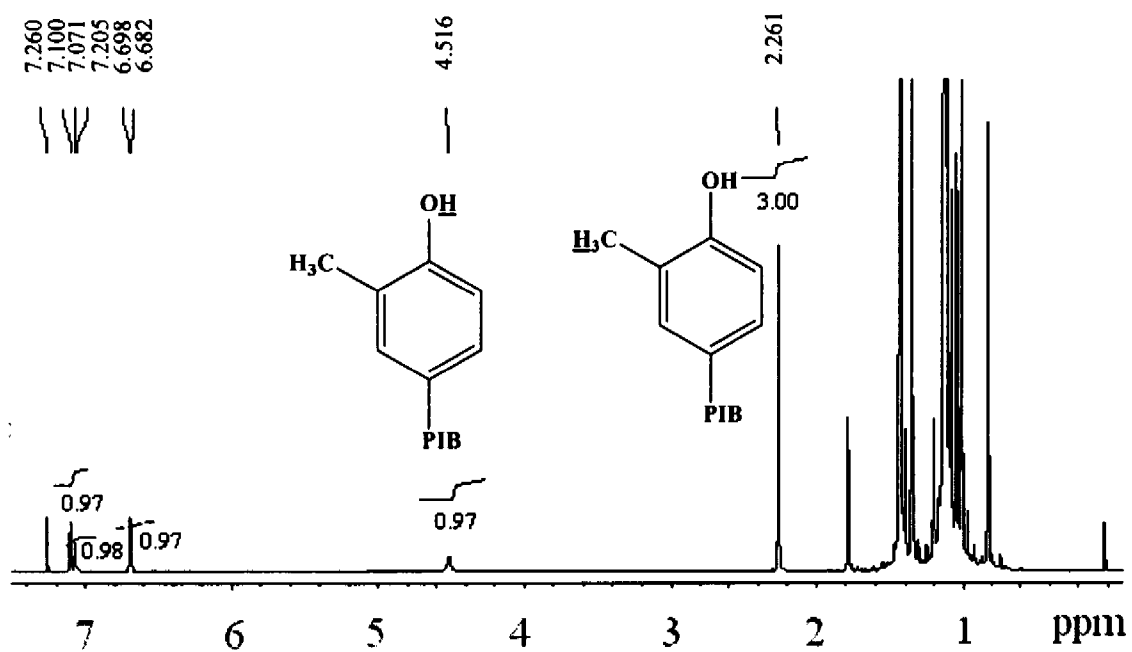


图 1

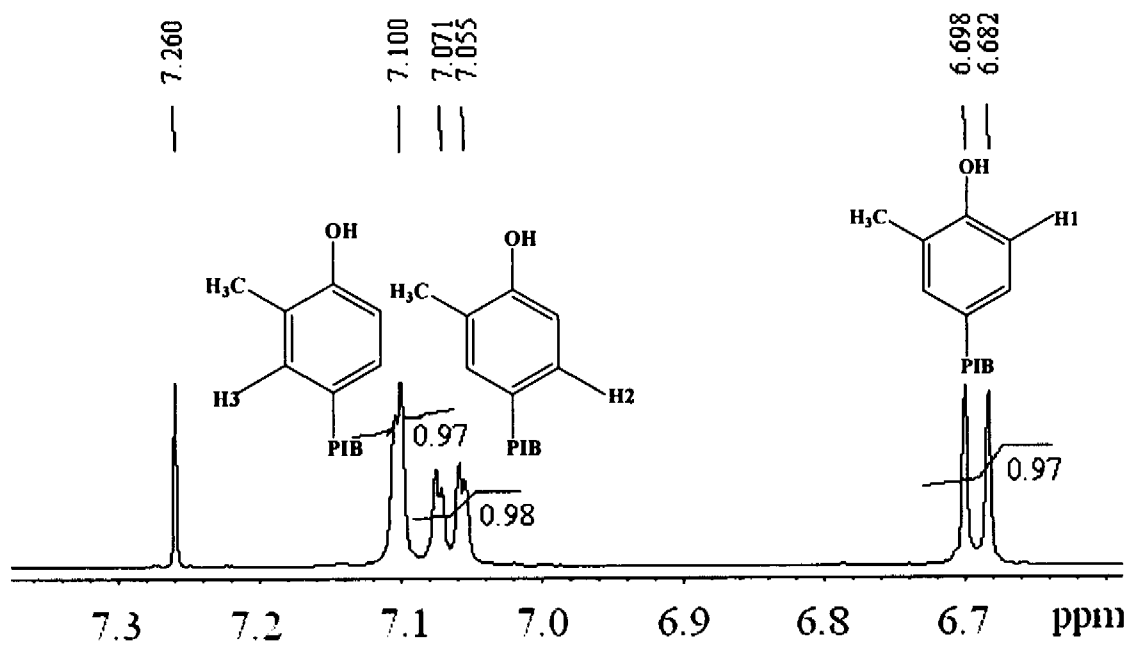


图 2

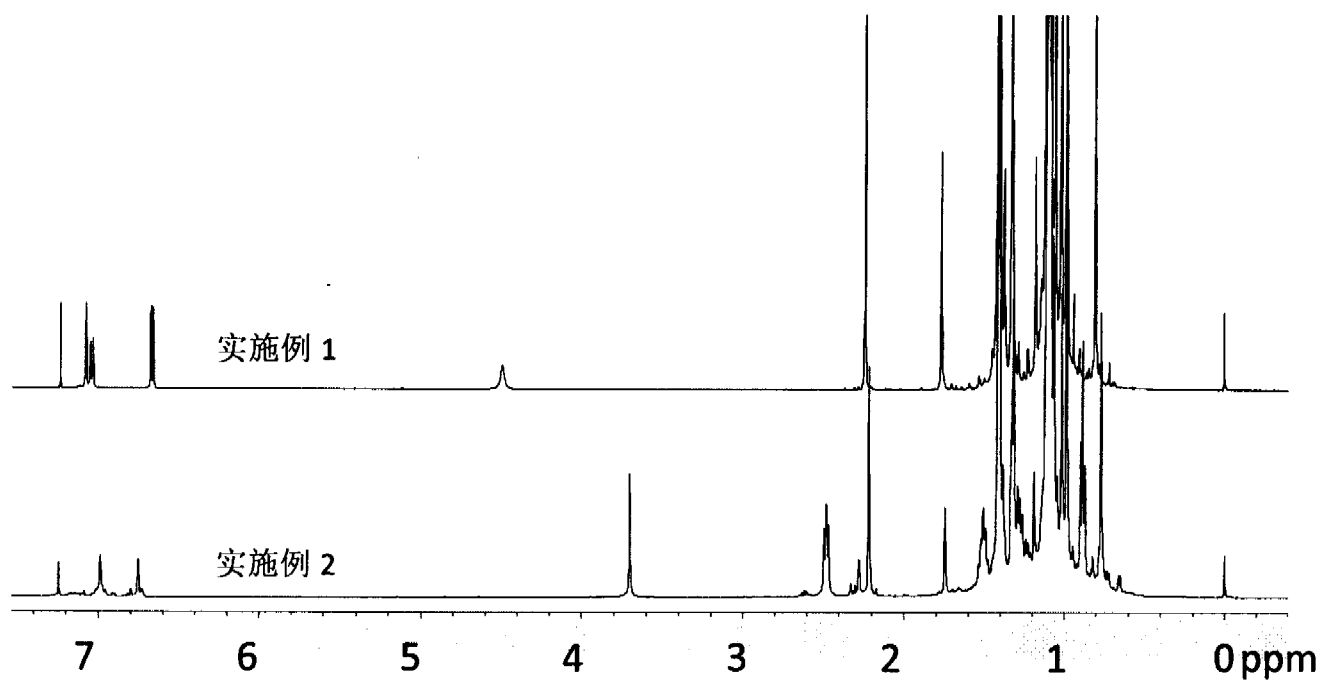


图 3

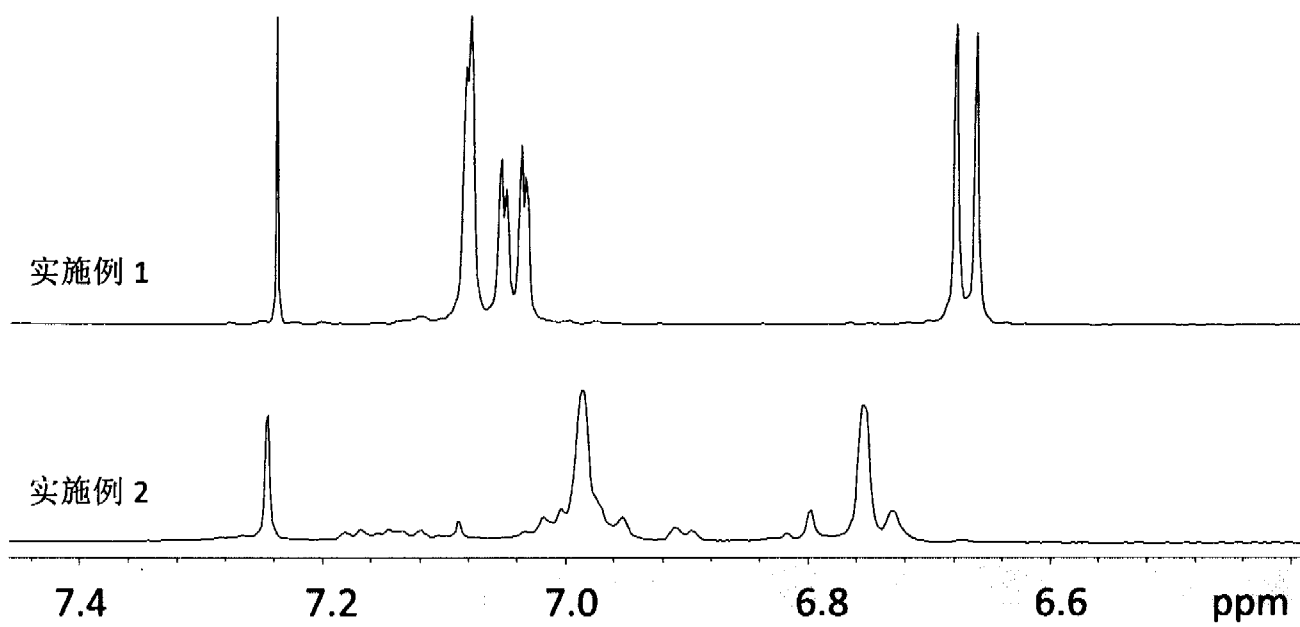


图 4

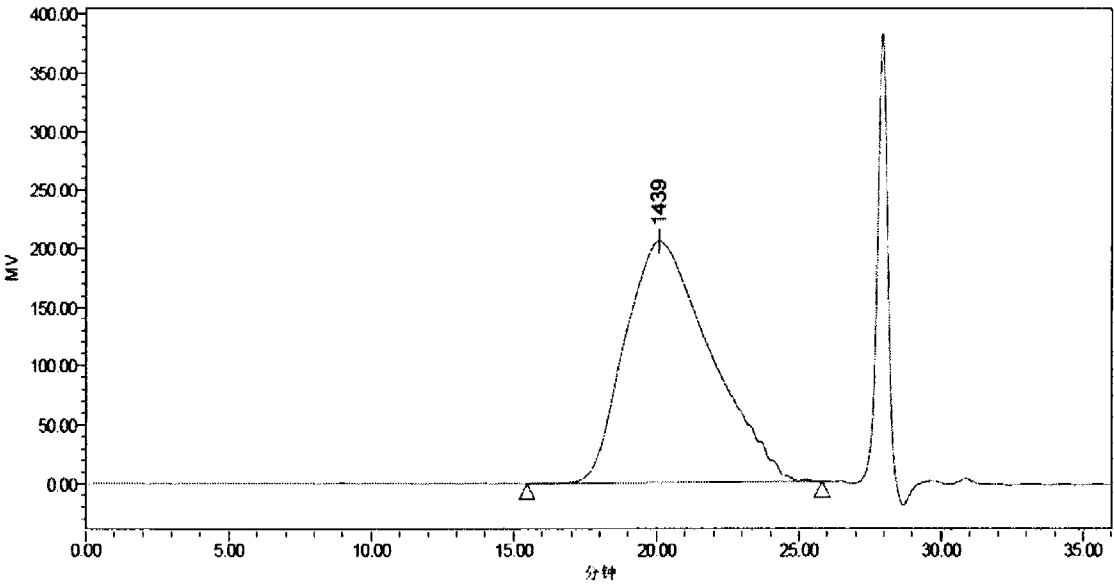


图 5

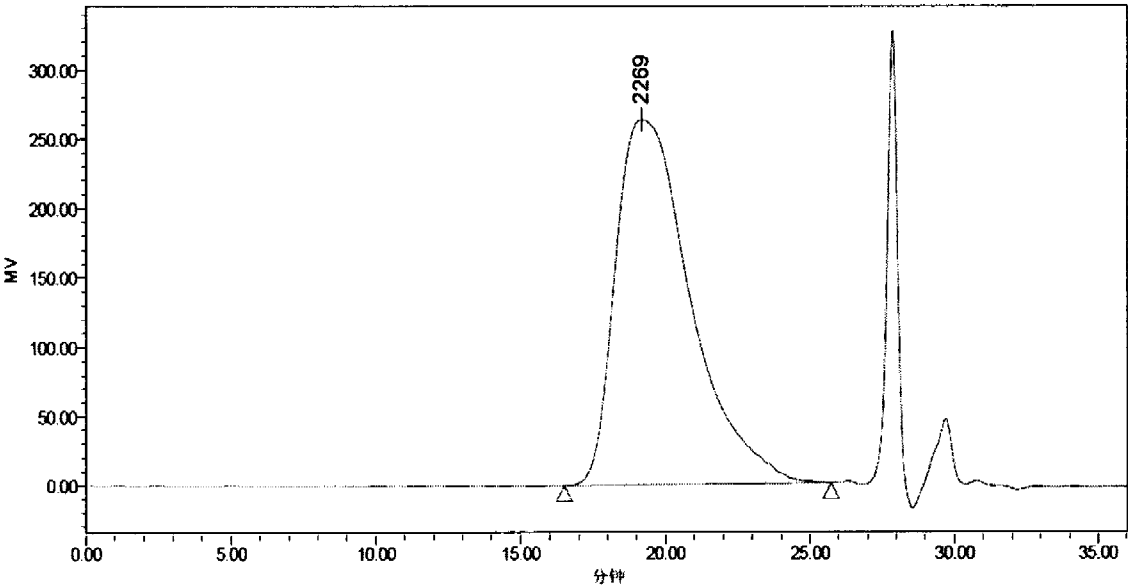


图 6

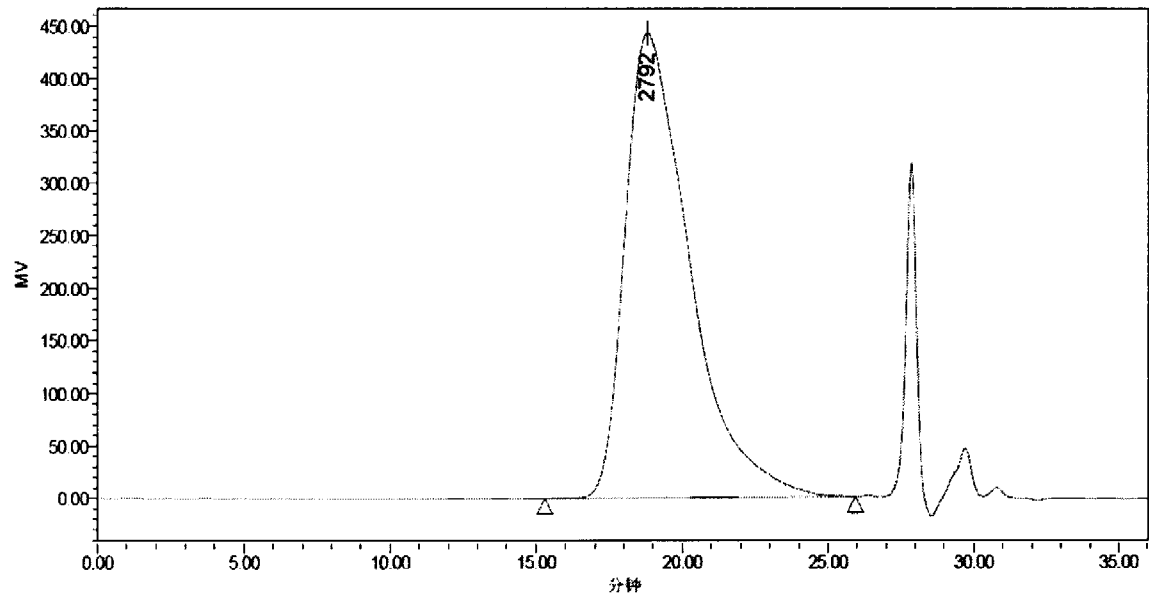


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/000473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C 215/-, C08G 14/-, C10L 1/-, C10L 10/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI, GOOGLE SCHOLAR: Mannich, phenol, hydroxyaromatic, aldehyde, amine, polyamine, diamine, fuel, gasoline, diesel oil, detergent, detergency, detergence, deposit

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004168364 A1 (MACDUFF, Malcolm G. J. et al.) 02 September 2004 (02.09.2004) See paragraphs [0022]-[0032], examples 5, 6, 10 and 11	1-10
A	US 5725612 A (ETHYL CORPORATION) 10 March 1998 (10.03.1998) See column 1, line 59 to column 5, line 9; column 8, lines 14-67	1-10
A	US 2008141583 A1 (AFTON CHEMICAL CORPORATION) 19 June 2008 (19.06.2008) See paragraphs [0013] to [0034] and examples 1-11	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 Jul. 2013 (10.07.2013)	Date of mailing of the international search report 01 Aug. 2013 (01.08.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Limin Telephone No. (86-10)82246790

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2013/000473

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009094887 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 16 April 2009 (16.04.2009) See paragraphs [0017]-[0031]	1-10
A	CN 101067097 A (AFTON CHEMICAL CORPORATION) 07 November 2007 (07.11.2007) See page 2, line 17-page 8, line 19	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/000473

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2004168364 A1	02.09.2004	WO 02090471 A2	14.11.2002
		AU 2002305344 A1	18.11.2002
		EP 1385924 A2	04.02.2004
US 5725612 A	10.03.1998	EP 0870819 A2	14.10.1998
		JP 10287888 A	27.10.1998
		DE 69822024 D1	08.04.2004
		ES 2213257 T3	16.08.2004
		CA 2231965 A1	10.10.1998
		SG 56078 A1	18.01.1999
		CN 1197835 A	04.11.1998
US 2008141583 A1	19.06.2008	DE 102007024185 A1	19.06.2008
		SG 144028 A1	29.07.2008
		CN 101205491 A	25.06.2008
		IN 200701243 I4	28.11.2008
		FR 2910018 A1	20.06.2008
US 2009094887 A1	16.04.2009	None	
CN 101067097 A	07.11.2007	BR 200700105 A	06.11.2007
		DE 102006033242 A1	26.07.2007
		IN 200700134 I4	17.04.2009
		BE 1017785 A3	07.07.2009
		SG 145741 A1	29.09.2008
		US 2007169408 A1	26.07.2007
		SG 134256 A1	29.08.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/000473

Continuation of: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: C07C 215/50 (2006.01) i

C08G 14/073 (2006.01) i

C10L 1/238 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/000473

A. 主题的分类

参加附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C07C215/-; C08G14/-; C10L1/-; C10L10/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI, GOOGLE SCHOLAR: 曼尼希, 曼尼西, 曼尼期, 酚, 羟基, 醛, 胺, 燃油, 燃料, 汽油, 柴油, 清净剂, 清洗剂, 沉积物, Mannich, phenol, hydroxyaromatic, aldehyde, amine, polyamine, diamine, fuel, gasoline, diesel oil, detergent, detergency, detergence, deposit

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2004168364 A1 (MACDUFF, Malcolm G. J. et al.) 02.9 月 2004(02.09.2004) 参见说明书第[0022]-[0032]段, 实施例 5-6 及 10-11	1-10
A	US 5725612A (ETHYL CORPORATION) 10.3 月 1998(10.03.1998) 参见说明书第 1 栏第 59 行至第 5 栏第 9 行, 第 8 栏第 14-67 行	1-10
A	US 2008141583A1 (AFTON CHEMICAL CORPORATION) 19.6 月 2008(19.06.2008) 参见说明书第 [0013]-[0034]段, 实施例 1-11	1-10
A	US 2009094887 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 16.4 月 2009(16.04.2009) 参见说明书第[0017]-第[0031]段	1-10

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

国际检索实际完成的日期
10.7 月 2013(10.07.2013)

国际检索报告邮寄日期
01.8 月 2013 (01.08.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

王莉敏
电话号码: (86-10) **82246790**

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101067097 A (雅富顿公司) 07.11 月 2007(07.11.2007) 参见说明书第 2 页第 17 行至第 8 页第 19 行	1-10

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/000473

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US 2004168364 A1	02.09.2004	WO 02090471 A2	14.11.2002
		AU 2002305344 A1	18.11.2002
		EP 1385924 A2	04.02.2004
US 5725612 A	10.03.1998	EP 0870819 A2	14.10.1998
		JP 10287888 A	27.10.1998
		DE 69822024 D1	08.04.2004
		ES 2213257 T3	16.08.2004
		CA 2231965 A1	10.10.1998
		SG 56078 A1	18.01.1999
		CN 1197835 A	04.11.1998
US 2008141583 A1	19.06.2008	DE 102007024185 A1	19.06.2008
		SG 144028 A1	29.07.2008
		CN 101205491 A	25.06.2008
		IN 200701243 I4	28.11.2008
		FR 2910018 A1	20.06.2008
US 2009094887 A1	16.04.2009	无	
CN 101067097 A	07.11.2007	BR 200700105 A	06.11.2007
		DE 102006033242 A1	26.07.2007
		IN 200700134 I4	17.04.2009
		BE 1017785 A3	07.07.2009
		SG 145741 A1	29.09.2008
		US 2007169408 A1	26.07.2007
		SG 134256 A1	29.08.2007

续: A. 主题的分类

IPC: C07C215/50 (2006.01) i

C08G14/073 (2006.01) i

C10L1/238 (2006.01) i