

發明專利說明書

200401824

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P2118616

※申請日期：P21718

※IPC 分類：C10L 1/2

壹、發明名稱：(中文/英文)

低硫碳氫化合物燃料之潤滑性添加劑

LUBRICITY ADDITIVES FOR LOW SULFUR HYDROCARBON
FUELS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商奇異培芝公司

GE BETZ, INC.

代表人：(中文/英文)

史考特 R. 海登

SCOTT R. HAYDEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州崔佛斯市桑莫頓路 4636 號

4636 SOMERTON ROAD TREVOSE, PA 19053, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

- 1 柯林 W. 克洛斯
COLLIN W CROSS
2. 章珊瑜
ZEN-YU CHANG
3. S. 布萊克 普瑞特
S BLAKE PRUETT
4. 亞倫 E 哥利亞斯賽斯基
ALAN E. GOLIASZEWSKI

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國德州休士頓市歐克布拉弗街 14927 號
14927 OAK BLUFF COURT, HOUSTON, TX 77070, U.S.A.
2. 美國德拉瓦州荷克辛市史特坦街 23 號
23 STATEN DRIVE, HOCKESSIN, DELAWARE 19707, U.S.A.
3. 美國德州蒙哥馬利市北 F. M. 1486 區 3034 號
3034 NORTH F. M. 1486, MONTGOMERY, TX 77356, U.S.A.
4. 美國德州林區市波斯文街 19 號
19 POSTVINE COURT, WOODLANDS, TX 77381, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1 美國；2002 年 07 月 16 日；10/197,307

2

3.

4

5

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002 年 07 月 16 日；10/197,307

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【技術領域】

本發明提供碳氫化合物燃料油組合物，其具有用以改良燃料油的潤滑性和減少引擎系統磨損之一種添加劑作為一種組份。特定言之，本發明提供使用(i)一種烷基化之多(元)胺和(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物，或此等反應產物的鹽加成物作為改良餾出燃料的潤滑性之添加劑，由於處理而減少硫及/或芳香烴含量，此等餾出燃料之固有潤滑性低。

【先前技術】

立法機構訓令減少商用柴油和餾出燃料的硫、芳香烴和雜原子含量，力求改良燃料的排放特性。在燃料工業認知：製造此等燃料所必需之精煉程序需要更嚴格加氫處理(其自燃料中移除極性物種並降低其潤滑性)之範圍內，此立法要求引起一個問題。減少柴油燃料油中一或數種的硫、多環芳香烴或極性組份的含量可能降低燃料油潤滑引擎的噴射系統之能力，致使引擎的燃料噴射泵過早失效。甚至邊際較低之潤滑性可能顯著增加使用歷長久時間之燃料泵、閥和注射器噴嘴的磨損。

此等燃料中不良潤滑性的問題很可能由於目的在更進一步減少排放之未來引擎系統發展而加重。此現象可能導致相對於目前引擎之需要而增加燃料油潤滑性之必要。舉例而言，使用高壓單元注射器很可能會增加需要較佳之燃料油潤滑性。

因為上述之原因，已有日漸增加之嘗試來製造可改良含

低硫及/或芳香烴之燃料的潤滑性之添加劑。舉例而言，市售之二聚物-三聚物酸作為潤滑性添加劑。而且，使用市售之松油脂肪酸作為低硫及/或芳香烴燃料之潤滑性改良劑。與使用基於酸類之添加劑相關之一個問題是由於該種添加劑與可能開始接觸之其他潤滑油添加劑之不相容性，此基於酸類之添加劑有致使凝膠形成在燃料過濾器中之趨勢。因此之故，某些燃料製造商指定非酸性之化學劑來避免此等問題。

為了避免與酸基因相關聯之問題，市售許多潤滑性改良劑其係由使酸產生反應形成醯胺或酯而產生。舉例而言，發給Horodysky之美國專利第4,789,493和4,808,196等號中記述N-烷基仲烷基二胺醯胺及其使用於潤滑劑中作為減少摩擦之添加劑。如所述，此種添加劑較佳係由N-烷基仲烷基二胺與一種羧酸之反應而造成。與此醯胺添加劑相關聯之一個問題即：其形成所使用之反應可能倒轉，造成酸的再生其導致如當添加酸性潤滑性改良劑時所遇到之相同膠化問題在燃料過濾器中。另外，隨著時間而變，此等添加劑具有環化之趨勢。

發給Mohr之美國專利第5,492,641號和歐洲專利0568873 B1中揭示使用 β -胺基腈，及/或由氫化此等 β -胺基腈所獲得之N-烷基丙二胺作為汽油燃料中之清潔劑和分散劑。其中另外揭示：可使用此等化合物作為汽油燃料之潤滑劑添加劑。

美國專利第3,677,726號中記述使用單取代尿素作為烴類

燃料組合物之移除清漆之燃料添加劑。熟知：在延長儲存的期間，燃料油易於形成其導致形成樹脂狀沉積物在設備上，例如燃料管線和過濾器上而可能不易去除。揭示此等添加劑在移除噴漆及可歸因於在其形成後之膠的清潔沉積物時有效。

發給 Von Allmen 之美國專利第 3,615,294 號及發給 Newman 等人之美國專利第 3,762,889 號中每一者記述一種汽油燃料組合物其中含有由經取代之尿素和石蠟油氧化物的中性鹽反應產物所構成之汽化器清潔劑添加物。該經取代之尿素可自商業上 Duomeen (N-烷基二胺基丙烷) 與尿素間之反應予以形成。如該項技藝中所熟知，該石蠟油氧化物相當於當氧化一種基本潤滑油時所形成之各種型式化學官能度的大且不良界定之基因。此參考文獻中未揭示使用經取代之尿素的鹽加成物或經取代之尿素本身作為潤滑性增進劑，其亦未揭示使用此等化合物的任一者在除去包含其汽油沸點範圍自約 75°C 至 450°C 之烴類混合物者以外的燃料中。

如上所述，燃料的多芳香烴含量對於燃料的潤滑性具有顯著影響。因為汽油和柴油具有極不同數量的芳香烴含量，所以吾人可能預期：添加劑的效果對於此等燃料之每一者表現可能不同。另外，通常，潤滑性在使用汽油之引擎中不是問題因為燃料泵係由曲柄軸箱油加以潤滑。在此情況中，當考慮燃料泵磨損時，燃料的潤滑性不是論點。然而，關於柴油引擎，情況十分不同。此等引擎中，燃料泵的潤滑係由柴油燃料本身來實現。

燃料工業方面有日漸增長之需要：穩定、非酸性化合物，其可充作已予處理使其中硫及/或芳香烴組份含量低之燃料的潤滑性改良劑，特別來自立法機構之增加壓力使全世界製造此類燃料。更特定言之，需要用於低硫柴油燃料之潤滑性添加劑。

【發明內容】

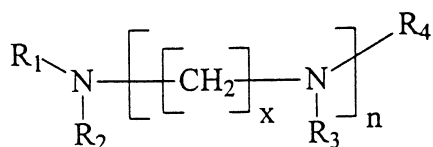
本發明提供烴類燃料油組合物包括：(a)一種烴類燃料油；及(b)自一種仲烷基多胺所形成之一或數種環狀或開鏈尿素衍生物。

本發明另外提供包括一種烴類燃料油及一種潤滑性添加劑之烴類燃料油組合物，此潤滑性添加劑包括一或數種的(i)一種烷基化多(元)胺和(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物或此等反應產物的鹽加成物。

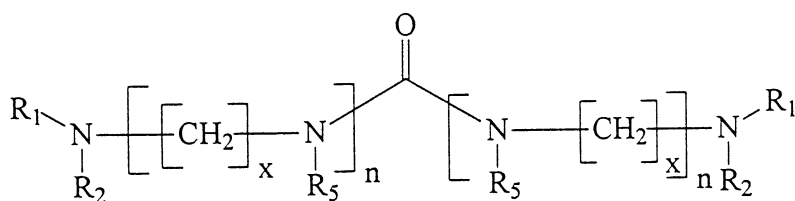
亦所提供者是一種烴類燃料油組合物，其包括具有按照烴類燃料重量約0.01至約0.5重量%硫含量之烴類燃料油；及一種潤滑性添加劑包括(i)一種烷基化之多(元)胺和(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物或此等反應產物的鹽加成物。

(i)一種烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽間之反應產生包括式I，II和III各化合物之反應產物的混合物其形成本發明的潤滑性添加劑組合物的基礎及包括彼等之創新燃料油組合物。

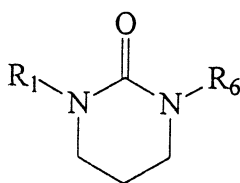
將根據式I，II和III之化合物顯示如下：



式 I

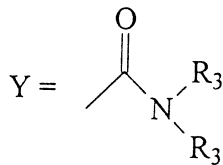


式 II



式 III

關於上述各式的每一式，取代基之定義如下： R_1 是自 C_{8-30} 之烴基基團； R_2 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或Y基團； R_3 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 $(CH_2)_qOH$ ； R_4 是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團， $(CH_2)_qOH$ 或Y基團， R_5 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 $(CH_2)_qOH$ ； R_6 是氫或自 C_{8-30} 之烴基基團， x 是自2至6而 n 是自1至6或其混合物； q 是自1至6，而Y係如下(其中之 R_3 如上文中所界定)。



本發明提供用以增加烴類燃料油的潤滑性之添加劑組合物，其包括自一種仲烷基多(元)胺所形成之一或數種環狀或開鏈尿素衍生物。

本發明的另外特點係關於用以增加烴類燃料油的潤滑性之添加劑組合物，該添加劑組合物包括(i)一種烷基化多(元)胺和(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物，或該反應產物鹽加成物，其中該反應產物包括式I之化合物。

本發明的更進一步特點係關於創新之潤滑性添加劑組合物其包括根據式I和式II之化合物的混合物，或該混合物之鹽加成物。

經由本發明另外所提供者是製造用以增加烴類燃料油潤滑性之添加劑組合物的方法，該方法包括在形成式I化合物之條件下，使(i)一種烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽產生反應。

本發明的更進一步特點係關於改良烴類燃料油的潤滑性之方法，其中該方法包括將燃料油與充份數量的一或數種之(i)一種烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸酯的反應產物聯合，或與此等反應產物的鹽加成物聯合。

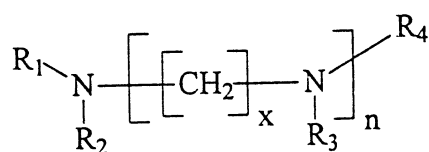
【實施方式】

頃發現：某些添加劑組合物能改良由於加氫處理移除所不欲之硫及/或芳族組份而使其固有潤滑性降低之燃料油

的潤滑性。本發明之添加劑組合物包括自一種伸烷基多(元)胺所形成之一或數種環狀或開鏈尿素衍生物。開鏈尿素衍生物包括具有式I或II之化合物。環狀尿素衍生物包括式III之化合物。本發明的一具體實施例中，該伸烷基多(元)胺是N-烷基二胺基丙烷。(i)一種烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽間之反應產生包括式I，II和III化合物之反應產物的混合物其形成使用作為本發明的烴類燃料油組合物組份之潤滑性添加劑之基礎。隨後添加低分子量羧酸形成該混合物的鹽加成物，其提供根據本發明有用之潤滑性添加劑之另外基礎。

舉例而言，(i)一種烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽間反應的產物之一是根據下列式II之經取代尿素。因為該經取代之尿素是弱鹼，所以其可與各種酸形成鹽。更特定言之，在一種酸例如低分子量羧酸之存在下，經取代之尿素可歷經酸-鹼反應而形成鹽。在一具體實施例中，一或數種的(i)烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽間之反應產物與丙酸反應而形成鹽加成物或加成物。

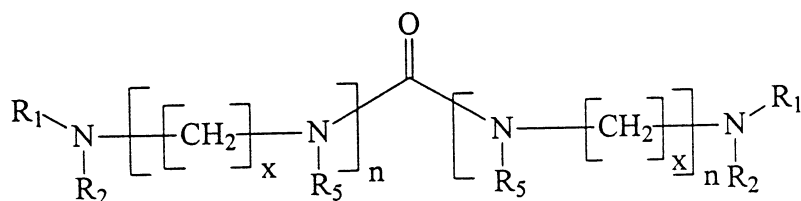
在一具體實施例中，該潤滑性添加劑包括根據下式I之化合物或其鹽：



式 I

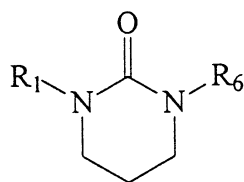
在另外具體實施例中，該潤滑性添加劑包括下式II之化

合物或其鹽：



式 II

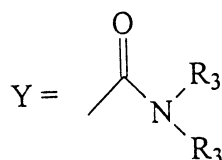
在另外具體實施例中，該潤滑性添加劑包括下列式III之化合物或其鹽：



式 III

關於上列各式之每一者及遍及整個說明書(包括申請專利範圍)，各取代基之定義如下：

R_1 是自 C_{8-30} 之烴基基團； R_2 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或Y基團； R_3 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 $(CH_2)_qOH$ ； R_4 是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團， $(CH_2)_qOH$ 或Y基團， R_5 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 $(CH_2)_qOH$ ； R_6 是氫或自 C_{8-30} 之烴基基團， x 是自2-6而 n 是自1至6或其混合物； q 是自1至6而Y係如下(其中 R_3 如上文中所界定)。



本發明的一具體實施例中，潤滑性添加劑包括式I、II和III化合物之混合物或該混合物之鹽加成物。一種如需要之具體實施例中，此混合物中式I化合物：式II化合物的比率是約1:1至約4:1。另外較佳之具體實施例中，該混合物中式I化合物：式II化合物的比率是約1.5:1至約2.5:1。另外具體實施例中，式III之化合物：式I和式II化合物的聯合混合物之較佳比率是約0.1至約2.5:1。

本發明的潤滑性添加劑較佳包括佔優勢數量的式I和式II化合物之混合物，或該混合物之鹽加成物。為了本發明之目的，技術語"佔優勢"係意指：各化合物的混合物其數量相對於可能存在之其他組份較大。應注意的是：一種或另種的(i)烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽間反應的產物，或其鹽加成物相對於其他反應產物可能加濃。

如上所示，使用於本發明之潤滑性添加劑供給特別應用於低硫燃料油中。燃料油較佳具有基於燃料的重量，0.2重量%或更低之硫濃度，需要0.05%或更低。此類燃料可經由製造燃料之技藝中所熟知方法來製造，包括溶劑萃取、加氫脫硫和硫酸處理。雖然此類燃料可能是烴類燃料，但是烴類燃料的氧化物或混合物及氧化物亦可使用於本發明中。可使用作為燃料組合物之烴類餾份包括其沸點在煤油和氣油範圍(165°C至560°C)之餾出燃料。此型的一般中級餾出燃料可能包括通路柴油和具有沸點範圍在約200至307°C之其他柴油燃料，以及噴射機燃油、煤油、氣油和循環油。此等中級餾出燃料可包括直餾餾出之油，催化或熱裂解之餾出燃

料油，以及直餾餾出燃料油與裂解之餾出原料的混合物。通常，此等燃料係自石油衍生出，然而，彼等至少一部份亦可自其他來源包括頁岩、滄砂、煤、褐煤、生質和相似來源所衍生。而且，燃料可包括摻合氧化物之組份例如醇或醚。燃料可完全包括氧化物例如乙醇及/或甲醇亦在本發明的考慮中。再者，本發明的組合物之燃料亦可能是已歷經習見之處理程序之燃料，包括使用酸或鹼處理、氫化、溶劑精煉或黏土處理。

雖然可使用本發明的燃料混合物在噴射引擎、氣渦輪機或柴油引擎中，但在本發明的所需要之具體實施例中，該燃料是適合使用在柴油引擎中者。基於原油之性質、精煉程序，與原來燃料相摻合之組份以及其他因數，柴油燃料之組成可能廣泛不同。如上文所特別提及，使用本發明在具有降低之硫及/或芳香烴含量之柴油燃料中供給特別所需要之應用，為了依從立法機構之要求，現在全世界正在製造具有降低硫及/或芳香烴含量之柴油燃料。雖然具有硫含量一般大於500 ppm之通常柴油燃料對於金屬磨損提供若干保護，但是目前市場上具有一般低於500 ppm硫含量及/或少於35重量份的芳香烴含量之低硫加氫處理之燃料不能供給相同自然之抗磨損潤滑性保護。然而，就大體而論，根據立法要求的嚴格性，預期燃料及其固有潤滑性不同。舉例而言，許多低硫燃料具有少於50 ppm硫含量，可能預期具有較具有500 ppm硫含量之燃料者少得多之固有潤滑性。

由於燃料間固有潤滑性變更之結果，足以改良本發明之燃料組合物潤滑性之潤滑性添加劑數量可按照燃料重量自約5變更至約5000 ppm。理想上，添加劑的濃度是按照燃料之重量約50至約300 ppm。

本發明亦可在航空燃料的領域中得到應用，例如，習見使用於噴射渦輪引擎中之燃料。此等燃料具有之組成十分接近於具有低芳香烴和低硫含量之柴油燃料者。充分在本發明的考慮中者是：添加潤滑性添加劑至本發明之燃料組合物可改良潤滑性及減少引擎磨損，使用添加劑的濃度按照燃料之重量在約5至約5000 ppm的範圍內。

不論本發明中所使用之燃料是何種燃料，主要觀點是需要改良燃料的潤滑性。因此，可使用具有一些潤滑性之燃料作為本發明之燃料組合物的組份，然而，其為具有最低潤滑性或在最小有效之潤滑性數值時之燃料，或具有少於意欲使用於本發明中之潤滑性。

根據本發明之燃料組合物亦可包括許多其他添加劑。其中是流動改良劑、蠟狀抗沉降之添加劑、去乳化劑、濁點降低劑、抗靜電添加劑、抗氧化劑、殺生物劑、氣味掩蔽劑、金屬鈍化劑、去泡劑、清潔劑/分散劑添加劑、染料、十六烷改良劑以及其他潤滑性添加劑。

本發明的燃料油組合物可經由併入單獨添加劑或添加劑組合物而製造，其中該添加劑組合物可包括其他添加劑化合物包括去乳化劑、腐蝕抑制劑、抗氧化劑、染料及類似者，其限制條件為：彼等不能不利地影響使用作為本發明

燃料組合物之潤滑性添加劑之胺基官能脂肪酸低聚物的抗磨損有效性且此等混合物的各組份係可相容。

而且，該添加劑或添加劑組合物可以液體濃縮物存在。每種此等組合物所使用之數量可保證：將必需數量的潤滑性添加劑併入燃料中。舉例而言，不論添加劑以濃縮物組合物存在與否，添加劑的活性成分之數量將係按照基本燃料的重量，約5至約5,000 ppm的範圍內。

本發明提供製造用以增加烴類燃料油的潤滑性之添加劑組合物之方法，其中該方法包括在形成式I化合物之條件下使(i)一種烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽產生反應。另外之具體實施例中，該方法包括在形成式I和式II化合物之混合物之條件下，使(i)一種烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽產生反應。尚有另外具體實施例中，在形成式I，II和III等化合物的混合物之條件下，使(i)烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽產生反應。

本發明亦提供改良烴類燃料的潤滑性之方法。此方法包括將燃料與充分數量的一或數種的(i)烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物，或此等反應產物之鹽加成物聯合而改良燃料之潤滑性的步驟。該潤滑性添加劑可以約5至約5,000 ppm的數量聯合，且理想上，以約50至約300 ppm之數量聯合。

可使用習用之摻合設備和技術來製備本發明的燃料組合物。摻合通常在周圍溫度下進行。

本發明另外提供一種內燃引擎系統其中該引擎系統包括

本文中所述之燃料油組合物，由於一或數種的(i)烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物，或此等反應產物的鹽加成物之存在，其具有改良之潤滑性。

如由下列實例可變得容易顯然可見，潤滑性評估試驗揭示：以改良潤滑性和減少及/或抑制引擎系統磨損量之觀點，含有一或數種的(i)烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物，或此等反應產物的鹽加成物之本發明燃料組合物性能比含有許多的先前技藝潤滑性添加劑之燃料組合物好。

實例

實例 1

此實例示範：本發明燃料組合物對於使用習見使用於改良燃料之潤滑性的先前技藝添加劑化合物所處理之燃料組合物顯示優良潤滑性性質。

本實例的結果顯示：當使用低頻往復式裝備(LFRR)試驗作為對於潤滑性之評估試驗時，包括N-烷基二胺基丙烷與尿素的反應產物之添加劑組合物(本發明之組合物1)及包括此等反應產物的鹽加成物之本發明添加劑組合物(本發明之組合物2)兩者改良了低硫柴油燃料的潤滑性。該LFRR試驗是基於ASTM (美國材料試驗學會) D-6079的修改變體。此方法中，將燃料的試驗樣本置入一貯槽中並調整至大概65°C之溫度。降低支持一個不旋轉鋼球且負載以200克質量之一支振動器臂直至其接觸完全浸沒入燃料中之一個試驗圓盤。該球在20 Hz時，以2 mm衝程造成對圓盤之摩擦歷75

分鐘。然後將磨損的數量在放大倍數下量測歷毫米的一段距離，即係由量測一般由於磨損顯示在球上之平斑點和溝槽表面。通常，認可：具有460 μm 或更低LFRR試驗數值之柴油燃料具有良好潤滑性而具有超過610 μm 數值者具有不良潤滑性。將由於本發明之潤滑性添加劑組合物之劑量反應與兩種商業基準標記物質(化合物A和化合物B)比較。劑量反應係由使用LFRR在加拿大低硫柴油燃料樣品中利用外部設施予以實施，具有下表1中以磨損痕跡直徑(WSD)所報導之下列結果，其中較低磨損痕跡直徑指示較大之效率。基本燃料具有少於0.05重量百分數之硫及少於37重量百分數之芳香烴，在100°F下具有2.1厘拖的動黏度。

表 1

添加劑	25 ppm	37.5 ppm	40 ppm	45 ppm	50 ppm	55 ppm	60 ppm
化合物B					600		586
化合物A	736	381			419		
本發明 組合物1	708		642	664	638	468	417
本發明 組合物2	714		669	370	389		

表1中，所有化合物以ppm計之劑量係按照燃料的重量以重量計ppm的活性成分所列。表1中所示之結果顯示：當採本發明添加劑組合物1以55 ppm和60 ppm添加至基本燃料而產生本發明之燃料油組合物時，LFRR值各自是468和417，此等數值是在或低於具有良好潤滑性特性之柴油燃料

之460 μm 傳統上合格數值。再者，在60 ppm的本發明組合物1時，基本燃料的潤滑性優於含有60 ppm的先前技藝組合物B之燃料組合物。

表1中之結果亦顯示：當使用N-烷基二胺基丙烷和尿素的反應產物之鹽加成物(本發明組合物2)時，可更進一步增加基本燃料的潤滑性。舉例而言，使用45 ppm和50 ppm的鹽加成物所獲得之LFRR數值甚至低於使用較高數量(即：50至60重量ppm)的本發明組合物1所獲得者。另外，在50 ppm本發明添加劑組合物2時增加基本燃料的潤滑性較50 ppm的先前技藝化合物B和A (其各自產生600和419 μm 之LFRR數值)達到更大程度。

實例2

該實例示範：本發明之添加劑組合物改良低硫烴類燃料油的潤滑性。該實例更進一步示範：式I、II和III化合物的特別比率較其他比率，或Duomeen-T起始物料改良潤滑性達較大程度。

使用於製備本發明的添加劑組合物之反應自起始物料，N-烷基二胺基丙烷(Duomeen-T)和尿素進行，通過相當於式I和II的化合物之一組中間物至式III之化合物，如下列綱目1所示：

起始物料 $\rightarrow$ 化合物I和II $\rightarrow$ 化合物III

綱目1的每一反應產物之同一性係由300 MHz Varian Unity Plus分光光度計上之NMR光譜學予以測定。綱目1中之化合物III是在高溫下熱力學有利之產物，而中間物化合

物I和II可在反應完成前經由降低溫度予以動力學式凍結。特定此種情況，可能在不同時間點自反應中採取樣品而獲得綱目1中具有不同比率的起始物料和化合物之組合物。更特定言之，其需要在2小時內完成綱目1的反應，將樣品在四個不同時間點移出。此等樣品，稱為S1、S2、S3和S4含有不同相對數量的起始物料及根據式I、II和III之化合物，如下列所示。

S1大概：44%起始物料，37%化合物I，19%化合物II，0%化合物III。

S2大概：0%起始物料，42.5%化合物I，19.5%化合物II，38%化合物III。

S3大概：0%起始物料，20%化合物I，8%化合物II，72%化合物III。

S4接近純數量的化合物III。

將此等餾份S1-S4的每一者經由使用上文實例1中所述之低頻率往復式裝備(LFRR)試驗作為對於潤滑性之評估試驗，試驗其改良低硫柴油燃料的潤滑性之能力。更特定言之，此等樣品的每一者係按照燃料之重量在以重量計100 ppm的活性成分(S)時予以評估。如上所述，較低之磨損痕跡直徑(WSD)顯示較大之效率。

表 2

樣品	WSD
空白	668
Duomeen-T	398
S1	413
S2	302
S3	357
S4	584

如表2中之結果所示，樣品S1-S4每一者改良基本燃料的潤滑性。樣品S2 (其具有化合物I和II：化合物III的最高比，但不含起始物料)具有最大效力。表2另外顯示：起始物料Duomeen-T亦提供潤滑性保護。然而，在100 ppm時，樣品S2和S3的效力大於Duomeen-T之效力。雖然表2顯示：樣品S4改良基本燃料的潤滑性，但是效力小於使用樣品S1-S3或Duomeen-T起始物料所獲得者。然而，當將餉份S4與樣品S2混合時，確出現基本燃料潤滑性之增加。此數據顯示於下表3中，此表顯示LFRR數值係自以不同比率相互混合樣品S1至S4或Duomeen-T (D-T)起始物料所獲得之摩損痕跡直徑所列。更特定言之，因為樣品S2單獨較樣品S4單獨更為有效地起作用，此可能暗指：樣品S4在25和50重量百分數含量時正顯示增效，再參照下表3，應注意的是：當將Duomeen-T以相同比例加至S2時，發生正相反之情況。

表 3

S2 (ppm)	S4 (ppm)	WSD	S2 (ppm)	D-T (ppm)	WSD
100	0	302	100	0	302
75	25	280	75	25	338
50	50	289	50	50	404
25	75	338	25	75	398
0	100	584	0	100	398
S4 (ppm)	D-T (ppm)	WSD	S3 (ppm)	D-T (ppm)	WSD
100	0	584	100	0	357
75	25	423	75	25	397
50	50	389	50	50	314
25	75	--	25	75	381
0	100	398	0	100	398

表2和3中之結果另外顯示：雖然較佳之添加劑組合物具有甚少或無起始物料，但是可見：起始物料Duomeen-T單獨或與樣品S3或S4併用可改良基本HC燃料的潤滑性(其每一者含有高量的具有式III之環狀尿素衍生物)。舉例而言，參照表3，結果顯示：將樣品S3或樣品S4與Duomeen-T以50重量%含量混合導致潤滑性之增加。

結論，本發明實例示範：以25-50重量百分數含量添加S4增加樣品S2的效力。此暗示：式III的化合物(一種環狀尿素衍生物)與樣品S2的組份協合而改良基本燃料的總潤滑性

(相對於單獨樣品 S2)。自此實例余等可另外結論說：關於具有較高濃度的化合物 III 之那些樣品 (S3 和 S4)，以 50% 重量百分數含量添加起始物料 Duomeen-T 可改良基本燃料的潤滑性 (相對於單獨樣品 S3 或 S4)。而且，以任何重量百分數含量添加 Duomeen-T 並未顯現改良樣品 S2 的潤滑性，其較 S3 或 S4 具有較高比率的 (化合物 I 和 II)：化合物 III。

最後余等結論：根據式 I、II 和 III 各化合物的特別比率較此等化合物的其他比率或起始物料提供較大效力。包括高比率的 (化合物 I 和 II)：化合物 III 但不含起始物料之樣品 (樣品 S2) 提供本發明的添加劑組合物之較佳具體實施例。

伍、中文發明摘要：

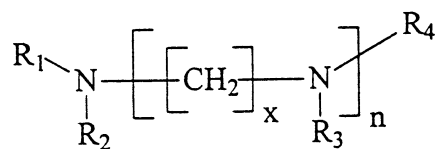
本發明係關於增加碳氫化合物燃料油的潤滑性之添加劑，該創新之添加劑組合物包括一或數種的(i)烷基化多胺和(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物，或此等反應產物的鹽加成物。更特定言之，本發明提供改良碳氫化合物燃料油的潤滑性之方法，藉由處理以便改良排放而減少硫和芳族組份，使其固有潤滑性低。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to additives for enhancing the lubricity of hydrocarbon fuel oils, the inventive additive composition including one or more of the reaction products of (i) an alkylated polyamine and (ii) urea or isocyanate, or the salt adducts of these reaction products. More particularly, the present invention provides for a process for improving the lubricity of hydrocarbon fuel oils, which are low in inherent lubricity due to treatment to reduce sulfur and aromatic components for improved emissions.

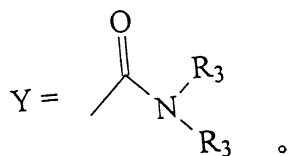
拾、申請專利範圍：

1. 一種碳氫化合物(烴類)燃料油組合物，包括：
 - (a) 烴類燃料油，及
 - (b) 潤滑性添加劑，包括一或數種的(i)烷基化多(元)胺和(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物，或此等反應產物的鹽加成物。
2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該添加劑包括下式(式I)之化合物：

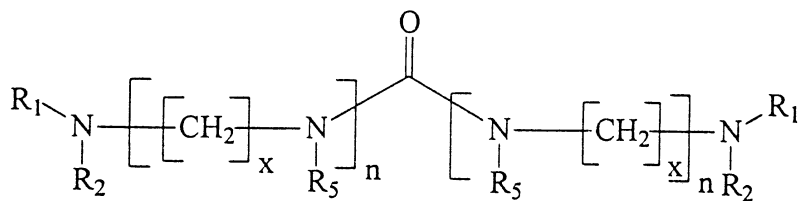


式 I

其中 R_1 是自 C_{8-30} 之烴基基團； R_2 是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或Y基團； R_3 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 $(CH_2)_qOH$ ； R_4 是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團、 $(CH_2)_qOH$ 或Y基團， x 是自2-6而 n 是自1至6，或其混合物； q 是自1至6；而Y係如下(其中 R_3 如上文中所界定)：

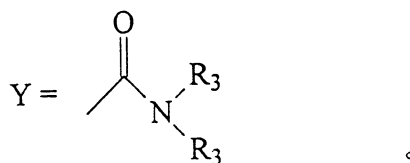


3. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該添加劑包括下式(式II)的化合物：

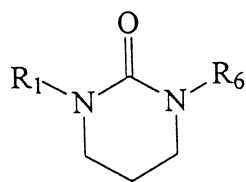


式 II

其中 R_1 是自 C_{8-30} 之烴基基團； R_2 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 Y 基團； R_3 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 $(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ ； R_5 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 $(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ ；x 是自 2-6 而 n 是自 1 至 6 或其混合物；q 是自 1 至 6 而 Y 係如下(其中 R_3 如上文中所界定)：



4. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該添加劑另外包括下式(式 III)的化合物：



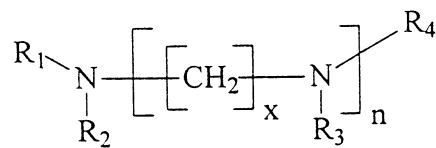
式 III

其中 R_1 是自 C_{8-30} 之烴基基團，而 R_6 是氫或自 C_{8-30} 之烴基基團。

- 5 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該添加劑包括佔優勢數量的式 I 和 II 化合物之混合物。

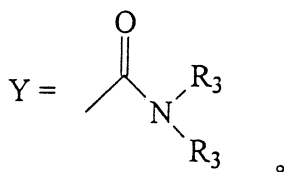
6. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該添加劑包括式I、II和III各化合物之混合物。
7. 如申請專利範圍第6項之組合物，其中該混合物中式I化合物與式II化合物的比率約為1:1至約4:1。
8. 如申請專利範圍第7項之組合物，其中該混合物中式I化合物與式II化合物的比率約為1.5:1至約2.5:1。
9. 如申請專利範圍第6項之組合物，其中式III化合物與式I和II化合物的聯合混合物的比率約為0:1至約2.5:1。
10. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該烴類燃料油含有基於燃料油之重量少於0.2重量%之硫。
11. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該添加劑存在於與該烴類燃料油可相容之液體載體中。
12. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該添加劑以按照烴類燃料油的重量，以重量計約5至約5000 ppm的含量存在於燃料油組合物中。
13. 如申請專利範圍第12項之組合物，其中該添加劑以按照烴類燃料油的重量，以重量計約50至約300 ppm的含量存在。
14. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該潤滑性添加劑包括一或數種的反應產物之鹽加成物。
15. 如申請專利範圍第14項之組合物，其中該鹽加成物自一種低分子量羧酸與一或數種的反應產物間之反應所形成。
16. 如申請專利範圍第15項之組合物，其中該羧酸是丙酸。

17. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該烴類燃料油是柴油燃料。
18. 一種烴類燃料油組合物，包括：
 - (a) 具有按照烴類燃料之重量，約0.01至約0.5重量%的硫含量之烴類燃料油；及
 - (b) 潤滑性添加劑，包括(i)烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物，或該反應產物的鹽加成物。
19. 如申請專利範圍第18項之組合物，其中該添加劑在該組合物中之含量是按照烴類燃料油之重量，約5至約5000 ppm (以重量計)。
20. 如申請專利範圍第19項之組合物，其中該添加劑在該組合物中之含量是按照烴類燃料油之重量，約50至約300 ppm (以重量計)。
21. 如申請專利範圍第18項之組合物，其中該烴類燃料油是柴油燃料。
22. 一種烴類燃料油組合物，包括：
 - (a) 烴類燃料油，及
 - (b) 自仲烷基多(元)胺所形成之一或數種環狀或開鏈尿素衍生物。
23. 如申請專利範圍第22項之組合物，其中仲烷基多(元)胺是N-烷基二胺基丙烷。
24. 如申請專利範圍第22項之組合物，其中該開鏈尿素衍生物包括具有下式之化合物或其鹽加成物：

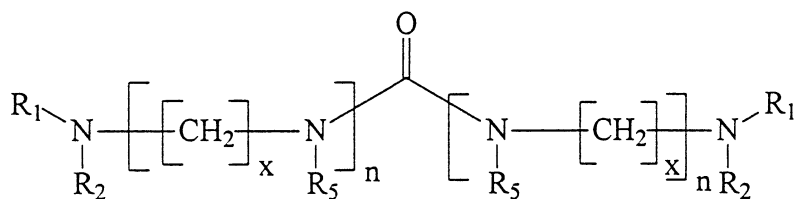


式 I

其中 R_1 是自 C_{8-30} 之烴基基團； R_2 是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 Y 基團； R_3 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 $(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ ； R_4 是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團、 $(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ 或 Y 基團， x 是自 2 至 6，而 n 是自 1 至 6 或其混合物； q 是自 1 至 6，而 Y 係如下(其中 R_3 如上文中所界定)：

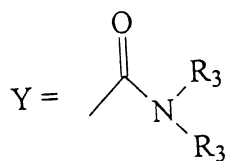


25. 如申請專利範圍第 22 項之組合物，其中該開鏈尿素衍生物包括具有下式的化合物或其鹽加成物：

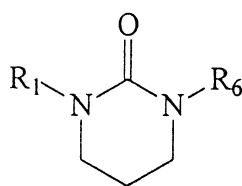


式 II

其中 R_1 是自 C_{8-30} 之烴基基團； R_2 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 Y 基團； R_3 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 $(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ ； R_5 每一者各自是氫、自 C_{8-30} 之烴基基團或 $(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ ； x 是自 2 至 6，而 n 是自 1 至 6 或其混合物； q 是自 1 至 6，而 Y 係如下(其中 R_3 如上文中所界定)：



26. 如申請專利範圍第22項之組合物，其中該環狀尿素衍生物包括下式之化合物或其鹽加成物：



式 III

其中R₁是自C₈₋₃₀之烴基基團，而R₆是氫或自C₈₋₃₀之烴基基團。

27. 如申請專利範圍第22項之組合物，其中該添加劑包括式I、II和III各化合物的混合物。
28. 如申請專利範圍第22項之組合物，其中該烴類燃料油含有基於燃料油的重量少於0.2重量%的硫。
29. 如申請專利範圍第22項之組合物，其中該添加劑之含量為依照烴類燃料油的重量以重量計約50至約300 ppm。
30. 如申請專利範圍第22項之組合物，其中該烴類燃料油是柴油燃料。
31. 一種內燃引擎系統，其中該系統包括如申請專利範圍第1項之燃料油組合物。
32. 一種用以增加烴類燃料油的潤滑性之添加劑組合物，包括(i)烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物或

該反應產物的鹽加成物，該反應產物包括式I之化合物。

33. 如申請專利範圍第32項之添加劑組合物，另外包括式II之化合物或其鹽加成物。
34. 如申請專利範圍第33項之添加劑組合物，另外包括式III之化合物或其鹽加成物。
35. 一種潤滑性添加劑組合物，包括式I和式II各化合物之混合物或該混合物的鹽加成物。
36. 如申請專利範圍第35項之添加劑組合物，另外包括式III之化合物或其鹽加成物。
37. 一種用以增加烴類燃料油的潤滑性之添加劑組合物，包括一或數種的自伸烷基多(元)胺所形成之環狀或開鏈尿素衍生物。
38. 如申請專利範圍第37項之添加劑組合物，其中伸烷基多(元)胺是N-烷基二胺基丙烷。
39. 如申請專利範圍第37項之添加劑組合物，其中該開鏈尿素衍生物包括式I和式II化合物的聯合混合物或此混合物的鹽加成物。
40. 如申請專利範圍第37項之添加劑組合物，其中該環狀尿素衍生物包括式III化合物或其鹽加成物。
41. 一種製造用以增加烴類燃料油的潤滑性之添加劑組合物之方法，包括在形成式I化合物之條件下使(i)烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽產生反應。
42. 如申請專利範圍第41項之方法，其中使組份(i)和(ii)在加形成式II化合物之條件下產生反應。

43. 如申請專利範圍第42項之方法，其中使組份(i)和(ii)在加形成式III化合物之條件下產生反應。
44. 一種用以改良烴類燃料油的潤滑性之方法，包括將該燃料油與充分含量的一或數種之(i)烷基化多(元)胺與(ii)尿素或異氰酸鹽的反應產物，或該反應產物的鹽加成物聯合。
- 45 如申請專利範圍第44項之方法，其中將反應產物以按照燃料油的重量，約5至約5000 ppm (以重量計)之量聯合。
46. 如申請專利範圍第44項之方法，其中將反應產物以按照燃料油的重量，約50至約300 ppm (以重量計)之量聯合。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：