

五、發明說明 (/)

本發明係有關添加劑濃縮物，包含添加劑濃縮物之汽油組成物，汽油組成物的製備，和火花點燃內燃機的操作。

發明背景

EP-A-534551 提供一種汽油組成物，其包括主要量的汽油及從 5 ppmw 到 1,000 ppmw(以汽油組成物為基準)之下列混合物(a)一種油溶性聚胺，其選自(i)脂族烷撐聚胺，其包含至少一個連接到連接胺氮原子的烷撐基(等)的氮原子及／或一個碳原子之烯聚合物鏈且該聚胺具有從 600 到 10,000 範圍的數目平均分子量，(ii) 曼尼期聚胺，其包括高分子量無硫磺烷基取代的羥基芳族化合物，其中該或每個烷基具有在 600 到 10,000 範圍的數目平均分子量，包含一具有至少一個活性氫原子的胺基之胺，和醛之縮合產物，其中反應物個別莫耳比為 1：0.1-10：0.1-10，和(iii) (i)和(ii)之混合物；和(b)油溶性烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯，其具有在 600 到 10,000 範圍的數目平均分子量，具有至少一個鹼性氮原子，其中該烴基包含從 1 到 30 個碳原子，和其中該聚胺(a)對該烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯(b)的重量比在 3：1 到 1：2 之範圍。

類型(a)(i)的脂族烷撐聚胺必然包含至少二個胺氮原子。對於通式(I)之較佳聚胺給予於第 3 頁上，提供聚胺為二胺，當式中的 x 為零時。

舉例於 EP-A-534551 為一種組成物，其包括具有 1050(Mn)之分子量的 N-聚異丁烯基-N'-N'-二甲基-1,3-二胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

基丙烷。無論如何 EP-A-534551 中沒有提到只具有一個胺氮原子之類型(i)的脂族烷撐添加劑。

WO 91/12303 描述一種燃料組成物，其包括在汽油或材油範圍中沸騰的烴和大約 400 到 1,200 份／每百萬份之燃料添加劑組物，其包含：

a)分散劑，包括具有至少一個鹼性氮原子和平均分子量大約 1,000 到大約 3,000 之烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯；

b)噴射器清潔劑，其包括具有至少一個鹼性氮原子和平均分子量大約 300 到大約 700 之支鏈烴基胺，烴基部分衍生自 C₂至 C₆烯烴的聚合物；

c)燃料去乳化劑，其與該燃料添加劑組成物之其他成分是均勻的；和

d)天然或合成載體液體。

據說燃料添加劑組成物一般將包含大約 10 到 70 重量百分比胺基胺基甲酸酯分散劑，大約 1 到 10 重量百分比之烴基胺噴射器清潔劑，大約 0.5 到 5 重量百分比的燃料去乳化劑和大約 25 到 80 重量百分比的載體液體(第 12 頁第 21 到 26 行)。

WO 91/12303 之第 18 頁第 6 到 8 行指示具有平均分子量大約 300 到 700 之支鏈烴基胺，一般將包含大約 20 到 40 個碳原子，其相當於大約 280 到大約 560 範圍之分子量。

支鏈烴基胺的分子量範圍被描述為較窄和接近所示分

五、發明說明（3）

子量形成峰(第 18 頁，第 12-14 行)。從此可推論 WO 91/12303 所用的術語”分子量”意謂數目平均分子量(Mn)。

而支鏈烴基胺的胺基成分可為單元胺或聚胺，和此成分具體表達胺具有一個廣泛種類之具有 1 到 10 個胺氮原子和從 2 到 40 個碳原子和具有碳對氮之比在大約 1：1 和 10：1 之間的胺類(第 18 頁，第 16 到 12 行)，其明確陳述特佳支鏈烴基胺為聚異丁二胺(第 19 頁，第 1 和 2 行)。

的確在 WO 91/12303 的實施例中所使用的唯一烴基胺噴射器清潔劑為一種具有大約 420 之分子量的 C₃₀ 聚異丁烯與氯和乙二胺之逐步驟反應製得之聚異丁烯乙二胺(第 23 頁，第 21 到 27 行)。

使用這烴基胺噴射器清潔劑之有利效果証明於實施例 9 中，其中包含此烴基胺噴射器清潔劑之燃料添加劑組成物顯示有助於汽油組成物的辛烷需求明顯少於包含一種包含重聚異丁烯乙二胺的添加劑包裝之添加劑組成物，該重聚異丁烯乙二胺由每一分子包含平均 100 個碳之聚異丁烯製造且具有大約 1450 之平均分子量。

從 WO 91/12303 的教示諳熟該技藝者將會被引導結論如果噴射器清潔劑欲與烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯組合使用，其應具在大約 700 以下，和較佳大約 420 之較低分子量，且其應希望為聚胺。

添加劑濃縮物的一個重要性質為涵蓋寬廣範圍的溫度之儲存穩定性，例如低至 -20°C 和高至 40°C 的溫度。

發明概述

五、發明說明(4)

現令人驚訝地發現可能製備一種包含烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯與較高高分子量之單元胺一起之添加劑濃縮物，當與以烴基聚胺為基質的相似濃縮物(例如相當於 EP-A-534551 中的濃縮物)比較時，產生有利的儲存穩定性特性。

因此本發明提供一種添加劑濃縮物，其包括一種具有 600 到 10,000 的範圍的數目平均分子量(Mn)及具有至少有一個鹼性氮原子之油溶性烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯，其中該烴基包含 1-30 個碳原子，和一種式 R-NH₂ 的油溶性烴基胺，其中 R 表示 R'基或 R'-CH₂-基，其中 R'表示具有 750 到 6,000 範圍的數目平均分子量(Mn)之烴基。

發明之詳細說明

在下列說明中，除非指示，否則所有的分子量值為數目平均分子量(Mn)。

如 EP-A-534551 中所描述，油溶性烴基-端基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯的胺成分較佳衍生自具有 2 至 12 個胺氮原子和 2 到 40 個碳原子的聚胺。聚胺較佳與烴基聚(氧烷撐)氯甲酸酯反應以產生烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯成分。氯甲酸酯本身藉由與光氣反應衍生自烴基聚(氧烷撐)醇。聚合物，包含二胺，提供產物聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯每一胺基甲酸酯分子具有平均至少一個鹼性氮原子，也就是，可被強酸滴定之氮原子。聚胺較佳具有從 1：1 到 10：1 範圍的碳-對-氮比。聚胺可被選自具有 1 到 10 個碳原子之烴基，2 到 10 個碳原子的醯基和具有 1 到 10 個碳

五、發明說明 (5)

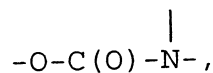
原子的烴基的單酮，單烴基，單硝基，單氰基，烷基和烷氧基衍生物的取代基取代。一般較佳至少一個聚胺的鹼性氮原子為一級或二級的胺氮。適當聚胺的實施例描述在美國專利第 4,191,537 號中。

烴基，如使用於描述本發明之所有成分中，表示由碳和氫所組成的有機基，其可為脂族，脂環族，芳族或其組合，例如，芳烷基。較佳地，烴基將較沒有脂族不飽和性，也就是，乙烯型和乙炔型，特別是乙炔型不飽和現象。胺基胺基甲酸酯成分的更佳聚胺為聚烷撐聚胺，包括烷撐二胺，和包括被取代之聚胺，例如，烷基和烴烷基-取代之聚烷撐聚胺。較佳地，烷撐基包含從 2 到 6 個碳原子，較佳在氮原子之間有 2 到 3 個碳原子。該等聚胺的實施例包括乙二胺，二乙撐三胺，三乙撐四胺，二丙撐三胺，四乙撐五胺和五乙撐六胺。之中尤佳為包含 2-12 個胺氮原子和 2-24 個碳原子之聚烷撐聚胺，聚乙撐聚胺和聚丙撐聚胺，且低級聚乙撐／聚丙撐聚胺，例如乙二胺和二丙撐三胺，為最佳。

利用於製備單胺基甲酸酯之烴基-端基聚(氧烷撐)聚合物為單烴基化合物，例如，醇類，通常稱為單烴基聚醚類，或聚烷二醇單二價碳基醚，或”封端”聚(氧烷撐)二醇類，和與聚(氧烷撐)二醇類(二醇類)區別，或多元醇類，其不為烴基-端基，也就是，不被封端。烴基-端基(氧烷撐)醇類係藉由在聚合條件下低級環氧烷，例如環氧乙烷，環氧丙烷和環氧丁烷對烴基化合物 ROH 的加成作用產生，其中 R

五、發明說明 (6)

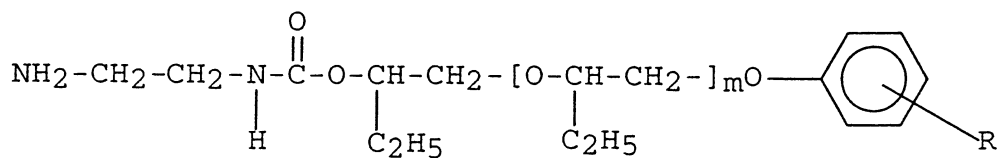
為烴基，其封端聚(氧烷撐)鏈。在胺基胺基甲酸酯的聚(氧烷撐)成分中，R 基將包含 1 到 30 個碳原子，較佳從 2 到 20 個碳原子且為脂族或芳族，也就是烷基或烷苯基，其中烷基為從 1 到 24 碳原子之直鏈或支鏈。聚(氧烷撐)成分中的氧烷撐單元較佳包含從 2 到 5 個碳原子，但也可存在一或大於一之較大碳數的單元。每個聚(氧烷撐)聚合物包含最少 5 個之氧烷撐單元，較佳 8 到 100 個氧烷撐單元，更佳 10 到 100 單元和最佳 10 到 25 個該單元。聚(氧烷撐)成分更完全描述及舉例於美國專利第 4,191,537 和 4,197,409 號中。使用於本發明組成物的胺基胺基甲酸酯之烴基聚(氧烷撐)係藉由經胺基甲酸酯鍵，也就是



連接胺成分和聚(氧烷撐)成分而獲得，其中氧可被視為聚(氧烷撐)醇的端基烴基氧成分，和羰基，-C(O)-，較佳為由合偶劑例如光氣提供。在較佳的製備方法中，烴基二價碳基聚(氧烷撐)醇與光氣反應產生氯甲酸酯，且氯甲酸酯與聚胺反應。當聚(氧烷撐)鏈經由氯甲酸酯的氧羰基鍵結至聚胺的氮時該等胺基甲酸酯鍵形成。因為可有超過一個能夠與氯甲酸酯反應之聚胺的氮原子，所以胺基胺基甲酸酯包含至少一個經由氧羰基鍵結至聚胺的一個氮原子之烴基聚(氧烷撐)聚合物鏈，但是胺基甲酸酯可包含 1, 2 或以上之該等鏈。一般較佳烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯產物

五、發明說明 (7)

包含，平均，每一分子 1 個聚(氧烷撐)鏈(也就是，是單胺基甲酸酯)，雖然一般了解這反應路徑可導致在包含數個反應性氮原子之聚胺上包含可感知量的二-或更高聚(氧烷撐)鏈取代之混合物。幾個特佳胺基甲酸酯為丁基-聚(氧烷撐)-N-(2-胺乙基)胺基甲酸酯和烷苯基-聚(氧烷撐)-N-(2-胺乙基)胺基甲酸酯。一特佳的胺基甲酸酯可以下式表示：



其中 R 為氫原子，或烷基和 m 為大於 5。適合使用於本發明的單胺基甲酸酯可從 Chevron 化學公司的 Oronite 添加劑部門獲得。

使用於本發明之單胺基甲酸酯的避免較高程度取代之合成方法，製備方法，和其他特性更完全地描述在美國專利第 4,191,537 和 4,197,409 號中。

胺基胺基甲酸酯的數目平均分子量範圍在 600 到 10,000(Mn)，較佳從 600 到 5,000(Mn)和最佳從 600 到 2,000(Mn)。

在式 R'-NH₂-油溶性烴基胺中，其中 R 表示 R'基或 R'-CH₂-基，R'較佳表示具有數目平均分子量(Mn)在 900 到 3,000 範圍內，較佳在 950 到 2,000 之範圍，和最佳在 950 到 1,350 範圍之烴基。其中 R'表示具有 950 到 1,050 範圍內的數目平均分子量(Mn)之烴基的烴基胺在本發明中是非常

五、發明說明 (8)

有效的。

烴(例如聚氧撐)之數目平均分子量，(Mn)，可藉由產生相似結果的幾種技術決定。方便地，(Mn)可例如藉由汽相滲透(ASTM D3592)或藉由現代凝膠滲透色層分析法(GPC)測定，例如在 W.W. Yau, J.J. Kirkland 和 D.D. Bly, 所述，"現代大小排除液相色層分析法"，約翰維斯父子，紐約，1979 中。

方便地，R 基可表示 R'基或 R-CH₂-基，其中 R'表示衍生自具有直鏈或支鏈之烷類或烯類的聚合取代基，其可有或沒有芳族或環脂族取代基，例如衍生自可有或沒有其餘雙鍵之烯烴的聚合物或共聚物之基。

R'可有利地表示衍生自至少一個具有 2 到 6 個碳原子的烯烴單體之聚合取代基，較佳聚合取代基為例如聚烯基取代基，例如聚乙烯-，聚丙烯-，聚丁烯-，和聚異丁烯-基。

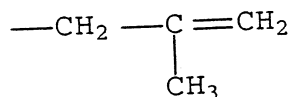
式 R-NH₂ 的烴基胺可在已知方法中製準備，例如藉由適當的烯烴先質的氫甲醯基化作用，接著在氫化條件下的胺化作用，例如在美國專利第 4,832,702 所揭露之類似方式。美國專利第 4,832,702 號明確揭示聚丁烯基-和聚異丁烯基胺之製備，其係從適當聚丁烯或聚異丁烯藉由氫甲醯基化作用，和接著在氫化條件下胺基化所產生的氧基產物。

烯烴先質較佳為聚烯烴例如聚乙烯，聚丙烯，聚丁烯或聚異丁烯。較佳聚烯烴類為從異丁烯和高至 20%的正-丁烯製備的聚異丁烯。

五、發明說明 (9)

聚烯烴的反應性視分子中的烯雙鍵的數目和位置而定。通常，反應性聚烯烴為一其中超過 10% 雙鍵在 α 位置者。而廣泛範圍的聚烯烴可合適地使用於本發明烴基胺的製備中，一般較佳使用之聚烯烴為反應性聚烯烴，更佳高反應性聚異丁烯。

術語“高反應聚異丁烯”已定義在美國專利第 5,916,825 號(第 3 欄，第 4 到 50 行中)，係指聚異丁烯，其中大於 70 % 其餘烯雙鍵為亞乙烯基類型，也就是，以下式表示：



較佳聚異丁烯的實施例為該等可獲自 BP Amoco 公司之商標“Ultravis”，和 BASF A.G. 之商標“Glissopal”者。

當式 R-NH₂ 的烴基胺係藉由類似於美國專利第 4,832,702 號之方法製備時，R 表示 R'-CH₂-基，其中 R'較佳表示聚烯基取代基。更佳，當 R 表示 R'-CH₂-時，R'表示聚異丁烯基取代基。

特別適合使用於本發明添加劑濃縮物中的烴基胺可獲自 BASF A.G. 之“Keropur”和“Kerocom”。

本發明添加劑濃縮物可方便地藉由摻合油溶性烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯和式 R-NH₂ 的烴基胺製得。

在濃縮物中，烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯對式 R-NH₂ 的烴基胺的重量較佳在 6:1 到 1:6 之範圍，更佳在 3:1 到 1:3 之範圍，甚至更佳在 2:1 到 1:3 之範圍，和

五、發明說明 (10)

最佳在 1:1 到 1:3 的範圍。特佳添加劑濃縮物重量比在 1:1 到 1:2 之範圍。

在本發明的一個較佳具體實施例中，濃縮物也可包含抗腐蝕劑。適合的抗腐蝕劑包括由德國 Rhein Chemie, Mannheim 商業販賣之"RC 4801"，或琥珀酸衍生物的多元醇酯，其在至少一個 α -碳原子具有未經取代或被取代之具有 20 到 500 個碳原子的脂族烴基，例如，聚異丁烯取代之琥珀酸的異戊四醇二酯，聚異丁烯基具有平均分子量大約 950。

可非常方便地使用於本發明添加劑濃縮物中之抗腐蝕添加劑可獲自瑞士伯恩 REChem A.G.之名稱"ER27"。

本發明添加劑濃縮物也可包含其他傳統添加劑，包括抗氧化劑例如酚類，例如 2,6-二-三級-丁酚或苯二胺，例如 N,N'-二-二級-丁基-對-苯二胺，染料，金屬去活化劑，去霧劑例如聚酯類型乙氧化烷基酚-甲醛樹脂。

本發明添加劑濃縮物可更進一步包含許多載體液體。適當的載體液體，當利用時，包括以烴為主之物質例如聚異丁烯(PIB)，聚丙烯(PP)和聚 α 烯烴類(PAO)，其全部可為氫化或未氫化但較佳為氫化；以聚醚為主之物質例如聚環氧丁烷(聚 BO)，聚環氧丙烷(聚 PO)，聚環氧十六烷(聚 HO)和其混合物(也就是(聚 BO)+(聚 PO)和聚-BO-(PO)兩者)；和礦物油類例如該等由 Royal Dutch/Shell 集團的成員公司販賣之名稱"HVI"及"XHVI"(商標)，Naphthenic 900 sus 礦物油和一般高黏度指數油類。

五、發明說明 (11)

本發明添加劑濃縮物可進一步地包含許多稀釋劑。

適當的稀釋劑為烴和烴與醇或醚的混合物，例如甲醇，乙醇，丙醇，2-丁氧基乙醇，甲基三級丁基醚或高級醇例如可得自 Royal Dutch/Shell 集團的成員公司之”Dobanol 91“(商標)。

較佳稀釋劑為芳族烴類溶劑例如甲苯，二甲苯或其混合物或甲苯或二甲苯與醇的混合物。額外較佳之稀釋劑包括”ShellsolAB“，”ShellsolR“(商標)和低芳族白色石油精(LAWS)，其可得自 Royal Dutch/Shell 集團的成員公司。

應認知的是本發明添加劑濃縮物包含一種已從商業供應者獲得的烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯或烴基胺成分，除胺基胺基甲酸酯或胺胺本身之外，該成分可包含一比例之稀釋劑及／或載體液體。載體液體可取得自製造過程的未反應中間產物的形式，例如在胺基胺基甲酸酯之情況中為聚醚，或在胺為聚丁基胺的情形中為聚異丁烯。

在本發明添加劑濃縮物和汽油組成物中，該稀釋劑及／或載體液體的比例被認為是載體液體及／或稀釋劑的一部份，其可額外包含添加劑濃縮物和組成物。

在添加劑濃縮物中，油溶性烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯較佳存在量為從 5% 到 90% 重量，較佳 10% 到 60% 重量和最佳 20% 到 50% 重量，而式 $R-NH_2$ 的烴基胺較佳存在量為從 5% 到 95% 重量，更佳 15% 到 90% 重量，和最佳 20% 到 80% 重量，所有的重量百分比以濃縮物的總重量為基礎。

五、發明說明 (12)

當濃縮物額外包含抗腐蝕劑時，其較佳存在量為從 0.1 % 到 10% 重量，更佳 0.1 到 5% 重量。

當濃縮物額外包含許多載體液體及／或稀釋劑時，載體液體／或稀釋劑的存在量較佳從 5 到 80% 重量，更佳 10 到 70% 重量，和最佳 20 到 60% 重量之範圍，以濃縮物的總重量為基礎。

本發明也提供一種汽油組成物，其包括一種主要量的適當使用於火花點內燃機中的汽油，和較小量之根據本發明添加劑濃縮物。主要量的汽油一般意謂超過組成物的 50 % 重量是汽油，而較小量添加劑濃縮物一般意謂小於組成物的 50% 重量是濃縮物，重量百分比以汽油組成物的總重量為基礎。較佳，較小量的濃縮物包括少於汽油組成物之 10% 重量。

在本發明的汽油組成物中，烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯對式 $R-NH_2$ 的烴基胺之重量比較佳在 6:1 到 1:6 的範圍，更佳在 3:1 到 1:3 之範圍，甚至更佳在 2:1 到 1:3 之範圍，和最佳在 1:1 到 1:3 的範圍。

在汽油組成物中的烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯的數量較佳是在 25 到 2,500 ppmw(每一百萬份之份，以燃料組成物的總重量基礎)的範圍，更佳在 50 到 1,000 ppmw 之範圍，甚至更佳在 50 到 500 ppmw 之範圍和最佳在 50 到 250 ppmw 之範圍，以總組成物為基礎。在汽油組成物中的式 $R-NH_2$ 的烴基胺的數量較佳在 25 到 2,500 ppmw 之範圍，更佳在 50 到 1,000 ppmw 之範圍，甚至更佳在 50 到 500

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

ppmw 之範圍，和最佳在 50 到 250 ppmw 之範圍，以總組成物為基礎。

烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯和式 $R-NH_2$ 的烴基胺在汽油組成物中之組合量在 50 到 5,000 ppmw 的範圍，更佳 100 到 1,000 ppmw 和最佳 100 到 500 ppmw，以總組成物為基礎。

當本發明的汽油組成物額外包含一種抗腐蝕添加劑時，其較佳存在量為 1 至 1,000 ppmw，更佳 1 到 500 ppmw 和最佳 1 到 50 ppmw。

當該等汽油組成物額外包含某量之載體液體及／或稀釋劑時，載體液體及／或稀釋劑的存在量較佳在 50 到 5,000 ppmw 之範圍，更佳 100 到 1,000 ppmw，和最佳 100 到 500 ppmw，以總組成物為基礎。

適合使用於火花點燃引擎中的典型汽油為具有 25°C 到 232°C 範圍之沸點的烴混合物且包含飽和烴，烯烴和芳族烴類的混合物。較佳為具有飽和烴含量在 40 到 80 每百分比體積之範圍，烯烴含量在 0 到 30 每百分比體積之範圍和芳族烴類含量在 10 到 60 每百分比體積之範圍的汽油摻合物。基礎燃料可衍生自直餾汽油，聚合物汽油，天然汽油，二聚物或三聚化之烯，得自熱或觸媒再形成的烴之合成產製的芳族烴類混合物，或觸媒裂解或熱裂解的石油原料，或這些的混合物。基礎燃料的烴組成物和辛烷含量不重要。辛烷含量， $(R+M)/2$ ，通常在 85 以上。任何傳統基礎汽油可被使用於本發明的實務中。例如，在汽油中，烴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

可被高至實質上量之習知用於燃料中的傳統醇類或醚類取代。或者，例如在某些國家例如巴西中，“汽油”可實質上由乙醇組成。

較佳，使用於本發明的汽油為無鉛，但是可包含較小量的摻合劑例如甲醇，乙醇和甲基三級丁基醚，例如基礎燃料之 0.1 到 15% 體積。

該等汽油本身也可包含抗氧化劑例如酚類，例如，2,6-二-三級丁酚或苯二胺類，例如，N,N'-二-二級-丁基-對-苯二胺，染料，腐蝕抑制劑，金屬去活化劑及去霧劑例如聚酯-類型乙氧化烷基酚-甲醛樹脂。該等汽油也可包含抗震劑化合物例如甲基環戊二炔基鎂三基和鄰-偶氮酚以及共抗震劑化合物例如苧醯基丙酮。雖然該等汽油較佳為無鉛，但法律所允許之包含四乙鉛或其他的含鉛化合物之汽油可被使用。

本發明進一步提供一種製備汽油組成物的方法，其包括將根據本發明之添加劑濃縮物添加至汽油中。本發明進一步提供操作火花點燃肉燃機之方法，其包括將根據本發明之汽油組成物引進該引擎的燃燒室內。

將從下列說明實施例進一步了解本發明。在該等實施例中各種添加劑定義如下：-

(a) ”OGA 480“包含烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯($M_n = 1,400$ 到 $1,800$)和烴溶劑，大約 50% 重量/重量為揮發性物質。OGA 480 可得自從 Chevron 化學品公司的 Oronite 添加劑部門。“OGA 499”，可得自與”OGA 480“之相同來源

五、發明說明 (15)

，被了解為基本上包含相同的烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯。

(b) "PIBA"為聚異丁烯單胺(PIB-CH₂-NH₂)，其中聚異丁烯(PIB)鏈具有數目平均分子量(Mn)大約 1,000，在 PIB-CH₂-NH₂ 的烴溶劑中之大約 50%重量／重量溶液的形式。PIBA 得自 BASF A.G.之商標"Kerocom"。

(c) "PIB-EDA"為聚異丁烯乙二胺(N-聚異丁基烯-1,2-二胺基乙烷)，其中聚異丁烯鏈具有大約 1,000 的數目平均分子量(Mn)，於聚異丁烯乙二胺在二甲苯中之大約 55%重量／重量溶液的形式。

(d) "PIB-DAP"為 N-聚異丁基烯-N',N'-二甲基-1,3-二胺基丙烷，其中聚異丁烯鏈具有大約 1,000 之數目平均分子量(Mn)，於 N-聚異丁基烯-N',N'-二甲基-1,3-二胺基丙烷在甲苯中之大約 55%重量／重量溶液的形式。

在下列實施例中，PIBA，PIB-EDA 和 PIB-DAAP 的數量以溶液數量引用及其中所引用之溶劑的數量不包括溶液中的溶劑。

(e) "ER27"得自瑞士伯恩的 REChem A.G. 的名稱 "ER27"之專利抗腐蝕添加劑。

(f) "EP435"得自瑞士伯恩的 REChem A.G. 的名稱 "EP435"之專利抗腐蝕添加劑和去霧劑。

實施例 1-4

根據本發明的添加劑濃縮物之製備如下：以下列順序秤重該等成分於玻璃瓶中：二甲苯(如果需要)，PIBA，然

五、發明說明 (16)

後 OGA 480。良好振蕩混合物。然後將所產生之透明黃色添加劑濃縮物的樣品放置在密封的 25 毫升瓶中和在-20℃，室溫(20℃)和 40℃ 的溫度儲存 6 星期，之後以目視評估穩定性。製備及測試包含 PIB-EDA(A-D)和 PIB-DAP(E-H)之比較例。樣品在測試之前及之後秤重以確定沒有明顯揮發物之損失重量。結果給予於表 1 中。

在表 1 中合格評定(P)表示 6 個星期之後添加劑濃縮物保持透明的且僅僅包含 1 或 2 個結晶。失敗評定(F)表示 6 個星期之後濃縮物中發生相分離或形成沈澱。

表 1

實施例	濃度(ppmw) ^a						穩定性		
	OGA 480 ^b	PIBA ^c	PIB-EDA ^c	PIB-DAP ^c	二甲苯	處理比率	-20℃	室溫 (20℃)	40℃
1	200(100)	200(100)	0	0	0	400	P	P	P
2	300(150)	100(50)	0	0	0	400	P	P	P
3	100(50)	300(150)	0	0	0	400	P	P	P
4	200(100)	200(100)	0	0	100	500	P	P	P
比較例 A	200(100)	0	200(110)	0	0	400	F	F	F
比較例 B	300(150)	0	100(55)	0	0	400	F	F	F
比較例 C	100(50)	0	300(165)	0	0	400	F	F	F
比較例 D	200(100)	0	200(110)	0	100	500	P	F	F
比較例 E	200(100)	0	0	200(80)	0	400	P	F	F
比較例 F	300(150)	0	0	100(40)	0	400	P	F	F
比較例 G	100(50)	0	0	300(120)	0	400	P	F	F
比較例 H	200(100)	0	0	200(80)	100	500	P	F	F

P = 合格；F = 失敗

a)以濃縮物為基準，若濃縮物以所給定的處理比率被摻入至基礎燃料內，每個成分將具有的濃度。

b)非揮發性物質之大約數量顯示在括弧中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (17)

c)活性物質的大約數量顯示在括弧中。

如可容易地觀察到的，本發明的添加劑濃縮物，包含 PIBA，在所有調查的溫度具有良好的儲存穩定性。包含 PIB-DAP 之比較例只有在-20℃是穩定的。包含 PIB-EDA 之比較例，只有以二甲苯稀釋之添加劑及於-20℃儲存是穩定的。

實施例 5-6

在與實施例 1-4 之相似步驟中，製備額外包含腐蝕抑制劑之根據本發明的添加劑濃縮物，和包含組合的腐蝕／去活化劑添加劑之比較例(I-J)。

在與實施例 1-4 所述之相似方式中測試添加劑濃縮物的穩定性，除了該等樣品在 24 小時，48 小時，7 天和然後每 7 天直到 42 天最大值之後目視評估以外。實施例 4 的濃縮物再次被測試。結果給予於表 2 中。

表 2

實施例	濃度(ppmw) ^a							穩定性		
	OGA 480 ^b	PIBA ^c	PIB-EDA ^c	ER27	EP435	二甲苯	處理比率	-20℃	室溫 (20℃)	-40℃
4	200(100)	200(100)	0	0	0	100	500	P	P	P
5	200(100)	200(100)	0	5	0	100	505	P	P	P
6	200(100)	200(100)	0	5	0	150	555	P	P	P
比較例 I	220(110)	0	170(94)	0	5	100	495	F(35d)	F(7d)	F(14d)
比較例 J	220(110)	0	170(94)	0	5	150	545	F(35d)	F(7d)	F(14d)

P = 合格；F = 失敗：(35d)表示濃縮物在 35 天之後被認為是已經失敗。

a)以濃縮物為基準，若濃縮物以所給定的處理比率被

五、發明說明 (18)

摻入至基礎燃料內，每個成分將具有的濃度。

b)非揮發性物質之大約數量顯示在括弧中。

c)活性物質的大約數量顯示在括弧中。

再一次，其可容易地看到本發明添加劑濃縮物在整個溫度範圍中具有良好的儲存穩定性，而比較例是不穩定的。

實施例 7-8

爲了進行去霧測試，本發明添加劑濃縮物和包含 PIB-EDA 之相當比較濃縮物被調配於沒有包含添加劑之無鉛汽油中(基礎汽油，98 ULG)。在這些測試中，添加劑濃縮物比較例 K 相當於表 2 之添加劑濃縮物比較例 I，省略添加劑”EP435”。

去霧測試係使用改良之 ASTM D1094 在所得燃料摻合物上進行。在這個測試中燃料摻合物被考慮爲具有可接受的績效，如果 5 分鐘內水體積是在其最初體積的 + / - 1 毫升範圍內，和界面是清楚的(CL)，僅具有氣泡或非常少薄膜的。在這個測試中合格評定等於 ASTM D1094 中的 1,1 等級。結果與燃料劑量處理比率一起給予於表 3 中。

表 3

實施例 (燃料摻合物)	添加劑 濃縮物	處理比率 (ppmw)	最初體積(毫升)	等級(體積(毫升) /界面/分離)	合格/失敗
7	4	500	20	20/0/CL	P
8	5	505	20	20/0/CL	P
比較例 L	比較例 K	490	20	20/4/CL	F
比較例 M	比較例 J	495	20	20/0/CL	P

從表 3 可知根據本發明之燃料摻合物通過測試而不需

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (19)

要去霧添加劑，而去霧添加劑不在於比較燃料摻合物(比較例 L)中則測試失敗，具界面等級 4，觀察到帶狀物或浮渣存在於界面而輕帶狀物延伸進入水相內。

實施例 9-10

實施例 7 的燃料摻合物和比較例 L 的燃料摻合物進行引擎測試。

Toyota 清潔

入口閥沈積(IVD)清潔測試係使用每一汽缸具有 4 個閥之 Toyota 2.0 升 3S FE 引擎，取自 1992 模型 Toyota Carina 在實驗桌進行測試。引擎為多重點噴射(MPI)和具有 λ 感應器。

在開始測試之前，清理入口零件和燃燒室和安裝新預秤重之入口閥重量和新火星塞安裝，新油濾器及裝滿新引擎油之引擎。在第一階段中引擎以基礎燃料運轉 100 個小時以累積引擎沈澱物。運轉包含 240 秒的測試周期，與每個測試周期包含 50 秒的從 60 公里／小時加速到 100 公里／小時和 190 秒的減速到 60 公里／小時。測試期間齒輪固定於第 4 個齒輪。

在這個週期之後，剝除引擎和閥再秤重以產生在第一燃料之後的 IVD 重量。然後再裝配引擎和於上述條件下進行測試燃料再 100 個小時週期。一旦完成，再秤重該等閥和測量重量損失以產生清潔(CU)績效重量，以百分比表示移除存之沈積物。

Toyota IJZ CCD

五、發明說明 (50)

燃燒室沈積物(CCD)測試係使用 Toyota 1 JZ 引擎，其為 2.5 升，6 汽缸，每汽缸具有 4 個閥之引擎。

在開始測試之前，清理入口零件和入口閥和燃燒室和安裝新火星塞安裝，新油濾器及裝滿新引擎油的引擎。

引擎在相當於 CEC-F-05-A-93 之測試步驟下運轉 70 個小時週期，除了 Toyota JZ 引擎取代 CEC-F-05-A-93 步驟所述的 Mercedes Benz M 102 E 引擎以外。

一旦測試完成，取得在燃燒室所形成之沈積物且秤重以產生燃燒室沈積(CCD)重量，以毫克／汽缸表示。結果顯示在表 4 中。

其可知根據本發明的燃料摻合物在 CCD 測試和在 IVD 清潔測試中勝於比較燃料摻合物。

表 4

實施例	燃料摻合物	測試	單元	值
9	7	Toyota 清潔	% CU(IVD)	61
10	7	Toyota 1JZ, CCD	毫克／汽缸 (CCD)	918
比較例 N	比較例 L	Toyota 清潔	% CU(IVD)	59
比較例 O	比較例 L	Toyota 1JZ, CCD	毫克／汽缸 (CCD)	1045

實施例 11-13

實施例 8 的燃料摻合物進行經由衍生自 ASTM D665 mod 之修正步驟的腐蝕測試和引擎測試。

修正的腐蝕試不同於標準測試(ASTM D665)，其進行於室溫(20℃)和超過 5 個小時週期。

Toyota 清潔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (>1)

爲了評估入口閥清潔，使用每一汽缸具有 4 個閥之 Toyota 2.0 升 3S FE 引擎，取自 1992 模型 Toyota Carina 進行 IVD 清潔測試。引擎爲多重點噴射(MPI)和具有 λ 感應器和排氣循環。

在開始測試之前，清理入口零件和燃燒室和安裝新預秤重之入口閥重量和安裝至引擎之新火星塞，安裝新油濾器及裝滿新引擎油之引擎。

引擎在相當於 CEC-F-05-A-93 之測試步驟下運轉 69 個小時週期，除了 Toyota JZ 引擎取代 CEC-F-05-A-93 步驟所述的 Mercedes Benz M 102 E 引擎及和轉距值不同於在 CEC-F-05-A-93 所述者之外，以補償由 Benz M 102 E 和 Toyota 3S Mercedes FE 引擎所達成的不同 BMEP(破裂意謂有效的壓力)值。

每個周期特定條件爲：

階段	時間(秒)	rpm	轉距(Nm)
1	30	850	不作事
2	60	1300	26
3	120	1850	28
4	60	3000	30

一旦測試完成，剝除引擎和再秤重閥以產生入口閥沈積(IVD)重量。

Vectra 閥黏滯

使用一對每一汽缸具有 2 個閥之 1.8 升、節流閥體噴射 Vauxhall Vectra 汽車評估閥黏滯。二輛汽車首先以基礎

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (22)

燃料延著測試軌道跑 60 哩以除去任何痕量之先前添加劑。其後，汽車以添加之燃料於高至 35mph 的速度延著測試軌道跑 24 哩，然後將汽車停放在於-20℃(+ / - 2℃)之冰庫中 12 個小時，打開引擎間隔以改良空氣循環。在這時間之後，移除火星塞和，使用壓縮測試器，記錄在每個汽缸之最大壓力，當引擎彎曲超過使用之起動器馬達。顯示壓力之失敗表示入口閥被打開。結果以打開每汽車閥之平均數目引用。

結果給予於表 5 中。

表 5

實施例	燃料摻合物	測試	單元	值
11	8	腐蝕(ASTM D655 mod.)	等級	沒有銹
12	8	Toyota Keep Clean	毫克/閥(IVD)	7
13	8	Vectra @ -20℃	附著閥之平均數目/每一汽車	0.5

引擎測試結果証明根據本發明的燃料摻合物具有有關於入口閥沈積和閥黏滯的之良好績效。

樹膠是在測試例如 ASTM D381 中不能被蒸發掉的低揮發性添加劑物質。本發明添加劑濃縮物的一個非常吸引人的特徵是他們的低樹膠含量。例如，實施例 5 添加劑濃縮物，其為混合成實施例 8 的燃料摻合物，具有 16 毫克/100 毫升的樹膠含量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

在，其是以總組成物為基礎。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

公 告 本

申請日期	89.12.18
案 號	89127053
類 別	C10M 129/26

91.9.11	A4 E
年 月 日	C4
補充	

520392

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	添加劑濃縮物及含其之汽油組成物
	英 文	Additive concentrate and a gasoline composition comprising the same
二、發明 人	姓 名	大衛.羅伊.肯道爾
	國 籍	英 國
三、申請人	住、居所	英國,赤夏郡 CH1 3SH,切斯特,艾斯,普爾巷
	代 表 人 姓 名	艾伯特 威爾賀慕 喬安娜 耶斯特丹

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

添加劑濃縮物及含其之汽油組成物

本發明提供一種添加劑濃縮物，其包括一種具有 600 到 10,000 範圍的數目平均分子量(M_n)及具有至少有一個鹼性氮原子之油溶性烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯，其中該烴基包含 1-30 個碳原子，和一種式 $R-NH_2$ 的油溶性烴基胺，其中 R 表示 R' 基或 $R'-CH_2-$ 基，其中 R' 表示具有 750 到 6,000 範圍的數目平均分子量(M_n)之烴基；包含該添加劑濃縮物之汽油組成物；及其製備；及一種操作使用該汽油組成物的火花點燃內燃機之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：Additive concentrate and a gasoline composition)
comprising the same

The invention provides an additive concentrate which comprises an oil soluble hydrocarbyl poly(oxyalkylene) aminocarbamate having a number average molecular weight (M_n) in the range 600 to 10,000 having at least one basic nitrogen atom wherein said hydrocarbyl group contains 1-30 carbon atoms, and an oil soluble hydrocarbyl amine of formula $R-NH_2$ wherein R represents a group R' or a group $R'-CH_2-$, wherein R' represents a hydrocarbyl group having a number average molecular weight (M_n) in the range 750 to 6,000; a gasoline composition containing such additive concentrate; and its preparation; and a method of operating a spark-ignition engine using such gasoline composition.

六、申請專利範圍

1.一種添加劑濃縮物，其包括一種具有 600 到 10,000 範圍的數目平均分子量(Mn)及具有至少有一個鹼性氮原子之油溶性烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯，其中該烴基包含 1-30 個碳原子，和一種式 $R-NH_2$ 的油溶性烴基胺，其中 R 表示 R' 基或 $R'-CH_2$ -基，其中 R' 表示具有 750 到 6,000 範圍的數目平均分子量(Mn)之烴基。

2.根據申請專利範圍第 1 項之濃縮物，其中烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯對式 $R-NH_2$ 的烴基胺的重量比在 6:1 到 1:6 之範圍。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之濃縮物，其中在式 $R-NH_2$ 的烴基胺中，R 表示 R' 基或 $R'-CH_2$ -基，其中 R' 表示具有 900 到 3,000 的數目平均分子量(Mn)範圍之烴基。

4.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之濃縮物，其中在式 $R-NH_2$ 的烴基胺中，R 表示 $R'-CH_2$ -基，其中 R' 表示聚烷烴基取代基。

5.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之濃縮物，其中在式 $R-NH_2$ 的烴基胺中，R 表示 $R'-CH_2$ -基，其中 R' 表示聚異丁基烯取代基。

6.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之濃縮物，其額外地包含抗腐蝕添加劑。

7.一種汽油組成物，包括主要量之適合使用於火花點燃引擎的汽油和根據申請專利範圍第 1 或 2 項之添加劑濃縮物的份量，使得烴基聚(氧烷撐)胺基胺基甲酸酯和式 $R-NH_2$ 的烴基胺，以在 50 到 5,000 ppmw 之範圍的組合量存