

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236413**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419982**

(22) Data zgłoszenia: **27.12.2016**

(51) Int.Cl.

C10L 1/222 (2006.01)

C10L 1/234 (2006.01)

C10L 1/183 (2006.01)

C10L 1/223 (2006.01)

C10L 1/232 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

C10L 10/18 (2006.01)

(54) **Wielofunkcyjny dodatek detergentowy do energooszczędnych benzyn silnikowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.07.2018 BUP 14/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

11.01.2021 WUP 01/21

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NAFTY I GAZU
– PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WINICJUSZ STANIK, Kraków, PL
MICHAŁ JANEKZEK, Kraków, PL
RAFAŁ KONIECZNY, Kraków, PL
ARKADIUSZ PALACZ, Kraków, PL
JAKUB PERLIKOWSKI, Kraków, PL
KATARZYNA SIKORA, Kraków, PL
KRZYSZTOF SIKORA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Doskoczyńska-Groyecka

PL 236413 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest wielofunkcyjny dodatek detergentowy do energooszczędnych benzyn silnikowych, zwłaszcza zawierających biokomponenty w postaci bioetanolu w ilości do 10%(V/V), lub związków tlenowych w postaci eteru metylo-tert-butylowego (MTBE) i/lub eteru etylo-tert-butylowego (ETBE) w ilości do 22%(V/V), przeznaczonych jako paliwo do napędu zaawansowanych technologicznie silników z zapłonem iskrowym spełniających wymagania norm emisji spalin Euro 5 i Euro 6.

STAN TECHNIKI

Wymogi środowiska dotyczące limitów emisji CO, CO₂, SO₂, NO_x, cząstek stałych (PM), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, benzenu, metali ciężkich z pojazdów wyposażonych w tłokowe silniki wewnętrznego spalania, są siłą napędową zarówno rozwoju konstrukcji silników, jak również parametrów jakościowych dotyczących paliw.

Wymagania jakościowe odnośnie benzyn silnikowych zostały zharmonizowane przez światowych producentów silników i samochodów stowarzyszonych w: Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA), Alliance of Automobile Manufacturers (Auto Alliance), Engine Manufacturers Association (EMA), Japan Automobile Manufacturers Association (JAMA) i przedstawione w Światowej Karcie Paliw (Worldwide Fuel Charter) – wydanie piąte, wrzesień 2013. Ograniczenie emisji zanieczyszczeń wytwarzanych przez sektor transportowy oraz ustanowienie rynku ekologicznie czystych pojazdów ma szczególnie istotne znaczenie dla aglomeracji i stref mających trudności w spełnieniu wymogów dyrektywy o jakości powietrza (Dyrektywa 1999/62/WE w sprawie jakości powietrza oraz Dyrektywa 1999/30/WE w sprawie dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń w otaczającym powietrzu).

W krajach Unii Europejskiej kierunki zmian jakości paliw określają Europejskie Dyrektywy Paliwowe 98/70/EC z 13 października 1998 r. i 2003/17/EC z 3 marca 2003 r., określające maksymalną dopuszczalną zawartość siarki w paliwach wynoszącą 10 mg/kg począwszy od 01.01.2009 roku.

Zwiększone wymagania dla benzyn, wynikające z powyższych Dyrektyw mają za zadanie obniżyć uciążliwość transportu samochodowego dla środowiska naturalnego. Dodatkowo wymagania dla benzyn precyzuje przemysł samochodowy. Mają one poprawić warunki eksploatacji silników, zmniejszyć ich awaryjność i przynieść dalsze ograniczenie emisji zanieczyszczeń. Wymagania te w zakresie temperatury końca destylacji (TKD), indeksu własności jezdnych $\{DI = 1,5 \times T10 + 3,0 \times T50 + T90 + 11 \times [\%(\text{m/m})\text{O}_2]\}$, gdzie T10, T50, T90 – temperatura oddestylowania odpowiednio 10%(V/V), 50%(V/V), 90%(V/V) benzyny, $\%(\text{m/m})\text{O}_2$ – zawartość tlenu w benzynie w procentach masowych} przyczyniają się do poprawy komfortu jazdy odczuwanego przez kierowcę, a także jak podano w Worldwide Fuel Charter (wydanie z września 2013 r., str. 26), do obniżenia emisji niespalonych węglowodorów, a więc również mają pozytywne implikacje ekologiczne.

Od wielu lat wytwórcy silników spalinowych z zapłonem iskrowym dążą do podwyższenia ich sprawności, aby optymalnie wykorzystać paliwa węglowodorowe. Wiadomo, że w procesie spalania benzyn silnikowych w silnikach z zapłonem iskrowym występuje zjawisko tworzenia się nagarów i osadów na elementach silnika takich jak zawory dolotowe, komora spalania oraz końcówki wtryskiwaczy. Gromadzące się osady i nagary w komorze spalania silnika z zapłonem iskrowym wykazują tendencję do samozapłonu paliwa oraz wzrostu zapotrzebowania oktanowego silnika (ORI – Octane Requirement Increase).

Z kolei nagary i osady na powierzchni grzybków zaworów dolotowych zaburzają przepływ mieszanki paliwowo-powietrznej, przez co ulega zakłóceniu dynamika pracy silnika i wzrasta zużycie paliwa oraz emisja toksycznych składników paliwa. Na tworzenie się osadów i nagarów na zaworach dolotowych, w komorze spalania i końcówkach wtryskiwaczy ma wpływ konstrukcja silnika oraz skład i jakość paliwa.

Uzyskanie benzyny silnikowej o optymalnych własnościach i możliwie najniższej tendencji do tworzenia osadów i nagarów jest możliwe, lecz łączy się z wysokimi kosztami produkcji takiego paliwa. Dlatego powszechnie stosowanym ekonomicznym rozwiązaniem jest używanie do komponowania paliwa dodatków detergentowo-dyspergujących. Skuteczność działania pakietu dodatków detergentowo-dyspergujących zależy od właściwego doboru jego składników. Zagadnienie doboru składników detergentowych pakietu jak również komponentów wspomagających działanie dodatków

detergentowo-dyspergujących obejmuje w swym zakresie także ustalenie stężeń poszczególnych składników.

Wiadomo, że głównymi składnikami wielofunkcyjnych dodatków detergentowych są dyspergatory zawierające azot. Takie dyspergatory znane są z wielu opisów patentowych i należą do nich wysokocząsteczkowe alifatyczne N-podstawione aminy i poliaminy, polibutenoaminy (PBA), poliizobutylenoaminy (PIBA) i polialkenoaminy opisane w opisach patentowych US 3438757, US 3756793, US 5332791, US 5993499.

Do następnej grupy związków o właściwościach dyspergujących należą polieteroaminy (PEA) znane z opisów patentowych US 4247301, US 5094667, US 5306316, US 5789490 oraz dyspergatory o podobnej strukturze chemicznej typu karbaminianów i aminokarbaminianów znane z opisów patentowych US 4160648, US 4191537, US 4197409, US 4233168, US 4236020, US 4289634, US 5312460.

Inną grupę dyspergatorów stosowanych w dodatkach detergentowych do benzyn stanowią poli(izo)butenobursztynoimidy i polialkenobursztynoimidy znane z opisów patentowych US 3658494, US 3676089, US 4240803, US 4968321, US 5114435, US 5393309.

Z literatury i stanu techniki znane są również alfa-aminoalkilowane związki polialkenohydroksyaromatyczne, zazwyczaj będące produktami wytworzonymi w wyniku reakcji Mannicha czyli kondensacji trzech składników, nieenolizowanego aldehydu (najczęściej formaldehydu), pierwszorzędowej lub drugorzędowej aminy i związku polialkenohydroksyaromatycznego (Maurilio Tramontini, Luigi Angiolini „Mannich Bases-Chemistry and Uses” str. 35, CRC Press, London, Tokyo, 1994). Z opisów patentowych US 4231759, US 5634951, US 5725612, US 5876468, US 6048373, US 7988749, US 8016898, US 8496716, US 8557003, PL 204328 i PL 204329 znane są wysokocząsteczkowe produkty reakcji Mannicha zwane zasadami Mannicha lub adduktami Mannicha. Ujawnione w tych opisach zasady Mannicha są związkami otrzymanymi z polibutenofenoli lub poliizobutylenofenoli, monoamin lub diamin oraz aldehydu i w literaturze fachowej nazywane są często poliizobutylenowymi zasadami lub adduktami Mannicha.

Na ogół wysokocząsteczkowe zasady (addukty) Mannicha stosowane jako dodatki detergentowo-dyspergujące łączy się w pakiety z olejami nośnymi oraz innymi dodatkami takimi jak modyfikatory smarności, inhibitorami utleniania, deemulgatorami, inhibitorami korozji.

Dodatki detergentowe do benzyn silnikowych w postaci kompozycji i pakietów znane są z następujących opisów patentowych, US 5514190, US 5679116, US 5697988, US 6511518, US 6511519 i zgłoszenia patentowego US 2016/0289584. Według opisu patentowego US 5514190 wysokoefektywny dodatek detergentowy do benzyny silnikowej, kontrolujący powstawanie osadów na zaworach dolotowych silnika o zapłonie iskrowym jest kompozycją:

- a) Rozpuszczalnego w benzynie wysokocząsteczkowego produktu reakcji Mannicha otrzymanego z alkilopodstawionego fenolu, aminy i aldehydu
- b) Rozpuszczalnego w benzynie poli(oksyalkilowanego)karbaminianu
- c) Rozpuszczalnego w benzynie poli(polioksyalkilowanego)alkoholu, glikolu lub polioliu lub ich monoeterów lub dieterów.

Według opisu patentowego US 5514190 wysokoefektywny dodatek detergentowy do benzyny silnikowej, kontrolujący powstawanie osadów na zaworach dolotowych silnika o zapłonie iskrowym jest kompozycją rozpuszczalnego w benzynie wysokocząsteczkowego produktu reakcji Mannicha, poli(oksyalkilowanego)alkoholu, glikolu jako dyspergatora, karbaminianowego detergentu polieterowego, poli(alkoksyalkilowanego)alkoholu, glikolu, polioliu lub ich monoeterów lub dieterów.

Kompozycja dodatku detergentowego do benzyny kontrolującego powstawanie osadów na zaworach dolotowych według opisu patentowego US 5679116 zawiera co najmniej jeden dodatek detergentowo-dyspergujący rozpuszczalny w paliwie będący solą, amidem, imidem, oksazoliną i/lub estrem albo mieszaniną soli, amidu, imidu, oksazoliny i/lub estru długołańcuchowego alifatycznego kwasu dikarboksylogowego lub jego bezwodnika, poliaminą podstawioną długołańcuchowym węglowodorem alifatycznym i/lub produktem kondensacji Mannicha alkilofenolu, aldehydu i aminy, rozpuszczalnego w paliwie cyklopentadietylowego kompleksu metalu przejściowego i rozpuszczalnego w paliwie ciekłego nośnika lub dodatku zapobiegającego powstawaniu osadów.

W opisie patentowym US 5697988 ujawniono nową kompozycję dodatku do paliwa, która obniża powstawanie osadów w silniku zapobiegając wzrostowi zapotrzebowania oktanowego. Kompozycja według cytowanego wynalazku zawiera produkt reakcji Mannicha wysokocząsteczkowego alkilofenolu, aminy i aldehydu, w którym stosunek reagentów zawiera się odpowiednio w zakresie 1,0 : 0,1 – 10 : 0,1 – 10,

związek polioksyalkilowany oraz ewentualnie poli-alfa-olefiny, przy czym kompozycja zawiera od około 50%(m/m) do 90%(m/m) produktu Mannicha, od około 10%(m/m) do 50%(m/m) związku polioksyalkilowanego i od około 0%(m/m) do 40%(m/m) poli-alfa-olefin.

Z opisów patentowych US 6511518 i US 6511519 znane są kompozycje dodatku do paliwa zapewniające doskonałą kontrolę osadów w silniku, zwłaszcza w układzie dolotowym silnika i na zaworach dolotowych zawierająca produkt reakcji Mannicha wysokocząsteczkowego alkilohydroksyaromatycznego związku, w którym grupa alkilowa posiada średnią liczbową masę cząsteczkową od około 300 Daltonów do 5000 Daltonów, z aminą która zawiera grupę aminową mającą co najmniej jeden efektywny atom wodoru i aldehydem, przy czym stosunek molowy reagentów wynosi odpowiednio 1,0 : 0,1 – 10 : 0,1 – 10, polioksyalkilowany monol o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym od około 500 Daltonów do 5000 Daltonów, przy czym grupa oksyalkilowa zawiera od 2 do 5 atomów węgla, a łańcuch węglowodorowy zawiera od 1 do 30 atomów węgla, polimer poliolefinowy o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym od 500 Daltonów do 5000 Daltonów będący polimerem monoolefin zawierających od 2 do 6 atomów węgla, kwas karboksylowy lub jego bezwodnik o wzorze $R_3(\text{COOH})_r$, w którym R_3 oznacza grupę węglowodorową posiadającą od 2 do 50 atomów węgla, a r oznacza liczbę całkowitą od 1 do 4.

W zgłoszeniu patentowym US 2016/0289584 ujawniono pakiet detergentowy dodatków w postaci koncentratu dla benzyny bezołowiowej. Pakiet dodatków zawiera mieszany detergent w postaci dwóch zasad Mannicha, przy czym pierwszy detergent typu zasady Mannicha jest pochodną diaminy lub poliaminy a drugi komponent detergentowy typu zasady Mannicha jest pochodną monoamin. Stosunek masowy pierwszego detergentu typu Mannicha do drugiego detergentu typu Mannicha wynosi od około 1 : 6 do 3 : 1. Pakiet detergentowy według zgłoszenia patentowego US 2016/0289584 zawiera ewentualnie modyfikator smarności i ciekły nośnik będący polieterem monolu lub polieterem poliolu.

ISTOTA WYNAŁAZKU

Głównym celem wynalazku jest uzyskanie dodatku detergentowego do energooszczędnych benzyn silnikowych, zwłaszcza zawierających biokomponenty w postaci bioetanolu w ilości do 10%(V/V), lub związków tlenowych w postaci eteru metylo-tertbutylowego (MTBE) i/lub eteru etylo-tertbutylowego (ETBE) w ilości do 22%(V/V), przeznaczonych jako paliwo do napędu zaawansowanych technologicznie silników z zapłonem iskrowym spełniających wymagania norm emisji Euro 5 i Euro 6.

Dodatkowym celem wynalazku jest uzyskanie takiego dodatku detergentowego do benzyny silnikowej zawierającej maksymalnie 3,7%(m/m) tlenu, w którym surfaktant detergentowo-dyspergujący, syntetyczny olej nośny, modyfikator smarności, inhibitor utleniania, inhibitor kontrolujący powstawanie żywic i osadów wykazują wzajemną kompatybilność objawiającą się brakiem zmętnienia i wypadania lub rozdzielania się dodatku w czasie jego przechowywania w temperaturach 0°C do 40°C, rozpuszczalnego bez ograniczeń w benzynie i zapobiegającego tworzeniu żywic i osadów w paliwie w warunkach magazynowania i transportu.

Ulepszone właściwości detergentowo-dyspergujące dodatku wykazującego efekt „keep clean” i „clean up” na zaworach dolotowych silników z zapłonem iskrowym i jednocześnie utrzymującego niski poziom ilości osadów oraz nagarów w komorach spalania a także zabezpieczającego należytą smarność pomp paliwowych są pozytywnymi cechami wynalazku rozwiązującego problemy eksploatacyjne samochodów wyposażonych w silniki o zapłonie iskrowym z układami wielopunktowego wtrysku paliwa (Multi Point Fuel Injection – MPFI).

Nieoczekiwanie stwierdzono, że takie wymagane właściwości posiada zgodny z niniejszym wynalazkiem wielofunkcyjny dodatek detergentowy do energooszczędnych benzyn silnikowych zawierających 3,7%(m/m) tlenu pochodzącego od związków tlenowych: bioetanolu i/lub eteru metylo-tertbutylowego lub eteru etylo-tertbutylowego, który to dodatek zawiera surfaktant detergentowo-dyspergujący, syntetyczny olej nośny, inhibitor utleniania wybrany z grupy obejmującej alkilowane monofenole, alkilowane bisfenole, alkilowane difenylaminy, inhibitor kontrolujący powstawanie żywic i osadów, ewentualnie modyfikator smarności i rozpuszczalnik węglowodorowy oraz współrozpuszczalnik zmniejszający lepkość wielofunkcyjnego dodatku detergentowego.

Wielofunkcyjny dodatek detergentowy do energooszczędnych benzyn silnikowych według wynalazku zawiera:

– surfaktant detergentowo-dyspergujący, którym jest kwaternizowana siarczanem dimetylu biszasada Mannicha, która to biszasada Mannicha jest produktem kondensacji 4-dodecylofenolu lub

4-pentadecylofenolu z N,N-bis(3-aminopropyl)metyloaminą i formaldehydem, o stosunku molowym reagentów wynoszących odpowiednio 2 : 1 : 2, przy czym ilość surfaktantu detergentowo-dyspergującego wynosi od 5,0%(m/m) do 70,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego,

– syntetyczny olej nośny, będący alfa-dodecylofenoksy-omega-poli(propylenoksy)propanolem o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym wynoszącym od 500 g/mol do 4000 g/mol, w ilości od 5,0%(m/m) do 70,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego, przy czym stosunek masowy kwaternizowanej bis-zasady Mannicha do alfa-dodecylofenoksy-omega-poli(propylenoksy)propanolu wynosi od 1,0 : 0,3 do 1,0 : 1,2,

– inhibitor utleniania, wybrany z grupy obejmującej co najmniej jeden związek wybrany spośród:

a) alkilowanego monofenolu, wybranego z grupy obejmującej: 2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol, 2-tert-butylofenol, 4-tert-butylofenol, 2,4-ditert-butylofenol, 2-tert-4,6-dimetylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-etylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-n-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,4,6-tritert-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,6-di-cyklopentyl-4-metylofenol, 2,6-oktadecylo-4-metylofenol, 2,4,6-tri-cykloheksylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-nonylofenol, 2,6-ditert-oktylofenol, 2,6-dinonylo-4-metylofenol;

b) alkilowanego bisfenolu, wybranego z grupy obejmującej: 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-metylofenol), 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-etylofenol), 2,2'-metyleno-bis(4-metylo-6-cykloheksylofenol), 2,2'-metyleno-bis(4,6-ditert-butylofenol), 2,2'-etylideno-bis(4,6-ditert-butylofenol), 2,2'-etylideno-bis(6-tert-butylo-4-izobutylofenol), 4,4'-metyleno-bis(2,6-ditert-butylofenol), 4,4'-metyleno-bis(6-tert-butylo-2-metylofenol);

c) alkilowanej difenylaminy, wybranej z grupy obejmującej: 4,4'-ditert-oktylodifenylaminę, 4,4'-disec-butylo-difenylaminę, 4,4'-ditert-butylo-difenylaminę, 4,4'-dipentylodifenylaminę, 4,4'-diheksylo-difenylaminę, 4,4'-diheptylo-difenylaminę, 4,4'-dinonylo-difenylaminę, N-fenyl-1-naftyloaminę, N-(4-tert-oktylofenyl)-1-naftyloaminę,

przy czym ilość inhibitora utleniania wynosi od 5,0%(m/m) do 30,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego,

– inhibitor kontrolujący powstawanie żywic i osadów, będący pochodną estrową 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu, wybrany z grupy obejmującej: benzoesan 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu, 2-etyloheksanian 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu, neodekarian 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu, heksadekarian 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu, stearynian 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu,

przy czym ilość inhibitora kontrolującego powstawanie żywic i osadów wynosi od 0,5%(m/m) do 20,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego,

– ewentualnie modyfikator smarości, będący solą amoniową N,N-dimetylocykloheksyloaminy i kwasów monokarboksylowych o ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym od 18 do 24, w ilości od 5,0%(m/m) do 50,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego,

– rozpuszczalnik węglowodorowy w postaci wysokoaromatycznej frakcji naftowej o ilości atomów węgla w cząsteczkach węglowodorów aromatycznych od 9 do 12 i końcowej temperaturze wrzenia 250°C w warunkach normalnych, w ilości od 40,0%(m/m) do 60,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego,

– i współrozpuszczalnik, będący 2-etyloheksanolem, butyloglikolem lub butylo-diglikolem, w ilości nie większej niż 20%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego.

Korzystnie wielofunkcyjny dodatek detergentowy zawiera od 10,0%(m/m) do 50,0%(m/m) surfaktantu detergentowo-dyspergującego.

Niniejszy wynalazek spełnia opisane w stanie techniki zapotrzebowanie na wielofunkcyjny dodatek detergentowy do energooszczędnych benzyn silnikowych zawierających biokomponenty w postaci bioetanolu, w ilości do 10%(V/V), lub związki tlenowe w postaci eteru metylo-tert-butyloвого i/lub eteru etylo-tert-butyloвого, w ilości do 22%(V/V), jako paliwo do napędu zaawansowanych technologicznie silników z zapłonem iskrowym a zastosowane surfaktanty o właściwościach detergentowo-dyspergujących wykazują efekt „keep clean” i „clean up” na zaworach dolotowych, zapobiegając wzrostowi osadów i nagarów w komorze spalania i zmniejszając zużycie paliwa.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania od 1 do 22, których nie można uważać za ograniczające wynalazek, ponieważ mają one jedynie charakter ilustracyjny.

Przykłady 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 charakteryzują wielofunkcyjny dodatek detergentowy do energooszczędnych benzyn silnikowych według wynalazku, natomiast przykłady 5, 10, 11 są przykładami porównawczymi. Przykłady 20 i 21 przedstawiają wyniki badań silnikowych dla wielofunkcyjnych do-

datków detergentowych do energooszczędnych benzyn silnikowych według wynalazku i dla odmian wielofunkcyjnego dodatku detergentowego, zawierających niektóre komponenty znane z dokumentów omówionych w stanie techniki (zasady Mannicha, modyfikator smarności), połączone z komponentami ujawnionymi w składzie wielofunkcyjnego dodatku detergentowego w proporcjach według niniejszego wynalazku.

PRZYKŁADY WYKONANIA

W poniższych przykładach wykonania od 1 do 4 jako kwaternizowaną bis-zasadę Mannicha zastosowano metylosiarczan bis-zasady Mannicha. Opisana w przykładach bis-zasada Mannicha jest produktem kondensacji 4-dodecylofenolu (4-pentadecylofenolu) z N,N-bis(3-aminopropyl)-metyloaminą i formaldehydem w stosunku molowym reagentów wynoszącym odpowiednio 2 : 1 : 2. Jako środek kwaternizujący wytworzoną bis-zasadę Mannicha zastosowano siarczan dimetylu.

Przykład 1

Do mieszalnika o pojemności 3 dm³ wyposażonego w mieszadło oraz ogrzewanie wprowadzono kolejno 400 g wysokoaromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego o zakresie wrzenia 180°C do 212°C w warunkach normalnych, 750 g metylosiarczanu bis-zasady Mannicha będącej produktem kondensacji 4-dodecylofenolu z N,N-bis(3-aminopropyl)metyloaminą i formaldehydem w stosunku molowym reagentów wynoszącym odpowiednio 2 : 1 : 2, 350 g alfa-dodecylofenoksy-omega-poli(propylenoksy)propanolu o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2100 Daltonów, 100 g 4,4'-ditert-oktylodifenylaminy, 100 g benzoesu 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu i 150 g 2-etyloheksanolu. Zawartość mieszalnika ogrzewano do temperatury 30°C mieszając przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu mieszaniny uzyskano klarowną kompozycję dodatków A1.

Przykład 2

Do mieszalnika jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 600 g wysokoaromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego opisanego jak w przykładzie 1, 800 g metylosiarczanu bis-zasady Mannicha, będącej produktem kondensacji 4-pentadecylofenolu z N,N-bis(3-aminopropyl)metyloaminą i formaldehydem w stosunku molowym reagentów wynoszącym odpowiednio 2 : 1 : 2, 600 g alfa-dodecylofenoksy-omega-poli(propylenoksy)propanolu o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2100 Daltonów, 100 g 2,6-di-tert-butylo-4-metylofenolu, 100 g 2-etyloheksanianu 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu i 120 g 2-etyloheksanolu. Zawartość mieszalnika ogrzewano do temperatury 30°C mieszając przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu mieszaniny uzyskano klarowną kompozycję dodatków B1.

Przykład 3

Do mieszalnika jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 500 g wysokoaromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego opisanego jak w przykładzie 1, 800 g metylosiarczanu bis-zasady Mannicha opisanego jak w przykładzie 1, 800 g alfa-dodecylofenoksy-omega-poli(propylenoksy)propanolu o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 1720 Daltonów, 100 g 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-metylofenolu), 100 g neodeknanu 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu i 100 g butyloglikolu. Zawartość mieszalnika ogrzewano do temperatury 30°C mieszając przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu mieszaniny uzyskano klarowną kompozycję dodatków A2.

Przykład 4

Do mieszalnika jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 500 g wysokoaromatycznego rozpuszczalnika węglowodorowego opisanego jak w przykładzie 1, 780 g metylosiarczanu bis-zasady Mannicha opisanego jak w przykładzie 2, 860 g alfa-dodecylofenoksy-omega-poli(propylenoksy)propanolu o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 1480 Daltonów, 100 g 2,4,6-tritert-butylofenolu, 120 g stearynianu 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu i 150 g butylodiglikolu. Zawartość mieszalnika ogrzewano do temperatury 30°C mieszając przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu mieszaniny uzyskano klarowną kompozycję dodatków B2.

Przykład 5 (porównawczy)

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładach 1 do 4 wprowadzono kolejno 1000 g zasady Mannicha znanej z opisu patentowego PL 204329, będącej produktem kondensacji poliizobutylofenolu o średniej liczbowej masie cząsteczkowej poliizobutyleny wynoszącej 1000 Daltonów, 3-(dimetylamino)propylaminy i formaldehydu w postaci 50%(m/m) roztworu w aromatycznym rozpuszczalniku

węglowodorowym opisanym jak w przykładzie 1, 1000 g alfa-dodecylofenoksy-omega-poli(propylenoksy)propanolu o średnim ciężarze cząsteczkowym wynoszącym 2100 Daltonów, 100 g 2,6-di-tert-butyl-4-metylofenolu, 100 g benzoesu 2,2,6,6-tetrametylopiperydino-1-oksylu, 150 g 2-etyloheksanolu. Zawartość mieszalnika ogrzewano do temperatury 40°C i mieszano przez 2 godziny uzyskując klarowną kompozycję dodatków C1.

Przykład 6

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 1000 g kompozycji dodatków A1 i 400 g soli amoniowej N,N-dimetylocykloheksyloaminy i kwasu oleinowego i mieszano w temperaturze 40°C przez 1 godzinę uzyskując klarowną kompozycję dodatków A3.

Przykład 7

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 1000 g kompozycji dodatków B1 i 400 g soli amoniowej N,N-dimetylocykloheksyloaminy i kwasu oleju talowego i mieszano w temperaturze 40°C przez 1 godzinę uzyskując klarowną kompozycję dodatków B3.

Przykład 8

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 1000 g kompozycji dodatków B2 i 400 g soli amoniowej N,N-dimetylocykloheksyloaminy i kwasu oleinowego mieszając zawartość w tych samych warunkach kinetyczno-termodynamicznych jak w przykładach 6 i 7 uzyskując klarowną kompozycję dodatków B4.

Przykład 9

Do mieszalnika wyposażonego jak w przykładzie 1 wprowadzono kolejno 1100 g kompozycji dodatków A2 i 400 g soli amoniowej N,N-dimetylocykloheksyloaminy i kwasu oleju talowego uzyskując klarowną kompozycję dodatków A4 w sposób jak opisano w przykładzie 6 i 7.

Przykład 10 (porównawczy)

Sporządzono kompozycję dodatków używając 1100 g z kompozycji dodatków C1, przez zmieszanie 400 g soli amoniowej N,N-dimetylocykloheksyloaminy i kwasu oleinowego w analogiczny sposób jak w przykładach 6 i 7 uzyskując klarowną kompozycję dodatków C2.

Przykład 11 (porównawczy)

Sporządzono kompozycję dodatków z 1000 g kompozycji dodatków A1 i 400 g dietanoloamidu kwasu oleinowego, jako modyfikatora smarności ujawnionego w zgłoszeniu patentowym US 2016/0289584, w analogiczny sposób jak w przykładach 6 i 7 uzyskując klarowną kompozycję dodatków A5.

Przykład 12

Kompozycje dodatków z przykładów 1 do 11 poddano badaniu trwałości i kompatybilności w temperaturach 0°C, 20°C, 40°C w czasie ich przechowywania w okresie 21 dni.

Ocenę badanych kompozycji przeprowadzono w sposób wizualny, oceniając ich klarowność i przydzielając oceny z zakresu od 1 do 8, przy czym 1 to ocena najwyższa czyli próbka klarowna. Określano również powstające osady w skali od A do H, przy czym A oznacza ocenę najwyższą czyli brak osadu. Badane próbki oceniano umieszczając próbkę w świetle żarówki o mocy 150 W.

Jako kryterium trwałości i kompatybilności kompozycji dodatków przyjęto ocenę najwyższą (1A) czyli próbkę klarowną i bez osadów po upływie 21 dni przechowywania w temperaturach 0°C, 20°C i 40°C. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Badana kompozycja dodatków	Ocena trwałości i kompatybilności po 21 dniach w temperaturze		
	0°C	20°C	40°C
Kompozycja A1	1A	1A	1A

Kompozycja B1	1A	1A	1A
Kompozycja B2	1A	1A	1A
Kompozycja C1 (porównawcza)	1A	1A	1A
Kompozycja A3	1A	1A	1A
Kompozycja B3	1A	1A	1A
Kompozycja B4	1A	1A	1A
Kompozycja A4	1A	1A	1A
Kompozycja C2 (porównawcza)	1A	1A	1A
Kompozycja A5 (porównawcza)	1A	1A	1A

Przykład 13

Badania skuteczności działania wielofunkcyjnych kompozycji dodatków z przykładów od 1 do 11 przeprowadzono w bazowych benzynach silnikowych A, B, i C, o maksymalnej zawartości tlenu 3,7%(m/m), spełniających wymagania normy PN-EN 228:2013-04 „Benzyna bezołowiowa. Wymagania i metody badań”.

Właściwości fizykochemiczne benzyn bazowych A, B i C przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Właściwość	Jednostki	Wymagania wg normy PN-EN 228		Benzyna A	Benzyna B	Benzyna C
		minimum	maksimum			
Liczba oktanowa badawcza, RON	-	95,0	-	96,3	97,1	98,2
Liczba oktanowa motorowa, MON	-	85,0	-	86,1	86,4	87,1
Okres indukcyjny	minuty	360	-	> 480	> 480	> 480
Zawartość żywie obecnych (po przemyciu rozpuszczalnikiem)	mg/100ml	-	5	3	3	2
Zawartość węglowodorów typu						
- olefiny	%(V/V)	-	18,0	15,0	16,0	14,0
- aromaty	%(V/V)	-	35,0	30,0	31,0	33,0
Zawartość tlenu	%(m/m)	-	3,7	3,7	3,7	3,7

Zawartość związków tlenowych						
- etanol	%(V/V)	-	10,0	9,9	-	-
- MTBE	%(V/V)	-	22,0	-	21,8	-
- ETBE	%(V/V)	-	22,0	-	-	21,9

Przykład 14

Benzynę silnikową A o właściwościach podanych w tabeli 2 uszlachetniono 400 mg/kg kompozycji dodatków A1 lub B1 lub C1 (porównawcza).

Przykład 15

Benzynę silnikową B o właściwościach podanych w tabeli 2 uszlachetniono 400 mg/kg kompozycji dodatków A2 lub B2.

Przykład 16

Benzynę silnikową C o właściwościach podanych w tabeli 2 uszlachetniono 400 mg/kg kompozycji dodatków B1 lub B2 lub C1 (porównawcza).

Przykład 17

Benzynę silnikową A o właściwościach podanych w tabeli 2 uszlachetniono 450 mg/kg kompozycji dodatków A3 lub B3 lub A5 (porównawcza).

Przykład 18

Benzynę silnikową B o właściwościach podanych w tabeli 2 uszlachetniono 450 mg/kg kompozycji dodatków B3 lub B4.

Przykład 19

Benzynę silnikową C o właściwościach podanych w tabeli 2 uszlachetniono 500 mg/kg kompozycji dodatków A4 lub C2 (porównawcza).

Przykład 20

Uszlachetnione kompozycjami dodatków z przykładów 14 do 18 benzyny silnikowe A, B i C poddano badaniom silnikowym według procedury badawczej CEC F-05-93 „Ocena skłonności benzyn silnikowych do zanieczyszczenia zaworów dolotowych w silniku z wtryskiem paliwa Mercedes-Benz M102E”. Wyniki badań kompozycji dodatków z przykładów 14 i 17 w benzynie silnikowej A przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Badana kompozycja dodatków	Wynik badania (wartość średnia ilości osadów z czterech zaworów) mg/zawór
Benzyna silnikowa A	490
Kompozycja A1	10
Kompozycja B1	12
Kompozycja C1 (porównawcza)	60
Kompozycja A3	12
Kompozycja B3	15
Kompozycja A5 (porównawcza)	30

Wyniki badań kompozycji dodatków z przykładów 15 i 18 w benzynie silnikowej B przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Badana kompozycja dodatków	Wynik badania (wartość średnia ilości osadów z czterech zaworów) mg/zawór
Benzyna silnikowa B	450
Kompozycja A2	2
Kompozycja B2	1
Kompozycja B3	5
Kompozycja B4	6

Wyniki badań kompozycji dodatków z przykładów 16 i 19 w benzynie silnikowej C przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Badana kompozycja dodatków	Wynik badania (wartość średnia ilości osadów z czterech zaworów) mg/zawór
Benzyna silnikowa C	430
Kompozycja B1	3
Kompozycja B2	2
Kompozycja C1 (porównawcza)	50
Kompozycja A4	6
Kompozycja C2 (porównawcza)	63

Stwierdzono w oparciu o wyniki badań, że benzyny silnikowe A, B i C uszlachetnione kompozycjami A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3 i B4 spełniają kryteria wymagań czystości zaworów dolotowych dla benzyn silnikowych według Światowej Karty Paliw, wrzesień 2013, dla benzyn silnikowych kategorii 3, 4 i 5, które maksymalnie wynoszą średnio 30 mg osadów i nagarów na zawór dolotowy.

Kompozycja C1 (porównawcza) dla benzyny silnikowej C zawierającej 22%(V/V) ETBE spełniła wymagania czystości zaworów dolotowych dla benzyny silnikowej kategorii 2, dla której maksymalna średnia ilość osadów wynosi 50 mg na zawór dolotowy według Światowej Karty Paliw.

Przykład 21

Benzynę silnikową A zawierającą 9,9%(V/V) etanolu o wysokiej skłonności do tworzenia osadów na zaworach dolotowych, uszlachetnioną kompozycją A1 (bez modyfikatora smarności) i A3 (z modyfikatorem smarności) poddano badaniom silnikowym według procedury badawczej CEC F-20-98

„Ocena skłonności benzyn silnikowych do tworzenia osadów na zaworach dolotowych i w komorze spalania – test w silniku Mercedes-Benz M111”.

Wyniki badań kompozycji dodatków A1 i A3 w benzynie silnikowej A przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Badana kompozycja dodatków	Wynik badania (całkowita średnia ilość osadów w komorach spalania) mg/silnik
Benzyna silnikowa A	3600
Kompozycja A1	2280
Kompozycja A3	2320

W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań stwierdzono, że benzyna silnikowa A nieuszlachetniona kompozycją dodatków zawierała 3600 mg osadów na silnik (nie spełniała wymagań benzyny kategorii 2 według Światowej Karty Paliw, wrzesień 2013, który wynosi maksymalnie 3500 mg osadów na silnik).

Benzyna silnikowa A uszlachetniona kompozycją A1 i A3 spełniła wymagania Światowej Karty Paliw dla benzyn silnikowych kategorii 3, 4 i 5, które wynoszą 2500 mg osadów na silnik.

Przykład 22

Benzynę silnikową A uszlachetnioną kompozycjami A1, B1, C1 (porównawcza), A3, B3, A5 (porównawcza) poddano badaniu właściwości smarnościowych według PN-EN 12156-1 w aparacie HFRR (High Frequency Reciprocating Rig.). Pomiar, który wykonuje się w temperaturze 25°C, polega na harmonicznym ruchu posuwisto-zwrotnym kulki stalowej o średnicy 6 mm z częstotliwością 50 Hz po nieruchomej płycie stalowej zanurzonej w paliwie w czasie 75 minut. Miarą właściwości smarnych benzyn silnikowych jest średnica śladu zużycia powstałego na kulce. Według normy ISO 12156-1, arkusz 2, skorygowana wartość średnicy śladu zużycia w warunkach normalnego ciśnienia pary wodnej 1,4 kPa, nie powinna być większa niż 460 µm jako wartość graniczna smarności benzyny silnikowej.

Wyniki badań właściwości smarnościowych benzyny silnikowej A uszlachetnionej kompozycjami dodatków przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7

Badana kompozycja dodatków	Smarność, skorygowana średnica ślada zużycia (WS 1,4) w temperaturze 25°C, µm
Benzyna silnikowa A	796
Kompozycja A1	710
Kompozycja B1	721
Kompozycja C1 (porównawcza)	745
Kompozycja A3	437
Kompozycja B3	448
Kompozycja A5 (porównawcza)	458

W powyższych przykładach wykazano korzystne oddziaływanie wielofunkcyjnego dodatku detergentowego na energooszczędne benzyny silnikowe, który spełnia oczekiwane wymagania rozwiązując problemy eksploatacyjne samochodów wyposażonych w silniki o zapłonie iskrowym z układami wielopunktowego wtrysku paliwa (Multi Point Fuel Injection – MPFI), oraz dowiedziono, że niniejszy wynalazek nadaje się do przemysłowego stosowania.

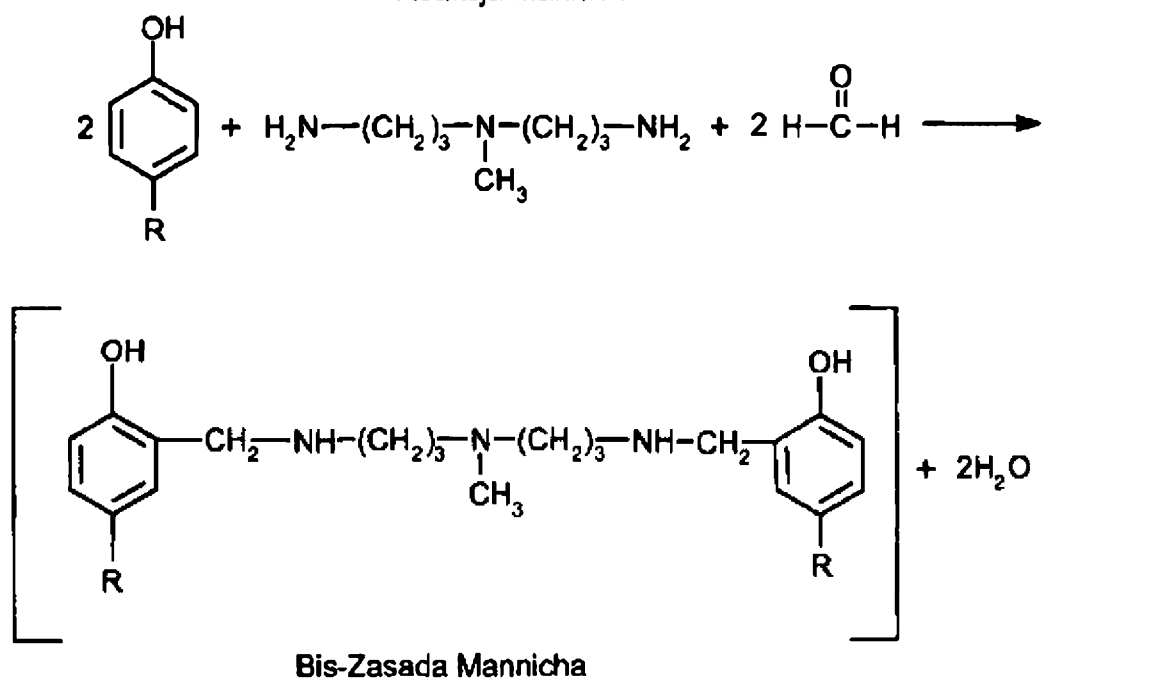
Zastrzeżenia patentowe

1. Wielofunkcyjny dodatek detergentowy do energooszczędnych benzyn silnikowych, zawierający surfaktant o właściwościach detergentowo-dyspergujących, syntetyczny olej nośny, inhibitor utleniania, inhibitor kontrolujący powstawanie żywic i osadów, ewentualnie modyfikator smarności, rozpuszczalnik węglowodorowy, **znamienny tym**, że zawiera:
 - surfaktant detergentowo-dyspergujący, którym jest kwaternizowana siarczanem dimetylu bis-zasada Mannicha, która to bis-zasada Mannicha jest produktem kondensacji 4-dodecylofenolu lub 4-pentadecylofenolu z N,N-bis(3-aminopropyl)metyloaminą i formaldehydem, o stosunku molowym reagentów wynoszących odpowiednio 2 : 1 : 2, przy czym ilość surfaktantu detergentowo-dyspergującego wynosi od 5,0%(m/m) do 70,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego,
 - syntetyczny olej nośny, będący alfa-dodecylofenoksy-omega-poli(propylenoksy)propanolem o średnim liczbowym ciężarze cząsteczkowym wynoszącym od 500 g/mol do 4000 g/mol, w ilości od 5,0%(m/m) do 70,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego, przy czym stosunek masowy kwaternizowanej bis-zasady Mannicha do alfa-dodecylofenoksy-omega-poli(propylenoksy)propanolu wynosi od 1,0 : 0,3 do 1,0 : 1,2,
 - inhibitor utleniania, wybrany z grupy obejmującej co najmniej jeden związek wybrany spośród:
 - a) alkilowanego monofenolu, wybranego z grupy obejmującej: 2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol, 2-tert-butylofenol, 4-tertbutylofenol, 2,4-ditert-butylofenol, 2-tert-4,6-dimetylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-etylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-n-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,4,6-tritert-butylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-metoksyfenol, 2,6-ditert-butylo-4-izobutylofenol, 2,6-di-cyklopentyl-4-metylofenol, 2,6-oktadecylo-4-metylofenol, 2,4,6-tri-cykloheksylofenol, 2,6-ditert-butylo-4-nonylofenol, 2,6-ditert-oktylofenol, 2,6-dinonylo-4-metylofenol;
 - b) alkilowanego bisfenolu, wybranego z grupy obejmującej: 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-metylofenol), 2,2'-metyleno-bis(6-tert-butylo-4-etylofenol), 2,2'-metyleno-bis(4-metylo-6-cykloheksylofenol), 2,2'-metyleno-bis(4,6-ditert-butylofenol), 2,2'-etylideno-bis(4,6-ditert-butylofenol), 2,2'-etylideno-bis(6-tert-butylo-4-izobutylofenol), 4,4'-metyleno-bis(2,6-ditert-butylofenol), 4,4'-metyleno-bis(6-tert-butylo-2-metylofenol);
 - c) alkilowanej difenylaminy, wybranej z grupy obejmującej: 4,4'-ditert-oktylodifenylaminę, 4,4'-disec-butylo-difenylaminę, 4,4'-ditert-butylo-difenylaminę, 4,4'-dipentylodifenylaminę, 4,4'-diheksylodifenylaminę, 4,4'-diheptylodifenylaminę, 4,4'-dinonylodifenylaminę, N-fenyl-1-naftyloaminę, N-(4-tert-oktylofenyl)-1-naftyloaminę,przy czym ilość inhibitora utleniania wynosi od 5,0%(m/m) do 30,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego,
 - inhibitor kontrolujący powstawanie żywic i osadów, będący pochodną estrową 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu, wybrany z grupy obejmującej: benzoesan 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu, 2-etyloheksanian 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu, neodekarian 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu, heksadekarian 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu, stearynian 2,2,6,6-tetrametylo-piperidyno-1-oksylu,przy czym ilość inhibitora kontrolującego powstawanie żywic i osadów wynosi od 0,5%(m/m) do 20,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego,
 - ewentualnie modyfikator smarności, będący solą amoniową N,N-dimetylocykloheksyloaminy i kwasów monokarboksylowych o ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym od 18 do 24, w ilości od 5,0%(m/m) do 50,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego,
 - rozpuszczalnik węglowodorowy w postaci wysokoaromatycznej frakcji naftowej o ilości atomów węgla w cząsteczkach węglowodorów aromatycznych od 9 do 12 i końcowej tempe-

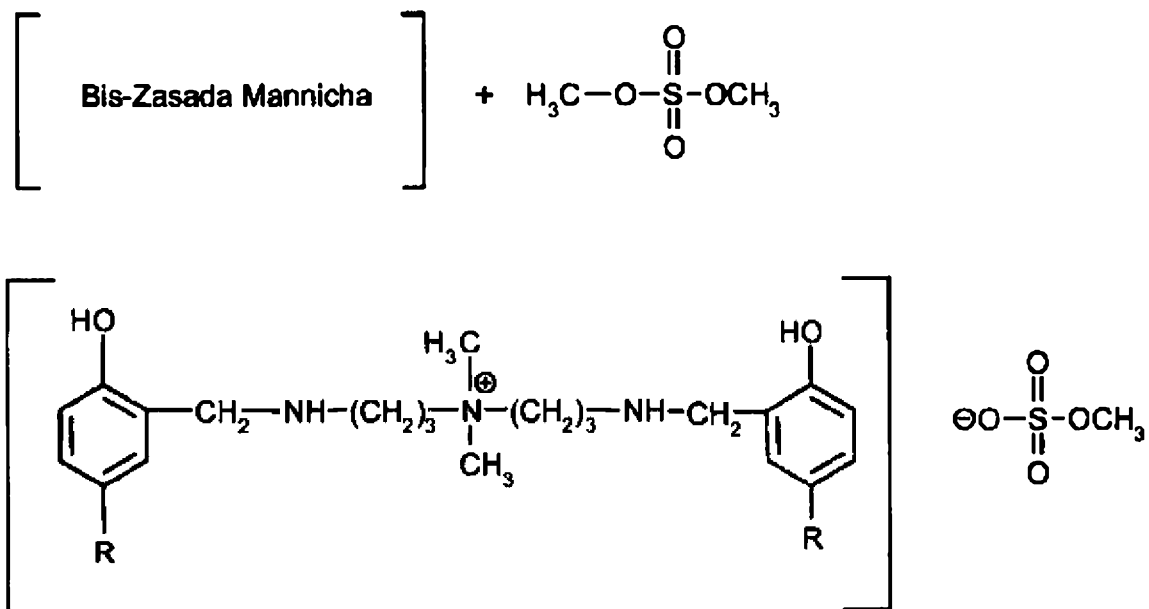
- raturze wrzenia 250°C w warunkach normalnych, w ilości od 40,0%(m/m) do 60,0%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego,
- i współrozpuszczalnik, będący 2-etyloheksanolem, butyloglikolem lub butylodiglikolem, w ilości nie większej niż 20%(m/m) całkowitej masy wielofunkcyjnego dodatku detergentowego.
2. Wielofunkcyjny dodatek detergentowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera od 10,0%(m/m) do 50,0%(m/m) surfaktantu detergentowo-dyspergującego.

Rysunek

Reakcja Mannicha



Kwaternizacja Bis-Zasady Mannicha



Metylosiarczan Bis-Zasady Mannicha

R - decyl lub pentadecyl