

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C10L 1/22

C10L 10/00 C10L 1/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00815993.9

[43] 公开日 2003 年 1 月 15 日

[11] 公开号 CN 1391602A

[22] 申请日 2000. 11. 3 [21] 申请号 00815993.9

[30] 优先权

[32] 1999. 11. 4 [33] EP [31] 99308801.2

[86] 国际申请 PCT/EP00/10901 2000. 11. 3

[87] 国际公布 WO01/32812 英 2001. 5. 10

[85] 进入国家阶段日期 2002. 5. 21

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 D · R · 肯达尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 添加剂浓缩物

[57] 摘要

本发明提供一种添加剂浓缩物,其包括一种数均分子量(M_n)在 600 - 10000 范围内、有至少一个碱性氮原子的油溶性烃基聚(氧化烯)氨基甲酸酯,其中所述烃基含有 1 - 30 个碳原子;和一种式 R - NH₂的油溶性烃基胺,其中 R 表示基团 R' 或基团 R' - CH₂ -, 其中 R' 表示数均分子量(M_n) 在 750 - 6000 范围内的烃基;一种含有这类添加剂浓缩物的汽油组合物;及其制备方法和使用这类汽油组合物操作火花点燃的发动机的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种添加剂浓缩物，其包括一种数均分子量 (M_n) 在 600 - 10000 范围内、有至少一个碱性氮原子的油溶性烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯，其中所述烃基含有 1 - 30 个碳原子；和一种式 $R-NH_2$ 的油溶性烃基胺，其中 R 表示基团 R' 或基团 $R' -CH_2-$ ，其中 R' 表示数均分子量 (M_n) 在 750 - 6000 范围内的烃基。

2. 根据权利要求 1 的浓缩物，其中烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯对式 $R-NH_2$ 的烃基胺的重量比在 6:1 至 1:6 范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 的浓缩物，其中式 $R-NH_2$ 的烃基胺中，其中 R 表示基团 R' 或基团 $R' -CH_2-$ ，其中 R' 表示数均分子量 (M_n) 在 900 - 3000 范围内的烃基。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的浓缩物，其中式 $R-NH_2$ 的烃基胺中，其中 R 表示基团 R' 或基团 $R' -CH_2-$ ，其中 R' 表示聚烯基取代基。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的浓缩物，其中式 $R-NH_2$ 的烃基胺中，其中 R 表示基团 R' 或基团 $R' -CH_2-$ ，其中 R' 表示聚异丁烯基取代基。

6. 根据权利要求 1-5 任一项的浓缩物，还含有抗腐蚀添加剂。

7. 一种汽油组合物，含有大部分的适用于火花点燃内燃机的汽油和少量根据权利要求 1 - 6 任一项的添加剂浓缩物。

8. 根据权利要求 7 的汽油组合物，其中基于组合物总量，烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯和式 $R-NH_2$ 的烃基胺以 50 - 5000ppmw 的合并的量存在。

9. 一种制备汽油组合物的方法，其包括向汽油中加入根据权利要求 1 - 6 任一项的添加剂浓缩物。

10. 一种操作火花点燃的内燃机的方法，包括将根据权利要求 7 - 8 任一项的汽油组合物引入所述发动机的燃烧室。

添加剂浓缩物

本发明涉及添加剂浓缩物、含有添加剂浓缩物的汽油组合物和火花点燃的内燃机的操作。

发明背景

EP-A-534551 提供了一种汽油组合物，其包含大部分的汽油和基于汽油组合物 5ppmw - 1000ppmw 的一种混合物，该混合物是 (a) 和 (b) 的混合物，(a) 是一种汽油可溶解的多胺，其选自 (i) 脂族烯化多胺，其含有至少一个与氮原子连接的烯属聚合物链和 / 或一个与氨基氮原子连接的烯基碳原子，所述多胺的数均分子量为 600 - 10000；(ii) 曼尼期 (Mannich) 多胺，包括高分子量的无硫烷基取代、其中烷基或每个烷基的数均分子量为 600 - 10000 的羟基芳族化合物、含有具有至少一个反应性氢原子的氨基的胺以及醛的缩合产物，其中反应物的相对摩尔比为 1:0.1-10:0.1-10；和 (iii) (i) 和 (ii) 的混合物；(b) 是一种油溶性烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯，数均分子量为 600 - 10000，有至少一个碱性氮原子，其中所述的烃基含有 1 - 30 个碳原子，其中所述多胺(a)和所述烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯(b)的重量比为 3:1-1:2。

(a) (i) 型脂族烯化多胺需要含有至少两个氨基氮原子。第 3 页给出了优选的多胺的通式 (I)，当式中 x 为 0 时表示的多胺为二胺。在 EP-A-534551 中的例子是具有分子量 1050 (M_n) 的包含 N-聚异丁烯基-N'-N'-二甲基-1,3-二氨基丙烷的组合物。在 EP-A-534551 中没有对于只有一个氨基氮原子的 (a) (i) 型脂族烯化添加剂的描述。

W091/12303 描述了一种燃料组合物，包含沸点在汽油或柴油范围内的烃和每百万份燃料约 400 - 1200 份的燃料添加剂组合物，该添加剂组合物包括：

a) 一种分散剂，包括有至少一个碱性氮原子并且平均分子量为约

1000 - 3000 的烃基聚（氧化烯）氨基氨基甲酸酯；

b) 一种喷射器清洁剂，包括有至少一个碱性氮原子且平均分子量约 300 - 700 的支链烃基胺，其中烃基部分衍生自 $C_2 - C_6$ 烯烃的聚合物；

c) 一种燃料破乳剂，其与所述燃料添加剂组合物的其它成分同质；和

d) 一种天然的或合成的载液。

据称，该燃料添加剂组合物通常含有约 10 - 70 重量% 氨基氨基甲酸酯分散剂，约 1 - 10 重量% 烃基胺喷射器清洁剂，约 0.5 - 5 重量% 燃料破乳剂和约 25 - 80 重量% 载液（第 12 页第 21 - 26 行）。

在 W091/12303 的第 18 页第 6 - 8 行指出，平均分子量约 300 - 700 的支链烃基胺通常含有约 20 - 40 个碳原子，其相应的分子量范围为约 280 - 560。

所描述的支链烃基胺的分子量范围窄而且缩小在所指出的分子量附近（第 18 页第 12 - 14 行）。由此可推论出 W091/12303 中所用的术语“分子量”是数均分子量（ M_n ）。

虽然支链烃基胺的氨基成分可以是单胺或多胺，该成分具体表示为一大类有 1 - 10 个胺氮原子和 2 - 40 个碳原子并且碳对氮的比例为 1:1-10:1 的胺（第 18 页第 16 - 21 行），其特别指出特别优选的支链烃基胺是聚异丁烯二胺（第 19 页第 1 和 2 行）。

甚至在 W091/12303 的操作实施例 9 中使用的唯一烃基胺喷射器清洁剂是聚异丁烯乙二胺，其通过分子量约 420 的 C_{30} 聚异丁烯与氯和乙二胺分步反应制备（第 23 页第 21 - 27 行）。

使用这种烃基胺喷射器清洁剂的有利效果如实施例 9 所示，其中含有这种烃基胺喷射器清洁剂的燃料添加剂组合物表现出的贡献在于对汽油组合物的辛烷要求明显低于含重聚丁烯乙二胺的添加剂，后者由每分子平均含 100 个碳原子且平均分子量约 1450 的聚丁烯制备。

由 W091/12303 的教导，引导本领域的技术人员推断出如果将喷射器清洁剂与烃基聚（氧化烯）氨基氨基甲酸酯联合使用，其应具有较低的分子量，低于约 700，优选约 420，并且理想的是其为多胺。

对于具有的添加剂浓缩物，一个重要的性质是在宽温度范围下、例如

在低至-20℃和高至 40℃ 的温度下的储存稳定性。

发明概述

现已惊奇地发现可制备一种含有烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯和分子量较高的一元胺的添加剂浓缩物,与基于烃基多胺的类似浓缩物相比(例如相应于 EP-A-534551 中的浓缩物),其得到了有利的储存稳定性。

因此,本发明提供了一种添加剂浓缩物,其包括一种数均分子量(M_n) 在 600-10000 范围内、有至少一个碱性氮原子的油溶性烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯,其中所述烃基含有 1-30 个碳原子;和一种式 $R-NH_2$ 的油溶性烃基胺,其中 R 表示基团 R' 或基团 $R'-CH_2-$,其中 R' 表示数均分子量(M_n) 在 750-6000 范围内的烃基。

发明详述

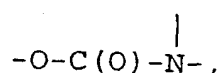
在下面的描述中,所有分子量数值为数均分子量(M_n),除非另有说明。

如 EP-A-534551 所述,油溶性烃基终止(terminated)的聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯的胺成分优选衍生自有 2-12 个胺氮原子和 2-40 个碳原子的多胺。多胺优选与烃基聚(氧化烯)氯甲酸酯反应生成烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯成分。氯甲酸酯本身通过与光气反应衍生自烃基聚(氧化烯)醇。聚合物,包括二胺,为聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯产物提供了平均每个氨基甲酸酯分子至少一个的碱性氮原子,即,可被强酸滴定的氮原子。多胺优选具有 1:1-10:1 的碳对氮比例。多胺可被取代基取代,取代基选自有 1-10 个碳原子的烃基、有 2-10 个碳原子的酰基和一元酮、一元羟基、一元硝基、一元氰基、从具有 1-10 个碳原子的烃基衍生的烷基和烷氧基。优选多胺的至少一个碱性氮原子是伯或仲氨基氮。适合的多胺是在美国专利 No. 4191537 中描述的那些。

用于本发明所有成分的描述中的烃基表示有碳和氢组成的有机基团,其可以是脂族、脂环族、芳族或它们的结合,例如芳烷基。优选烃基相

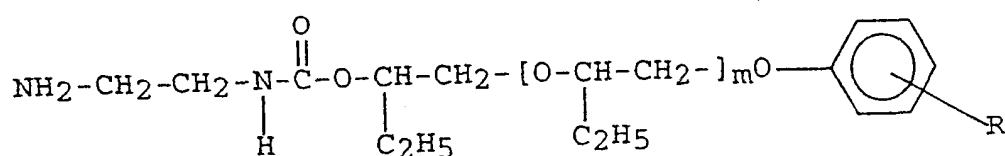
对地不具有脂族不饱和现象，即，烯和炔、特别是炔不饱和现象。对于氨基氨基甲酸酯成分，更优选的多胺是聚亚烷基多胺，包括亚烷基二胺，以及包括取代的多胺，例如烷基和羟基烷基取代的聚亚烷基多胺。优选亚烷基含有 2-6 个碳原子，优选在氮原子之间有 2-3 个碳原子。这类多胺的例子包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二亚丙基三胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺。聚亚烷基多胺中，特别优选含有 2-12 个胺氮原子和 2-24 个碳原子的聚亚乙基多胺和聚亚丙基多胺，最优选更低级的聚亚乙基/聚亚丙基多胺，例如乙二胺和二亚丙基三胺。

制备氨基氨基甲酸酯的烃基终止的聚（氧化烯）聚合物是一元羟基化合物，例如醇类，经常称为一元羟基聚醚或聚亚烷基二醇单二价碳基醚，或“封端的”聚（氧化烯）二醇，并且区别于非烃基终止的，即，未封端的聚（氧化烯）二醇（二醇）或多元醇。烃基终止的聚（氧化烯）醇通过诸如氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯的低级氧化烯与羟基化合物 ROH 在聚和条件下加成制备，其中 R 是将聚（氧化烯）链封端的烃基。在氨基氨基甲酸酯的聚（氧化烯）成分中，基团 R 含有 1-30 个碳原子，优选 2-20 个碳原子，并且是脂族或芳族的，即，烷基或烷基苯基，其中烷基是 1-24 个碳原子的直链或支链。在聚（氧化烯）成分中氧化烯单元优选含有 2-5 个碳原子，但是也可以存在碳原子数更大的一种或多种单元。每个聚（氧化烯）聚合物含有至少 5 个氧化烯单元，优选 8-100 个氧化烯单元，更优选 10-100 个单元，最优选 10-25 个这类单元。在美国专利 No. 4191537 和 4197409 中更完整地描述和例举了聚（氧化烯）成分。用于本发明组合物中的烃基聚（氧化烯）氨基氨基甲酸酯通过将胺成分和聚（氧化烯）成分经氨基甲酸酯连接结合得到，即，



其中氧可认为是聚（氧化烯）醇成分的端羟基氧，羰基-C(O)-优选由偶合剂提供，例如光气。在一个优选制备方法中，羟基二价碳基聚（氧化烯）醇与光气反应生成氯甲酸酯，氯甲酸酯与多胺反应。氨基甲酸酯连接形成，同时聚（氧化烯）链通过氯甲酸酯的氧羰基结合到多胺的氮原

子上。由于可能存在多于一个的可与氯甲酸酯反应的多胺氮原子，氨基氨基甲酸酯含有至少一个通过氧羰基结合到多胺氮原子上的烃基聚（氧化烯）聚合物链，但是氨基甲酸酯可含有 1、2 或更多这类链。优选烃基聚（氧化烯）氨基氨基甲酸酯产物每分子平均含有 1 个聚（氧化烯）链（即，一元氨基甲酸酯），尽管应认为该反应路线会产生混合物，其含有可测得量的在含有数个反应性氮原子的多胺上的二或更高聚（氧化烯）链取代。一些特别优选的氨基氨基甲酸酯是丁基-聚（氧化烯）-N-（2-氨基乙基）氨基甲酸酯和烷基苯基-聚（氧化烯）-N-（2-氨基乙基）氨基甲酸酯。尤其优选的氨基甲酸酯可用下式表示：



其中 R 是氢原子或烷基，m 大于 5。适用于本发明的氨基氨基甲酸酯可从 Oronite Additive Division of Chevron Chemical Company 获得。

在美国专利 No. 4191537 和 4197409 中更全面描述并例举了本发明所用的氨基氨基甲酸酯的避免更高程度取代的合成方法、制备方法和其它性质。

氨基氨基甲酸酯的数均分子量范围为 600 - 10000 (M_n)，优选 600 - 5000 (M_n)，最优选 600 - 2000 (M_n)。

在式 R-NH₂ 的油溶性的烃基胺中，其中 R 表示基团 R' 或基团 R' -CH₂-，R' 优选表示数均分子量 (M_n) 在 900 - 3000 范围内、优选在 950 - 2000 范围内、最优选在 950 - 1350 范围内的烃基。在本发明中，已经发现其中 R' 表示数均分子量 (M_n) 在 950 - 1050 范围内的烃基的烃基胺非常有效。

烃——例如聚烯烃——的数均分子量 (M_n) 可通过数种方法测定，其得到非常近似的结果。方便地，(M_n) 可例如通过气相渗透法 (vapour phase osmometry) (VPO) (ASTM D3592) 或通过现代凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定，例如，如在 W. W. Yau, J. J. Kirkland and D. D. Bly, "Modern

Size Exclusion Liquid Chromatography”, John Wiley and Sons, New York, 1979 中所述。

方便地, 基团 R 表示基团 R' 或基团 R' -CH₂-, 其中 R' 表示聚合的取代基, 其衍生自烯烃或具有直链或支链的烯烃, 其可以有或没有芳族或环脂族取代基, 例如衍生自烯烃的聚合物或共聚物的基团, 其可以有或没有残余的双键。

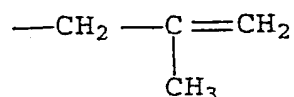
R' 可以有利地表示聚合的取代基, 其衍生自至少一种有 2-6 个碳原子的烯属单体。优选的聚合的取代基是聚烯基取代基, 诸如聚乙烯基、聚丙烯基、聚丁烯基和聚异丁烯基。

可用已知的方法制备式 R-NH₂ 的烃基胺, 例如通过将适合的烯烃前体羰基化, 然后在氢化条件下胺化, 例如用类似于美国专利 4832702 中所述的方法。美国专利 4832702 特别公开了从适合的聚丁烯或聚异丁烯通过羰基化和随后将得到的氧化产物在氢化条件下胺化制备聚丁烯基胺和聚异丁烯基胺。

烯烃前体优选是聚烯烃, 例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯或聚异丁烯。优选的聚烯烃是从异丁烯和至多 20% 正丁烯制备的聚异丁烯。

聚烯烃的反应性取决于分子中烯属双键的数量和位置。通常, 反应性聚烯烃中大于 10% 的双键在 α -位。虽然, 可适用于制备本发明烃基胺的聚烯烃范围很宽, 但是优选使用的聚烯烃是反应性的聚烯烃, 更优选是高反应性的聚异丁烯。

在美国专利 5916825 中(第 3 栏, 第 4-50 行)已经定义了术语“高反应性的聚异丁烯”, 指其中大于 70% 的残留烯属双键是亚乙烯基型的聚异丁烯, 即, 下式所表示的:



优选的聚异丁烯的例子是那些从 BP Amoco Ltd. 得到的商标为“Ultravis”的和从 BASF A. G. 得到的商标名“Glissopal”的。

当通过类似于美国专利 4832702 的方法制备式 R-NH₂ 的烃基胺时, R 表示基团 R' -CH₂-, 其中 R' 优选表示聚烯基取代基。更优选当 R 表示

R' -CH₂-时, R' 表示聚异丁烯基取代基。

特别适用于本发明添加剂浓缩物的烃基胺从 BASF A. G. 得到, 商标为 “Keropur” 和 “Kerocom”。

本发明的添加剂浓缩物可通过混合油溶性烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯和式 R-NH₂ 的烃基胺方便地得到。在浓缩物中, 烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯对式 R-NH₂ 的烃基胺的重量比优选在 6:1 至 1:6 范围内, 更优选 3:1-1:3, 尤其优选 2:1-1:3, 最优选 1:1-1:3。在一种特别优选的添加剂浓缩物中, 该重量比为 1:1-1:2。

在本发明的一个优选实施方案中, 浓缩物还可含有抗腐蚀剂。适合的抗腐蚀剂包括那些 Rhein Chemie, Mannheim, Germany 在市场上作为 “RC 4801” 出售的, 或丁二酸的多元醇酯衍生物, 在其至少一个 α -碳原子上有一个未取代的或取代的有 20-500 个碳原子的脂族烃基, 例如聚异丁烯取代的丁二酸季戊四醇二酯, 聚异丁烯基的平均分子量为约 950。

可非常方便地用于本发明添加剂浓缩物的一种抗腐蚀添加剂可从 REChem A. G., Bern, Switzerland 得到, 名称为 “ER27”。

本发明的添加剂浓缩物还可含有其它常规添加剂, 包括抗氧化剂, 诸如酚类, 例如 2, 6-二叔丁基苯酚, 或苯二胺类, 例如 N,N-二仲丁基对苯二胺; 染料; 金属减活剂; 消浊剂, 诸如聚酯型乙氧基化的烷基苯酚-甲醛树脂。

本发明的添加剂浓缩物可进一步含有一定量的载液。当使用时, 适合的载液包括烃基质物质, 诸如聚异丁烯 (PIB' s)、聚丙烯 (PP' s) 和聚 α -烯烃 (PAO' s), 所有这些可以是氢化的或非氢化的, 但是优选氢化的; 聚醚基质的物质, 诸如聚氧化丁烯 (poly BO' s)、聚氧化丙烯 (poly PO' s)、聚氧化十六碳烯 (poly HO' s) 和其混合物 (即, (poly BO)+(poly PO) 和 poly-BO-(PO)); 和矿物油, 诸如 Royal Dutch/Shell 集团的成员公司出售的那些, 名称为 “HVI” 和 “XHVI” (商标)、Exxon Naphthenic 900 sus 矿物油和通常高粘度指数的油。

本发明的添加剂浓缩物可进一步含有一定量的稀释剂。

适合的稀释剂是烃以及烃与醇或醚的混合物, 醇或醚诸如甲醇、乙醇、

丙醇、2-丁氧基乙醇、甲基叔丁基醚或更高级的醇，诸如从可 Royal Dutch/Shell 集团的成员公司获得的“Dobanol 91”（商标）。

优选的稀释剂是芳族烃溶剂，诸如甲苯、二甲苯、其混合物或甲苯或二甲苯与醇的混合物。另外，优选的稀释剂包括“ShellsolAB”、“ShellsolR”（商标）和低级芳族油漆溶剂油（LAWS），其可从 Royal Dutch/Shell 集团的成员公司得到。

应认识到，在本发明的添加剂浓缩物含有从商业供应商得到的烃基聚（氧化烯）氨基氨基甲酸酯或烃基胺成分时，除了氨基氨基甲酸酯或胺本身以外的成分可以含有一定比例的稀释剂和/或载液。载液可以采用来自生产过程的未反应的中间体的形式，例如在氨基氨基甲酸酯的情况下采用聚醚，或在胺是聚异丁基胺的情况下采用聚异丁烯。

在本发明的添加剂浓缩物和汽油组合物中，这类稀释剂和/或载液的部分认为是添加剂浓缩物和组合物可能另外含有的载液和/或稀释液的一部分。

在添加剂浓缩物中，油溶性的烃基聚（氧化烯）氨基氨基甲酸酯存在的量优选 5-90 重量%，更优选 10-60 重量%，最优选 20-50 重量%，同时式 $R-NH_2$ 的烃基胺存在的量优选 5-95 重量%，优选 15-90 重量%，最优选 20-80 重量%，所有重量百分比基于浓缩物的总重量。

当浓缩物另外含有抗腐蚀剂，其量优选 0.1-10 重量%，更优选 0.1-5 重量%。

当浓缩物另外含有载液和/或稀释剂时，其量以浓缩物总重量计优选 5-80 重量%，更优选 10-70 重量%，最优选 20-60 重量%。

本发明还提供一种汽油组合物，其含有大部分的适用于火花点燃的发动机的汽油和较少量的根据本发明的添加剂浓缩物。大部分的汽油所指的意思是大于 50 重量%的组合物是汽油，同时较少量的添加剂浓缩物所指的意思是小于 50 重量%的组合物是浓缩物，重量百分比基于汽油组合物的总重量。优选较少量的浓缩物构成汽油组合物的小于 10 重量%。

在本发明的汽油组合物中，烃基聚（氧化烯）氨基氨基甲酸酯对式 $R-NH_2$ 的烃基胺的重量比优选在 6:1-1:6 范围内，更优选在 3:1-1:3 范围内，

尤其优选在 2:1-1:3 范围内, 最优选在 1:1-1:3 范围内。

基于总的组合物, 在汽油组合物中烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯的量优选在 25-2500ppmw 范围内(基于燃料组合物的总重量的每百万分之份数), 更优选在 50-1000ppmw 范围内, 尤其优选在 50-500ppmw 范围内, 最优选在 50-250ppmw 范围内。基于总的组合物, 在汽油组合物中式 $R-NH_2$ 的烃基胺的量优选在 25-2500ppmw 范围内, 更优选在 50-1000ppmw 范围内, 尤其优选在 50-500ppmw 范围内, 最优选在 50-250ppmw 范围内。

基于总的组合物, 在汽油组合物中烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯和式 $R-NH_2$ 的烃基胺的总量优选在 50-5000ppmw 范围内, 更优选在 100-1000ppmw 范围内, 最优选在 100-500ppmw 范围内。

当本发明的汽油组合物另外含有抗腐蚀添加剂时, 优选存在的量为 1-1000ppmw, 更优选 1-500ppmw, 最优选 1-50ppmw。

当汽油组合物另外含有一定量的载液和/或稀释剂时, 基于总的组合物, 载液和/或稀释剂存在的量优选 50-5000ppmw 范围内, 更优选在 100-1000ppmw 范围内, 最优选在 100-500ppmw 范围内。

通常适用于火花点燃发动机的汽油是沸点在 25-232℃ 范围内的烃的混合物并含有饱和烃、烯烃和芳烃的混合物。优选汽油混合物含有的饱和烃含量在 40-80 体积% 范围内, 烯烃含量在 0-30 体积% 范围内, 芳烃含量在 10-60 体积% 范围内。基本燃料可衍生自直馏汽油、聚合物汽油、天然汽油、二聚或三聚烯烃、来自热或催化重整的烃或来自催化裂解或热裂解的石油原料的合成生产的芳烃混合物或这些物质的混合物。基本燃料的烃组成和辛烷值并不严格。辛烷值, $(R+M)/2$, 通常高于 85。任何常规的基本汽油可用于本发明的实施。例如, 在汽油中, 烃可适当地被大量习惯上已知用于燃料的常规醇类或醚类代替。或者, 例如, 在诸如巴西的国家中, “汽油”可包含大量的乙醇。

优选用于本发明的汽油是无铅的, 但是可含有少量的掺合剂, 诸如甲醇、乙醇和甲基叔丁基醚, 例如基本燃料的 0.1-15 体积%。汽油本身还可含有抗氧化剂, 诸如酚类, 例如 2, 6-二叔丁基苯酚, 或苯二胺, 例

如 N,N-二仲丁基对苯二胺；染料；缓蚀剂；金属减活剂和消浊剂，诸如聚酯型乙氧基化烷基苯酚-甲醛树脂。汽油还可含有抗爆化合物，诸如三烷基甲基环戊二烯锰和邻叠氮苯酚，以及共-抗爆化合物，诸如苯酰丙酮。尽管汽油优选不含铅，在法律允许的地区，可以使用含有四乙基铅或其它含铅化合物的汽油。

本发明进一步提供一种制备汽油组合物的方法，包括将根据本发明的添加剂浓缩物加入汽油中。本发明进一步提供一种操作火花点燃的内燃机的方法，包括将根据本发明的汽油组合物引入所述发动机的燃烧室。

由下面详述的实施例可进一步理解本发明。在实施例中各种添加剂指定如下：

(a) “OGA 480”含有烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯($M_n=1400-1800$)和烃溶剂，约 50%w/w 是挥发性物质。OGA 480 可从 Oronite Additives division of the Chevro Chemical Company 获得。“OGA 499”可从与“OGA 480”相同的来源获得，认为其实际上含有相同的烃基聚(氧化烯)氨基氨基甲酸酯。

(b) “PIBA”是聚异丁烯单胺($\text{PIB-CH}_2\text{-NH}_2$)，其中聚异丁烯(PIB)链具有约 1000 的数均分子量(M_n)，是 $\text{PIB-CH}_2\text{-NH}_2$ 在烃溶剂中约 50%w/w 溶液的形式。PIBA 从 BASF. A. G. 获得，商标为“Kerocom”。

(c) “PIB-EDA”是聚异丁烯乙二胺(N-聚异丁烯基-1,2-二氨基乙胺)，其中聚异丁烯链的具有约 1000 的数均分子量(M_n)，是聚异丁烯乙二胺在二甲苯中约 55%w/w 溶液的形式。

(d) “PIB-DAP”是 N-聚异丁烯基-N'-N'-二甲基-1,3-二氨基丙烷，其中聚异丁烯链的具有约 1000 的数均分子量(M_n)，是 N-聚异丁烯基-N'-N'-二甲基-1,3-二氨基丙烷在二甲苯中约 55%w/w 溶液的形式。

在下述实施例中，指出 PIBA、PIB-EDA 和 PIB-DAP 的量是溶液的量，所标出的溶剂的量不包括溶液中的溶剂。

(e) “ER27”是从 RECHem A. G. of Bern, Switzerland 得到的商标为“EP27”的专利抗腐蚀和消浊添加剂。

(f) “EP435”是从 RECHem A. G. of Bern, Switzerland 得到的商标

为“EP435”的专利抗腐蚀和消浊添加剂。

实施例 1-4

根据本发明的添加剂浓缩物制备如下：将各成分依次称量加入玻璃瓶中：二甲苯（如果需要），PIBA，然后是 OGA 480。充分摇动混合物。然后将得到的澄清黄色添加剂浓缩物的样品置于密封的 25ml 瓶中并在-20℃、室温（20℃）和 40℃储存 6 周，然后目测评价其稳定性。制备并试验含有 PIB-EDA（A-D）和 PIB-DAP（E-H）比较例。在试验之前和之后对样品称重，确保没有明显的挥发损耗。结果如表 1 所示。

在表 1 中，通过评定（P）表示 6 周后添加剂浓缩物保持澄清并含有不多于 1 或 2 个晶体。未通过评定（F）表示 6 周后已经发生相分离或在浓缩物中已经形成了沉淀。

由于可以容易地观察, 含有 PIBA 的本发明的添加剂浓缩物在所有调查研究的温度具有良好的储存稳定性。含有 PIB-DAP 的比较例只在 - 20℃ 稳定。对于含有 PIB-EDA 的比较例, 只有另外用二甲苯稀释并在 - 20℃ 储存才稳定。

实施例 5-6

在类似于实施例 1-4 的操作中制备另外含有腐蚀抑制剂的根据本发明的添加剂浓缩物和含有联合的腐蚀 / 消浊添加剂 (I-J) 的比较例。

添加剂浓缩物的稳定性在类似实施例 1-4 所述的方法中测试, 除了样品的测试是在 24 小时后、48 小时后、7 天后以及此后每 7 天直至最长 42 天。再次测试实施例 4 的浓缩物。结果如表 2 所示。

表 1

实施例	浓度 (ppmw) ^a						稳定性		
	OGA 480 ^b	PIBA ^c	PIB-EDA ^c	PIB-DAP ^c	二甲苯	处理比例 ppmw	- 20℃	室温 (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
比较例 A	200 (100)	0	200 (110)	0	0	400	F	F	F
比较例 B	300 (150)	0	100 (55)	0	0	400	F	F	F
比较例 C	100 (50)	0	300 (165)	0	0	400	F	F	F
比较例 D	200 (100)	0	200 (110)	0	100	500	P	F	F
比较例 E	200 (100)	0	0	200 (80)	0	400	P	F	F
比较例 F	300 (150)	0	0	100 (40)	0	400	P	F	F
比较例 G	100 (50)	0	0	300 (120)	0	400	P	F	F
比较例 H	200 (100)	0	0	200 (80)	100	500	P	F	F

P=通过; F=未通过。

a) 如果将浓缩物以给定的处理比例混入基本燃料, 则基于每种成分具有的浓度。

b) 非挥发物质的近似量在圆括号中表示。

c) 活性物质的近似量在圆括号中表示。

表 2

实施例	浓度 (ppmw) ^a							稳定性		
	OGA-480 ^b	PIBA ^c	PIB-EDA ^c	ER27	EP435	二甲苯	处理比例 ppmw	-20℃	室温 (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
比较例 I	220 (110)	0	170 (94)	0	5	100	495	F (35d)	F (7d)	F (14d)
比较例 J	220 (110)	0	170 (94)	0	5	150	545	F (35d)	F (7d)	F (14d)

P=通过; F=未通过; (35d) 表示浓缩物在 35 天后被认为未通过。

a) 如果将浓缩物以给定的处理比例混入基本燃料, 则基于每种成分具有的浓度。

b) 非挥发物质的近似量在圆括号中表示。

c) 活性物质的近似量在圆括号中表示。

再次，可以容易地观察到在整个温度范围本发明的添加剂浓缩物具有良好的储存稳定性，而比较例则不稳定。

实施例 7-8

为了进行消浊试验，根据本发明的添加剂浓缩物和含有 PIB-EDA 的相应的比较例计量加入到不含添加剂的无铅汽油中（基本汽油，98ULG）。在这些测试中，添加剂浓缩物比较例 K 相应于表 2 中的添加剂浓缩物比较例 I，省去了添加剂“EP435”。

对得到的燃料混合物用改进的消浊试验 ASTM D1094 进行消浊试验。在该试验中，如果在 5 分钟内水体积在其起始体积的 $\pm 1\text{ml}$ 内，并且界面清晰（CL），只有气泡或非常轻微的膜，认为燃料混合物具有可接受的性能。在该测试中通过等级等于在 ASTM D1094 中的 1.1 等级。结果和燃料定量处理比例一起如表 3 所示。

表 3

实施例(燃料混合物)	添加剂浓缩物	处理比例(ppmw)	起始体积(ml)	评价(体积(ml)/界面/分离)	通过/未通过
7	4	500	20	20/0/CL	P
8	5	505	20	20/0/CL	P
比较例 L	比较例 K	490	20	20/4/CL	F
比较例 M	比较例 J	495	20	20/0/CL	P

从表 3 可得出根据本发明的燃料混合物无需消浊添加剂就通过了测试，而没有消浊添加剂的对比燃料混合物（比较例 L）没有通过测试，界面等级为 4，在界面观察到细片或浮渣的存在，有浅色的带状物延伸到水相中。

实施例 9-10

实施例 7 的燃料混合物和比较实施例 L 的燃料混合物进行发动机测试。

Toyota 清洁

用取自 1992 型 Toyota Carina 的、每个气缸有 4 个阀的 Toyota 2.0 升 3S-FE 发动机进行小型进口阀沉积 (IVD) 清洁试验。发动机是多点喷射 (MPI) 的并具有一个兰姆达传感器 (lambda sensor)。

开始试验前, 清洁入口部分和燃烧室并安装新的、预先称重的进口阀和新的火花塞, 安装新的滤油器, 发动机装入新机油。在第一阶段发动机用基本燃料运行 100 小时以形成发动机沉积。运转构成 240 秒的试验循环, 每个试验循环包括 50 秒的从 60km/h 至 100km/h 的加速和 190 秒的降至 60km/h 的减速。在试验持续期间档位固定在第 4 档。

此后, 拆下发动机将阀门再次称重, 得到使用第一种燃料后的 IVD 重量。然后再次装配发动机, 在上述条件下用试验燃料再运行 100 小时。完成后, 将阀再次称重, 测得的重量损失给出了清洁 (CU) 性能, 表示为取出的沉积的百分比。

Toyota 1JZ CCD

用 Toyota 1JZ 发动机进行燃烧室沉积 (CCD) 试验, 该发动机为 2.5 升, 6 缸, 发动机每缸有 4 个阀。

开始试验前, 清洁入口部分和进口阀以及燃烧室并安装新的火花塞, 安装新的滤油器, 发动机装入新机油。

用相应于 CEC-F-05-A-93 的试验方法运行发动机 70 小时, 除了用 Toyota 1JZ 发动机代替 CEC-F-05-A-93 过程中特定的 Mercedes Benz M 102 E 发动机。

试验结束后, 提取已经在燃烧室中形成的沉积并称重, 得到燃烧室沉积 (CCD) 重量, 用 mg/缸表示。

结果如表 4 所示。可得出在 CCD 试验和 IVD 清洁试验中根据本发明的燃料混合物对比燃料混合物表现更好。

表 4

实施例	燃料混合物	测试	单位	数值
9	7	Toyota Clean Up	% CU (IVD)	61
10	7	Toyota 1JZ, CCD	mg/缸 (CCD)	918
比较例 N	比较例 L	Toyota Clean Up	% CU (IVD)	59
比较例 O	比较例 L	Toyota 1JZ, CCD	mg/缸 (CCD)	1045

实施例 11 - 13

用来自 ASTM D665mod. 的改进方法对实施例 8 的燃料混合物进行腐蚀试验和发动机试验。

改进的腐蚀试验与标准试验（ASTM D655）不同，因为其在室温（20℃）进行 5 小时。

Toyota 保持清洁

为了评价进口阀的清洁度，用取自 1992 型 Toyota Carina 的、每个气缸有 4 个阀的 Toyota 2.0 升 3S-FE 发动机进行 IVD 保持清洁试验。发动机为多点喷射（MPI），有一个兰姆达传感器和排气再循环。

开始试验前，清洁入口部分和燃烧室并将新的预先称重的进口阀和新的火花塞安装到发动机上，安装新的滤油器，发动机装入新机油。

用相应于 CEC-F-05-A-93 的试验方法运行发动机 69 小时，除了用 Toyota 3S-FE 发动机代替 CEC-F-05-A-93 过程中特定的 Mercedes Benz M 102 E 发动机，并且扭矩值与 CEC-F-05-A-93 中特定的那些不同以补偿 Mercedes Benz M 102 E 和 Toyota 3S-FE 发动机存在的不同的 BMEP 值（平均有效压力断点（break mean effective pressure））。

每个循环的特定条件是：

阶段	时间（秒）	rpm	扭矩（Nm）
1	30	850	idle
2	60	1300	26
3	120	1850	28
4	60	3000	30

试验结束后，拆下发动机并将阀再次称重，得到进口阀沉积（IVD）重量。

Vectra 阀附着

阀附着的评价使用两辆 1.8 升、节流体喷射 Vauxhall Vectra 汽车，

每个气缸有 2 个阀。

两辆汽车首先使用基本燃料绕试验道路行驶 60 英里以除去任何以前添加剂的残留。然后，汽车用加入添加剂的燃料以至多 35mph 的速度在试验道路上行驶 24 英里，随后将汽车停放在 -20°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) 的冷库中 12 小时，发动机隔室打开以提高空气循环。然后，除去火花塞，用压缩试验机，当用启动马达转动发动机时，最大压力记录在每个气缸中。不能产生压力表示进口阀被粘着在开放状态。用平均每辆车粘着开放的阀的平均数表示结果。

结果如表 5 所示。

发动机试验证明根据本发明的燃料混合物在进口阀沉积和阀粘着方面有良好的性能。

胶是低挥发性的添加物质，在诸如 ASTM D381 的试验中不会被蒸发掉。本发明添加剂浓缩物的一个非常有吸引力的性质是其胶含量低。例如，混入实施例 8 燃料混合物的实施例 5 的添加剂浓缩物胶含量为 16mg/100ml。

表 5

实施例	燃料混合物	试验	单位	数值
11	8	腐蚀, (ASTM D655 法)	评价 mg/阀 (IVD) 每个汽车附着阀平均数	无锈蚀
12	8	Toyota Keep Clean		7
13	8	Vectra @ - 20℃		0.5