



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109486539 B

(45) 授权公告日 2020.12.04

(21) 申请号 201811332158.3

K·穆尔巴赫 I·加西亚卡斯特罗

(22) 申请日 2014.12.04

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109486539 A

代理人 侯婧 钟守期

(43) 申请公布日 2019.03.19

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据
14152991.7 2014.01.29 EP

C08F 22/00 (2006.01)

C10L 1/196 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

(62) 分案原申请数据
201480077527.2 2014.12.04

C08F 210/14 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

审查员 徐国锋

(72) 发明人 M·佩雷托钦 H·博恩克
W·格雷巴斯 L·沃尔克尔
M·汉斯 G·欧特
A·弗洛雷斯-菲格罗亚

权利要求书1页 说明书46页 附图1页

(54) 发明名称

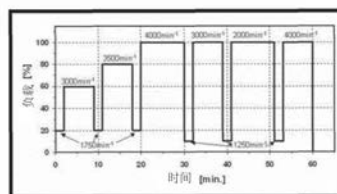
用于燃料和润滑剂的多羧酸基添加剂

(57) 摘要

本发明涉及烯烃-羧酸共聚物作为燃料添加剂或润滑剂添加剂的用途,其中所述共聚物包含至少一个游离羧酸侧基,或在烯烃-羧酸共聚物的存在下用环氧化物季铵化的氮化合物作为燃料添加剂或润滑剂添加剂的用途,其中所述共聚物包含至少一个游离羧酸侧基。本发明还涉及制备这种添加剂的方法以及添加有这种添加剂的燃料和润滑剂;例如具体地,作为清净添加剂用于降低或防止直喷式柴油发动机的喷射系统尤其是共轨喷射系统中的沉积物,用于降低直喷式柴油发动机尤其是具有共轨喷射系统的柴油发动机的燃料消耗,以及用于使直喷式柴油发动机尤其是具有共轨喷射系统的柴油发动机的功率损失最小化,以及作为用于汽油燃料尤其是用于DISI发动机运行的添加剂。

步骤	持续时间 (分钟)	发动机转速 (rpm) ±20	负载 (%)	扭矩 (Nm) ±5	1C之后增压空气 (°C) ±3
1	2'	1750	(20)	62	45
2	7'	3000	(60)	173	50
3	2'	1750	(20)	62	45
4	7'	3500	(80)	212	50
5	2'	1750	(20)	62	45
6	10'	4000	100	*	50
7	2'	1250	(10)	25	43**
8	7'	3000	100	*	50
9	2'	1250	(10)	25	43**
10	10'	2000	100	*	50
11	2'	1250	(10)	25	43**
12	7'	4000	100	*	50
Σ= 1 hour					

* 预期范围参见附录06.5
** 仅目标



1. 烯烃-可聚合羧酸共聚物作为柴油燃料添加剂用于降低直喷式柴油发动机的燃料消耗的用途,其中所述共聚物包含至少一个质子化形式或盐形式的游离羧酸侧基,

i) 其中所述共聚物可通过以下反应获得:

(1) 使

a) 至少一种烯属不饱和的可聚合多羧酸酐与

b) 至少一种可聚合烯烃共聚合;以及

(2) 然后使来自步骤(1)的共聚物通过来自步骤(1)的共聚物的酸酐基团与水、或至少一种羟基化合物、或至少一种伯胺或仲胺或其混合物的部分或完全反应而衍生化,以形成含有羧基的共聚物衍生物;或

ii) 其中所述共聚物可通过以下反应获得:

(1) 使

a) 至少一种烯属不饱和的可聚合单羧酸或多羧酸与

b) 至少一种可聚合烯烃共聚合;以及

(2) 然后使来自步骤(1)的共聚物通过所述共聚物的羧基基团与至少一种羟基化合物、至少一种伯胺或仲胺或其混合物的部分反应而衍生化,以形成具有降低的游离羧基含量的共聚物衍生物;或

iii) 其中所述共聚物可通过以下反应获得:

(1) 使

a) 至少一种烯属不饱和的可聚合单羧酸或多羧酸与

b) 至少一种可聚合烯烃共聚合。

2. 权利要求1的用途,用在具有共轨喷射系统的直喷式柴油发动机中。

3. 权利要求1或2的用途,其中所述共聚物为含有共聚物的反应产物或其含有共聚物的组分部分。

4. 权利要求1或2的用途,其中所述可聚合羧酸为烯属不饱和多羧酸酐。

5. 权利要求4的用途,其中所述多羧酸酐为烯属不饱和 C_4 - C_{40} -二羧酸的酸酐。

6. 权利要求1或2的用途,其中所述可聚合烯烃为 C_4 - C_{40} - α -烯烃;和/或由具有至少一个可聚合双键且 M_w 在56至10 000的范围内的 C_2 - C_{40} - α -烯烃单元形成的聚合物。

7. 权利要求1或2的用途,其中所述可聚合羧酸为烯属不饱和 C_3 - C_{40} -单羧酸。

8. 权利要求1或2的用途,其中使用烯烃-羧酸共聚物,其具有选自可聚合 C_4 - C_{40} - α -烯烃的烯烃单元(m1);具有选自烯属不饱和 C_4 - C_8 -二羧酸酐的羧酸单元(m2);其中摩尔比(m1):(m2)在0.8:1至2:1的范围内;并且其中所述共聚物水解至大于95mol%的程度。

9. 权利要求8的用途,其中所述共聚物完全水解。

10. 权利要求1或2的用途,其中所述共聚物以10至5000重量ppm的范围内的剂量加入到柴油燃料中,基于柴油燃料的总量计。

用于燃料和润滑剂的多羧酸基添加剂

[0001] 本申请是题为“用于燃料和润滑剂的多羧酸基添加剂”的第201480077527.2号发明专利申请的分案申请。原申请对应国际申请PCT/EP2014/076622,申请日为2014年12月4日,优先权日为2014年1月29日。

[0002] 本发明涉及烯烃-羧酸共聚物作为燃料添加剂或润滑剂添加剂的用途,其中所述共聚物包含至少一个游离羧酸侧基,或在烯烃-羧酸共聚物的存在下用环氧化物季铵化的氮化合物作为燃料添加剂或润滑剂添加剂的用途,其中所述共聚物包含至少一个游离羧酸侧基;涉及用于制备这种添加剂的方法以及添加有这种添加剂的燃料和润滑剂;例如,更具体而言,作为清净添加剂;用于降低或防止直喷式柴油发动机的燃料系统且尤其是喷射系统,尤其是共轨喷射系统中的沉积物,用于降低直喷式柴油发动机,尤其是具有共轨喷射系统的柴油发动机的燃料消耗,以及用于使直喷式柴油发动机,尤其是具有共轨喷射系统的柴油发动机的功率损失最小化;以及作为用于汽油燃料,尤其是用于DISI发动机运行的添加剂。

背景技术

[0003] 在直喷式柴油发动机中,燃料通过多孔式喷射器喷嘴喷入并超细地分布(雾化),其直接到达发动机的燃烧室中,而不是像传统(腔室)柴油发动机那样被引入到预燃室或涡流室中。直喷式柴油发动机的优势在于柴油发动机的效能高并且燃料消耗低。此外,这些发动机即使在低速时也达到非常高的扭矩。

[0004] 目前,主要使用三种方法将燃料直接喷射到柴油发动机的燃烧室中:传统的分配式喷射泵、泵-喷嘴系统(单元喷射系统(unit-injector system)或单元泵系统(unit-pump system))以及共轨系统。

[0005] 在共轨系统中,通过压力最高达2000bar的泵将柴油燃料输送到高压管线——共轨中。从共轨开始,支路管线延伸到将燃料直接喷射到燃烧室中的不同喷射器中。始终将全压力施加到共轨上,这使得能够实现多喷射或特定喷射形式。与此相反,在其他喷射系统中,喷射仅可能有较小的变化。共轨中的喷射主要分为三类:(1.)预喷射,由此主要实现更温和的燃烧,以减少刺耳的燃烧噪音(“nailing”)并且发动机似乎能安静地运行;(2.)主喷射,其特别地引起良好的扭矩曲线;(3.)后喷射,其特别地保证了低的NO_x值。在此后喷射中,燃料通常不燃烧,而是通过汽缸中的余热汽化。形成的废气/燃料混合物被输送至废气系统中,其中在合适的催化剂存在下,燃料作为氮氧化物NO_x的还原剂。

[0006] 在共轨喷射系统中可变的气缸单独喷射可有利地影响发动机的污染物排放,例如氮氧化物(NO_x)、一氧化碳(CO)且尤其是颗粒(烟灰)的排放。这使得例如装配有共轨喷射系统的发动机即使在没有额外颗粒过滤器的情况下也可在理论上满足Euro 4标准。

[0007] 在现代共轨柴油发动机中,在特殊条件下,例如当使用含有生物柴油的燃料或含有金属杂质(例如锌化合物、铜化合物、铅化合物和其他金属化合物)的燃料时,沉积物可在喷射口上形成,这不利地影响燃料的喷射性能,并因此损害了发动机的性能,即尤其是降低功率,而且在某些情况下还使燃烧恶化。沉积物的形成通过喷射器构造的进一步发展而进

一步增强,尤其是通过喷嘴的几何形状的变化(更窄,带有圆形出口的圆锥口)。为了发动机和喷射器的持久的最佳的运行,喷嘴孔中的这些沉积物必须通过合适的燃料添加剂来防止或减少。

[0008] 在现代柴油发动机的喷射系统中,沉积物引起显著的性能问题。众所周知,喷雾通道中这些沉积物可导致燃料流动性下降并因而导致功率损失。相比之下,在喷射器端口处的沉积物破坏燃料喷雾的最佳形成,结果导致燃烧恶化和相关的更高的排放和增加的燃料消耗。与这些常规的“外部”沉积现象相比,在喷射器的特定部件中的“内部”沉积物(统称为柴油喷射器内部沉积物(IDID)),例如在喷嘴尖端、控制活塞、阀门活塞、阀座、控制单元以及这些组件的引导器(guide)处的“内部”沉积物,也不断地引起性能问题。常规添加剂对这些IDID的作用不足。

[0009] US 4,248,719记载了季铵化铵盐,其通过使烯基琥珀酰亚胺与单羧酸酯反应而制备并在润滑油中用作分散剂以防止油泥形成。更具体而言,记载了例如聚异丁基琥珀酸酐(PIBSA)与N,N-二甲基氨基丙胺(DMAPA)的反应且用水杨酸甲酯的季铵化。然而,其中未提及在燃料,更具体地是在柴油燃料中的用途。其中未记载低双马来酸酐化(bismaleation)水平<20%的PIBSA的使用。

[0010] US 4,171,959记载了烃基取代的琥珀酰亚胺的季铵化铵盐,其适合作为汽油燃料组合物的清净添加剂。季铵化优选使用烷基卤化物完成。还提及了有机C₂-C₈-烃基羧酸酯和C₂-C₈-烃基磺酸酯。因此,根据其中的教导所提供的季铵化铵盐具有卤化物或C₂-C₈-烃基羧酸根或C₂-C₈-烃基磺酸根基团作为抗衡离子。其中同样未记载低双马来酸酐化水平<20%的PIBSA的使用。

[0011] EP-A-2 033 945公开了冷流动改进剂,其通过用特定羧酸的C₁-C₄-烷基酯使特定的带有至少一个C₈-C₄₀-烷基基团的叔单胺季铵化而制备。此类羧酸酯的实例为草酸二甲酯、马来酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯和富马酸二甲酯。除了用于改进中间馏分的CFPP值的用途之外,其他用途未在EP-A-2 033 945中说明。

[0012] WO 2006/135881记载了通过以下步骤制备的季铵化铵盐:使烃基取代的酰化剂和具有叔氨基的含有氧原子或氮原子的化合物缩合,并随后借助于在化学计量的酸,例如更特别是乙酸存在下的烃基环氧化物而季铵化。WO 2006/135881中要求保护的其他季铵化剂为硫酸二烷基酯、苄基卤化物和烃基取代的碳酸酯,并且已通过实验研究了硫酸二甲酯、苄基氯和碳酸二甲酯。

[0013] WO 2011/146289记载了用于改善燃料系统清净性的无氮添加剂,其由具有至少两个游离形式或酸酐形式的羧基的取代烃形成。所公开的实例包括烃基取代的琥珀酰酐及其水解形式。

[0014] 本发明的目的在于提供一类新的用于现代柴油燃料和汽油燃料的羧酸基添加剂。

发明内容

[0015] 令人惊讶地,上述目的已通过本文所述类型的烯基-羧酸共聚物实现。这些共聚物具有特定的特征,即它们能抵抗使现代柴油发动机性能受损的各种不同的沉积物。本发明的化合物可抵抗例如由于锌和由于钠在柴油燃料中的引入而引起的功率损失。如此,可基本上清除或避免喷雾通道和喷射器端口中的沉积物。另一方面,本发明的化合物还可抵抗

柴油喷射器内部沉积物(IDID)。

附图说明

[0016] 图1示出根据CEC F-098-08进行的一小时发动机测试循环的试验。

具体实施方式

[0017] A1) 具体实施方案

[0018] 本发明的具体实施方案为：

[0019] 1. (a) 烯烃-可聚合羧酸共聚物(即由至少一种烯烃和至少一种可聚合羧酸所形成的共聚物),其中所述共聚物包含至少一个游离羧酸侧基,或(b)在烯烃-可聚合羧酸共聚物的存在下用环氧化物季铵化的氮化合物,其中所述共聚物包含至少一个游离羧酸侧基,作为燃料添加剂或润滑剂添加剂,尤其是柴油添加剂的用途;尤其是其中所述可聚合羧酸为可聚合单羧酸或多羧酸,尤其是单羧酸或二羧酸如C₄-C₈-二羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸;和/或其中所述烯烃尤其为 α -烯烃,例如C₄-C₄₀- α -烯烃或C₁₈-C₂₆- α -烯烃、或C₁₈-C₂₂- α -烯烃或C₂₀-C₂₄- α -烯烃。

[0020] 2. 共聚物、含有共聚物的反应产物或其含有共聚物的组分部分作为燃料添加剂或润滑剂添加剂,尤其是柴油燃料添加剂的用途,其中所述共聚物可通过以下反应获得：

[0021] (1) 使

[0022] a) 至少一种烯属不饱和的可聚合多羧酸酐,尤其是C₄-C₈-二羧酸酐,例如马来酸酐,与

[0023] b) 至少一种可聚合烯烃,尤其是 α -烯烃,例如C₄-C₄₀- α -烯烃或C₁₈-C₂₆- α -烯烃、或C₁₈-C₂₂- α -烯烃或C₂₀-C₂₄- α -烯烃,共聚合；

[0024] (2) 然后使来自步骤(1)的共聚物通过来自步骤(1)的共聚物的酸酐基团与水、或至少一种羟基化合物、或至少一种伯胺或仲胺、或其混合物(尤其是水)的部分或完全反应而衍生化,以形成含有羧基的共聚物衍生物;以及任选地

[0025] (3) 用环氧化物和来自步骤(2)的共聚物衍生物使可季铵化(尤其是叔)氮化合物季铵化。

[0026] 在具体实施方案中,本发明涉及共聚物、含有共聚物的反应产物或其含有共聚物的部分的用途,其中所述共聚物可通过以下反应获得:(1) 使

[0027] a) 至少一种烯属不饱和的可聚合C₄-C₈-二羧酸酐,尤其是马来酸酐,与

[0028] b) 至少一种可聚合C₁₈-C₂₆- α -烯烃,例如尤其是C₁₈-C₂₂- α -烯烃、C₂₀-C₂₄- α -烯烃或尤其是C₂₀- α -烯烃,共聚合；

[0029] (2) 随后使来自步骤(1)的共聚物通过来自步骤(1)的共聚物的酸酐基团与水的部分或完全反应而衍生化,以形成含有羧基的共聚物衍生物。

[0030] 3. 共聚物、含有共聚物的反应产物或其含有共聚物的组分部分作为燃料添加剂或润滑剂添加剂,尤其是柴油燃料添加剂的用途,其中所述共聚物可通过以下反应获得：

[0031] (1) 使

[0032] a) 至少一种烯属不饱和的可聚合单羧酸或多羧酸,尤其是单羧酸或二羧酸(例如C₄-C₈-二羧酸),例如丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸,与

[0033] b) 至少一种可聚合烯烃,尤其是 α -烯烃,例如 C_4 - C_{40} - α -烯烃或 C_{18} - C_{26} - α -烯烃或 C_{18} - C_{22} - α -烯烃或 C_{20} - C_{24} - α -烯烃,共聚合;

[0034] (2) 然后使来自步骤(1)的共聚物通过所述共聚物的羧基基团与至少一种羟基化合物、至少一种伯胺或仲胺、或其混合物的部分反应而衍生化,以形成具有降低的游离羧基含量的共聚物衍生物;以及任选地

[0035] (3) 用环氧化物和来自步骤(2)的共聚物衍生物使可季铵化氮化合物季铵化。

[0036] 4. 共聚物、含有共聚物的反应产物或其含有共聚物的组分部分作为燃料添加剂或润滑剂添加剂,尤其是柴油燃料添加剂的用途,其中所述共聚物可通过以下反应获得:

[0037] (1) 使

[0038] a) 至少一种烯属不饱和的可聚合单羧酸或多羧酸,尤其是单羧酸或二羧酸(例如 C_4 - C_8 -二羧酸),例如丙烯酸或马来酸,与

[0039] b) 至少一种可聚合烯烃,尤其是 α -烯烃,例如 C_4 - C_{40} - α -烯烃或 C_{18} - C_{26} - α -烯烃、 C_{18} - C_{22} - α -烯烃或 C_{20} - C_{24} - α -烯烃,共聚合;以及任选地

[0040] (2) 用环氧化物和来自步骤(1)的水解产物使可季铵化氮化合物季铵化。

[0041] 5. 实施方案1至4中任一项的用途,作为添加剂用于降低直喷式柴油发动机,尤其是具有共轨喷射系统的柴油发动机的燃料消耗。

[0042] 6. 所述实施方案中任一项的用途,作为添加剂用于使直喷式柴油发动机,尤其是具有共轨喷射系统的柴油发动机的功率损失最小化。

[0043] 7. 实施方案6的用途,作为添加剂用于使由K、Zn、Ca和/或Na离子引起的功率损失(称为K、Zn、Ca或Na功率损失)最小化。

[0044] 8. 所述实施方案中任一项的用途,作为汽油燃料添加剂用于降低汽油发动机,例如,更具体而言,DISI和PFI(进气口燃料喷射器)发动机的进气系统的沉积物水平。

[0045] 9. 所述实施方案中任一项的用途,作为柴油燃料添加剂用于降低和/或防止燃料系统,尤其是喷射系统中的沉积物,例如尤其是柴油喷射器内部沉积物(IDID),和/或用于降低和/或防止直喷式柴油发动机,尤其是共轨喷射系统中的阀门粘着物(valve sticking)。

[0046] 因此,本发明的用途的特定基础在于本发明的化合物不仅抵抗喷射系统中的沉积物,而且抵抗燃料系统其余部分中的沉积物,在本文中尤其是抵抗燃料过滤器和泵中的沉积物。

[0047] 10. 实施方案9的用途,作为柴油燃料添加剂用于降低和/或防止由Na、Ca和/或K离子引起的柴油喷射器内部沉积物(IDID)(称为Na、Ca或K皂IDID)。

[0048] 11. 实施方案10的用途,作为柴油燃料添加剂用于降低和/或防止由聚合物沉积物引起的柴油喷射器内部沉积物(IDID)。

[0049] 12. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述羧酸为烯属不饱和多羧酸酐且尤其是烯属不饱和 C_4 - C_{40} -二羧酸或尤其是 C_4 - C_8 -二羧酸(例如马来酸)的酸酐。

[0050] 13. 实施方案11的用途,其中所述烯属不饱和多羧酸酐为马来酸酐。

[0051] 14. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述可聚合烯烃为 C_4 - C_{40} - α -烯烃或 C_{18} - C_{26} - α -烯烃、 C_{18} - C_{22} - α -烯烃或 C_{20} - C_{24} - α -烯烃或尤其是 C_{20} - α -烯烃。

[0052] 15. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述可聚合烯烃为由具有至少一个可聚

合双键且 M_w 在56至10 000的范围内的 C_2 - C_{40} - α -烯烃单元,尤其是 C_2 - C_{12} - α -烯烃单元形成的聚合物。

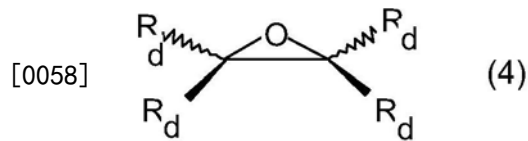
[0053] 16. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述烯属不饱和羧酸为烯属不饱和 C_3 - C_{40} -羧酸,尤其是 C_3 - C_{40} -单羧酸或 C_3 - C_{20} -单羧酸或 C_3 - C_{10} -单羧酸或 C_3 - C_4 -单羧酸,或其衍生物。

[0054] 17. 实施方案15的用途,其中所述烯属不饱和羧酸为丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0055] 18. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述可季铵化氮化合物,例如可季铵化烷基胺,具有至少一个可季铵化叔氨基。

[0056] 19. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述环氧化物为烃基环氧化物。

[0057] 20. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述环氧化物包括通式4的环氧化物



[0059] 其中

[0060] 其中存在的 R_d 基团是相同或不同的且各自为H或烃基基团,所述烃基基团为具有1至20个,尤其是1至16个或1至10个或1至4个碳原子的脂族或芳族基团,例如环氧丙烷。

[0061] 21. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述共聚物的分子量 M_w 在400至50 000g/mol,尤其是800至10 000g/mol的范围内。

[0062] 22. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述可季铵化氮化合物包括以下通式3的可季铵化胺



[0064] 其中

[0065] R_a 、 R_b 和 R_c 基团中的至少一个为直链或支链的饱和或不饱和 C_8 - C_{40} -烃基基团或 C_{10} - C_{20} -烃基基团,尤其是直链或支链 C_8 - C_{40} -烷基或 C_{10} - C_{20} -烷基,并且其他基团是相同或不同的直链或支链的饱和或不饱和 C_1 - C_6 -烃基基团,尤其是 C_1 - C_6 -烷基,例如N,N-二甲基-N- $C_{12/14}$ -胺;或

[0066] 其中 R_a 、 R_b 和 R_c 基团均为相同或不同的直链或支链的饱和或不饱和 C_8 - C_{40} -烃基基团或 C_{10} - C_{20} -烃基基团,尤其是直链或支链 C_8 - C_{40} -烷基基团或 C_{10} - C_{20} -烷基基团。

[0067] 23. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述可季铵化氮化合物为式3的化合物,其中 R_a 、 R_b 和 R_c 基团中的两个是相同或不同的且各自为 C_1 - C_4 -烷基,并且另一个基团为直链或支链 C_{10} - C_{20} -烷基。

[0068] 24. 前述实施方案中任一项的用途,其中所述燃料选自柴油燃料、生物柴油燃料、汽油燃料和含有烷醇的汽油燃料。

[0069] 25. 一种共聚物产物(尤其是共聚物或含有共聚物的季铵化产物),如实施方案1至22中任一项所定义。

[0070] 26. 一种用于制备实施方案24的共聚物的方法,

[0071] 包括

[0072] (1) 使单体组分共聚合

[0073] (2) 任选地随后使来自步骤(1)的共聚物与水、至少一种羟基化合物、至少一种伯

胺或仲胺、或其混合物进行部分反应或完全反应；和/或任选地

[0074] (3) 用环氧化物和来自步骤(2)的水解产物；或用环氧化物和来自步骤(1)的共聚物使可季铵化氮化合物季铵化。

[0075] 27. 一种添加剂浓缩物，其包含与其他柴油燃料添加剂或汽油燃料添加剂或润滑剂添加剂相结合的如实施方案1至22中任一项所定义的或根据实施方案25所制备的至少一种共聚物、含有共聚物的反应产物、或其含有共聚物的组分部分。

[0076] 28. 一种燃料组合物、润滑剂组合物或柴油组合物，尤其是柴油燃料组合物，其包含如实施方案1至22中任一项所定义的或根据实施方案25所制备的共聚物、含有共聚物的反应产物、或其含有共聚物的组分部分。

[0077] A2) 通用定义

[0078] 在不存在相反说明的情况下，适用以下通用定义：

[0079] “喷射系统”理解为意指机动车辆中的燃料系统的部件，其从燃料泵直到喷射器出口且包括喷射器出口。

[0080] “燃料系统”理解为意指与特定燃料接触的机动车辆的零部件，优选从油箱直到喷射器出口且包括喷射器出口的区域。

[0081] “柴油喷射器内部沉积物(IDID)”尤其为由Na、Ca和/或K离子引起的沉积物(分别称为Na、Ca和K皂IDID)和/或聚合沉积物。Na、Ca和K皂IDID为包含相关金属离子与任何抗衡离子的沉积物。与此相反，聚合沉积物不含金属离子且源自在燃料中具有低溶解度或零溶解度的高分子量有机材料。

[0082] 在本发明的上下文中，“游离羧酸侧基”包含至少一个式-COOH的羧基，其可为质子化形式或盐形式(例如碱金属盐)，或衍生物的形式，例如作为酸酐基团的部分或作为酯，例如低级烷基酯。

[0083] “可聚合羧酸”代表可聚合单羧酸或多羧酸，其具有至少一个、尤其是一个可聚合基团，尤其是C=C基团，且尤其为烯属不饱和的。更具体而言，其为单不饱和的单羧酸或多羧酸，尤其是单不饱和的单羧酸或二羧酸。还涵盖其衍生物，尤其是酯和酸酐。酯尤其是低级烷基酯。

[0084] “可季铵化的”氮基团或氨基尤其包括伯氨基、仲氨基以及特别是叔氨基。

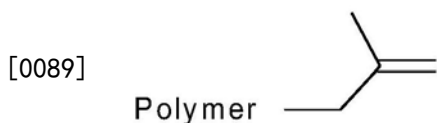
[0085] “烃基”应从广义上进行解释，并且包括长链和短链的，直链和支链的具有1至50个碳原子的烃基基团，其可以任选地在其链中另外包含杂原子，例如O、N、NH、S。烃基基团的具体基团包括长链和短链的，直链或支链的具有1至1000、3至500、4至400个碳原子的烷基基团。

[0086] “长链”或“高分子量”烃基基团为直链或支链烃基基团且具有7至50或8至50或8至40或10至20个碳原子，其可任选地在其链中另外包含杂原子，例如O、N、NH、S。另外，所述基团可为单不饱和或多不饱和的且具有一个或多个非累积的(例如1至5个，如1、2或3个)C-C双键或C-C三键，尤其是1、2或3个双键。它们可为天然来源或合成来源的。

[0087] 它们的数均分子量(M_n)还可为85至20 000，例如113至10 000、或200至10 000或350至5000，例如350至3000、500至2500、700至2500、或800至1500。在这种情况下，更具体而言，它们主要由C₂₋₆，尤其是C₂₋₄单体单元(如乙烯、丙烯、正丁烯或异丁烯或其混合物)形成，其中不同的单体可以无规分布进行共聚合或作为嵌段进行共聚合。这类长链烃基基团也被

称为聚亚烷基基团或聚-C₂₋₆-亚烷基基团或聚-C₂₋₄-亚烷基基团。合适的长链烃基基团及其制备还记载于例如W0 2006/135881和其中所引用的文献中。

[0088] 特别有用的聚亚烷基基团的实例为源自所谓的“高反应性”聚异丁烯的聚异丁烯基基团,其特征在于高含量的末端双键。末端双键为以下类型的 α -烯属双键



[0090] 其还统称为亚乙烯基双键。合适的高反应性聚异丁烯为,例如,亚乙烯基双键的比例大于70mol%,尤其是大于80mol%或大于85mol%的聚异丁烯。尤其优选具有均匀的聚合物骨架的聚异丁烯。均匀的聚合物骨架尤其被那些由异丁烯单元形成的聚异丁烯所拥有达到至少85重量%,优选至少90重量%且更优选至少95重量%的程度。此类高反应性聚异丁烯优选具有上述范围内的数均分子量。此外,高反应性聚异丁烯的多分散性可在1.05至7的范围内,尤其是约1.1至2.5,例如小于1.9或小于1.5。多分散性理解为意指重均分子量Mw除以数均分子量Mn的商。

[0091] 特别合适的高反应性聚异丁烯为,例如,BASF SE的Glissopal品牌,尤其是**Glissopal®**1000 (Mn=1000)、**Glissopal®**V 33 (Mn=550) 和**Glissopal®**2300 (Mn=2300),及其混合物。其他数均分子量可以原则上已知的方式通过混合不同数均分子量的聚异丁烯或通过对特定分子量范围的聚异丁烯进行提取富集而确定。

[0092] 长链烃基基团的具体基团包括具有8至50个(例如8至40或8至30或10至20个)碳原子的直链或支链烷基基团(“长链烷基基团”)。

[0093] 具体长链烃基基团的其他基团包括聚亚烷基基团,其尤其主要由C₂₋₆,尤其是C₂₋₄单体单元(如乙烯、丙烯、正丁烯或异丁烯或其混合物)形成且具有2至100、或3至50或4至25的聚合度。

[0094] “短链烃基”或“低分子量烃基”尤其为直链或支链烷基或烯基,任选地被一个或多个(例如2、3或4个)杂原子基团如-O-或-NH-间断,或任选地被单取代或多取代,例如二取代、三取代或四取代。

[0095] “亚烃基”代表具有1至10个碳原子的直链或单支链或多支链桥基团,任选地被一个或多个(例如2、3或4个)杂原子基团如-O-或-NH-间断,或任选地被单取代或多取代,例如二取代、三取代或四取代。

[0096] “烷基”或“低级烷基”尤其代表具有1至4个、1至5个、1至6个、或1至7个碳原子的饱和的直链或支链烃基团,例如甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基和1-乙基-2-甲基丙基;以及正庚基,及其单支链或多支链类似物。

[0097] “长链烷基”代表,例如,具有8至50个(例如8至40或8至30或10至20个)碳原子的饱和的直链或支链烃基基团,例如辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷

基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基(squallyl)、结构异构体,尤其是单支链或多支链异构体及其高级同系物。

[0098] “羟烷基”尤其代表上述烷基基团的单羟基化或多羟基化,尤其是单羟基化类似物,例如上述直链或支链烷基基团的单羟基化类似物,例如直链羟烷基,例如具有伯羟基(末端羟基)的那些,如羟甲基、2-羟基乙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基;或具有非末端羟基的那些,如1-羟基乙基,1-羟基丙基或2-羟基丙基,1-羟基丁基或2-羟基丁基,或1-羟基丁基、2-羟基丁基或3-羟基丁基。

[0099] “烯基”代表具有2至4、2至6、或2至7个碳原子且双键在任意位置的单不饱和或更多不饱和的,尤其是单不饱和的直链或支链烃基基团,例如C₂-C₆-烯基,如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、4-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基和1-乙基-2-甲基-2-丙烯基。

[0100] “羟基烯基”尤其代表上述烯基基团的单羟基化或多羟基化,尤其是单羟基化类似物。

[0101] “氨基烷基”和“氨基烯基”分别尤其代表上述烷基和烯基基团的单胺化或多胺化,尤其是单胺化类似物,或者上述羟烷基的类似物,其中羟基被氨基代替。

[0102] “亚烷基”代表具有1-10个碳原子的直链或单支链或多支链烃基桥连基团,例如C₁-C₇亚烷基,其选自:-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₂-CH(CH₃)-、-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-、(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)₇-、-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-或-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-;或C₁-C₄-亚烷基,其选自:-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₂-CH(CH₃)-、-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-;或C₂-C₆-亚烷基,例如-CH₂-CH(CH₃)-、-CH(CH₃)-CH₂-、-CH(CH₃)-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-CH₂-、-CH₂-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)₂-CH(CH₃)-、-CH(CH₃)-C(CH₃)₂-、-CH₂-CH(Et)-、-CH(CH₂CH₃)-CH₂-、-CH(CH₂CH₃)-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂-CH₂-、-CH₂-C(CH₂CH₃)₂-、-CH₂-CH(正丙基)-、-CH(正丙基)-CH₂-、-CH(正丙基)-CH(CH₃)-、-CH₂-CH(正丁基)-、-CH(正丁基)-CH₂-、-CH(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-、-CH(CH₃)-CH(正丙基)-、-CH(CH₂CH₃)-CH(CH₃)-、-CH

(CH₃)-CH(CH₂CH₃)-;或C₂-C₄-亚烷基,例如选自-(CH₂)₂-、-CH₂-CH(CH₃)-、-CH(CH₃)-CH₂-、-CH(CH₃)-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-CH₂-、-CH₂-C(CH₃)₂-、-CH₂-CH(CH₂CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-CH₂-。

[0103] 氧基亚烷基基团对应于上述具有2至10个碳原子的直链或单支链或多支链亚烷基基团的定义,其中碳链可被氧杂原子间断一次或多于一次,尤其是一次。非限制性实例包括:-CH₂-O-CH₂-、-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-、或-CH₂-O-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-、-CH₂-O-(CH₂)₃。

[0104] 氨基亚烷基对应于上述具有2至10个碳原子的直链或单支链或多支链亚烷基基团的定义,其中碳链被氮基团(尤其是-NH-基团)间断一次或多于一次,尤其是一次。非限制性实例包括:-CH₂-NH-CH₂-、-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-、或-CH₂-NH-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-、-CH₂-NH-(CH₂)₃。

[0105] “亚烯基”代表上述具有2至10个碳原子的亚烷基的单不饱和或多不饱和,尤其是单不饱和类似物,尤其是C₂-C₇亚烯基或C₂-C₄-亚烯基,例如-CH=CH-、-CH=CH-CH₂-、-CH₂-CH=CH-、-CH=CH-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH=CH-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH=CH-、-CH(CH₃)-CH=CH-、-CH₂-C(CH₃)=CH-。

[0106] “环烷基”代表具有3至20个碳原子的碳环基团,例如C₃-C₁₂环烷基,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基;优选环戊基、环己基、环庚基,以及环丙基甲基、环丙基乙基、环丁基甲基、环丁基乙基、环戊基甲基、环戊基乙基、环己基甲基;或C₃-C₇环烷基,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环丙基甲基、环丙基乙基、环丁基甲基、环戊基乙基、环己基甲基,其中与分子其余部分的键合可以经由任何合适的碳原子。

[0107] “环烯基”或单不饱和或多不饱和环烷基尤其代表具有5至8个,优选至6个碳环成员的单环的单不饱和或多不饱和烃基,例如单不饱和基团环戊烯-1-基、环戊烯-3-基、环己烯-1-基、环己烯-3-基和环己烯-4-基。

[0108] “芳基”代表具有6-20个(例如6-10个)环碳原子的单环或多环的(优选单环或双环的)任选取代的芳族基团,例如苯基、联苯基、萘基如1-萘基或2-萘基、四氢萘基、茚基、茛基和菲基。这些芳基基团可以任选地带有1、2、3、4、5或6个相同或不同的取代基。

[0109] “烷基芳基”代表在任意环位置被单烷基或多烷基取代的(尤其是单烷基或二烷基取代的)上述芳基基团的类似物,其中芳基也如上所定义,例如C₁-C₄烷基苯基,其中C₁-C₄烷基基团可在任意环位置。

[0110] 除非另有说明,本文所述基团的“取代基”尤其选自酮基、-COOH、-COO-烷基、-OH、-SH、-CN、氨基、-NO₂、烷基或烯基。

[0111] “M_n”代表数均分子量且按照常规方式测定;更具体而言,此类数据涉及通过相对方法如用THF作为洗脱剂和聚苯乙烯作为标准物的凝胶渗透色谱法、或绝对方法如使用甲苯作为溶剂的气相渗透法(vapor phase osmometry)测定的M_n值。

[0112] “M_w”代表重均分子量且按照常规方式测定;更具体而言,此类数据涉及通过相对方法如用THF作为洗脱剂和聚苯乙烯作为标准物的凝胶渗透色谱法、或绝对方法如光散射测定的M_w值。

[0113] “聚合度”通常指数均聚合度(测定方法:用THF作为洗脱剂和聚苯乙烯作为标准物的凝胶渗透色谱法;或GC-MS联用法)。

[0114] A3) 烯烃-羧酸共聚物

[0115] 根据本发明用于氮化合物季铵化的共聚物可按照本身已知的方式由本身已知的单体单元,即可聚合烯烃(m1)和可聚合羧酸(m2)获得。所述共聚物可为无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物的形式。

[0116] 在本发明的一个实施方案中,共聚物的平均分子量 M_w 在800至50 000g/mol、900至10 000g/mol、1000至5000g/mol或优选1000至3000g/mol的范围内,其例如通过未水解的共聚物在THF(四氢呋喃)中使用凝胶渗透色谱法(聚苯乙烯校准)测定。

[0117] 烯烃单元(m1):

[0118] 例如,可聚合烯烃可为 C_4 - C_{40} - α -烯烃,优选 C_6 - C_{36} - α -烯烃,更优选 C_8 - C_{32} - α -烯烃,甚至更优选 C_{10} - C_{28} - α -烯烃,特别是 C_{12} - C_{26} - α -烯烃且尤其是 C_{16} - C_{24} - α -烯烃,特别是 C_{18} - C_{22} - α -烯烃,例如 C_{20} - α -烯烃。

[0119] 在另一个实施方案中,可聚合烯烃可为由 C_2 - C_{12} -烯烃单元形成的聚合物,优选包含 C_2 - C_{12} - α -烯烃单元,更优选由具有至少一个可聚合双键且 M_w 在56至10 000的范围内的 C_2 - C_{12} - α -烯烃单元组成。

[0120] 换言之,其为丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯及其混合物的低聚物和聚合物,特别是丙烯或异丁烯或1-丁烯和2-丁烯的混合物的低聚物和聚合物。在低聚物中,优选三聚物、四聚物、五聚物和六聚物及其混合物。

[0121] C_2 - C_{40} - α -烯烃的非限制性实例为乙烯,丙烯,单支链或多支链或无支链形式的 α - C_4H_8 、 α - C_5H_{10} 、 α - C_6H_{12} 、 α - C_7H_{14} 、 α - C_8H_{16} 、 α - C_9H_{18} 、 α - $C_{10}H_{20}$ 、 α - $C_{12}H_{24}$ 、 α - $C_{14}H_{28}$ 、 α - $C_{16}H_{32}$ 、 α - $C_{18}H_{36}$ 、 α - $C_{20}H_{40}$ 、 α - $C_{22}H_{44}$ 、 α - $C_{24}H_{48}$ 、 α - $C_{30}H_{60}$ 、 α - $C_{40}H_{80}$, α -二异丁烯, α -三异丁烯, α -四异丁烯,二聚丙烯,三聚丙烯和四聚丙烯;以及具有至少一个可聚合 $C=C$ 键,平均分子量 M_w 在250至5000g/mol的范围内的聚异丁烯。

[0122] 共聚物可包含一种、两种或更多种不同的单体m1,但是优选仅包含一种或两种不同的单体且更优选包含一种单体。

[0123] 在一个优选实施方案中,如果单体m1由两种烯烃(烯烃1和烯烃2)组成,则烯烃1选自 C_4 - C_{40} - α -烯烃,优选 C_6 - C_{36} - α -烯烃,更优选 C_8 - C_{32} - α -烯烃,甚至更优选 C_{10} - C_{28} - α -烯烃,特别是 C_{12} - C_{26} - α -烯烃且尤其是 C_{16} - C_{24} - α -烯烃,且特别是 C_{18} - C_{22} - α -烯烃,例如 C_{20} - α -烯烃。

[0124] 同时,烯烃2为包含共聚形式的1-丁烯、2-丁烯和/或异丁烯(优选异丁烯)的低聚物或聚合物,优选异丁烯的三聚物、四聚物、五聚物、六聚物或聚合物,其平均分子量 M_w 在250至5000g/mol,优选350至3000g/mol,更优选500至1500g/mol的范围内。

[0125] 优选地,包含共聚形式的异丁烯的低聚物或聚合物具有高的末端乙烯双键(α -双键)含量,例如至少50mol%,优选至少60mol%,更优选至少70mol%且最优选至少80mol%。

[0126] 用于制备这类包含共聚形式的异丁烯的低聚物或聚合物的合适的异丁烯来源为纯的异丁烯或含有异丁烯的 C_4 烃流,例如 C_4 提余液,尤其是“提余液1”、来自异丁烷脱氢作用的 C_4 馏分、来自蒸汽裂化器的 C_4 馏分和来自FCC(流体催化裂化)裂化器的 C_4 馏分,条件是它们已基本除去了其中存在的1,3-丁二烯。来自FCC精炼单元的 C_4 烃流也称为“b/b”流。其他合适的含有异丁烯的 C_4 烃流为,例如,丙烯-异丁烷共氧化的产物流或来自复分解单元的产物流,其通常在常规纯化和/或浓缩之后使用。合适的 C_4 烃流通常包含小于500ppm,优选小于200ppm的丁二烯。1-丁烯和顺式-2-丁烯和反式-2-丁烯的存在基本上无关紧要。通常,

所述C₄烃流中的异丁烯浓度在40至60重量%的范围内。例如,提余液1通常主要由30至50重量%的异丁烯、10至50重量%的1-丁烯、10至40重量%的顺式-2-丁烯和反式-2-丁烯以及2至35重量%的丁烷组成;在本发明的聚合方法中,提余液1中的无支链丁烯通常几乎是惰性的,并且只有异丁烯进行聚合。

[0127] 在一个优选实施方案中,用于聚合的单体来源为异丁烯含量为1至100重量%,尤其是1至99重量%,特别是1至90重量%,更优选30至60重量%的工业C₄烃流,尤其是提余液1流、来自FCC精炼单元的b/b流、来自丙烯-异丁烷共氧化的产物流或来自复分解单元的产物流。

[0128] 尤其是当提余液1流用作异丁烯来源时,发现使用水作为唯一引发剂或作为其他引发剂是有用的,特别是当聚合在-20℃至+30℃,尤其是0℃至+20℃的温度下进行。然而,在-20℃至+30℃,尤其是0℃至+20℃的温度下,在使用提余液1流作为异丁烯来源的情况下,可以无需使用引发剂。

[0129] 所述含有异丁烯的单体混合物可包含少量的污染物如水、羧酸或无机酸,而不会引起严重的产率或选择性降低。适于通过从含有异丁烯的单体混合物中除去这类有害物质(例如通过固体吸附剂如活性炭、分子筛或离子交换剂吸附)来避免这些杂质的富集。

[0130] 还可以用可与异丁烯共聚合的烯属不饱和单体使异丁烯的单体混合物或含有异丁烯的烃混合物的单体混合物转化。如果异丁烯与合适的共聚用单体的单体混合物要进行共聚合,则单体混合物包含优选至少5重量%,更优选至少10重量%且尤其是至少20重量%的异丁烯,以及优选至多95重量%,更优选至多90重量%且尤其是至多80重量%的共聚用单体。

[0131] 有用的可共聚合单体包括:乙烯基芳族化合物如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯;C₁-至C₄-烷基苯乙烯如2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯和4-甲基苯乙烯以及4-叔丁基苯乙烯;卤代苯乙烯如2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯或4-氯苯乙烯;以及具有5至10个碳原子的异烯烃,如2-甲基丁烯-1、2-甲基戊烯-1、2-甲基己烯-1、2-乙基戊烯-1、2-乙基己烯-1和2-丙基庚烯-1。其他有用的共聚用单体包括具有甲硅烷基的烯烃,如1-三甲氧基甲硅烷基乙烯、1-(三甲氧基甲硅烷基)丙烯、1-(三甲氧基甲硅烷基)-2-甲基丙烯-2、1-[三(甲氧基乙氧基)甲硅烷基]乙烯、1-[三(甲氧基乙氧基)甲硅烷基]丙烯、以及1-[三(甲氧基乙氧基)甲硅烷基]-2-甲基丙烯-2。此外——取决于聚合条件——有用的共聚用单体还包括异戊二烯、1-丁烯和顺式-2-丁烯和反式-2-丁烯。

[0132] 如果共聚物要通过本发明的方法制备,则可配置方法以优选形成无规聚合物或优选形成嵌段共聚物。对于嵌段共聚物的制备,可例如将不同单体顺序供给到聚合反应,在该情况下,尤其是直到第一共聚用单体已至少部分聚合才加入第二单体。这样,可获得二嵌段、三嵌段以及更高嵌段共聚物,其——根据单体添加顺序——具有作为末端嵌段的一种共聚用单体或另一种共聚用单体的嵌段。然而,当将所有共聚用单体同时供给到聚合反应但一种共聚用单体比其他共聚用单体明显更快聚合时,在某些情况下也形成嵌段共聚物。当异丁烯和乙烯基芳族化合物(尤其是苯乙烯)按照本发明的方法进行共聚合时,尤其如此。这优选产生具有末端聚苯乙烯嵌段的嵌段共聚物。其原因在于乙烯基芳族化合物,特别是苯乙烯,比异丁烯明显更慢聚合。

[0133] 烯烃1:烯烃2的摩尔比(基于可聚合双键计)通常为0.1:0.9至0.95:0.05,优选

0.2:0.8至0.9:0.1,更优选0.3:0.7至0.85:0.15,甚至更优选0.4:0.6至0.8:0.2且尤其是0.5:0.5至0.7:0.3。

[0134] 羧酸单元(m2)

[0135] 本发明的羧酸单元尤其可为烯属不饱和多羧酸,特别是烯属不饱和二羧酸,例如任选取代的C₄-C₈-二羧酸或烯属不饱和的,任选取代的C₄-C₈-二羧酸的衍生物。衍生物尤其是烃基酯(部分或完全酯化的),例如C₁-C₈或C₁-C₆或C₁-C₄烷基酯或酸酐。

[0136] 烯属不饱和的,任选取代的C₄-C₈-二羧酸的非限制性实例为马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸、柠康酸、戊-2-烯二酸、己-2-烯二酸、己-3-烯二酸、5-甲基己-2-烯二酸、2,3-二甲基戊-2-烯二酸、2-甲基丁-2-烯二酸、2-十二烷基丁-2-烯二酸和2-聚异丁基丁-2-烯二酸;尤其是马来酸,或烯属不饱和C₄-C₈-二羧酸的衍生物,例如二-C₁-C₁₀-烷基酯或优选单-C₁-C₁₀-烷基酯以及尤其是酸酐。优选衣康酸酐和柠康酸酐,以及非常特别优选马来酸酐。

[0137] 另外,应特别提及上述酸,尤其是马来酸的完全酯化的低级烷基酯,即特别是C₁-4-烷基酯或C₁-3-烷基酯。

[0138] 本发明的羧酸单元也可为可聚合的,烯属不饱和的,任选取代的单羧酸。合适的取代基为,例如,低级烷基取代基。实例包括丙烯酸和甲基丙烯酸及其衍生物。衍生物尤其为烃基酯,例如C₁-C₈或C₁-C₆或C₁-C₄烷基酯。

[0139] 在共聚合之后,共聚物——如果其具有羧酸酯或酸酐基团——可完全水解或部分水解成多羧酸。任选地,水解的共聚物可用氨或有机胺完全中和或部分中和。

[0140] 共聚物可包含一种、两种或更多种不同的单体m2,但尤其是仅包含一种或两种不同的单体m2。

[0141] 在本发明的一个实施方案中,(m1)与(m2)的摩尔比在0.8:1至2:1的范围内。

[0142] 在本发明的方法中所使用的共聚物的制备是本身已知的。其可例如通过共聚用单体(m1)和(m2)在50至250°C的范围内(优选80至200°C的范围内)的温度下的自由基共聚合而进行。本发明的方法中所使用的共聚物可通过在物质中或溶液中(例如在室温下为液体的石蜡中)的共聚合而制备。

[0143] 如果要求至少部分中和,则反应可例如用水在优选20至150°C的范围内的温度下进行。对于水解,优选的温度范围为60至100°C。

[0144] 优选完全水解或水解至大于95mol%的程度。

[0145] 共聚物的实例为以下物质的任选水解的共聚物:

[0146] 1mol的马来酸酐和0.9mol的二异丁烯

[0147] 1mol的马来酸酐和1mol的二异丁烯

[0148] 1mol的马来酸酐和0.8mol的 α -C₁₀H₂₀

[0149] 1mol的马来酸酐和1mol的 α -C₁₀H₂₀

[0150] 1mol的马来酸酐和1mol的 α -C₁₂H₂₄

[0151] 1mol的马来酸酐和1mol的 α -C₁₆H₃₂

[0152] 1mol的马来酸酐和1mol的 α -C₁₈H₃₆

[0153] 1mol的衣康酸酐和1mol的 α -C₁₈H₃₆

[0154] 1mol的马来酸酐和1mol的C₂₀₋₂₄-烯烃

[0155] 1mol的马来酸酐和0.1mol的 α -C₁₀H₂₀和0.9mol的 α -C₃₀H₆₀

- [0156] 1mol的马来酸酐和0.3mol的 α -C₁₂H₂₄和0.7mol的C₂₀₋₂₄-烯烃
- [0157] 1mol的马来酸酐和0.7mol的 α -C₁₂H₂₄和0.3mol的分子量M_w为约500g/mol的聚异丁烯,
- [0158] 1mol的马来酸酐和0.3mol的 α -C₁₂H₂₄和0.7mol的C₂₀₋₂₄-烯烃
- [0159] 1mol的马来酸酐和0.5mol的 α -C₁₆H₃₂和0.5mol的C₂₀₋₂₄-烯烃
- [0160] 1mol的马来酸酐和0.7mol的 α -C₁₈H₃₆和0.3mol的C₂₀₋₂₄-烯烃
- [0161] 1mol的马来酸酐和0.9mol的C₂₀₋₂₄-烯烃和0.1mol的分子量M_w为500g/mol的聚异丁烯。
- [0162] 以mol计的数据各自代表摩尔比。
- [0163] 其他实例为三元共聚物,例如
- [0164] MA: 烯烃1: 烯烃2, 其摩尔比为1:0.1:0.9至1:0.95:0.05, 优选摩尔比为1:0.2:0.8至1:0.9:0.1, 更优选摩尔比为1:0.3:0.7至1:0.85:0.15且最优选摩尔比为1:0.4:0.6至1:0.8:0.2。
- [0165] 特别优选的实施实施方案为以下三元聚合物:
- [0166] MA: 烯烃1: 烯烃2, 其摩尔比为1:0.3:0.7。
- [0167] MA: 烯烃1: 烯烃2, 其摩尔比为1:0.5:0.5。
- [0168] MA: 烯烃1: 烯烃2, 其摩尔比为1:0.1:0.9。
- [0169] 为了进行本发明的方法, 还使用至少一种在室温下为液体的石蜡(也称为石蜡油)。在室温下为液体的石蜡包括粗石蜡油、疏松石蜡提余液、脱油粗石蜡、半精制或完全精制的石蜡油以及脱色石蜡油, 其中的每一个在室温下都是液体。与本发明有关的石蜡理解成意指饱和烃——支链或无支链的, 环状或优选非环状的, 单个饱和烃或优选多种饱和烃的混合物。与本发明有关的石蜡优选由具有6至30个碳原子的饱和烃组成。
- [0170] 其他合适的溶剂为芳族溶剂如甲苯、二甲苯或Solvesso系列的溶剂。
- [0171] 在本发明的一个实施方案中, 在室温下为液体的石蜡具有150至230℃的宽沸程, 其在标准压力下测得。
- [0172] 在其他实施方案中, 未水解的共聚物还可与伯胺或仲胺或醇反应以得到酰胺或酯。如此获得的产物也可用于本发明上下文中。
- [0173] A4) 可季铵化氮化合物
- [0174] A4.1) 式(3)的叔胺
- [0175] 式(3)的叔胺为本身已知的化合物, 如例如EP-A-2 033 945中所记载。
- [0176] 叔胺反应物3优选带有式NR_aR_b的链段, 其中基团中的一个具有具有8至40个碳原子的烷基且另一个具有具有最高达40个且更优选8至40个碳原子的烷基。R_c基团尤其为短链C₁-C₆-烷基基团, 如甲基、乙基或丙基。R_a和R_b可为直链或支链的, 和/或可为相同或不同的。例如, R_a和R_b可为直链C₁₂-C₂₄-烷基。或者, 两个基团中只有一个可为长链(例如具有8至40个碳原子), 而另一个可为甲基、乙基或丙基。
- [0177] 合适地, NR_aR_b链段衍生自仲胺, 如双十八烷基胺、二椰油胺(dicocoamine)、氢化二牛脂胺(ditallowamine)和甲基二十二烷基胺(methylbehenylamine)。如可从天然材料获得的胺混合物也是合适的。一个实例是二次氢化的牛脂胺, 其中烷基衍生自氢化牛脂脂肪, 且包含约4重量%的C₁₄-烷基、31重量%的C₁₆-烷基和59重量%的C₁₈-烷基。相应的式3的叔胺

例如由Akzo Nobel以 **Armeen®M2HT**或**Armeen®M2C**名称销售。

[0178] 然而,叔胺加合物3也可为其中R_a、R_b和R_c基团具有相同或不同的长链烷基基团,尤其是具有8至40个碳原子的直链或支链烷基的叔胺。

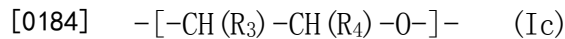
[0179] 合适的胺的其他非限制性实例为:

[0180] N,N-二甲基-N-(2-乙基己基)胺、N,N-二甲基-N-(2-丙基庚基)胺、十二烷基二甲胺、十六烷基二甲胺、油烯基二甲胺、椰油酰基二甲胺、二椰油酰基甲胺、牛脂二甲胺、二牛脂甲胺、三月桂胺、三(十六烷基)胺、三(十八烷基)胺、大豆二甲胺(soyadimethylamine)、三(2-乙基己基)胺以及Alamine 336(三正辛胺)。

[0181] A4.2) 包含至少一种可季铵化(尤其是叔)氨基的可季铵化的,聚醚取代的胺;

[0182] 这类化合物记载于,例如申请人的W02013/064689中,其在此通过引证的方式明确地纳入。

[0183] 这类取代的胺尤其具有至少一个,尤其是一个具有通式Ic的单体单元的聚醚取代基

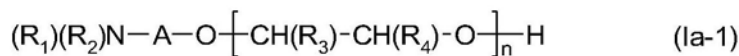


[0185] 其中

[0186] R₃和R₄是相同或不同的且各自为H、烷基、烷基芳基或芳基。

[0187] 聚醚取代的胺的数均分子量可在500至5000,尤其是800至3000或900至1500的范围内。

[0188] 可季铵化的,聚醚取代的胺尤其为通式Ia-1或Ib-2的氮化合物



[0189]



[0190] 其中

[0191] R₁和R₂是相同或不同的且各自为烷基、烯基、羟烷基、羟基烯基、氨基烷基或氨基烯基,或R₁和R₂一起为亚烷基、氧基亚烷基或氨基亚烷基;

[0192] R₃和R₄是相同或不同的且各自为H、烷基、烷基芳基或芳基;

[0193] R₆为烷基、烯基、任选地单不饱和或多不饱和的环烷基、芳基,在每种情况下任选被例如至少一个羟基基团或烷基基团取代,或被至少一个杂原子间断;

[0194] A为直链或支链亚烷基基团,其任选地被一个或多个杂原子如N、O和S间断;且

[0195] n为1至50的整数。

[0196] 应当特别提及式Ia-1和Ib-2的那些氮化合物,其中

[0197] R₁和R₂是相同或不同的且各自为C₁-C₆-烷基、羟基-C₁-C₆-烷基、羟基-C₁-C₆-烯基、或氨基-C₁-C₆-烷基,或R₁和R₂一起形成C₂-C₆-亚烷基、C₂-C₆-氧基亚烷基或C₂-C₆-氨基亚烷基基团;

[0198] R₃和R₄是相同或不同的且各自为H、C₁-C₆-烷基或苯基;

[0199] R₆为C₁-C₂₀-烷基,例如C₁₀-C₂₀-烷基、C₁₁-C₂₀-烷基或C₁₂-C₂₀-烷基或芳基或烷基芳基,其中烷基尤其为C₁-C₂₀-烷基;

[0200] A为直链或支链C₂-C₆-亚烷基基团,其任选地被一个或多个杂原子如N、O和S间断;

且

[0201] n为1至30的整数。

[0202] 此外,应当特别提及N,N-二甲基乙醇胺和环氧丙烷的反应产物,如W0 2013/064689的合成实施例1中所记载。该反应还可在无催化或使用胺(例如咪唑)作为催化剂的情况下进行,如例如M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 2005, ISBN 978-85957-501-7中所记载。

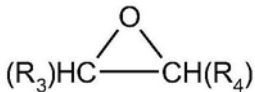
[0203] 通式Ia-1的氮化合物可通过以下步骤制备:将通式II的氨基烷醇

[0204] $(R_1)(R_2)N-A-OH$ (II)

[0205] 其中

[0206] R_1 、 R_2 和A各自如上所定义

[0207] 用通式III的环氧化物进行烷氧基化

[0208]  (III)

[0209] 其中

[0210] R_3 和 R_4 各自如上所定义

[0211] 以获得下式的烷氧基化胺

[0212] $(R_1)(R_2)N-A-O\left[CH(R_3)-CH(R_4)-O\right]_n-H$ (Ia-1)

[0213] 其中 R_1 至 R_4 、A和n各自如上所定义。

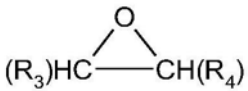
[0214] 通式Ia-2的氮化合物可通过以下步骤制备:将通式V的醇

[0215] R_6-OH (V)

[0216] 其中

[0217] R_6 如上所定义

[0218] 用通式III的环氧化物进行烷氧基化

[0219]  (III)

[0220] 其中

[0221] R_3 和 R_4 各自如上所定义

[0222] 以获得式Ib-1的聚醚

[0223] $R_6-O\left[CH(R_3)-CH(R_4)-O\right]_{n-1}CH(R_3)-CH(R_4)OH$ (Ib-1)

[0224] 其中 R_3 、 R_4 和 R_6 、A和n各自如上所定义;

[0225] 以及

[0226] b) 然后将如此获得的通式Ib-1的聚醚用具有以下通式的胺进行胺化

[0227] $NH(R_1)(R_2)$ (VII)

[0228] 其中 R_1 和 R_2 各自如上所定义

[0229] 以获得式Ib-2的胺。

[0230] 因此,用于制备聚醚取代的可季铵化氮化合物的起始化合物为:

[0231] 1) 醇,

[0232] 例如通式V的醇

[0233] R_6-OH (V)

[0234] 其中 R_6 为烷基、烯基、任选地单不饱和或多不饱和的环烷基、芳基,在每种情况下任选地被例如至少一个羟基基团或烷基基团取代,或被至少一个杂原子间断;

[0235] 和

[0236] 2) 氨基烷醇,

[0237] 例如通式II的氨基烷醇

[0238] $(R_1)(R_2)N-A-OH$ (II)

[0239] 其中

[0240] R_1 和 R_2 是相同或不同的且各自为烷基、烯基、羟烷基、羟基烯基、氨基烷基或氨基烯基,或 R_1 和 R_2 一起为亚烷基、氧基亚烷基或氨基亚烷基;并且

[0241] A为直链或支链亚烷基或亚烯基基团,其任选地被一个或多个杂原子如N、O和S间断。

[0242] 应当提及的其他合适组的可季铵化氨基醇为选自羟烷基取代的单胺或多胺的化合物,所述羟烷基取代的单胺或多胺具有至少一个可季铵化伯氨基、仲氨基或叔氨基和至少一个可连接至聚醚基团的羟基。



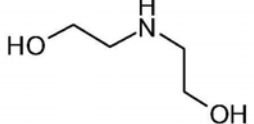
[0243] 可季铵化氮化合物尤其选自羟烷基取代的伯单胺、仲单胺以及尤其是叔单胺,以及羟烷基取代的伯二胺、仲二胺以及尤其是叔二胺。

[0244] 合适的“羟烷基取代的单胺或多胺”的实例为具有至少一个羟烷基取代基(例如1、2、3、4、5或6个羟烷基取代基)的那些。

[0245] “羟烷基取代的单胺”的实例包括:N-羟烷基单胺、N,N-二羟烷基单胺和N,N,N-三羟烷基单胺,其中羟烷基基团是相同或不同的且也如上所定义。羟烷基尤其为2-羟乙基、3-羟丙基或4-羟丁基。

[0246] 例如,可提及以下“羟烷基取代的多胺”以及尤其是“羟烷基取代的二胺”:N-羟烷基亚烷基二胺、N,N-二羟烷基亚烷基二胺,其中羟烷基基团是相同或不同的且也如上所定义。羟烷基尤其为2-羟乙基、3-羟丙基或4-羟丁基;亚烷基尤其为亚乙基、亚丙基或亚丁基。

[0247] 应当特别提及以下可季铵化氮化合物:

名称	通式
具有伯胺和仲胺的醇	
乙醇胺	
3-羟基-1-丙胺	
二乙醇胺	

[0248]

二异丙醇胺	
N-(2-羟乙基)乙二胺	
具有叔胺的醇	
三乙醇胺, (2,2',2''-次氨基三乙醇)	
[0249]	1-(3-羟丙基)咪唑
三(羟甲基)胺	
3-二甲基氨基-1-丙醇	
3-二乙基氨基-1-丙醇	
2-二甲基氨基-1-乙醇	
4-二乙基氨基-1-丁醇	

[0250] 对于聚醚取代的可季铵化化合物 (Ia-1 和 Ib-1) 的制备, 方法可以如下:

[0251] a1) 从式 II 的氨基醇进行:

[0252] 通式 II 的氨基醇可以原则上已知的方式进行烷氧化化以获得通式 Ia-1 的烷氧化胺。

[0253] 烷氧化化的进行原则上是本领域技术人员已知的。本领域技术人员也知道反应条件, 尤其是催化剂的选择会影响烷氧化化物的分子量分布。

[0254] 对于烷氧化化, 使用 C₂-C₁₆-环氧烷, 例如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷。在每种情况下优选 1,2-环氧烷。

[0255] 烷氧化化可为碱催化的烷氧化化。为此目的, 氨基醇 (II) 可在压力反应器中与碱

金属氢氧化物(优选氢氧化钾),或与碱金属醇盐(例如甲醇钠)混合。混合物中仍存在的水可通过减压(例如<100mbar)和/或升高温度(30至150°C)而除去。其后,醇以相应的醇盐形式存在。随后用惰性气体(例如氮气)进行惰化(inertization),并且在60至180°C的温度和最高达10bar的压力下逐步加入环氧烷。在反应结束时,催化剂可通过加入酸(例如乙酸或磷酸)来中和且在需要时被滤出。碱性催化剂还可通过加入市售硅酸镁来中和,随后将市售硅酸镁滤出。任选地,烷氧基化还可在溶剂的存在下进行。其可为,例如,甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺或碳酸亚乙酯。

[0256] 氨基醇的烷氧基化也可通过其他方法进行,例如通过酸催化的烷氧基化。另外,可使用例如双氢氧化物粘土,如DE 43 25 237A1中所记载,或可使用双金属氰化物催化剂(DMC催化剂)。合适的DMC催化剂公开于,例如DE 102 43 361 A1,尤其是段落[0029]至[0041]以及其中所引用的文献中。例如,可使用Zn-Co类型的催化剂。为了进行该反应,氨基醇可与催化剂混合,并且混合物可以如上所述进行脱水并如上所述与环氧烷反应。通常,使用基于混合物计不超过1000ppm的催化剂,并且由于该少量,催化剂可保留在产物中。催化剂的量通常可小于1000ppm,例如250ppm以下。

[0257] 或者,烷氧基化也可通过化合物(IV)和(V)与环状碳酸酯(例如碳酸亚乙酯)的反应而进行。

[0258] a2) 从式V的烷醇进行:

[0259] 如以上段落a1)中对于氨基醇(II)所述,类似地也可以将烷醇R₆OH以原则上已知的方式烷氧基化以形成聚醚(Ib-1)。如此获得的聚醚可以随后通过用氨、伯胺或仲胺(VII)还原胺化而被转化成相应的聚醚胺(Ib-2),这按照常规方法以连续或间歇方式使用常规的氢化或胺化催化剂进行,例如含有常规量的基于元素Ni、Co、Cu、Fe、Pd、Pt、Ru、Rh、Re、Al、Si、Ti、Zr、Nb、Mg、Zn、Ag、Au、Os、Ir、Cr、Mo、W或这些元素之间的组合的催化活性成分的那些催化剂。转化可在不存在溶剂或在高聚醚粘度的情况下在溶剂的存在下进行,优选在支链脂族化合物(例如异十二烷)的存在下进行。在此胺组分(VII)通常过量使用,例如过量2至100倍,优选过量10至80倍。反应在10至600bar的压力下进行10分钟至10小时。在冷却后,将催化剂通过过滤除去,将过量的胺组分(VII)蒸发,并且共沸蒸馏除去或在温和氮气流下蒸馏除去反应的水。

[0260] 如果所得的聚醚胺(Ib-2)具有伯胺或仲胺官能团(R₁和/或R₂为H),则其可随后被转化成具有叔胺官能团(R₁和R₂不是H)的聚醚胺。烷基化可以原则上已知的方式通过与烷基化剂反应而进行。任何烷基化剂原则上是合适的,例如烷基卤化物、烷基芳基卤化物、硫酸二烷基酯、环氧烷,任选地与酸组合;脂族或芳族羧酸酯,如特别是羧酸二烷基酯;链烷酸酯;环状的非芳族或芳族羧酸酯;碳酸二烷基酯;以及它们的混合物。这些得到叔聚醚胺的转化也可以通过在还原剂的存在下与羰基化合物(例如甲醛)反应的还原胺化而进行。合适的还原剂为甲酸或在合适的多相或均相氢化催化剂存在下的氢气。这些反应可在不存在溶剂或存在溶剂的情况下进行。合适的溶剂为,例如,水,烷醇如甲醇或乙醇,或2-乙基己醇,芳族溶剂如甲苯、二甲苯或Solvesso系列的溶剂混合物,或脂族溶剂,尤其是支链脂族溶剂的混合物。这些反应在10°C至300°C的温度,1至600bar的压力下进行10分钟至10h。在此使用至少化学计量,优选过量,尤其过量2至10倍的还原剂。

[0261] 如此形成的反应产物(聚醚胺Ib-1或Ib-2)理论上可进一步纯化,或可除去溶剂。

然而,通常,这并非绝对必要,因此反应产物可在不经过进一步纯化的情况下被转移到下一个合成步骤,即季铵化反应。

[0262] A4.3) 具有至少一个叔可季铵化氮基团的聚烯烃取代的胺

[0263] 其他合适的可季铵化氮化合物为具有至少一个叔氮基团的聚烯烃取代的胺。该组化合物也是已知的且记载于,例如W0 2008/060888或US 2008/0113890和其中所引用的其他现有技术中,其在此通过引证的方式明确地纳入。

[0264] 这类具有至少一个叔氨基的聚烯烃取代的胺衍生自烯烃聚合物和胺如氨、单胺、多胺或其混合物。它们可通过多种方法制备,例如以举例的方式引用的如下方法:

[0265] 用于制备聚烯烃取代的胺的方法包括卤代的烯烃聚合物与胺的反应,如US专利3,275,554、3,438,757、3,454,555、3,565,804、3,755,433和3,822,289中所记载。

[0266] 用于制备聚烯烃取代的胺的其他方法包括加氢甲酰基化烯烃与多胺的反应以及反应产物的氢化反应,如US 5,567,845和5,496,383中所记载。

[0267] 用于制备聚烯烃取代的胺的其他方法包括将聚烯烃借助于常规环氧化试剂在有或无催化剂的情况下转化成相应的环氧化物以及将环氧化物通过与氨或胺在还原胺化的条件下反应而转化成聚烯烃取代的胺,如US 5,350,429中所记载。

[0268] 用于制备聚烯烃取代的胺的其他方法包括通过胺与腈的反应而制备的 β -氨基腈的氢化,如US 5,492,641中所记载。

[0269] 用于制备聚烯烃取代的胺的其他方法包括在高压和高温下,在CO和氢气的存在下,用催化剂(如铑或钴)对聚丁烯或聚异丁烯进行加氢甲酰基化,如US 4,832,702中所记载。

[0270] 在本发明的一个实施方案中,用于制备的聚烯烃衍生自烯烃聚合物。所述烯烃聚合物可包括具有2至约16个碳原子、2至约6个碳原子或2至约4个碳原子的可聚合烯烃单体的均聚物和共聚物。

[0271] 互聚物为其中两种或多种烯烃单体通过已知的常规方法进行互聚,从而得到具有衍生自其结构内的两种或多种烯烃单体的每一种的单元的聚烯烃的那些。

[0272] 因此,“互聚物”包括共聚物、三元共聚物和四元共聚物。

[0273] “聚烯烃(Polyalkenes)”——聚烯烃取代的胺衍生自其——传统上经常也称为“聚烯烃(polyolefins)”。

[0274] 烯烃单体——烯烃聚合物衍生自其——为具有一个或多个烯属不饱和基团(即 $>C=C<$)的可聚合烯烃单体;换言之,其为单烯烃单体如乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯(2-甲基-1-丁烯)、1-辛烯,或聚烯烃单体(通常为二烯烃单体)如1,3-丁二烯和异戊二烯。

[0275] 烯烃单体通常为可聚合的端烯烃,即在其结构中具有 $>C=CH_2$ 基团的烯烃。然而,也可使用可聚合的内部烯烃单体,其特征在于式 $>C-C=C-C<$ 的基团。

[0276] 可用于通过常规方法制备聚烯烃的端烯烃单体和内部烯烃单体的具体实例为:乙烯、丙烯、丁烯(butenes、butylene)(尤其是1-丁烯、2-丁烯和异丁烯)、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、2-戊烯、丙烯四聚物、二异丁烯、异丁烯三聚物、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯、1,2-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、异戊二烯、1,5-己二烯、2-甲基-5-丙基-1-己烯、3-戊烯、4-辛烯和3,3-二甲基-1-戊烯。

[0277] 在另一个实施方案中,烯烃聚合物可通过丁烯含量为约35至约75重量%和异丁烯

含量为约30至约60重量%的C₄精炼料流在路易斯酸催化剂如三氯化铝或三氟化硼的存在下的聚合而制备。这些聚丁烯通常主要包含(超过约80%的所有重复单元) (-CH₂-C(CH₃)₂-)类型的重复异丁烯单元。

[0278] 在其他实施方案中,聚烯烃取代的胺的聚烯烃取代基衍生自聚异丁烯。

[0279] 在另一个实施方案中,可用于形成聚烯烃取代的胺的胺包括氨、单胺、多胺或其混合物,包括各种单胺的混合物、各种多胺的混合物以及单胺和多胺(二胺)的混合物。所述胺包括脂族胺、芳族胺、杂环胺和碳环胺。单胺和多胺的特征在于其结构中存在至少一个HN<基团。所述胺可为脂族胺、脂环族胺、芳族胺或杂环胺。

[0280] 单胺通常被具有1至50个碳原子的烃基取代。这些烃基尤其可为脂族的且不含炔属不饱和基团且具有1至约30个碳原子。应当特别提及具有1至30个碳原子的饱和的脂族烃基基团。

[0281] 在另一个实施方案中,单胺可具有式HNR₁R₂,其中R₁为具有最多达30个碳原子的烃基且R₂为氢或具有最多达约30个碳原子的烃基。合适的单胺的实例为甲胺、乙胺、二乙胺、2-乙基己胺、二(2-乙基己基)胺、正丁胺、二正丁胺、烯丙胺、异丁胺、椰油胺、硬脂胺、月桂胺、甲基月桂胺和油胺。

[0282] 芳族单胺为其中芳香环结构中的碳原子直接与胺氮原子键合的那些单胺。芳香环通常为单环芳香环(即衍生自苯),但可包括稠合芳香环,尤其是衍生自萘的那些。芳族单胺的实例为苯胺、二(对甲基苯基)胺、萘胺、N-(正丁基)苯胺。脂族取代的、脂环族取代的和杂环取代的芳族单胺的实例为:对十二烷基苯胺、环己基取代的萘胺和噻吩基取代的苯胺。

[0283] 羟胺也是合适的单胺。该类化合物为上述单胺的羟基烃基取代的类似物。

[0284] 在一个实施方案中,羟基单胺为式HNR₃R₄的那些,其中R₃为羟基取代的烷基,其具有最多达约30个碳原子,且在一个实施方案中具有最多达约10个碳原子;并且R₄为具有最多达约30个碳原子的羟基取代的烷基、H或具有最多达约10个碳原子的烃基。羟基取代的单胺的实例包括:乙醇胺、二-3-丙醇胺、4-羟基丁胺、二乙醇胺和N-甲基-2-羟基丙胺。

[0285] 在另一个实施方案中,聚烯烃取代的胺的胺可为多胺。多胺可为脂族多胺、脂环族多胺、杂环多胺或芳族多胺。多胺的实例包括:亚烷基多胺、包含羟基的多胺、芳基多胺和杂环多胺。

[0286] 亚烷基多胺包括下式的那些:

[0287] $\text{HN}(\text{R}^5) - (\text{亚烷基}-\text{N}(\text{R}^5))_n - (\text{R}^5)$

[0288] 其中,n在1至约10的范围内,例如2至约7、或2至约5的范围内,并且“亚烷基”具有1至约10个碳原子,例如2至约6、或2至约4个碳原子;

[0289] R⁵基团各自独立地为H、脂族基团、在每种情况下具有最多达约30个碳原子的羟基取代的或胺取代的脂族基团。通常,R⁵基团为H或低级烷基(具有1至约5个碳原子的烷基),尤其是H。这类亚烷基多胺包括:亚甲基多胺、亚乙基多胺、亚丁基多胺、亚丙基多胺、亚戊基多胺、亚己基多胺和亚庚基多胺。还包括这类胺的高级同系物和相关氨基烷基取代的哌嗪。

[0290] 用于制备聚烯烃取代的胺的具体亚烷基多胺如下:乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、丙二胺、3-二甲基氨基丙胺、三亚甲基二胺、六亚甲基二胺、十亚甲基二胺、八亚甲基二胺、二(七亚甲基)三胺、三亚丙基四胺、五亚甲基六胺、二(三亚甲基三胺)、N-(2-氨基乙基)哌嗪和1,4-双(2-氨基乙基)哌嗪。

[0291] 出于成本和效果的目的,亚烷基多胺,如以上提及的那些,是特别合适的。该类多胺详细地记载于Encyclopedia of Chemical Technology,第二版,Kirk-Othmer,第7卷,第27-39页,Inter-science Publishers,division of John Wiley&Sons,1965中的章“Diamine und **höhere** Amine” [Diamines and Higher Amines]中。这类化合物最方便地通过亚烷基氯化物与氨的反应或通过乙二胺与开环试剂如氨的反应而制备。这些反应导致制备亚烷基多胺的复杂混合物,包括环状缩合产物如哌嗪。

[0292] 其他合适类型的多胺混合物为作为汽提上述多胺混合物的残余物而形成的产物,其经常称为“多胺残渣 (polyamine bottoms)”。通常,亚烷基多胺底部产物为包含少于两种通常小于1重量%的在约200℃以下沸腾的物料的那些。这类亚烷基多胺残渣的典型实例为购自得克萨斯州的弗里波特的Dow Chemical Company的称为“E 100”的产品。这些亚烷基多胺残渣包含环状缩合产物如哌嗪和二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等的高级类似物。

[0293] 包含羟基的多胺包括:在氮原子上具有一个或多个羟烷基取代基的羟烷基亚烷基多胺。这类多胺可通过使上述亚烷基多胺与一种或多种环氧烷(例如环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷)反应而制备。类似的环氧烷-烷醇胺反应产物还可为,例如伯烷醇胺、仲烷醇胺或叔烷醇胺与环氧乙烷、环氧丙烷或更高级的环氧化物以1:1至1:2的摩尔比反应的产物。进行这类反应的反应物比例和温度是本领域技术人员已知的。

[0294] 在另一个实施方案中,羟烷基取代的亚烷基多胺可为其中羟烷基为羟基低级烷基(即具有少于8个碳原子)的化合物。这类羟烷基取代的多胺的实例包括N-(2-羟乙基)乙二胺(也称为2-(2-氨基乙基氨基)乙醇)、N,N-双(2-羟乙基)乙二胺、1-(2-羟乙基)哌嗪、单羟基丙基取代的二亚乙基三胺、二羟基丙基取代的四亚乙基五胺和N-(3-羟丁基)四亚甲基二胺。

[0295] 芳基多胺为上述芳族单胺的类似物。芳基多胺的实例包括:N,N'-二正丁基-对苯二胺和双(对氨基苯基)甲烷。

[0296] 杂环单胺和多胺可包括:氮丙啶、氮杂环丁烷、氮杂环戊烷(azolidines)、吡啶、吡咯、吡啶、咪唑、哌啶、异吡啶、嘌呤、吗啉、硫代吗啉、N-氨基烷基吗啉、N-氨基烷基硫代吗啉、N-氨基烷基哌嗪、N,N'-二氨基烷基哌嗪、氮杂卓(azepines)、吡辛因(azocines)、偶氮宁、azecines和上述化合物各自的四氢化衍生物、二氢化衍生物和全氢化衍生物以及这些杂环胺中的两种或多种的混合物。典型的杂环胺为杂环中仅具有氮、氧和/或硫的饱和5元或6元杂环胺,尤其是哌啶、哌嗪、硫代吗啉、吗啉、吡咯烷等。特别优选哌啶、氨基烷基取代的哌啶、哌嗪、氨基烷基取代的哌嗪、吗啉、氨基烷基取代的吡咯烷和氨基烷基取代的吡咯烷。通常,氨基烷基取代基与为杂环的一部分的氮原子键合。

[0297] 这类杂环胺的具体实例包括N-氨基丙基吗啉、N-氨基乙基哌嗪和N,N'-二氨基乙基哌嗪。羟基杂环多胺也是合适的。实例包括:N-(2-羟乙基)环己胺、3-羟基环戊胺、对羟基苯胺和N-羟乙基哌嗪。

[0298] 聚烯烃取代的胺的实例如下:聚(丙烯)胺、聚(丁烯)胺、N,N-二甲基聚异丁烯胺;聚丁烯吗啉、N,N-聚(丁烯)乙二胺、N-聚(丙烯)三亚甲基二胺、N-聚(丁烯)、二亚乙基三胺、N,N'-聚(丁烯)四亚乙基五胺和N,N-二甲基-N'-聚(丙烯)-1,3-丙二胺。

[0299] 这类聚烯烃取代的胺的数均分子量为约500至约5000,例如1000至约1500或约500至约3000。

[0300] 任何上述聚烯烃取代的胺——其为仲胺或伯胺——可用又称为季铵化剂的烷基化剂烷基化成叔胺,所述季铵化剂如硫酸二烷基酯、烷基卤化物、烃基取代的碳酸酯;与酸组合的烃基环氧化物及其混合物。如果使用特定的季铵化剂,如烷基卤化物或硫酸二烷基酯,则可能需要提供碱或碱性组合物,如碳酸钠或氢氧化钠,以得到游离叔胺形式。伯胺需要2当量的烷基化剂和2当量的碱,以获得叔胺。在另一个实施方案中,伯胺的烷基化经常可以四个连续步骤进行,首先用烷基化剂处理,用碱处理进行第二次处理,然后重复这两个步骤。在另一个实施方案中,伯胺的烷基化在一个步骤中进行,例如使用2摩尔的烷基卤化物在过量非均相碱(如碳酸钠)的存在下进行。多胺可按照本身已知的方式进行完全或部分烷基化。

[0301] 在另一个实施方案中,对伯胺和仲胺进行烷基化以形成叔胺可用环氧化物进行。与使用烷基卤化物不同,在使用环氧化物的情况下无需用碱处理以获得游离胺。通常,在用环氧化物对胺进行烷基化的情况下,对于胺中的每个氢原子使用至少1摩尔的环氧化物。在用环氧化物得到叔胺的烷基化中,既不需要额外的酸也不需要碱。

[0302] 另外,特别优选聚异丁烯二甲胺,其可通过使聚异丁烯(M_n 1000)加氢甲酰基化并随后用二甲胺进行还原胺化获得;参见W02008/060888的实施例B。

[0303] A4.4) 烃基取代的酰化剂与包含氮原子或氧原子且还包含至少一个可季铵化氨基的化合物的反应产物

[0304] 这类化合物记载于,例如申请人的W02013/000997中,其在此通过引证的方式明确地纳入。

[0305] 合适的烃基取代的多羧酸化合物或烃基取代的酰化剂,包括:

[0306] 所使用的多羧酸化合物为脂族二元羧酸或多元羧酸(例如三元羧酸或四元羧酸),尤其是二元羧酸、三元羧酸或四元羧酸及其类似物,如酸酐或低级烷基酯(部分或完全酯化的),并且任选地被一个或多个(例如2或3个),尤其是长链烷基基团和/或高分子量烃基基团,尤其是聚亚烷基基团取代。实例为 C_3 - C_{10} 多羧酸,如二羧酸丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸,及其支链类似物;以及三羧酸柠檬酸;及其酸酐或低级烷基酯。多羧酸化合物也可由相应的单不饱和酸并增加至少一个长链烷基基团和/或高分子量烃基基团而获得。合适的单不饱和酸的实例为富马酸、马来酸、衣康酸。

[0307] 疏水性的“长链”或“高分子量”烃基基团——其确保季铵化的产物在燃料中具有足够的溶解度——的数均分子量(M_n)为85至20000,例如113至10 000、或200至10 000或350至5000,例如350至3000、500至2500、700至2500、或800至1500。典型的疏水性烃基基团包括聚丙烯基、聚丁烯基和聚异丁烯基基团,它们例如具有3500至5000、350至3000、500至2500、700至2500和800至1500的数均分子量 M_n 。

[0308] 合适的烃基取代的化合物记载于例如DE 43 19 672和W0 2008/138836中。

[0309] 合适的烃基取代的多羧酸化合物还包括这类烃基取代的多羧酸化合物的聚合形式,尤其是二聚形式。二聚形式包括,例如,两个酸酐基团,其在本发明的制备方法中可独立地与可季铵化氮化合物反应。

[0310] 与上述多羧酸化合物反应的可季铵化氮化合物选自

[0311] a) 羟烷基取代的单胺或多胺,其具有至少一个季铵化的(例如胆碱)或可季铵化的伯氨基、仲氨基或叔氨基;

[0312] b) 直链或支链的,环状的,杂环芳族多胺或非芳族多胺,其具有至少一个伯氨基或仲氨基(具有酸酐-反应性)且具有至少一个季铵化的或可季铵化的伯氨基、仲氨基或叔氨基;

[0313] c) 哌嗪。

[0314] 可季铵化氮化合物尤其选自

[0315] d) 羟烷基取代的伯单胺、仲单胺、叔单胺或季单胺以及羟烷基取代的伯二胺、仲二胺、叔二胺或季二胺;

[0316] e) 具有两个伯氨基的直链或支链脂族二胺;具有至少一个伯氨基和至少一个仲氨基的二胺或多胺;具有至少一个伯氨基和至少一个叔氨基的二胺或多胺;具有至少一个伯氨基和至少一个季氨基的二胺或多胺;具有两个伯氨基的芳族碳环二胺;具有两个伯氨基的芳族杂环多胺;具有一个伯氨基和一个叔氨基的芳族或非芳族杂环。

[0317] 合适的“羟烷基取代的单胺或多胺”的实例为具有至少一个羟烷基取代基,例如1、2、3、4、5或6个羟烷基取代基的那些。

[0318] “羟烷基取代的单胺”的实例包括:N-羟烷基单胺、N,N-二羟烷基单胺和N,N,N-三羟烷基单胺,其中羟烷基是相同或不同的且也如上所定义。羟烷基尤其是2-羟乙基、3-羟丙基或4-羟丁基。

[0319] 例如,可提及以下“羟烷基取代的多胺”且尤其是“羟烷基取代的二胺”:N-羟烷基亚烷基二胺、N,N-二羟烷基亚烷基二胺,其中羟烷基是相同或不同的且也如上所定义。羟烷基尤其是2-羟乙基、3-羟丙基或4-羟丁基;亚烷基尤其是亚乙基、亚丙基或亚丁基。

[0320] 合适的“二胺”为亚烷基二胺,及其N-烷基取代的类似物,如N-单烷基化亚烷基二胺和N,N-二烷基化亚烷基二胺或N,N'-二烷基化亚烷基二胺。亚烷基尤其是如上所定义的直链或支链C₁₋₇-亚烷基或C₁₋₄-亚烷基。烷基尤其是如上所定义的C₁₋₄-烷基。实例尤其是乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺及其异构体、戊二胺及其异构体、己二胺及其异构体、庚二胺及其异构体,以及上述二胺化合物的单或多(例如单或双)C₁-C₄-烷基化的(例如甲基化的)衍生物,如3-二甲基氨基-1-丙胺(DMAPA)、N,N-二乙基氨基丙胺和N,N-二甲基氨基乙胺。

[0321] 合适的直链“多胺”为,例如,二亚烷基三胺、三亚烷基四胺、四亚烷基五胺、五亚烷基六胺及其N-烷基取代的类似物,如N-单烷基化亚烷基多胺和N,N-二烷基化亚烷基多胺或N,N'-二烷基化亚烷基多胺。亚烷基尤其为如上所定义的直链或支链C₁₋₇-亚烷基或C₁₋₄-亚烷基。烷基尤其为如上所定义的C₁₋₄-烷基。

[0322] 实例尤其为二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚甲基六胺、二亚丙基三胺、三亚丙基四胺、四亚丙基五胺、五亚丙基六胺、二亚丁基三胺、三亚丁基四胺、四亚丁基五胺、五亚丁基六胺;及其N,N-二烷基衍生物,尤其是其N,N-二-C₁₋₄-烷基衍生物。实例包括:N,N-二甲基二亚甲基三胺、N,N-二乙基二亚甲基三胺、N,N-二丙基二亚甲基三胺、N,N-二甲基二亚乙基-1,2-三胺、N,N-二乙基二亚乙基-1,2-三胺、N,N-二丙基二亚乙基-1,2-三胺、N,N-二甲基二亚丙基-1,3-三胺(即DMAPAPA)、N,N-二乙基二亚丙基-1,3-三胺、N,N-二丙基二亚丙基-1,3-三胺、N,N-二甲基二亚丁基-1,4-三胺、N,N-二乙基二亚丁基-1,4-三胺、N,N-二丙基二亚丁基-1,4-三胺、N,N-二甲基二亚戊基-1,5-三胺、N,N-二乙基二亚戊基-1,5-三胺、N,N-二丙基二亚戊基-1,5-三胺、N,N-二甲基二亚己基-1,6-三胺、N,N-二乙

基二亚己基-1,6-三胺和N,N-二丙基二亚己基-1,6-三胺。

[0323] 具有两个伯氨基的“芳族碳环二胺”为苯、联苯、萘、四氢化萘、茛、茛和菲的二氨基取代的衍生物。

[0324] 具有两个伯氨基的“芳族或非芳族杂环多胺”为以下杂环被两个氨基取代的衍生物：

[0325] -5元或6元饱和或不饱和杂环，其包含一至两个氮原子和/或一个氧原子或硫原子或一个或两个氧原子和/或硫原子作为环成员，例如四氢呋喃、吡咯烷、异噁唑烷、异噻唑烷、吡唑烷、噁唑烷、噻唑烷、咪唑烷、吡咯啉、哌啶、哌啶基、1,3-二氧六环、四氢吡喃、六氢吡嗪、六氢嘧啶、哌嗪；

[0326] -5元芳族杂环，其除碳原子之外还包含一个、两个或三个氮原子或一个或两个氮原子和一个硫原子或氧原子作为环成员，例如呋喃、硫杂环己烷(thiane)、吡咯、吡唑、噁唑、噻唑、咪唑和1,3,4-三唑；异噁唑、异噻唑、噻二唑、噁二唑；

[0327] -6元杂环，其除碳原子之外还包含一个或两个，或一个、两个或三个氮原子作为环成员，例如吡啶基、哒嗪、嘧啶、吡嗪基、1,2,4-三嗪、1,3,5-三嗪-2-基。

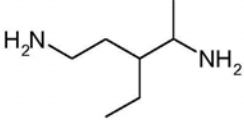
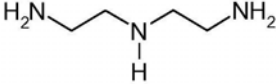
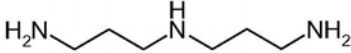
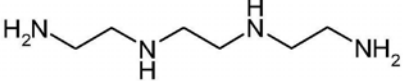
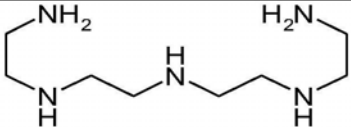
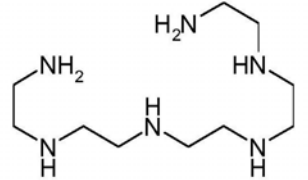
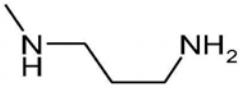
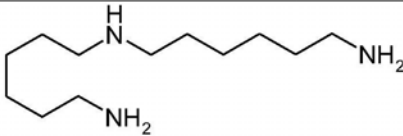
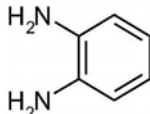
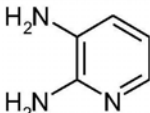
[0328] “具有一个伯氨基和一个叔氨基的芳族或非芳族杂环”为，例如，上述N-杂环，其在至少一个环氮原子上被氨基烷基化且尤其带有氨基-C₁₋₄-烷基。

[0329] “具有一个叔氨基和一个羟烷基的芳族或非芳族杂环”为，例如，上述N-杂环，其在至少一个环氮原子上被羟烷基化且尤其带有羟基-C₁₋₄-烷基。

[0330] 应当特别提及尤其是以下组的各类可季铵化氮化合物：

[0331] 组1：

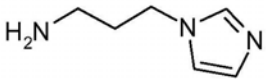
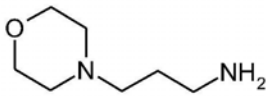
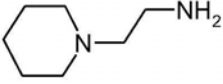
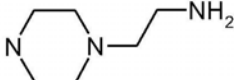
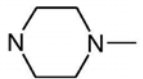
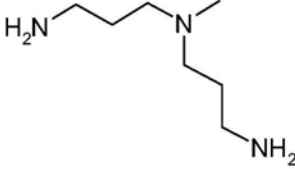
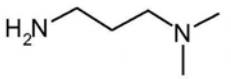
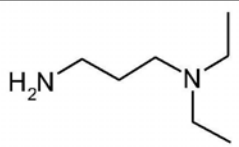
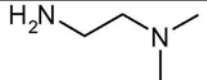
名称	通式
具有伯第二氮原子的二胺	
乙二胺	
1,2-丙二胺	
1,3-丙二胺	
[0332] 同分异构的丁二胺，例如	
1,5-戊二胺	
同分异构的戊二胺，例如	
同分异构的己二胺，例如	

名称	通式
同分异构的庚二胺，例如	
具有仲第二氮原子的二胺或多胺	
二亚乙基三胺 (DETA)	
二亚丙基三胺 (DPTA), 3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)	
三亚乙基四胺 (TETA)	
四亚乙基五胺 (TEPA)	
[0333] 五亚乙基六胺	
N-甲基-3-氨基-1-丙胺	
双六亚甲基三胺	
芳族化合物	
二氨基苯，例如	
二氨基吡啶，例如	



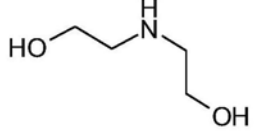
[0334] 组2:

[0335]

名称	通式
杂环	

名称	通式
1-(3-氨基丙基)咪唑	
4-(3-氨基丙基)吗啉	
1-(2-氨基乙基哌啶)	
2-(1-哌嗪基)乙胺 (AEP)	
N-甲基哌嗪	
[0336] 具有叔第二氮原子的胺	
3,3-二氨基-N-甲基二丙胺	
3-二甲基氨基-1-丙胺 (DMAPA)	
N,N-二乙基氨基丙胺	
N,N-二甲基氨基乙胺	

[0337] 组3:

名称	通式
具有伯胺和仲胺的醇	
乙醇胺	
3-羟基-1-丙胺	
二乙醇胺	

[0338]

名称	通式
二异丙醇胺	
N-(2-羟乙基)乙二胺	
具有叔胺的醇	
三乙醇胺, (2,2',2''-次氨基三乙醇)	
[0339] 1-(3-羟丙基)咪唑	
三(羟甲基)胺	
3-二甲基氨基-1-丙醇	
3-二乙基氨基-1-丙醇	
2-二甲基氨基-1-乙醇	
4-二乙基氨基-1-丁醇	

[0340] 羟基取代的多羧酸化合物可在热控制条件下与可季铵化氮化合物反应,从而基本上没有缩合反应。更具体而言,在这种情况下没有观察到反应的水的形成。更具体而言,这一反应在10至80℃,尤其是20至60℃或30至50℃的范围内的温度下进行。反应时间范围可为数分钟或数小时,例如约1分钟至最长达约10小时。反应可在约0.1至2atm的压力下进行,但尤其在约标准压力下进行。例如,惰性气体气氛是适当的,例如氮气。

[0341] 更具体而言,反应也可在促进缩合的高温下进行,例如在90至100℃或100至170℃的范围内进行。反应时间可在数分钟或数小时的范围内,例如约1分钟至最长达约10小时。

反应可在约0.1至2atm的压力下进行,但尤其是在约标准压力下进行。

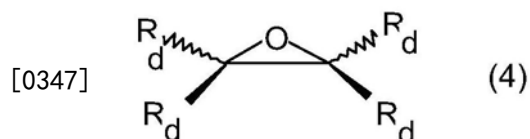
[0342] 首先尤其是以约等摩尔的量加入反应物;任选地,稍微摩尔过量的多羧酸化合物,例如过量0.05至0.5倍(例如过量0.1至0.3倍),是理想的。如果需要,可首先将反应物加入到合适的惰性有机脂族或芳族溶剂或其混合物中。典型的实例为,例如,Solvesso系列溶剂、甲苯或二甲苯。溶剂还可用于例如从反应混合物中共沸除去缩合反应的水。然而,更具体而言,这些反应在没有溶剂的情况下进行。

[0343] 如此形成的反应产物理论上可进一步纯化,或可除去溶剂。然而,通常,这并非绝对必要,因此反应产物可在不经过进一步纯化的情况下被转移到下一个合成步骤,即季铵化反应。

[0344] 应当特别提及聚异丁烯琥珀酸酐(购自BASF的**Glissopal®** SA,由聚异丁烯(Mn 1000)和马来酸酐按照已知的方式制得)和N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷(CAS 109-55-7)的缩合产物,参见W0 2013/000997的制备实施例1。

[0345] A5) 通式(4)的环氧化物:

[0346] 根据本发明,至少一个可季铵化叔氮原子用至少一种选自环氧化物,尤其是烃基环氧化物的季铵化剂进行季铵化。



[0348] 其中存在的R_d基团是相同或不同的且各自为H或烃基基团,其中所述烃基基团具有至少1至10个碳原子。更具体而言,其为脂族或芳族基团,例如直链或支链C₁₋₁₀-烷基基团、或芳族基团如苯基或C₁₋₄-烷基苯基。

[0349] 合适的烃基环氧化物的实例包括脂族和芳族环氧烷如,更具体而言,C₂₋₁₂-环氧烷如环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、2-甲基-1,2-环氧丙烷(氧化异丁烯)、1,2-环氧戊烷、2,3-环氧戊烷、2-甲基-1,2-环氧丁烷、3-甲基-1,2-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、2,3-环氧己烷、3,4-环氧己烷、2-甲基-1,2-环氧戊烷、2-乙基-1,2-环氧丁烷、3-甲基-1,2-环氧戊烷、1,2-环氧癸烷、1,2-环氧十二烷或4-甲基-1,2-环氧戊烷;以及芳族取代的环氧乙烷如任选的取代的氧化苯乙烯,尤其是氧化苯乙烯或氧化4-甲基苯乙烯。

[0350] A6) 本发明添加剂的制备

[0351] a) 季铵化

[0352] 季铵化按照本身已知方式进行。

[0353] 为了进行季铵化,叔胺与至少一种上式2的化合物混合,尤其是按照实现所需季铵化所需要的化学计量混合。按每当量的可季铵化叔氮原子计,可使用,例如,0.1至5.0、0.2至3.0或0.5至2.5当量的季铵化剂。然而,更具体而言,对于叔胺使用约1至2当量的季铵化剂,以完全季铵化叔氨基。

[0354] 在此典型的操作温度在50至180°C,例如90至160°C或100至140°C的范围内。反应时间可在数分钟或数小时的范围内,例如约10分钟至最多达约24小时。此反应可在约0.1至20bar(例如1至10bar或1.5至3bar)的压力下进行,但尤其是在约标准压力下进行。

[0355] 如果需要,可首先将反应物加入到合适的惰性有机脂族或芳族溶剂或其混合物中

以进行季铵化。典型的实例为例如Solvesso系列溶剂、甲苯或二甲苯、或乙基己醇。然而，季铵化也可在没有溶剂的情况下进行。

[0356] 为了进行季铵化，加入催化活性量的酸是合适的。优选脂族单羧酸，例如C₁-C₁₈-单羧酸如，更具体而言，月桂酸、异壬酸或3,5,5-三甲基己酸或新癸酸，以及碳原子数在上述范围内的脂族二羧酸或多元脂族羧酸。季铵化也可在路易斯酸存在下进行。然而，季铵化也可在无任何酸的情况下进行。

[0357] b) 酯交换

[0358] 合适的条件是常识且记载于例如标准有机化学教科书，例如Vollhardt, Organic Chemistry, Wiley publishers、Morrison Boyd, Organic Chemistry, VCh, Otera, Esterification, Wiley publishers中。

[0359] c) 酰胺化

[0360] 合适的条件是常识且记载于例如标准有机化学教科书，例如Vollhardt, Organic Chemistry, Wiley publishers、Morrison Boyd, Organic Chemistry, VCh中。

[0361] d) 反应混合物的后处理

[0362] 如此形成的反应最终产物理论上可以进一步提纯，或者可以除去溶剂。任选地，可除去过量的试剂，例如过量的环氧化物、胺和/或醇。这可例如通过在标准压力下或在减压下引入氮气来实现。然而，为了改进产物的其他可加工性，也可在反应后加入溶剂，例如Solvesso系列溶剂、2-乙基己醇、或主要是脂族溶剂。然而，通常，这并非绝对必要，所以反应产物可以在不经过进一步纯化的情况下用作添加剂，任选地在与其他添加剂组分(参见下文)混合之后。

[0363] B1) 添加剂组合

[0364] 在一个优选实施方案中，本发明化合物可与如W0 2012/004300中所记载的季铵化的化合物组合，优选其中第5页第18行至第33页第5行，更优选制备实施例1，其中的每一个在此通过引用的方式清楚地纳入本公开中。

[0365] 在另一个优选实施方案中，本发明化合物可与如2014年6月6日提交的、未公开的国际申请PCT/EP2014/061834中所记载的季铵化的化合物组合，优选其中第5页第21行至第47页第34行，更优选制备实施例1至17。

[0366] 在另一个优选实施方案中，本发明化合物可与如W0 11/95819 A1中所记载的季铵化的化合物组合，优选其中第4页第5行至第13页第26行，更优选制备实施例2。

[0367] 在另一个优选实施方案中，本发明化合物可与如W0 11/110860 A1中所记载的季铵化的化合物组合，优选其中第4页第7行至第16页第26行，更优选制备实施例8、9、11和13。

[0368] 在另一个优选实施方案中，本发明化合物可与如W0 06/135881 A2中所记载的季铵化的化合物组合，优选其中第5页第14行至第12页第14行，更优选实施例1至4。

[0369] 在另一个优选实施方案中，本发明化合物可与如W0 10/132259 A1中所记载的季铵化的化合物组合，优选其中第3页第29行至第10页第21行，更优选实施例3。

[0370] 在另一个优选实施方案中，本发明化合物可与如W0 08/060888 A2中所记载的季铵化的化合物组合，优选其中第6页第15行至第14页第29行，更优选实施例1至4。

[0371] 在另一个优选实施方案中，本发明化合物可与如GB 2496514A中所记载的季铵化的化合物组合，优选其中的第[00012]至[00039]段，更优选实施例1至3。

[0372] 在另一个优选实施方案中,本发明化合物可与如WO 2013 070503 A1中所记载的季铵化的化合物组合,优选其中的第[00011]至[00039]段,更优选实施例1至5。

[0373] 作为可用于上述组合的合适组的本发明化合物的非限制性实施例,应特别提及来自上述实施方案1和2的那些。

[0374] 应提及烯烃-可聚合羧酸共聚物(即至少一种烯烃和至少一种可聚合羧酸的共聚物),其中所述共聚物包含至少一个游离羧酸侧基;其中所述可聚合羧酸为可聚合单羧酸或多羧酸,尤其是单羧酸或二羧酸(如C₄-C₈二羧酸),例如丙烯酸,甲基丙烯酸或马来酸,并且所述烯烃为至少一种可聚合C₁₈-C₂₆- α -烯烃,如尤其是C₁₈-C₂₂- α -烯烃、C₂₀-C₂₄- α -烯烃或尤其是C₂₀- α -烯烃。

[0375] 还应提及共聚物、含有共聚物的反应产物或其含有共聚物的部分,其中所述共聚物可通过以下反应获得:

[0376] (1) 使

[0377] a) 至少一种烯属不饱和的可聚合C₄-C₈-二羧酸酐,尤其是马来酸酐,与

[0378] b) 至少一种可聚合C₁₈-C₂₆- α -烯烃,如尤其是C₁₈-C₂₂- α -烯烃、C₂₀-C₂₄- α -烯烃或尤其是C₂₀- α -烯烃,共聚合;

[0379] (2) 随后使来自步骤(1)的共聚物通过来自步骤(1)的共聚物的酸酐基团与水的部分反应或完全反应而衍生化,以形成含有羧基的共聚物衍生物。

[0380] B2) 其他添加剂组分

[0381] 添加有本发明的季铵化添加剂的燃料是汽油燃料或尤其是中间馏分燃料,特别是柴油燃料。

[0382] 所述燃料可包含其他常规添加剂以改善效率和/或抑制磨损。

[0383] 在柴油燃料的情况下,它们主要是常规清净添加剂、载体油、冷流动改进剂、润滑性改进剂、腐蚀抑制剂、反乳化剂、去雾剂、消泡剂、十六烷值改进剂、燃烧改进剂、抗氧化剂或稳定剂、抗静电剂、金属茂、金属减活剂、染料和/或溶剂。

[0384] 在汽油燃料的情况下,它们尤其为润滑性改进剂(摩擦改进剂)、腐蚀抑制剂、反乳化剂、去雾剂、消泡剂、燃烧改进剂、抗氧化剂或稳定剂、抗静电剂、金属茂、金属减活剂、染料和/或溶剂。

[0385] 合适的共添加剂的典型实例在以下部分中列出:

[0386] B1) 清净添加剂

[0387] 常规的清净添加剂优选为两亲性物质,其具有至少一个数均分子量(Mn)为85至2000的疏水性烃基和至少一个选自以下的极性部分:

[0388] (Da) 具有最多达6个氮原子的单氨基或多氨基,其中至少一个氮原子具有碱性;

[0389] (Db) 硝基,任选地与羟基结合;

[0390] (Dc) 与其中至少一个氮原子具有碱性的单氨基或多氨基结合的羟基;

[0391] (Dd) 羧基或其碱金属或碱土金属盐;

[0392] (De) 磺酸基或其碱金属或碱土金属盐;

[0393] (Df) 聚氧-C₂-C₄亚烷基部分,其被羟基、其中至少一个氮原子具有碱性的单氨基或多氨基封端,或被氨基甲酸酯基封端;

[0394] (Dg) 羧酸酯基;

[0395] (Dh) 衍生自琥珀酸酐并具有羟基和/或氨基和/或酰氨基和/或酰亚氨基的部分；和/或

[0396] (Di) 通过取代酚与醛和单胺或多胺的曼尼希 (Mannich) 反应获得的部分。

[0397] 上述清净添加剂中的疏水性烃基(其确保在燃料中的足够的溶解度)的数均分子量(Mn)为85至20 000,优选113至10 000,更优选300至5000,甚至更优选300至3000,甚至更尤其优选500至2500,且尤其是700至2500,特别是800至1500。有用的典型疏水性烃基,尤其是与极性基团结合的疏水性烃基,尤其为数均分子量Mn在每种情况下优选为300至5000,更优选300至3000,甚至更优选500至2500,甚至更尤其优选700至2500,且尤其是800至1500的聚丙烯基、聚丁烯基和聚异丁烯基。

[0398] 上述组的清净添加剂的实例包括以下:

[0399] 包含单氨基或多氨基(Da)的添加剂优选为聚烯烃单胺或聚烯烃多胺,其基于聚丙烯或基于高反应性(即,主要含有末端双键)或常规(即,主要含有内部双键)的聚丁烯或聚异丁烯,其Mn=300至5000,更优选500至2500且尤其是700至2500。基于高反应性聚异丁烯的此类添加剂尤其已知于EP-A 244 616,所述添加剂可由可包含最多达20重量%的正丁烯单元的聚异丁烯通过加氢甲酰基化以及与氨、单胺或多胺(如二甲基氨基丙基胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或四亚乙基五胺)进行还原胺化来制备。当主要含有内部双键(通常位于 β 位和 γ 位)的聚丁烯或聚异丁烯在添加剂的制备中用作原料时,可能的制备路线是通过氯化并随后胺化,或通过用空气或臭氧氧化双键,以得到羰基或羧基化合物,并随后在还原性(氢化)条件下胺化。此处用于胺化的胺可以是,例如,氨、单胺或上述多胺。基于聚丙烯的相应的添加剂更具体地记载于WO-A 94/24231中。

[0400] 其他具体的包含单氨基(Da)的添加剂为平均聚合度P=5至100的聚异丁烯与氮氧化物或氮氧化物和氧气的混合物的反应产物的氢化产物,更具体地如WO-A 97/03946中所记载。

[0401] 其他具体的包含单氨基(Da)的添加剂是可由聚异丁烯环氧化物通过与胺反应并随后脱氢和氨基醇还原而获得的化合物,更具体地如DE-A 196 20 262中所记载。

[0402] 包含任选地与羟基结合的硝基(Db)的添加剂优选为平均聚合度P=5至100或10至100的聚异丁烯与氮氧化物或氮氧化物和氧气的混合物的反应产物,更具体地如WO-A 96/03367和WO-A 96/03479中所记载。这些反应产物通常为纯硝基聚异丁烯(例如 α , β -二硝基聚异丁烯)和混合羟基硝基聚异丁烯(例如 α -硝基- β 羟基聚异丁烯)的混合物

[0403] 包含与单氨基或多氨基结合的羟基(Dc)的添加剂尤其为聚异丁烯环氧化物与氨或单胺或多胺的反应产物,所述聚异丁烯环氧化物可由优选主要含有末端双键且Mn=300至5000的聚异丁烯获得,更具体地如EP-A 476 485中所记载。

[0404] 包含羧基或其碱金属盐或碱土金属盐(Dd)的添加剂优选为C₂-至C₄₀-烯烃与马来酸酐的共聚物,其总摩尔质量为500至20 000,并且其中一些或全部羧基已被转化成碱金属盐或碱土金属盐,并且任何剩余的羧基已与醇或胺反应。这类添加剂更具体地由EP-A 307 815公开。这类添加剂主要用于防止阀座磨损,并如WO-A 87/01126中所记载的可为利地与常规燃料清净剂如聚(异)丁烯胺或聚醚胺结合使用。

[0405] 包含磺酸基或其碱金属盐或碱土金属盐(De)的添加剂优选为磺基琥珀酸烷基酯的碱金属盐或碱土金属盐,更具体地如EP-A 639 632中所记载。这类添加剂主要用于防止

阀座磨损,并可有利地与常规燃料清净剂如聚(异)丁烯胺或聚醚胺结合使用。

[0406] 包含聚氧-C₂-C₄-亚烷基部分(Df)的添加剂优选为聚醚或聚醚胺,其可通过C₂-至C₆₀-烷醇、C₆-至C₃₀-烷二醇、单-C₂-至C₃₀-烷基胺或二-C₂-至C₃₀-烷基胺、C₁-至C₃₀-烷基环己醇或C₁-至C₃₀-烷基酚与每羟基或氨基1至30mol的环氧乙烷和/或环氧丙烷和/或环氧丁烷的反应而获得,并且在聚醚胺的情况下通过与氨、单胺或多胺的后续还原胺化而获得。这类产物更具体地记载于EP-A 310 875、EP-A 356 725、EP-A700 985和US-A 4 877 416中。在聚醚的情况下,这类产物还具有载体油特性。其典型实例为十三醇丁氧基化物或异十三醇丁氧基化物、异壬基酚丁氧基化物以及聚异丁烯醇丁氧基化物和丙氧基化物,以及与氨的相应的反应产物。

[0407] 包含羧酸酯基(Dg)的添加剂优选为单羧酸、二羧酸或三羧酸与长链烷醇或多元醇的酯,尤其是在100°C下的最小粘度为2mm²/s的那些酯,更具体地如DE-A 38 38 918中所记载。所用的单羧酸、二羧酸或三羧酸可以为脂族酸或芳族酸,且特别合适的酯醇或酯多元醇为具有例如6至24个碳原子的长链代表物。酯的典型代表物为以下物质的己二酸酯、邻苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯和偏苯三酸酯:异辛醇、异壬醇、异癸醇和异十三醇。这类产物同样满足载体油特性。

[0408] 包含衍生自琥珀酸酐且具有羟基和/或氨基和/或酰氨基和/或尤其是酰亚氨基(Dh)的部分的添加剂优选为烷基或烯基取代的琥珀酸酐的相应衍生物,且尤其是聚异丁烯基琥珀酸酐的相应衍生物,其可以通过使Mn优选=300至5000,更优选300至3000,甚至更优选500至2500,甚至更尤其优选700至2500且尤其是800至1500的常规或高反应性聚异丁烯与马来酸酐通过烯反应的热途径或经由氯化聚异丁烯反应而获得。含有羟基和/或氨基和/或酰氨基和/或酰亚氨基的部分为,例如,羧酸基;单胺的酸酰胺;二胺或多胺的酸酰胺,其除了酰胺官能之外还具有游离胺基团;具有酸和酰胺官能的琥珀酸衍生物;具有单胺的羧酰亚胺;具有二胺或多胺的羧酰亚胺,其除了酰亚胺官能之外还具有游离胺基团;或二酰亚胺,其通过二胺或多胺与两种琥珀酸衍生物的反应形成。然而,在酰亚氨基部分D(h)存在下,本发明上下文中的其他清净添加剂的用量仅最高达具有甜菜碱结构的化合物的重量的100%。这类燃料添加剂是公知常识并记载于例如文件(1)和(2)中。其优选为烷基或烯基取代的琥珀酸或其衍生物与胺的反应产物,更优选为聚异丁烯基取代的琥珀酸或其衍生物与胺的反应产物。本发明特别关注与脂族多胺(多亚烷基胺)的反应产物,其具有酰亚胺结构,所述脂族多胺,例如,尤其是乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺和六亚乙基七胺。

[0409] 包含通过取代酚与醛和单胺或多胺的曼尼希反应获得的部分(Di)的添加剂优选为聚异丁烯取代的酚与甲醛和单胺或多胺的反应产物,所述单胺或多胺如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺或二甲基氨基丙基胺。聚异丁烯基取代的酚可源自Mn=300至5000的常规或高反应性聚异丁烯。这类“聚异丁烯曼尼希碱”更具体地记载于EP-A 831 141中。

[0410] 所提及的一种或多种清净添加剂可以如下的量加入到燃料中:使这些清净添加剂的剂量比率优选为25至2500重量ppm,尤其是75至1500重量ppm,特别是150至1000重量ppm。

[0411] B2) 载体油

[0412] 另外使用的载体油可以是矿物的或合成性质的。合适的矿物载体油是在原油加工

中获得的馏分,如光亮油或粘度例如为SN500-2000等级的基础油;以及芳族烃、石蜡烃和烷氧基烷醇。同样有用的是在矿物油的精炼中获得且称为“加氢裂化油”的馏分(沸程为约360℃至500℃的真空馏分段,其可由已在高压下催化氢化并异构化以及脱石蜡化的天然矿物油获得)。同样合适的是上述矿物载体油的混合物。

[0413] 合适的合成载体油的实例为聚烯烃(聚 α 烯烃或聚内烯烃)、(聚)酯、(聚)烷氧基化物、聚醚、脂族聚醚胺、烷基酚起始的聚醚、烷基酚起始的聚醚胺以及长链烷醇的羧酸酯。

[0414] 合适的聚烯烃的实例为 $M_n=400$ 至1800的烯烃聚合物,特别是基于聚丁烯或聚异丁烯(氢化或未氢化)的烯烃聚合物。

[0415] 合适的聚醚或聚醚胺的实例优选为包含聚氧-C₂-至C₄-亚烷基部分的化合物,其可以通过以下方法获得:使C₂-至C₆₀-烷醇、C₆-至C₃₀-烷二醇、单-C₂-至C₃₀-烷基胺或二-C₂-至C₃₀-烷基胺、C₁-至C₃₀-烷基环己醇或C₁-至C₃₀-烷基酚与每羟基或氨基1至30mol的环氧乙烷和/或环氧丙烷和/或环氧丁烷反应,并且在聚醚胺的情况下,随后用氨、单胺或多胺进行还原胺化。这类产物更具体地记载于EP-A 310 875、EP-A356 725、EP-A 700 985和US-A 4, 877, 416中。例如,所用的聚醚胺可以是聚-C₂-至C₆-环氧烷胺或其官能衍生物。其典型实例为十三醇丁氧基化物或异十三醇丁氧基化物、异壬基酚丁氧基化物以及聚异丁烯醇丁氧基化物和丙氧基化物,以及与氨的相应的反应产物。

[0416] 长链烷醇的羧酸酯的实例更具体地为单羧酸、二羧酸或三羧酸与长链烷醇或多元醇的酯,更具体地如DE-A 38 38 918所记载。所用的单羧酸、二羧酸或三羧酸可以为脂族酸或芳族酸;特别合适的酯醇或酯多元醇为具有例如6至24个碳原子的长链代表物。酯的典型代表物是以下物质的己二酸酯、邻苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯和偏苯三酸酯:异辛醇、异壬醇、异癸醇和异十三醇,例如邻苯二甲酸二(正或异十三烷基)酯。

[0417] 其他合适的载体油体系记载于例如DE-A 38 26 608、DE-A 41 42 241、DE-A 43 09 074、EP-A 452 328和EP-A 548 617中。

[0418] 特别合适的合成载体油的实例为醇起始的聚醚,其每个醇分子具有约5至35个,优选约5至30个,更优选10至30个且尤其是15至30个C₃-至C₆-环氧烷单元,例如环氧丙烷、环氧正丁烷和环氧异丁烷单元或其混合物。合适的起始醇的非限制性实例是长链烷醇或被长链烷基取代的酚,其中长链烷基尤其为直链或支链C₆-至C₁₈-烷基基团。具体实例包括十三醇和壬基酚。特别优选的醇起始的聚醚为一元脂族C₆-至C₁₈-醇与C₃-至C₆-环氧烷的反应产物(聚醚化产物)。一元脂族C₆-C₁₈-醇的实例为己醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、壬基醇、癸醇、3-丙基庚醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十八醇及其结构异构体和位置异构体。所述醇可以纯异构体的形式或以工业级混合物的形式使用。特别优选的醇为十三醇。C₃-至C₆-环氧烷的实例为环氧丙烷(如1,2-环氧丙烷)、环氧丁烷(如1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环氧异丁烷或四氢呋喃)、环氧戊烷和环氧己烷。其中特别优选C₃-至C₄-环氧烷,即环氧丙烷(如1,2-环氧丙烷)和环氧丁烷(如1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷和环氧异丁烷)。尤其使用环氧丁烷。

[0419] 其他合适的合成载体油是烷氧基化烷基酚,如DE-A 10 102 913中所记载。

[0420] 特别的载体油是合成载体油,特别优选上述醇起始的聚醚。

[0421] 载体油或不同载体油的混合物以优选1至1000重量ppm,更优选10至500重量ppm且尤其是20至100重量ppm的量加入到燃料中。

[0422] B3) 冷流动改进剂

[0423] 合适的冷流动改进剂原则上是能改善中间馏分燃料或柴油燃料在冷条件下的流动性能的所有有机化合物。针对所要达到的目的,它们必须具有足够的油溶解性。更具体而言,针对该目的的有用的冷流动改进剂是通常在化石来源的中间馏分的情况下(即在常规矿物柴油燃料的情况下)使用的冷流动改进剂(中间馏分流动改进剂, MDFI)。然而,当用于常规柴油燃料中时,还可以使用部分或主要具有蜡抗沉降添加剂(WASA)的性能的有机化合物。它们还可以部分或主要起到成核剂的作用。还可以使用有效用作MDFI和/或有效用作WASAs和/或有效用作成核剂的有机化合物的混合物。

[0424] 冷流动改进剂通常选自:

[0425] (K1) C₂-至C₄₀-烯烃与至少一种其他烯属不饱和单体的共聚物;

[0426] (K2) 梳型聚合物;

[0427] (K3) 聚氧化烯;

[0428] (K4) 极性氮化合物;

[0429] (K5) 磺基羧酸或磺酸或其衍生物;和

[0430] (K6) 聚(甲基)丙烯酸酯。

[0431] 可以使用来自具体种类(K1)至(K6)之一的不同代表物的混合物,或来自不同种类(K1)至(K6)的代表物的混合物。

[0432] 对于种类(K1)的共聚物,合适的C₂-至C₄₀-烯烃单体为,例如,具有2至20个且尤其是2至10个碳原子和1至3个且优选1或2个碳-碳双键,尤其是具有一个碳-碳双键的那些。在后一种情况中,碳-碳双键可以位于末端(α -烯烃)或内部。然而,优选 α -烯烃,特别优选具有2至6个碳原子的 α -烯烃,例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯以及特别是乙烯。

[0433] 在种类(K1)的共聚物中,至少一种其他烯属不饱和单体优选选自羧酸烯基酯、(甲基)丙烯酸酯和其他烯烃。

[0434] 当其他烯烃也进行共聚合时,其优选比上述C₂-至C₄₀-烯烃基础单体的分子量更高。当例如所用的烯烃基础单体是乙烯或丙烯时,合适的其他烯烃尤其是C₁₀-至C₄₀- α -烯烃。其他烯烃在大多数情况下仅当还使用具有羧酸酯官能的单体时另外共聚合。

[0435] 合适的(甲基)丙烯酸酯为,例如,(甲基)丙烯酸与C₁-至C₂₀-烷醇,尤其是C₁-至C₁₀-烷醇的酯,特别是与甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、壬醇和癸醇的酯,及其结构异构体。

[0436] 合适的羧酸烯基酯为,例如,具有2至21个碳原子的羧酸的C₂-至C₁₄-烯基酯,例如乙烯基酯和丙烯基酯,其烃基基团可以是直链或支链的。其中,优选乙烯基酯。在具有支链烃基基团的羧酸中,优选支链位于羧基的 α 位的那些,且所述 α -碳原子更优选为叔碳原子,即羧酸为被称为新羧酸的羧酸。然而,羧酸的烃基基团优选是直链的。

[0437] 合适的羧酸烯基酯的实例为乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯以及相应的丙烯基酯,优选乙烯基酯。特别优选的羧酸烯基酯是乙酸乙烯酯;由其得到的典型的组(K1)的共聚物是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物("EVAs"),其是最常用的一些。

[0438] 可特别有利地使用的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其制备记载于W0 99/29748中。

[0439] 合适的种类(K1)的共聚物还为包含共聚形式的两种或多种不同羧酸烯基酯的那

些,它们在烯基官能和/或羧酸基方面不同。同样合适的为除了羧酸烯基酯之外还包含共聚形式的至少一种烯烃和/或至少一种(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

[0440] C_2 -至 C_{40} - α -烯烃、具有3至15个碳原子的烯属不饱和单羧酸的 C_1 -至 C_{20} -烷基酯与具有2至21个碳原子的饱和单羧酸的 C_2 -至 C_{14} -烯基酯的三元共聚物也适合作为种类(K1)的共聚物。这类三元共聚物记载于W0 2005/054314中。这类典型的三元共聚物由乙烯、丙烯酸2-乙基己基酯和乙酸乙烯酯形成。

[0441] 所述至少一种或其他烯属不饱和单体在种类(K1)的共聚物中共聚合的量优选为1至50重量%,尤其是10至45重量%且特别是20至40重量%,基于全部共聚物计。因此,就种类(K1)的共聚物中单体单元的重量而言,主要比例通常源自 C_2 -至 C_{40} 基础烯烃。

[0442] 种类(K1)的共聚物的数均分子量 M_n 优选为1000至20 000,更优选1000至10 000且尤其是1000至8000。

[0443] 组分(K2)的典型的梳型聚合物例如可通过如下方法获得:使马来酸酐或富马酸与另一烯属不饱和单体共聚合,例如与 α -烯烃或不饱和酯(如乙酸乙烯酯)共聚合,并随后酸酐或酸官能团与具有至少10个碳原子的醇酯化。其他合适的梳型聚合物是 α -烯烃和酯化的共聚用单体的共聚物,例如苯乙烯和马来酸酐的酯化共聚物,或苯乙烯和富马酸的酯化共聚物。合适的梳型聚合物还可以是聚富马酸酯或聚马来酸酯。乙烯基醚的均聚物和共聚物也是合适的梳型聚合物。适合作为种类(K2)的组分的梳型聚合物还为例如记载于W0 2004/035715和“Comb-Like Polymers, Structure and Properties”, N.A. Platé和V.P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, 第117至253页(1974)中的那些。梳型聚合物的混合物也是合适的。

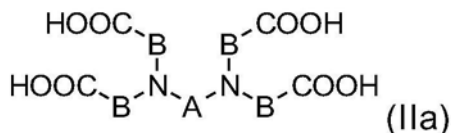
[0444] 适合作为种类(K3)的组分的聚氧化烯为,例如,聚氧化烯酯、聚氧化烯醚、混合的聚氧化烯酯/醚,及其混合物。这些聚氧化烯化合物优选包含至少一个直链烷基,优选至少两个直链烷基,每个烷基具有10至30个碳原子,并且聚氧化烯基团具有最高达5000的数均分子量。这类聚氧化烯化合物记载于例如EP A 061 895以及US 4 491 455中。具体的聚氧化烯化合物基于数均分子量为100至5000的聚乙二醇和聚丙二醇。另外合适的是具有10至30个碳原子的脂肪酸(如硬脂酸或山嵛酸)的聚氧化烯单酯和二酯。

[0445] 适合作为种类(K4)的组分的极性氮化合物可以是离子的或非离子的,并优选具有至少一个取代基,尤其是至少两个取代基,以通式 >NR^1 的叔氮原子的形式存在,其中 R^1 为 C_8 -至 C_{40} -烷基基团。氮取代基还可以是季铵化的,即以阳离子形式存在。这类氮化合物的实例为铵盐和/或酰胺,其可通过至少一种被至少一个烃基基团取代的胺与具有1至4个羧基的羧酸或与其合适的衍生物的反应获得。所述胺优选包含至少一个直链 C_8 -至 C_{40} -烷基基团。适用于制备所提及的极性氮化合物的伯胺为,例如,辛胺、壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺,十四烷胺和更高级的直链同系物;适用于此目的的仲胺为,例如,双十八烷基胺和甲基二十二烷胺。同样适用于此目的是胺混合物,尤其是可以工业规模获得的胺混合物,例如脂肪胺或氢化妥尔胺(tallamine),如例如Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第6版,章“Amines, aliphatic”中所记载。适用于该反应的酸为,例如,被长链烷基基团取代的环己烷-1,2-二羧酸、环己烯-1,2-二羧酸、环戊烷-1,2-二羧酸、萘二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和琥珀酸。

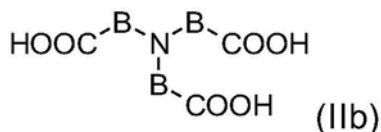
[0446] 更具体而言,种类(K4)的组分是具有至少一个叔氨基的聚(C_2 -至 C_{20} -羧酸)与伯胺

或仲胺的油溶性反应产物。具有至少一个叔氨基且形成本反应产物的基础的聚(C₂-至C₂₀-羧酸)包含优选至少3个羧基,尤其是3至12个且特别是3至5个羧基。多羧酸中的羧酸单元优选具有2至10个碳原子,且尤其是乙酸单元。羧酸单元适当地键合至多羧酸,通常经由一个或多个碳原子和/或氮原子。它们优选键合至叔氮原子上,其在多个氮原子的情况下经由烃链键合。

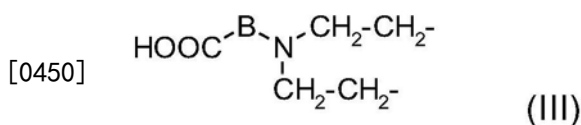
[0447] 种类(K4)的组分优选为基于具有至少一个叔氨基的通式IIa或IIb的聚(C₂-至C₂₀-羧酸)的油溶性反应产物,



[0448]



[0449] 其中变量A为直链或支链C₂-至C₆-亚烷基或式III的部分



[0451] 且变量B为C₁-至C₁₉-亚烷基。通式IIa和IIb的化合物尤其具有WASA的性质。

[0452] 此外,优选的组分(K4)的油溶性反应产物,尤其是通式IIa或IIb的那些是这样的酰胺、酰胺-铵盐或铵盐,其中没有羧酸基已被转化成酰胺基,或一个或多个羧酸基已被转化成酰胺基。

[0453] 变量A的直链或支链C₂-至C₆-亚烷基为,例如,1,1-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、2-甲基-1,3-亚丙基、1,5-亚戊基、2-甲基-1,4-亚丁基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、1,6-亚己基(六亚甲基)以及尤其是1,2-亚乙基。变量A优选包含2至4个且尤其是2或3个碳原子。

[0454] 变量B的C₁-至C₁₉-亚烷基为,例如,1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基、十四亚甲基、十六亚甲基、十八亚甲基、十九亚甲基以及尤其是亚甲基。变量B优选包含1至10个且尤其是1至4个碳原子。

[0455] 作为用于形成组分(K4)的多羧酸的反应配伍的伯胺和仲胺通常为单胺,尤其是脂族单胺。这些伯胺和仲胺可选自带有可任选地彼此键合的烃基基团的多种胺。

[0456] 组分(K4)的油溶性反应产物的这些母体胺通常为仲胺,并具有通式HN(R⁸)₂,其中两个变量R⁸各自独立地为直链或支链C₁₀-至C₃₀-烷基基团,尤其是C₁₄-至C₂₄-烷基基团。这些相对长链的烷基基团优选为直链的或仅轻微支化的。一般而言,所提及的仲胺,就其相对长链烷基基团而言,衍生自天然存在的脂肪酸及其衍生物。两个R⁸基团优选相同。

[0457] 所提及的仲胺可通过酰胺结构或以铵盐的形式与多羧酸键合;还可仅一部分作为酰胺结构存在,而另一部分作为铵盐存在。如果有的话,优选仅存在少量游离酸基团。组分(K4)的油溶性反应产物优选完全以酰胺结构的形式存在。

[0458] 这类组分(K4)的典型实例为次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸或亚丙基-1,2-二胺四

乙酸各自与0.5至1.5mol/羧基,尤其是0.8至1.2mol/羧基的二油胺、二棕榈胺、二椰油胺、二硬脂胺、二(二十二烷基)胺或尤其是二牛脂基胺(ditallamine)的反应产物。特别优选的组分(K4)为1mol乙二胺四乙酸和4mol氢化二牛脂基胺的反应产物。

[0459] 组分(K4)的其他典型实例包括2-N',N'-二烷基酰氨基苯甲酸酯的N,N-二烷基铵盐,例如1mol邻苯二甲酸酐和2mol二牛脂基胺的反应产物,二牛脂基胺为氢化或未氢化的;以及1mol烯基螺双内酯和2mol二烷基胺(例如二牛脂基胺和/或牛脂基胺(tallamine))的反应产物,二牛脂基胺和牛脂基胺为氢化的或未氢化的。

[0460] 种类(K4)的组分其他典型结构类型是具有叔氨基的环状化合物或长链伯胺或仲胺与含有羧酸的聚合物的缩合物,如WO 93/18115中所记载。

[0461] 适合作为种类(K5)的组分的冷流动改进剂的磺基羧酸、磺酸或其衍生物为,例如,油性甲酰胺和邻磺基苯甲酸的羧酸酯,其中磺酸官能团作为具有烷基取代的铵阳离子的磺酸酯存在,如EP-A 261 957中所记载。

[0462] 适合作为种类(K6)的组分的冷流动改进剂的聚(甲基)丙烯酸酯为丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物或共聚物。优选至少两种不同(甲基)丙烯酸酯(其在酯化醇方面不同)的共聚物。共聚物任选地包含共聚形式的另一种不同的烯属不饱和单体。聚合物的重均分子量优选为50000至500 000。特别优选的聚合物为甲基丙烯酸与饱和C₁₄-醇和C₁₅-醇的甲基丙烯酸酯的共聚物,酸基团已用氢化妥尔胺中和。合适的聚(甲基)丙烯酸酯记载于例如WO 00/44857中。

[0463] 冷流动改进剂或不同冷流动改进剂的混合物以优选10至5000重量ppm,更优选20至2000重量ppm,甚至更优选50至1000重量ppm,且尤其是100至700重量ppm,例如200至500重量ppm的总量加入到中间馏分燃料或柴油燃料中。

[0464] B4) 润滑性改进剂

[0465] 合适的润滑性改进剂或摩擦改进剂通常基于脂肪酸或脂肪酸酯。典型的实例为妥尔油脂肪酸,如例如WO 98/004656中所记载,和单油酸甘油酯。US 6 743 266B2中记载的天然或合成油的反应产物,例如甘油三酯和烷醇胺,也适合作为这类润滑性改进剂。

[0466] B5) 腐蚀抑制剂

[0467] 合适的腐蚀抑制剂为,例如,琥珀酸酯,特别是与多元醇的琥珀酸酯;脂肪酸衍生物,例如油酸酯、低聚脂肪酸;取代的乙醇胺;以及以商品名RC4801(Rhein Chemie Mannheim,Germany)或HiTEC536(Ethyl Corporation)销售的产品。

[0468] B6) 反乳化剂

[0469] 合适的反乳化剂为,例如,烷基取代的酚和萘磺酸酯的碱金属盐或碱土金属盐和脂肪酸的碱金属盐或碱土金属盐,以及中性化合物,如醇烷氧基化物(例如醇乙氧基化物)、酚烷氧基化物(例如叔丁基酚乙氧基化物或叔戊基酚乙氧基化物)、脂肪酸、烷基酚、环氧乙烷(E0)和环氧丙烷(P0)的缩合产物(例如包括E0/P0嵌段共聚物形式)、聚乙烯亚胺或聚硅氧烷。

[0470] B7) 去雾剂

[0471] 合适的去雾剂为,例如,烷氧基化酚-甲醛缩合物,例如可以商品名NALCO 7D07(Nalco)和TOLAD 2683(Petrolite)获得的产品。

[0472] B8) 消泡剂

[0473] 合适的消泡剂为,例如,聚醚改性的聚硅氧烷,例如可以商品名TEGOPREN 5851 (Goldschmidt)、Q 25907 (Dow Corning) 和RHODOSIL (Rhone Poulenc) 获得的产品。

[0474] B9) 十六烷值改进剂

[0475] 合适的十六烷值改进剂为,例如,脂族硝酸酯如硝酸2-乙基己酯和硝酸环己酯,以及过氧化物如二叔丁基过氧化物。

[0476] B10) 抗氧化剂

[0477] 合适的抗氧化剂为,例如,取代的酚如2,6-二叔丁基酚和6-二叔丁基-3-甲基酚,以及苯二胺如N,N'-二仲丁基-对苯二胺。

[0478] B11) 金属减活剂

[0479] 合适的金属减活剂为,例如,水杨酸衍生物如N,N'-二亚水杨基-1,2-丙二胺。

[0480] B12) 溶剂

[0481] 合适的溶剂为,例如,非极性有机溶剂如芳族烃和脂族烃,例如甲苯、二甲苯、石油溶剂油、以及以商品名SHELLSOL (RoyalDutch/Shell Group) 和EXXSOL (ExxonMobil) 销售的产品;以及极性有机溶剂,例如,醇如2-乙基己醇、癸醇和异十三醇。这类溶剂通常与上述添加剂和助添加剂一起加入到柴油燃料中,其目的在于溶解或稀释,以便更好地操作。

[0482] C) 燃料

[0483] 本发明的添加剂特别适合用作燃料添加剂,并且原则上可以用于任何燃料中。其在使用燃料的内燃机的运行中带来一系列的有益效果。优选在中间馏分燃料,尤其是柴油燃料中使用本发明的季铵化添加剂。

[0484] 因此,本发明还提供了燃料,尤其是中间馏分燃料,其含有本发明的季铵化添加剂,所述季铵化添加剂的含量为在内燃机的运行中实现有益效果的有效量,所述内燃机为例如柴油发动机,尤其是直喷式柴油发动机,特别是具有共轨喷射系统的柴油发动机。该有效含量(剂量比率)通常为10至5000重量ppm,优选20至1500重量ppm,尤其是25至1000重量ppm,特别是30至750重量ppm,各自基于燃料的总量计。

[0485] 中间馏分燃料如柴油燃料或加热用油优选为矿物油提余液,其通常具有100°C至400°C的沸程。这些中间馏分燃料通常为具有最高达360°C或甚至更高的95%点的馏分。这些中间馏分燃料还可被称为“超低硫柴油”或“城市柴油”,其特征在于,95%点为例如不超过345°C且硫含量不超过0.005重量%,或95%点为例如285°C且硫含量不超过0.001重量%。除了可通过精炼获得的矿物中间馏分燃料或柴油燃料之外,可通过煤的汽化或气体液化[“气体到液体”(GTL)燃料]或可通过生物质液化[“生物质到液体”(BTL)燃料]获得的那些燃料也是适用的。同样适用的是上述中间馏分燃料或柴油燃料与可再生燃料如生物柴油或生物乙醇的混合物。

[0486] 加热用油和柴油燃料的品质在例如DIN 51603和EN 590(同样参考Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第A12卷,第617页起)中详细规定。

[0487] 除了其在上述化石、植物或动物来源的中间馏分燃料——其主要为烃混合物——中的用途之外,本发明的季铵化添加剂还可用于这类中间馏分与生物燃料油(生物柴油)的混合物中。在本发明的上下文中,这类混合物也包含在术语“中间馏分燃料”中。这些混合物是可商购的,并通常包含少量的生物燃料油,其量通常为1至30重量%,尤其是3至10重量%,基于化石、植物或动物来源的中间馏分和生物燃料油的总量计。

[0488] 生物燃料油通常基于脂肪酸酯,优选基本上基于衍生自植物油和/或动物油和/或脂肪的脂肪酸的烷基酯。烷基酯通常理解为意指低级烷基酯,尤其是C₁-至C₄-烷基酯,其可通过低级醇例如乙醇或特别是甲醇(“FAME”)与存在于植物油和/或动物油和/或脂肪中的甘油酯,尤其是甘油三酯的酯交换获得。典型的基于植物油和/或动物油和/或脂肪的低级烷基酯——其用作生物燃料油或其组分——为,例如,葵花油甲酯、棕榈油甲酯(“PME”)、豆油甲酯(“SME”)以及尤其是菜籽油甲酯(“RME”)。

[0489] 中间馏分燃料或柴油燃料更优选为具有低硫含量的那些,即硫含量小于0.05重量%,优选小于0.02重量%,更特别是小于0.005重量%且尤其是小于0.001重量%的那些。

[0490] 有用的汽油燃料包括所有市售的汽油燃料组合物。此处应提及的一个典型代表为EN 228的Eurosuper基础燃料,其在市场上是常见的。另外,WO 00/47698的说明书中的汽油燃料组合物也是本发明可能的应用领域。

[0491] 本发明的季铵化添加剂尤其适于作为燃料组合物,尤其是柴油燃料中的燃料添加剂,以克服在开始时所提出的直喷式柴油发动机,特别是具有共轨喷射系统的那些直喷式柴油发动机中的问题。

[0492] 现在通过下面的工作实施例对本发明进行详细说明。特别地,下文中指出的测试方法为本申请的一般公开内容的一部分且不限于具体的工作实施例。

[0493] 实验部分:

[0494] A.通用测试方法

[0495] 1.DW10测试-由共轨柴油发动机中的喷射器沉积物造成的功率损失的测定

[0496] 所述测试基于CEC测试过程F-098-08第5期。其使用与CEC过程相同的测试设置和发动机型号(PEUGEOT DW10)完成。

[0497] 变化和特定特征在以下使用实施例中描述。

[0498] 2.IDID测试-添加剂对喷射器内部沉积物的作用的测定

[0499] 当DW10发动机冷起动时,气缸在气缸排气口处的废气温度的偏差表征喷射器中沉积物的形成。

[0500] 为了促进沉积物的形成,向燃料中加入1mg/l的有机酸钠盐、20mg/l的十二碳烯基琥珀酸和10mg/l的水。

[0501] 所用的十二碳烯基琥珀酸通过水解十二碳烯基琥珀酸酐(购自Aldrich,CAS号26544-38-7的异构体混合物)获得。

[0502] 该测试按照污染-净化测试(DU-CU)进行。

[0503] DU-CU基于CEC测试过程F-098-08第5期。

[0504] DU-CU测试由两个连续运行的单独测试组成。第一个测试用于形成沉积物(DU),第二个测试用于除去沉积物(CU)。

[0505] 在DU运行之后,在至少8小时的休息阶段之后,进行发动机的冷起动,然后空转10分钟。

[0506] 其后,使用CU燃料起动CU,无需卸载和清洁喷射器。在CU运行8h之后,在至少8小时的休息阶段之后,进行发动机的冷起动,随后空转10分钟。通过比较各个气缸在DU和CU运行中冷起动之后的温度曲线来进行评价。

[0507] IDID测试表明在喷射器中形成内部沉积物。在本测试中使用的特征是各个气缸的

废气温度。在没有IDID的喷射器系统中,气缸的废气温度均匀提高。在存在IDID的情况下,各气缸的废气温度不会均匀提高且彼此偏离。

[0508] 温度传感器位于废气歧管的气缸头出气口后面。各个气缸温度的显著偏差(例如>20℃)表明存在喷射器内部沉积物(IDID)。

[0509] 测试(DU和CU)各自以运行时间为8h进行。CEC F-098-08的一小时测试循环(参见图1)在每种情况下运行8次。在各气缸的温度与所有4个气缸的平均值的偏差超过45℃的情况下,提早结束测试。

[0510] 变化和特定特征:在各DU测试运行开始之前,安装经清洁的喷射器。在60℃下,在水+10%Superdecontamine的超声浴中的清洁时间为4h。

[0511] B. 合成实施例

[0512] 合成实施例1

[0513] (MA/C20-C24,于**Wibarcan**®中)

[0514] 在带有浆式搅拌器的4L玻璃反应器中首先装入C₂₀-C₂₄烯烃(901.4g,平均摩尔质量296g/mol)和**Wibarcan**®(1113.0g,购自Wibarco)的混合物。将混合物在氮气流中加热至150℃并同时搅拌。在5h内,向该混合物中加入二叔丁基过氧化物(12.2g,购自AkzoNobel)于**Wibarcan**®(107.7g)中的溶液和熔化的马来酸酐(298.6g)。在150℃下将反应混合物搅拌1h,然后冷却至95℃。在该温度下,在3h内加入水(43.4g),然后继续搅拌11h。

[0515] GPC(洗脱剂:THF+1%三氟乙酸,聚苯乙烯标准物)示出M_n=619g/mol,M_w=2780g/mol,多分散性为4.5的聚合物。

[0516] 合成实施例2

[0517] (MA/C20-C24,于Solvesso™ 150中)

[0518] 在带有浆式搅拌器的2L玻璃反应器中首先装入C₂₀-C₂₄烯烃(363.2g,平均摩尔质量296g/mol)和Solvesso™ 150(270.2g,DHC Solvent Chemie GmbH)的混合物。将混合物在氮气流中加热至150℃并同时搅拌。在5h内,向该混合物中加入二叔丁基过氧化物(24.67g,购自Akzo Nobel)于Solvesso™ 150(217.0g)中的溶液和熔化的马来酸酐(120.3g)。在150℃下将反应混合物搅拌1h,然后冷却至95℃。在该温度下,在3h内加入水(19.9g),然后又继续搅拌11h。

[0519] GPC(洗脱剂:THF+1%三氟乙酸,聚苯乙烯标准物)示出M_n=1330g/mol,M_w=2700g/mol,多分散性为2.0的聚合物。

[0520] 合成实施例3

[0521] (MA/C20-C24,于Solvesso™ 150中)

[0522] 在带有浆式搅拌器的2L玻璃反应器中首先装入C₂₀-C₂₄烯烃(363.2g,平均摩尔质量296g/mol)和Solvesso™ 150(231.5g,DHC Solvent Chemie GmbH)的混合物。将混合物在氮气流中加热至160℃并同时搅拌。在5h内,向该混合物中加入二叔丁基过氧化物(29.6g,购自Akzo Nobel)于Solvesso™ 150(260.5g)中的溶液和熔化的马来酸酐(120.3g)。在150℃下将反应混合物搅拌1h,然后冷却至95℃。在该温度下,在3h内加入水(19.9g),然后又继续搅拌11h。

[0523] GPC (洗脱剂: THF+1% 三氟乙酸, 聚苯乙烯标准物) 示出 $M_n = 1210 \text{g/mol}$, $M_w = 2330 \text{g/mol}$, 多分散性为 1.9 的聚合物。

[0524] 合成实施例 4

[0525] (MA/C20-C24, 于 Solvesso™ 150 中)

[0526] 在带有浆式搅拌器的 2L 玻璃反应器中首先装入 C_{20} - C_{24} 烯烃 (371.8g, 平均摩尔质量 296g/mol) 和 Solvesso™ 150 (420.7g, DHC Solvent Chemie GmbH) 的混合物。将混合物在氮气流中加热至 150°C 并同时搅拌。在 3h 内, 向该混合物中加入二叔丁基过氧化物 (5.71g, 购自 Akzo Nobel) 于 Solvesso™ 150 (50.2g) 中的溶液和熔化的马来酸酐 (123.2g)。在 150°C 下将反应混合物搅拌 1h, 然后冷却至室温。在带有回流冷凝器的 250mL 二颈烧瓶中首先装入 160g 的由此获得的共聚物和 3.63g 的水。在 95°C 下将该混合物搅拌 16h。

[0527] 合成实施例 5

[0528] 季铵化

[0529] 在 2L 高压釜中首先装入来自合成实施例 2 的反应产物 (234g, 于 Solvesso™ 150 中的溶液) 和椰油酰基二甲胺 (112.6g, N,N-甲基-N- $C_{12/14}$ -胺, CAS 68439-70-3 或 CAS 112-18-5, 总胺值为 249mg KOH/g) 于 2-丙基庚醇 (259g) 中的溶液。随后将高压釜用 N_2 吹扫三次, 建立约 2bar 的 N_2 供应压力, 并且将温度升高到 50°C 。在 1h 内计量加入环氧丙烷 (58g)。然后在 5°C 下搅拌 15h, 冷却到 25°C , 用 N_2 吹扫, 并排空反应器。将产物转移到 2L 夹套反应器中并通过在 50°C , 减压下 (100mbar) 引入 N_2 流 (10l/h) 6h 而将过量的环氧丙烷除去。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 确认季铵化 ($\delta = 3.3 \text{ppm}$, 单峰, $R_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$)。

[0530] D. 使用实施例

[0531] 使用实施例 1: DW10Zn 发动机测试 (净化)

[0532] 该测试利用 Peugeot DW10 发动机进行, 所述发动机按照标准 CECF-98-08 过程使用, 不同之处在污染部分使用更苛刻的条件:

[0533] I. 污染:

[0534] 与标准 CEC F-98-08 条件相比, 更苛刻的条件允许喷射器沉积物的更快形成, 从而允许更快的功率损失测定: 发动机使用 EN590B7Aral (无添加剂, 含 3mg/kg Zn), 在满载 (4000rpm) 下运行 4.28h。结果列于下表中:

[0535] II. 净化:

[0536] 对于净化测试, 根据 CEC F-98-08 过程缩短至 8h, 采用 1ppm 的 Zn 和 EN590B7Aral 燃料 (无添加剂, 含本发明添加剂), 取得列于下表中的结果。

测试	添加剂	测试前发 动机功率 kW	测试后发 动机功率 kW	测试中功 率变化 %
[0537] 污染（加速型方 法），满载	3 ppm Zn	98.3	94.5	-3.9
净化，8 h，CEC F-98-08 过程	1 ppm Zn 和 28 ppm 活性成分， 合成实施例 4	94.1	96.4	+2.4
污染（加速型方 法），满载	3 ppm Zn	95.8	90.5	-5.5
净化，8 h，CEC F-98-08 过程	1 ppm Zn 和 50 ppm 活性成分， 合成实施例 2	90.5	94.1	+4.0
[0538] 污染（加速型方 法），满载	3 ppm Zn	95.4	91.5	-4.1
净化，8 h，CEC F-98-08 过程	1 ppm Zn 和 70 ppm 活性成分， 合成实施例 5	91.2	94.3	+3.2

[0539] 当按照CEC F-98-08进行测试时,本发明中所记载的化合物有效地抵抗直喷式发动机如Peugeot DW10中沉积物的形成,并且能够较早地除去所形成的沉积物。

[0540] 使用实施例2:DW10 Na皂IDID测试(净化)

[0541] 为了检测添加剂对直喷式柴油发动机性能的影响,使用另一种测试方法,即IDID发动机测试,其中汽缸内汽缸排气口处的废气温度在DW10发动机冷启动时测定。按照测试方法CEC F-098-08,使用购自制造商Peugeot的具有共轨系统的直喷式柴油发动机。所用燃料为来自Ara1的符合EN 590的市售B7柴油燃料。为了人工诱导沉积物的形成,在每种情况下将1重量ppm的环烷酸钠和20重量ppm的十二碳烯基琥珀酸加到其中。

[0542] 类似于CEC F-98-08方法,在测试期间测量发动机功率。该测试由两部分构成:

[0543] I. 污染:

[0544] 该测试在不添加本发明的化合物的情况下进行。将测试缩短至8小时;CEC F-98-08方法在不添加Zn的情况下进行。如果观察到废气温度有显著偏差,则该测试在达到8小时

标记之前停止,以避免发动机损坏。在污染进行之后,将发动机静置冷却,然后重新启动,并且以空转模式操作5分钟。在这5分钟期间,发动机升温。记录各汽缸的废气温度。所得到的废气温度之间的差异越小,所形成的IDID的量就越少。

[0545] 在0分钟(“00”)后和在5分钟(“05”)后,在各汽缸排气口处测量4个汽缸的废气温度(“C1”至“C4”)。以平均值(“Δ”)表示的废气温度测量结果和两次测试运行中向下(“-”)方向和向上(“+”)方向的Δ之间的最大差异总结于以下概述中。

[0546] II. 净化:

[0547] 将该测试缩短至8小时;CEC F-98-08方法在不添加Zn的情况下进行。然而,在每种情况下加入1重量ppm的环烷酸钠和20重量ppm的十二碳烯基琥珀酸以及本发明的化合物,并且测定发动机功率。

[0548] 在净化之后,将发动机冷却并重新启动。记录各汽缸的废气温度。所得到的废气温度之间的差异越小,所形成的IDID的量就越少。

[0549] 在0分钟后(“00”)和在5分钟(“05”)后,在各汽缸排气口处测量4个汽缸的废气温度(“C1”至“C4”)。以平均值(“Δ”)表示的废气温度测量结果以及向下(“-”)方向的Δ和向上(“+”)方向的Δ之间的最大差异总结于以下概述中。

[0550] 得到以下结果:

[0551] 污染净化顺序1:

[0552] 污染:

[0553] 在测试过程中发现废气温度的显著偏差,因此该测试在3小时后停止,以避免发动机损坏。

[0554] 在污染之后:

00 C1: 34°C C2: 31°C C3: 28°C C4: 27°C

[0555] **05 C1: 119°C C2: 117°C C3: 41°C C4: 45°C**

Δ: 80.5°C (+38.5°C/ -39.5°C)

[0556] 与平均值的显著偏差和各汽缸之间的显著差异表明存在IDID。

[0557] 净化:

[0558] 在1ppm的Na+20ppm的十二碳烯基琥珀酸的存在下,用168ppm合成实施例4的添加剂进行净化之后:

00 C1: 28°C C2: 27°C C3: 27°C C4: 26°C

[0559] **05 C1: 74°C C2: 77°C C3: 60°C C4: 66°C**

Δ: 69.3°C (-9.3°C/ +7.7°C)

[0560] 与废气的平均温度的偏差小,其表明除去IDID。

[0561] 污染净化顺序2:

[0562] 在污染(8h)之后:

00 C1: 40°C C2: 28°C C3: 38°C C4: 30°C

[0563] **05 C1: 274°C C2: 293°C C3: 112°C C4: 57°C**

[0564] **Δ: 184°C (+109°C/ -127°C)**

[0565] 与平均值的极高偏差以及各汽缸之间的显著差异表明明显地存在IDID。

[0566] 净化

[0567] 在1ppm的Na+20ppm的十二碳烯基琥珀酸的存在下,用140ppm合成实施例4的添加剂进行净化之后:

90 C1: 44°C C2: 43°C C3: 44°C C4: 45°C

[0568] **95 C1: 78°C C2: 78°C C3: 83°C C4: 80°C**

Δ: 80°C (-2°C/ +3°C)

[0569] 与废气的平均温度的偏差非常小,其表明明显地除去IDID。

[0570] 因此,在类似于CEC F-98-08过程的测试中,本发明的化合物非常有效地抵抗直接喷射的发动机(如Peugeot DW10)中IDID的形成。

[0571] 使用实施例3:DW10Na功率损失测试

[0572] 为了检测本发明化合物抵抗由金属如Na、K以及其他(而不是如上所述的Zn)引起的功率损失的功效,使用IDID发动机测试。在运行过程中,按照CEC F-098-08测量功率。

测试	添加剂	测试前发动机功率 [kW]	测试后发动机功率 [kW]	测试中功率变化 [%]
污染 8 h	1 ppm Na + 20 ppm 十二碳烯基琥珀酸	96.8	88.8	-8.3
[0573] 净化 8 h	1 ppm Na + 20 ppm 十二碳烯基琥珀酸和 140 ppm 活性成分, 合成实施例 4	88.4	91.4	+3.4
净化 8 h	1 ppm Na + 20 ppm 十二碳烯基琥珀酸和 100 ppm 活性成分, 合成实施例 5	90.0	91.2	+0.9

[0574] 如上述Na功率损失测试中所示,本发明的化合物有效抵抗由除Zn之外的金属所引起的在直接喷射的发动机中的沉积物。所述化合物有效防止功率损失以及还可用于除去沉积物。

[0575] 使用实施例4:可过滤性测试(IP 387)

[0576] 残余物在燃料和喷射系统中的形成是源于所形成的残余物及其成分和前体的溶解不完全。

[0577] 为了确定燃料堵塞过滤器的倾向性,IP 387/97测试通过确定燃料中附聚物和小

的不溶性颗粒的量来进行。在该测试中,将燃料以20mL/min的恒定流速输送通过特定玻璃过滤器介质。监测穿过过滤器的压差,并且测量在达到特定的压差之前输送通过过滤器的燃料量。当已过滤的燃料为300mL或压差超过105kPa时结束测试。在过滤出300mL燃料之后,任何更小的压差表明堵塞过滤器的倾向性低。

[0578] 在该测试中,使用符合EN 590的不含性能添加剂的燃料作为基础燃料。为了研究燃料经过盐形成后堵塞过滤器的倾向性,将燃料与3mg/L的钠离子(通过环烷酸钠的添加)和20mg/L的十二碳烯基琥珀酸混合。

[0579] a) 在IP 387测试中,混有3mg/L钠和20mg/L十二碳烯基琥珀酸的基础燃料在过滤出240mL的燃料之后早期阶段产生了105kPa的压差。

[0580] b) 除了3mg/L的钠和20mg/L的十二碳烯基琥珀酸之外,向基础燃料中加入250mg/kg按照合成实施例4制备的产物,在过滤出300mL的燃料之后,其显示仅26kPa的压差。

[0581] 这清楚地表明本发明的实施例改进燃料的可过滤性并从而可防止残余物在燃料和喷射器系统中的沉积。

[0582] 使用实施例5:用于测定在升高温度下燃料中沉积物形成的测试(按照ASTM D3241的JFTOT测试)

[0583] 在该测试中,使用符合EN 590的不含性能添加剂的燃料作为基础燃料。该测试按照ASTM D3241不经初步过滤器而进行。设定加热管中的温度为260°C;燃料流率为3mL/min;总的持续时间为150min。

[0584] 一旦压降超过250mm Hg就结束该测试。将测试结束时的反压力或直至达到25mm Hg压降时需要的时间用于确定沉积物的形成速率。在该测试中,测试结束时的小的压降或直至达到25mm Hg的值时需要的时间表明形成沉积物的倾向性低。

[0585] a) 在该测试中,混有3mg/L的钠和20mg/L的十二碳烯基琥珀酸的基础燃料在80min后产生250mm Hg反压力;在12min后反压力达到25mm Hg。

[0586] b) 除3mg/L的钠和20mg/L的十二碳烯基琥珀酸以外,将500mg/kg按照合成实施例4制备的产物添加到基础燃料,在150min后该测试结束时,其示出反压力为零。

[0587] c) 在该测试中,除3mg/L的钠和20mg/L的十二碳烯基琥珀酸以外,将500mg/kg的TEPA的十二碳烯基琥珀酰亚胺(作为50重量%于2-乙基己醇中的溶液,通过十二碳烯基琥珀酸酐与四亚乙基五胺(TEPA)进行缩合反应而制备)添加到基础燃料,仅在28min后就产生了250mm Hg反压力;仅在6min后反压力就达到25mm Hg。此外,在测试装置中检测到褐色沉积物。

[0588] d) 将500mg/kg按照合成实施例4制备的产物添加到按照c)的燃料混合物中,在150min后该测试结束时,其产生反压力仅为6mm Hg。

[0589] 这清楚地表明本发明实施例能够防止在相对高的温度下残余物在燃料中的沉积。

[0590] 使用实施例6:DW10聚合IDID测试(净化)

[0591] 为了研究添加剂对直喷式柴油发动机的性能的影响,作为进一步测试方法,进行了IDID发动机测试,其中测定了在冷起动DW10发动机时汽缸在汽缸排气口处的废气温度。将来自制造商Peugeot的带有共轨系统的直喷式柴油发动机按照测试方法CEC F-098-008使用。

[0592] 所用的燃料为来自Haltermann的DF-79-07BATCH 7燃料。

[0593] 向此燃料中添加50mg/kg的十二碳烯基琥珀酸酐异构体混合物(CAS编号26544-38-7)与四亚乙基五胺(TEPA)(CAS编号112-57-2)的缩合反应的产物,其按照以下方法获得:

[0594] 在100°C下,将四亚乙基五胺(1.0eq, M=189.3g/mol)逐滴添加到十二碳烯基琥珀酸酐异构体混合物(1.0eq,以水解数目计)于废弃的溶剂石脑油萘(Solvent Naphtha Naphthalene)中的溶液中。随后将混合物加热到170°C,并且蒸馏除去所形成的水。此后,加入2-乙基己醇,并且将混合物冷却并排出。

[0595] 选择溶剂的量以便产物在废弃的溶剂石脑油萘/2-乙基己醇4:1(w/w)溶剂混合物中的浓度为50%(w/w)。

[0596] I. 污染

[0597] 该测试在不添加本发明的化合物的情况下进行,且将该测试缩短至8小时;CEC F-98-08方法在不添加Zn的情况下进行。

[0598] 在污染进行之后,使发动机冷却,重新启动,并且以空转模式运行5分钟。在这5分钟期间,发动机升温。记录各汽缸的废气温度。所得到的废气温度之间的差异越小,所形成的IDID的量就越少。

[0599] 在0分钟后("00")和在5分钟后("05"),在各汽缸排气口处测量4个汽缸的废气温度("Z1"至"Z4")。以平均值("Δ")表示的废气温度测量的结果以及向下("-")方向的Δ和向上("+")方向的Δ之间的最大差异总结于如下概述中。

[0600] II. 净化

[0601] 将该测试缩短至8小时;CEC F-98-08方法在不添加Zn的情况下进行。

[0602] 添加50mg/kg的十二碳烯基琥珀酸酐与四亚乙基五胺(TEPA)的缩合反应的产物(如使用实施例6中所述进行制备)以人为地引发沉积物的形成。

[0603] 此外,将100mg/kg的按照合成实施例4制备的产物添加到燃料混合物。

[0604] 得到以下结果:

[0605] 在污染之后

00 **Z1: 45°C** **Z2: 47°C** **Z3: 33°C** **Z4: 45°C**

[0606] **05** **Z1: 82°C** **Z2: 104°C** **Z3: 47°C** **Z4: 113°C**

Δ: 86.5°C **(-39.5°C/ +26.5°C)**

[0607] 与平均值的显著偏差以及各汽缸之间的显著差异表明存在IDID。

[0608] 在净化之后

00 **Z1: 41°C** **Z2: 41°C** **Z3: 39°C** **Z4: 43°C**

[0609] **05** **Z1: 82°C** **Z2: 81°C** **Z3: 80°C** **Z4: 82°C**

Δ: 81.3°C **(-1.3°C/ +0.7°C)**

[0610] 与废气的平均温度的偏差小,其表明除去IDID。

[0611] 净化之后的测试结果表明本发明的化合物在防止聚合IDID的形成及其除去方面是非常有效的。

[0612] 本文所引用的出版物中的公开内容通过引证的方式明确地纳入。

步骤	持续时间 (分钟)	发动机转速 (rpm) +/- 20	负载 (%)	扭矩 (Nm) +/-5	IC之后增压空气 (°C) +/-3
1	2'	1750	(20)	62	45
2	7'	3000	(60)	173	50
3	2'	1750	(20)	62	45
4	7'	3500	(80)	212	50
5	2'	1750	(20)	62	45
6	10'	4000	100	*	50
7	2'	1250	(10)	25	43**
8	7'	3000	100	*	50
9	2'	1250	(10)	25	43**
10	10'	2000	100	*	50
11	2'	1250	(10)	25	43**
12	7'	4000	100	*	50
	Σ= 1 hour				

* 预期范围参见附录06.5

** 仅目标

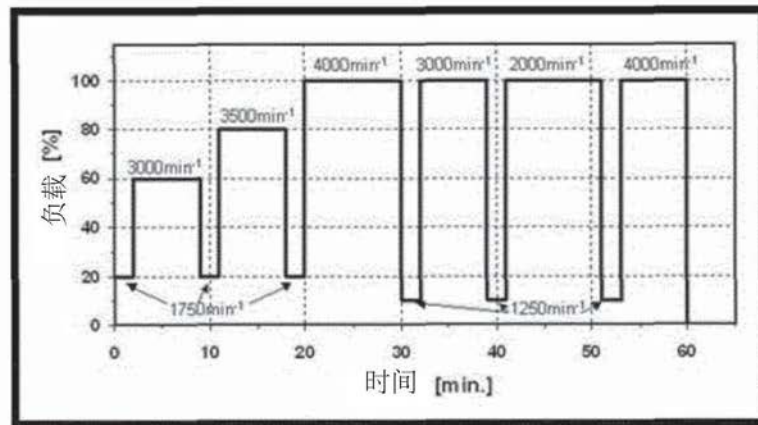


图1