



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201343697 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：102114912

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08F8/32 (2006.01)

C10L1/22 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/26 中國大陸

201210127904.1

(71)申請人：中國石油化工科技開發有限公司(中國大陸) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)

中國大陸

(72)發明人：辛世豪 XIN, SHIHAO (CN)；段慶華 DUAN, QINGHUA (CN)；黃作鑫 HUANG, ZUOXIN (CN)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

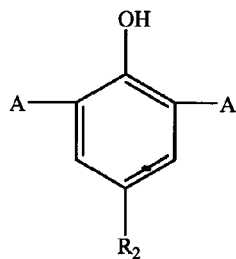
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 58 頁

(54)名稱

一種曼尼希鹼、其製造方法及其應用

(57)摘要

本發明涉及一種曼尼希鹼、其製造方法及其在製造清淨劑等中的應用。所述曼尼希鹼如以下結構式(III)所示，其中 A 和 R<sub>2</sub> 的定義同說明書。使用該曼尼希鹼，可以製造出沉積物生成抑制性能和防銹性能均優異的清淨劑和燃料油組合物。



(III)

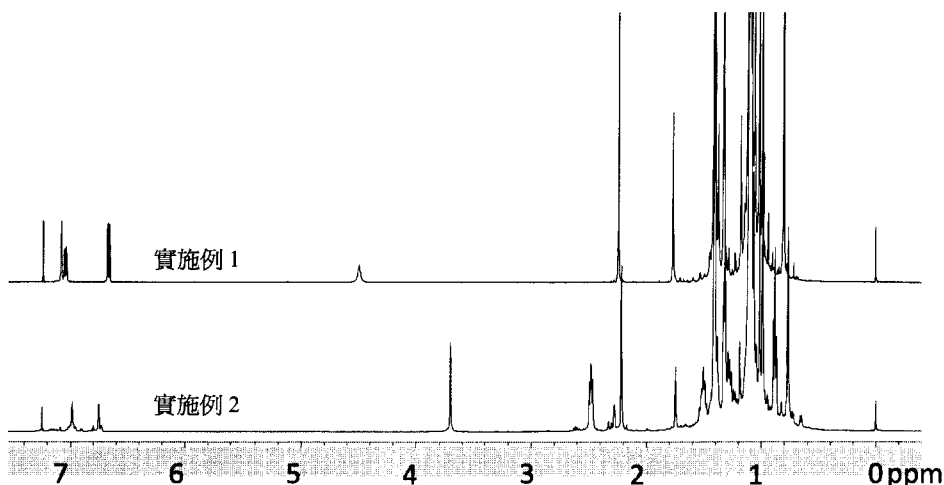


圖 3



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201343697 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：102114912

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08F8/32 (2006.01)

C10L1/22 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/26 中國大陸

201210127904.1

(71)申請人：中國石油化工科技開發有限公司(中國大陸) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)

中國大陸

(72)發明人：辛世豪 XIN, SHIHAO (CN)；段慶華 DUAN, QINGHUA (CN)；黃作鑫 HUANG, ZUOXIN (CN)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

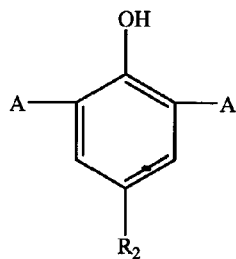
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 58 頁

(54)名稱

一種曼尼希鹼、其製造方法及其應用

(57)摘要

本發明涉及一種曼尼希鹼、其製造方法及其在製造清淨劑等中的應用。所述曼尼希鹼如以下結構式(III)所示，其中 A 和 R<sub>2</sub> 的定義同說明書。使用該曼尼希鹼，可以製造出沉積物生成抑制性能和防銹性能均優異的清淨劑和燃料油組合物。



(III)

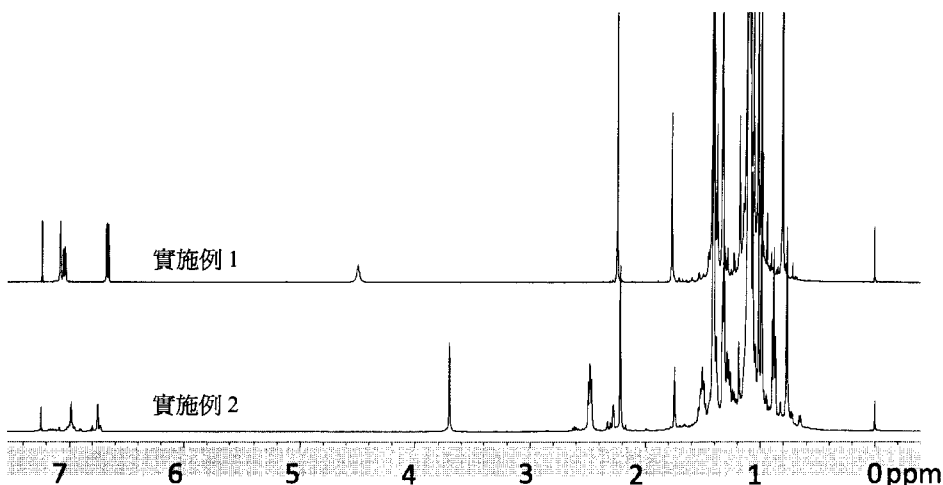


圖 3

## 發明摘要

※ 申請案號：102114912

※ 申請日：102. 4. 25

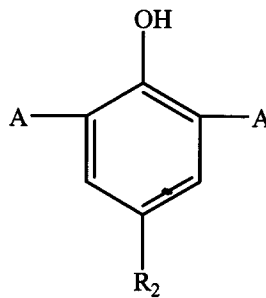
※IPC 分類：C08F 8/32 (2006.01)  
C10L 1/22 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

一種曼尼希鹼、其製造方法及其應用

## 【中文】

本發明涉及一種曼尼希鹼、其製造方法及其在製造清淨劑等中的應用。所述曼尼希鹼如以下結構式 (III) 所示，其中 A 和 R<sub>2</sub> 的定義同說明書。使用該曼尼希鹼，可以製造出沉積物生成抑制性能和防銹性能均優異的清淨劑和燃料油組合物。



(III)

## 【英文】

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 3 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

**【無】**

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

**【無】**

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

一種曼尼希鹼、其製造方法及其應用

## 【技術領域】

【0001】本發明涉及一種曼尼希(Mannich)鹼，特別是涉及一種適用於製造清淨劑的曼尼希鹼。本發明還涉及該曼尼希鹼的製造方法及其在製造清淨劑方面的應用。

## 【先前技術】

【0002】燃料油中的不飽和烯烴、芳烴及少量含硫化合物極易與氧氣反應形成膠質，並最終形成積碳沉積物，尤其在進氣閥、噴嘴、燃燒室等關鍵部位會加速發動機沉積物的生成，嚴重影響發動機的工作性能，導致發動機啓動困難、怠速不穩、駕駛性差、加速性差、功率損失嚴重等問題。爲了抑制發動機中這類沉積物的生成，現有技術開發了大量的清淨劑。

【0003】US 5725612 報導了一種曼尼希鹼及其製造方法。該曼尼希鹼由烴基取代的烷基鄰甲酚與醛、胺反應製造得到，作爲清淨劑在抑制發動機沉積物生成方面有效。

【0004】US 20040168364 中報導了一種曼尼希鹼及其製造方法。該曼尼希鹼由酚類化合物與醛、胺反應製造得到，作爲清淨劑能夠抑制發動機沉積物的生成。

【0005】但是，這類現有技術的清淨劑在抑制沉積物生成方面依然存在改善的餘地。

【0006】另外，除了沉積物的不利影響以外，發動機的銹蝕也會嚴重縮短發動機的壽命，而且一些關鍵部位的腐蝕在很大程度上也影響發動機的工況性能。現有技術將相當多的精力都投注於清淨劑的沉積物生成抑制性能，但對清淨劑的防銹性能的關注還遠遠不夠。

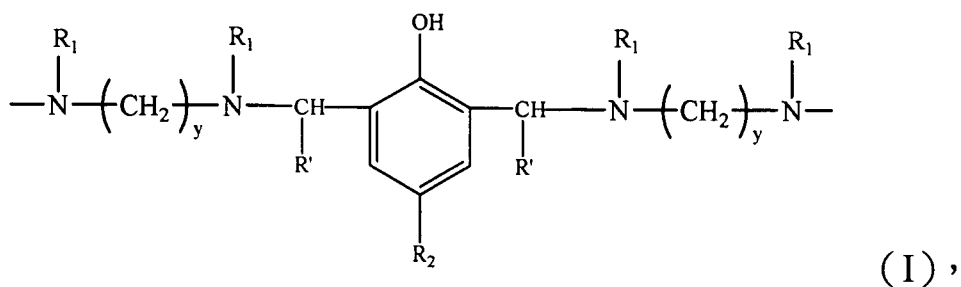
【0007】因此，現有技術仍舊需要一種清淨劑，其不但能夠有效抑制沉積物的生成，並且還顯示出優異的防銹性能。

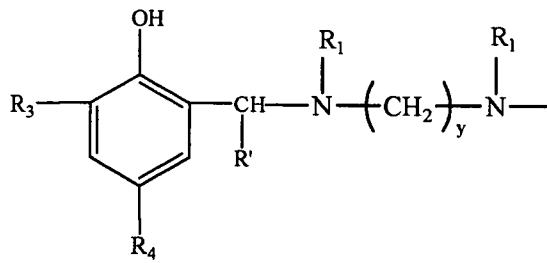
### 【發明內容】

【0008】本發明人在現有技術的基礎上經過刻苦的研究，發現了一種新型的曼尼希鹼，並且通過進一步的研究發現，使用該新型的曼尼希鹼來製造清淨劑（清淨劑主劑），就可以解決前述問題，並由此完成了本發明。

【0009】具體而言，本發明涉及以下方面的內容。

【0010】1. 一種曼尼希鹼，包含如下的結構單元（I）和結構單元（II）：

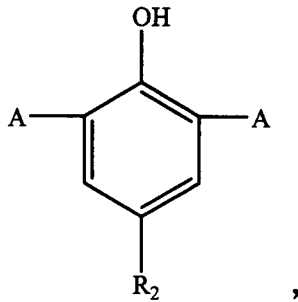




(II),

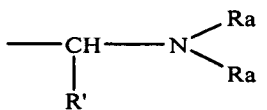
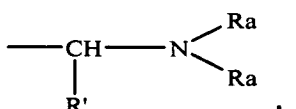
其中，各個  $R_1$  相同或不同，各自獨立地選自氫、 $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基和單鍵，優選選自氫、甲基和單鍵，更優選選自氫和單鍵；各個  $R'$  相同或不同，各自獨立地選自氫和  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基，優選選自氫和甲基，更優選選自氫； $R_2$  選自  $C_{1-12}$  直鏈或支鏈烷基，更優選選自  $C_{5-12}$  直鏈或支鏈烷基； $R_3$  選自  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基，優選選自  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基，更優選選自甲基； $R_4$  選自數均分子量  $M_n$  為 300-3000（優選 500-2000，更優選 500-1500）的烴基；各個  $y$  相同或不同，各自獨立地選自 2-5 的整數，優選 2 或 3。

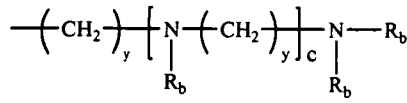
【0011】2. 以下結構式 (III) 所示的曼尼希鹼：



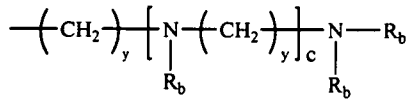
(III)

其中，各個  $A$  相同或不同，各自獨立地選自

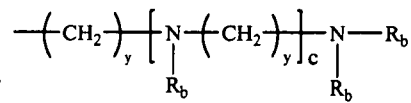
和氫，優選 ，前提是至少一個  $A$  為 ；  
 各個  $R'$  相同或不同，各自獨立地選自氫和  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基，優選選自氫和甲基，更優選選自氫；各個  $R_a$  相同或不同，各自獨立地選自氫、 $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基和



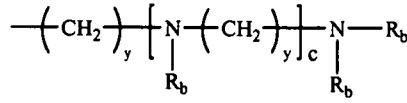
，優選選自氫、甲基和



，更優選選自氫和

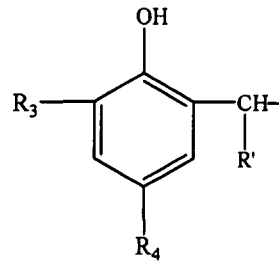


，



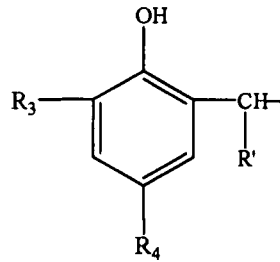
前提是至少一個  $R_a$  是

；各個  $R_b$  相同或不



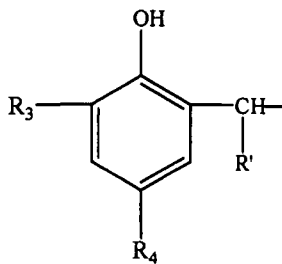
同，各自獨立地選自氫、

和  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷

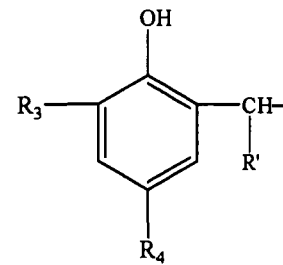


基，優選選自氫、

和甲基，更優選選自氫和



，前提是至少一個  $R_b$  是



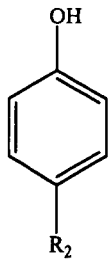
； $R_2$  選

自  $C_{1-12}$  直鏈或支鏈烷基，更優選選自  $C_{5-12}$  直鏈或支鏈烷基； $R_3$  選自  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基，優選選自  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基，更優選甲基； $R_4$  選自數均分子量  $M_n$  為 300-3000（優選 500-2000，更優選 500-1500）的烴基；各個  $y$  相同或不同，各自獨立地選自 2-5 的整數，優選 2 或 3；各個  $c$  相同或不同，各自獨立地選自 0-10 的整數，優選選自 2-5 的整數，更優選 2 或 3。

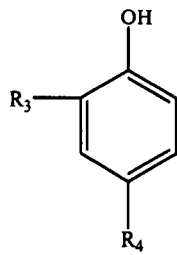
【0012】3. 一種曼尼希鹼的製造方法，包括使結構式(V)的酚化合物、結構式(VI)的酚化合物、結構式(VII)的多亞烷基多胺和  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛（優選乙醛或甲



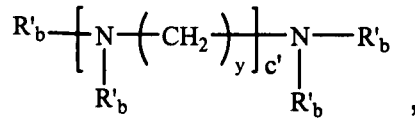
醛，更優選甲醛，尤其是甲醛水溶液、多聚甲醛或低聚甲醛形式）發生曼尼希反應的步驟，



(V)



(VI)



(VII)

其中， $R_2$  選自  $C_{1-12}$  直鏈或支鏈烷基，更優選選自  $C_{5-12}$  直鏈或支鏈烷基； $R_3$  選自  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基，優選選自  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基，更優選甲基； $R_4$  選自數均分子量  $M_n$  為 300-3000（優選 500-2000，更優選 500-1500）的烴基；各個  $R_b'$  相同或不同，各自獨立地選自氫和  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基，優選選自氫和甲基，更優選氫，前提是至少兩個  $R_b'$  是氫，更優選式 (VII) 的多亞烷基多胺的分子鏈相對兩個末端各有至少一個  $R_b'$  是氫； $y$  選自 2-5 的整數，優選 2 或 3； $c'$  選自 1-11 的整數，優選選自 3-6 的整數，更優選 3 或 4。

【0013】4. 前述任一方面的曼尼希鹼的製造方法，按照以下方式之一進行：

方式（1）：包括以下步驟：

第一步驟：使所述結構式（VI）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺和所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度  $50^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ （優選  $60^\circ\text{C}-150^\circ\text{C}$ ，最優選  $80^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$ ）下發生曼尼希反應，生成中間產物；和

第二步驟：使所述中間產物與所述結構式（V）的酚化合物和所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度  $40^\circ\text{C}-200$

°C（優選 60°C -150°C，最優選 80°C -130°C）下發生曼尼希反應，生成所述曼尼希鹼，

或者

方式（2）：包括以下步驟：

第一步驟：使所述結構式（V）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺和所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度 40°C -200°C（優選 60°C -150°C，最優選 80°C -130°C）下發生曼尼希反應，生成中間產物；和

第二步驟：使所述中間產物與所述結構式（VI）的酚化合物和所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度 50°C -200°C（優選 60°C -150°C，最優選 80°C -130°C）下發生曼尼希反應，生成所述曼尼希鹼，

或者

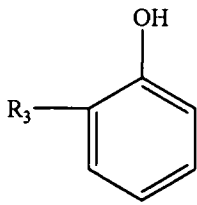
方式（3）：包括使所述結構式（V）的酚化合物、所述結構式（VI）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺和所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度 40°C -200°C（優選 60°C -150°C，最優選 80°C -130°C）下發生曼尼希反應而生成所述曼尼希鹼的步驟。

【0014】5. 前述任一方面的曼尼希鹼的製造方法，其中在所述方式（1）的第一步驟中，所述結構式（VI）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺與所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為 1:0.3-3:0.3-3.5，優選 1:0.4-2:0.4-2.5，更優選 1:0.5-1.5:0.5-2；在所述方式（1）的第二步驟中，所述中間產物與所述結構式（V）的酚化合物與

所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為 1:0.2-1.5:0.2-2，優選 1:0.3-1:0.2-1.5，更優選 1:0.3-0.8:0.3-1.5；在所述方式（2）的第一步驟中，所述結構式（V）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺與所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為 1:1.5-2.5:1.5-3，優選 1:1.7-2.5:1.7-2.8，更優選 1:1.7-2.2:1.7-2.5；在所述方式（2）的第二步驟中，所述中間產物與所述結構式（VI）的酚化合物與所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為 1:1.5-3:1.5-3，優選 1:1.7-2.5:1.7-3，更優選 1:1.7-2.3:1.7-2.5；在所述方式（3）中，所述結構式（V）的酚化合物、所述結構式（VI）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺和所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為 1:1-5:1-3:2-8，優選 1:1.5-4.5:1.5-2.5:3-7，更優選 1:1.8-4.3:1.8-2.3:3.5-6.5。

【0015】6. 前述任一方面的曼尼希鹼的製造方法，其中所述曼尼希反應在選自聚烯烴、礦物基礎油和聚醚中的一種或多種的稀釋劑的存在下進行。

【0016】7. 前述任一方面的曼尼希鹼的製造方法，其中所述結構式（VI）的酚化合物是通過在烷基化反應催化劑存在下，使結構式（IV）的酚化合物與數均分子量 Mn 為 300-3000（優選 500-2000，更優選 500-1500）的聚烯烴發生烷基化反應而製造的，所述聚烯烴優選通過乙烯、丙烯或 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-烯烴的均聚或者通過這些烯烴中的兩種或多種共聚而得到的聚烯烴，更優選聚異丁烯，



(IV),

其中 R<sub>3</sub> 的定義同方面 3。

【0017】8. 一種清淨劑，包括根據前述任一方面的曼尼希鹼或者根據前述任一方面的曼尼希鹼的製造方法製造的曼尼希鹼，並任選包括選自聚烯烴、礦物基礎油和聚醚中的一種或多種的稀釋劑。

【0018】9. 前述任一方面的清淨劑，其中以質量計，所述曼尼希鹼占所述清淨劑總質量的 10~70%，優選 10~60%，最優選 10~50%。

【0019】10. 一種燃料油組合物，包括根據前述任一方面的曼尼希鹼、根據前述任一方面的曼尼希鹼的製造方法製造的曼尼希鹼或者根據前述任一方面的清淨劑，以及基礎燃料，其中以曼尼希鹼為計，基於所述燃料油組合物的總質量，所述曼尼希鹼或所述清淨劑的添加量為 30~2000 mg/kg，優選 50~2000 mg/kg，更優選 50~1000 mg/kg。

### 技術效果

【0020】使用本發明的新型曼尼希鹼，可以製造出沉積物生成抑制性能和防銹性能均優異的清淨劑。

【0021】使用本發明的清淨劑，可以製造出沉積物生成抑制性能和防銹性能均優異的燃料油組合物。

**【圖式簡單說明】**

**【0022】**

圖 1 是實施例 1 聚異丁烯基鄰甲酚的核磁氫譜譜圖。

圖 2 是實施例 1 聚異丁烯基鄰甲酚的苯環區核磁氫譜譜圖。

圖 3 是實施例 2 曼尼希鹼和實施例 1 聚異丁烯基鄰甲酚的核磁氫譜譜圖對照。

圖 4 是實施例 2 曼尼希鹼和實施例 1 聚異丁烯基鄰甲酚苯環區核磁氫譜譜圖對照圖。

圖 5 是實施例 1 聚異丁烯基鄰甲酚的 GPC 譜圖。

圖 6 是實施例 2 曼尼希鹼的 GPC 譜圖。

圖 7 是實施例 5 曼尼希鹼的 GPC 譜圖。

**【實施方式】**

**【0023】**下面對本發明的具體實施方式進行詳細說明，但是需要指出的是，本發明的保護範圍並不受這些具體實施方式的限制，而是由附錄的申請專利範圍來確定。

**【0024】**本說明書提到的所有出版物、專利申請、專利和其他參考文獻全都引於此供參考。除非另有定義，本說明書所用的所有技術和科學術語都具有本領域技術人員傳統理解的含義。在有衝突的情況下，以本說明書的定義為準。

**【0025】**當本說明書以詞頭“本領域技術人員公知”、“現有技術”或其同義詞來導出材料、物質、方法、步驟、裝置或部件等時，該詞頭導出的物件涵蓋本申請提出時本領

域傳統使用的那些，但也包括目前還不常用，卻將變成本領域公認為適用於類似目的的那些。

【0026】在本說明書的上下文中，除了明確說明的內容之外，未提到的任何事宜或事項均直接適用本領域已知的那些而無需進行任何改變。而且，本文描述的任何實施方式均可以與本文描述的一種或多種其他實施方式自由結合，由此而形成的技術方案或技術思想均視為本發明原始公開或原始記載的一部分，而不應被視為是本文未曾披露或預期過的新內容，除非本領域技術人員認為該結合是明顯不合理的。

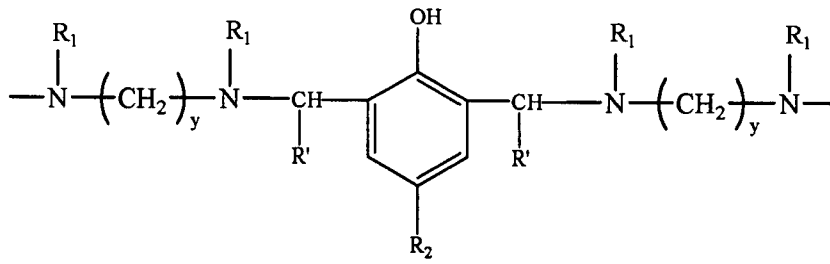
【0027】最後，在沒有明確指明的情況下，本說明書內所提到的所有百分數、份數、比率等都是以重量為基準的，除非以重量為基準時不符合本領域技術人員的傳統認識。

【0028】雖然在實踐或試驗本發明中能用類似於或等同於本文所述的方法和材料，但適用的方法和材料已描述在本文中。

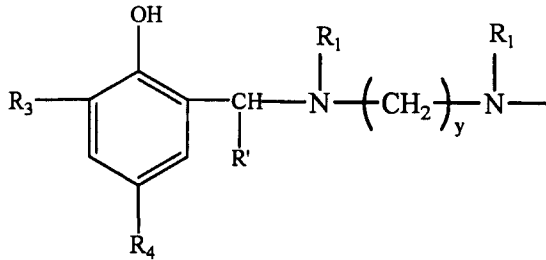
【0029】在本說明書的上下文中，在沒有特別說明的情況下，數均分子量  $M_n$  是由凝膠滲透層析法(GPC)測定的。

【0030】在本說明書的上下文中，在沒有特別說明的情況下，任何涉及的凝膠滲透層析法(GPC)或 GPC 譜圖的測定條件均為：儀器：美國 Waters 公司 waters 2695 型凝膠滲透層析分析儀；流動相採用四氫呋喃，流速為 1 mL/min，層析柱溫度為 35°C，流出時間 40 min，樣品質量分數為 0.16%-0.20%。

【0031】根據本發明，首先涉及一種曼尼希鹼，其包含如下的結構單元 (I) 和結構單元 (II)：



(I),



(II)。

在這些結構單元中，各個  $R_1$  相同或不同，各自獨立地選自氫、 $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基和單鍵；各個  $R'$  相同或不同，各自獨立地選自氫和  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基； $R_2$  選自  $C_{1-12}$  直鏈或支鏈烷基； $R_3$  選自  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基； $R_4$  選自數均分子量  $M_n$  為 300-3000 的烴基；各個  $y$  相同或不同，各自獨立地選自 2-5 的整數。

【0032】根據本發明，所述  $R_1$  優選各自獨立地選自氫、甲基和單鍵，更優選各自獨立地選自氫和單鍵。

【0033】根據本發明的一個實施方式，就處於所述結構單元 (I) 中心的對位元烷基酚單元而言，優選其左側的兩個  $R_1$  中一個是單鍵，而另一個是甲基或氫，並且其右側的兩個  $R_1$  中一個是單鍵，而另一個是甲基或氫。另外，在所述結構單元 (II) 中，優選兩個  $R_1$  中一個是單鍵，而另一個是甲基或氫。

【0034】根據本發明，所述  $R'$  各自相同或不同，優選相同，並且優選各自獨立地選自氫和甲基，更優選氫。

【0035】根據本發明，所述  $R_2$  優選選自  $C_{5-12}$  直鏈或支鏈烷基，更優選  $C_{8-12}$  直鏈或支鏈烷基，比如辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基，尤其是直鏈的辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基。

【0036】根據本發明，所述  $R_3$  優選選自  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基，更優選甲基或者乙基。

【0037】根據本發明，作為所述數均分子量  $M_n$  為 300-3000 的烴基，比如可以舉出從數均分子量  $M_n$  為 300-3000 的聚烯烴（尤其是該聚烯烴分子鏈的末端）去掉一個氫原子後獲得的烴基（稱為聚烯烴殘基）。其中，作為所述聚烯烴或所述聚烯烴殘基的數均分子量  $M_n$ ，優選 500-2000，更優選 500-1500。作為所述聚烯烴，比如可以舉出通過乙烯、丙烯或  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烴（比如正丁烯、異丁烯、正戊烯、正己烯、正辛烯或者正癸烯）的均聚或者通過這些烯烴中的兩種或多種的共聚而得到的聚烯烴，其中更優選聚異丁烯（PIB）。

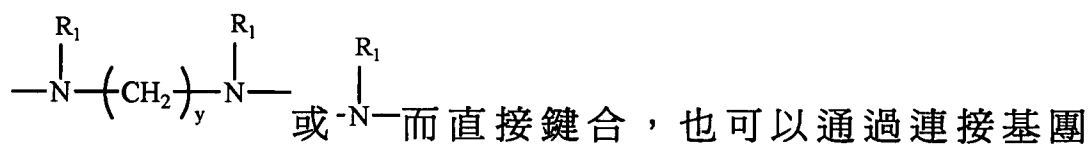
【0038】根據本發明，所述  $y$  相同或不同，優選相同。所述  $y$  優選 2 或 3，更優選 2。

【0039】根據本發明，所謂“曼尼希鹼包含結構單元（I）和結構單元（II）”，其含義是：在所述曼尼希鹼中能夠檢測出所述結構單元（I）和所述結構單元（II）共存。為此，根據本發明，所述曼尼希鹼可以是單一一種化合物，在該化合物的結構中能夠檢測出或者分辨出這兩種結構單元的同時存在，即同時存在於該化合物的結構中。另外，所述曼尼希鹼也可以是多種化合物的混合物，只要從該混合物中能夠檢測



出或者分辨出這兩種結構單元的同時存在即可。此時，這兩種結構單元可以同時存在於同一化合物的結構中，也可以分別存在於不同化合物的結構中，其中優選前者。優選的是，該混合物包括至少一種化合物，其中這兩種結構單元同時存在於該化合物的結構中。此處涉及的該檢測或分辨手段是本領域傳統使用的，比如可以舉出  $^1\text{H-NMR}$  或者凝膠滲透層析法(GPC)。

【0040】根據本發明，在同時存在於一個化合物的結構中時，這兩種結構單元可以通過共用彼此的共通單元



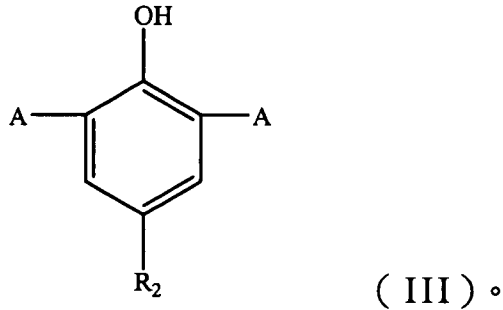
$(\text{CH}_2)_y\text{—}[\text{N}^{\text{R}_1}\text{—}(\text{CH}_2)_y]_x$  (所述  $y$  的定義同前，並且優選與結構單元 (I) 和結構單元 (II) 中的  $y$  相同；所述  $\text{R}_1$  的定義同前；所述  $x$  為 0-8 的整數，優選 0-3 的整數，更優選 1) 在各自的單鍵處或者  $\text{R}_1$  (僅當  $\text{R}_1$  是單鍵時) 處間接鍵合。

【0041】根據本發明，在所述曼尼希鹼中，所述結構單元 (I) 和所述結構單元 (II) 的摩爾比一般為 1:1 至 1:15，優選 1:1 至 1:8，更優選 1:2 至 1:6，或者 1:2 至 1:4。

【0042】根據本發明的一個實施方式，所述曼尼希鹼中基本上由所述結構單元 (I)、所述結構單元 (II) 和任選的所述連接基團構成。這裏所謂的“基本上”指的是，除了結構單元 (I)、結構單元 (II) 和連接基團之外的其他結構單元或

基團即使存在，也只占所述曼尼希鹼總體的 5 mol%以下，優選 2 mol%以下，更優選 0.5 mol%以下，或者作為（不可避免的）雜質存在。

【0043】根據本發明的一個實施方式，所述曼尼希鹼如下結構式（III）所示。



【0044】在該結構式中，各個 A 相同或不同，各自獨立

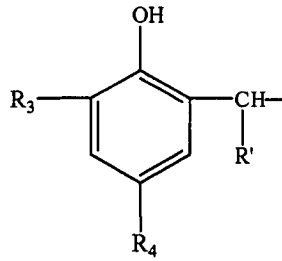
地選自  $\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ | \\ \text{R}' \end{array} \text{---N} \begin{array}{l} \text{Ra} \\ \text{Ra} \end{array}$  和氫，前提是至少一個 A 為

$\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ | \\ \text{R}' \end{array} \text{---N} \begin{array}{l} \text{Ra} \\ \text{Ra} \end{array}$ ；各個 R' 相同或不同，各自獨立地選自氫和 C<sub>1-6</sub> 直鏈或支鏈烷基；各個 R<sub>a</sub> 相同或不同，各自獨立地選自氫、

C<sub>1-4</sub> 直鏈或支鏈烷基和  $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \text{---R}_b$ ，前提是至少一個

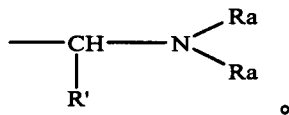
R<sub>a</sub> 是  $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \text{---R}_b$ ；各個 R<sub>b</sub> 相同或不同，各自獨立地

選自氫、 和 C<sub>1-4</sub> 直鏈或支鏈烷基，前提是至少



一個  $R_b$  是  $\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}$  ;  $R_2$  選自  $C_{1-12}$  直鏈或支鏈烷基 ;  $R_3$  選自  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基 ;  $R_4$  選自數均分子量  $M_n$  為 300-3000 的烴基 ; 各個  $y$  相同或不同 , 各自獨立地選自 2-5 的整數 ; 各個  $c$  相同或不同 , 各自獨立地選自 0-10 的整數 。

【0045】根據本發明 , 所述 A 優選相同 , 更優選均為



【0046】根據本發明 , 所述  $R'$  各自相同或不同 ( 優選相同 ) , 並且優選各自獨立地選自氫和甲基 , 更優選氫 。

【0047】根據本發明 , 所述  $R_a$  優選各自獨立地選自氫、

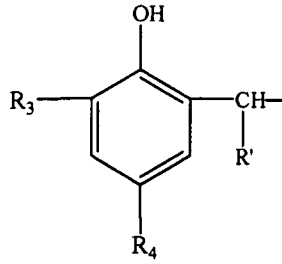
甲基和  $\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}[\text{N}(\text{R}_b)(\text{CH}_2)_y]_c\text{---N---R}_b$  , 更優選選自氫和

$\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}[\text{N}(\text{R}_b)(\text{CH}_2)_y]_c\text{---N---R}_b$  。在每個所述結構  $\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}[\text{N}(\text{R}_b)(\text{CH}_2)_y]_c\text{---N---R}_b$  中 , 優選

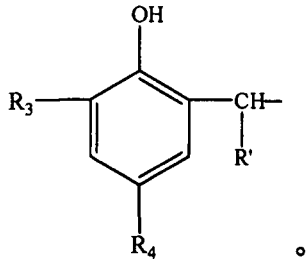
其中一個  $R_a$  是  $\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}[\text{N}(\text{R}_b)(\text{CH}_2)_y]_c\text{---N---R}_b$  , 而另一個  $R_a$  是氫或甲

基 , 或者兩個  $R_a$  均為  $\text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}[\text{N}(\text{R}_b)(\text{CH}_2)_y]_c\text{---N---R}_b$  。

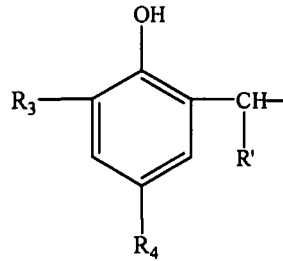
【0048】根據本發明 , 所述  $R_b$  優選各自獨立地選自氫、



和甲基，更優選各自獨立地選自氫和

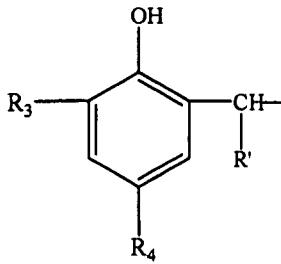


【0049】根據本發明，在所述結構式（III）中，優選全



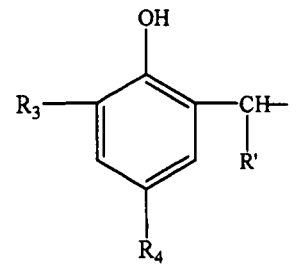
部  $R_b$  中的 1-15 個是

，或者全部  $R_b$  中的 1-8 個

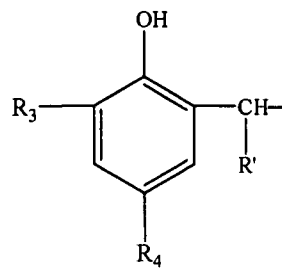


是

，或者全部  $R_b$  中的 2-6 個是

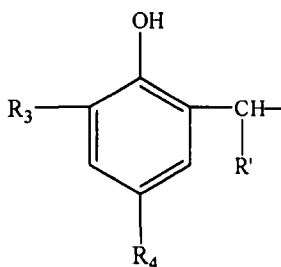


，



或者全部  $R_b$  中的 2-4 個是

，或者全部  $R_b$  中的 4



個是

，而其餘的  $R_b$  是氫或甲基。

【0050】根據本發明，所述  $R_2$  優選選自  $C_{5-12}$  直鏈或支鏈烷基，更優選  $C_{8-12}$  直鏈或支鏈烷基，比如辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基，尤其是直鏈的辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基。

【0051】根據本發明，所述  $R_3$  優選選自  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基，更優選甲基或者乙基。

【0052】根據本發明，作為所述數均分子量  $M_n$  為 300-3000 的烴基，比如可以舉出從數均分子量  $M_n$  為 300-3000 的聚烯烴（尤其是該聚烯烴分子鏈的末端）去掉一個氫原子後獲得的烴基（稱為聚烯烴殘基）。其中，作為所述聚烯烴或所述聚烯烴殘基的數均分子量  $M_n$ ，優選 500-2000，更優選 500-1500。作為所述聚烯烴，比如可以舉出通過乙烯、丙烯或  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烴（比如正丁烯、異丁烯、正戊烯、正己烯、正辛烯或者正癸烯）的均聚或者通過這些烯烴中的兩種或多種的共聚而得到的聚烯烴，其中更優選聚異丁烯（PIB）。

【0053】根據本發明，所述  $y$  相同或不同，優選相同。所述  $y$  優選 2 或 3，更優選 2。

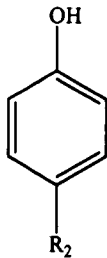
【0054】根據本發明，所述  $c$  相同或不同，優選各自獨立地選自 2-5 的整數，更優選 2 或 3。

【0055】根據本發明，前述的曼尼希鹼可以以單一一種（純）化合物的形式存在、製造或使用，也可以以其中兩種或多種的混合物（按任意比例）的形式存在、製造或使用，這並不影響本發明效果的實現。

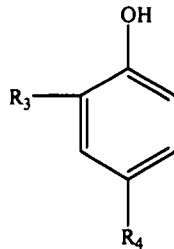
【0056】根據本發明，前述的曼尼希鹼比如可以通過如

下的製造方法進行製造。

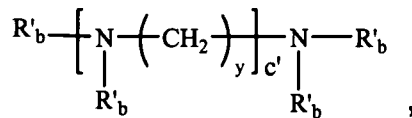
【0057】根據本發明，所述製造方法包括使結構式 (V) 的酚化合物、結構式 (VI) 的酚化合物、結構式 (VII) 的多亞烷基多胺和 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛發生曼尼希反應的步驟。



(V)



(VI)



(VII)

其中，R<sub>2</sub> 選自 C<sub>1-12</sub> 直鏈或支鏈烷基；R<sub>3</sub> 選自 C<sub>1-6</sub> 直鏈或支鏈烷基；R<sub>4</sub> 選自數均分子量 Mn 為 300-3000 的烴基；各個 R<sub>b</sub>' 相同或不同，各自獨立地選自氫和 C<sub>1-4</sub> 直鏈或支鏈烷基，前提是至少兩個 R<sub>b</sub>' 是氫；y 選自 2-5 的整數；c' 選自 1-11 的整數。

【0058】根據本發明，所述 R<sub>2</sub> 優選選自 C<sub>5-12</sub> 直鏈或支鏈烷基，更優選 C<sub>8-12</sub> 直鏈或支鏈烷基，比如辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基，尤其是直鏈的辛基、癸基、壬基、十一烷基或者十二烷基。

【0059】根據本發明，所述 R<sub>3</sub> 優選選自 C<sub>1-4</sub> 直鏈或支鏈烷基，更優選甲基或者乙基。

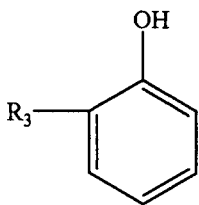
【0060】根據本發明，作為所述數均分子量 Mn 為 300-3000 的烴基，比如可以舉出從數均分子量 Mn 為 300-3000 的聚烯烴（尤其是該聚烯烴分子鏈的末端）去掉一個氫原子

後獲得的烴基（也稱為聚烯烴殘基）。其中，作為所述聚烯烴或所述聚烯烴殘基的數均分子量  $M_n$ ，優選 500-2000，更優選 500-1500。

【0061】在本說明書的上下文中，取決於起始聚烯烴種類或製造方法的不同，所述聚烯烴殘基可能是飽和的（呈現為長鏈烴基），也可能在聚合物鏈中含有一定量的烯屬雙鍵（比如在聚烯烴製造過程中殘留的），但這並不影響本發明效果的實現，本發明也無意於對該量進行明確。

【0062】作為所述聚烯烴，比如可以舉出通過乙烯、丙烯或  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烴（比如正丁烯、異丁烯、正戊烯、正己烯、正辛烯或者正癸烯）的均聚或者通過這些烯烴中的兩種或多種的共聚而得到的聚烯烴，其中更優選聚異丁烯（PIB）。

【0063】根據本發明，所述結構式（VI）的酚化合物可以通過在烷基化反應催化劑存在下，使結構式（IV）的酚化合物與所述聚烯烴（數均分子量  $M_n$  為 300-3000，優選 500-2000，更優選 500-1500）發生烷基化反應而製造。當然，所述結構式（VI）的酚化合物也可以直接使用市售產品。



(IV),

其中  $R_3$  的定義同式（VI），更優選甲基。

【0064】根據本發明，所述聚烯烴優選通過乙烯、丙烯或  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烴的均聚或者通過這些烯烴中的兩種或多種共聚而得到的聚烯烴。作為所述  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烴，比如可以舉

出正丁烯、異丁烯、正戊烯、正己烯、正辛烯和正癸烯。

【0065】根據本發明，這些聚烯烴中至少 20wt%（優選至少 50wt%，更優選至少 70wt%）的聚合物鏈在其末端含有烯屬雙鍵。該烯屬雙鍵一般是以高反應活性的亞乙烯基或乙烯基的形式存在的。

【0066】根據本發明，作為所述聚烯烴，更優選聚丁烯。除非另有說明，本文所使用的術語“聚丁烯”廣義上包括由 1-丁烯或異丁烯均聚而得到的聚合物，以及由 1-丁烯、2-丁烯和異丁烯中的兩種或三種通過共聚而製得的聚合物。此類聚合物的市售產品也可能含有可忽略量的其他烯烴成分，但這並不影響本發明的實施。

【0067】根據本發明，作為所述聚烯烴，進一步優選聚異丁烯（PIB）或者高反應活性聚異丁烯（HR-PIB）。在這類聚異丁烯中，至少 20 wt%（優選至少 50 wt%，更優選至少 70 wt%）的總末端烯屬雙鍵是由甲基亞乙烯基提供的。

【0068】作為所述烷基化反應催化劑，比如可以舉出 Lewis 酸催化劑，比如選自三氯化鋁、三氟化硼、四氯化錫、四溴化鈦、三氟化硼·苯酚、三氟化硼·醇錯合物和三氟化硼·醚錯合物中的一種或多種，其中優選三氟化硼·乙醚錯合物和/或三氟化硼·甲醇錯合物。這些烷基化反應催化劑可以直接使用市售的產品。

【0069】根據本發明，在所述烷基化反應中，所述聚烯烴、所述結構式（IV）的酚化合物、所述烷基化反應催化劑之間的摩爾比比比如可以為 1：1-3：0.1-0.5，優選 1：1.5-3：



0.1-0.4，最優選 1 : 1.5-3 : 0.2-0.4，但有時並不限於此。

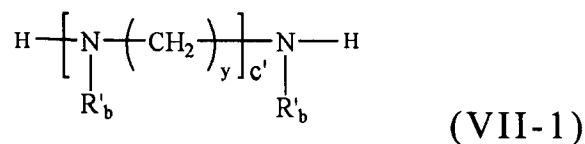
【0070】根據本發明，所述烷基化反應的反應時間比如為 0.5h-10h，優選 1h-8h，最優選 3h-5h，但有時並不限於此。

【0071】根據本發明，所述烷基化反應的反應溫度比如為 0°C -200°C，優選 10°C -150°C，最優選 20°C -100°C，但有時並不限於此。

【0072】根據本發明，所述烷基化反應可以在溶劑的存在下進行。作為所述溶劑，比如可以舉出 C<sub>6-10</sub> 烷烴（比如己烷、庚烷、辛烷、壬烷或癸烷等）。其中，優選使用己烷和庚烷，更優選使用己烷。

【0073】根據本發明，在所述烷基化反應結束後，通過傳統方式從最終獲得的反應混合物中除去烷基化反應催化劑、未反應的反應物和可能使用的溶劑之後，即獲得所述的結構式 (VI) 酚化合物。

【0074】根據本發明，所述 R<sub>b'</sub> 相同或不同，優選各自獨立地選自氫和甲基。更優選的是，式 (VII) 的多亞烷基多胺的分子鏈相對兩個末端各有至少一個 R<sub>b'</sub> 是氫，即如下的式 (VII-1)。



其中 R<sub>b'</sub>、y 和 c' 的定義同式 (VII)。

【0075】根據本發明，作為所述多亞烷基多胺，比如可以舉出選自二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、五乙六胺、六乙七胺、七乙八胺、八乙九胺、九乙十胺和十乙十一胺中的

一種或多種，其中優選二乙三胺。

【0076】根據本發明，所述多亞烷基多胺比如可以由氨和二鹵代烷烴例如二氯烷烴反應製造，也可以直接使用市售的產品。

【0077】根據本發明，y 優選 2 或 3。

【0078】根據本發明，c' 優選選自 3-6 的整數，更優選 3 或 4。

【0079】根據本發明，所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛優選乙醛或甲醛，更優選甲醛。作為所述甲醛，比如可以使用其水溶液、多聚甲醛或低聚甲醛形式，並沒有特別的限定。

【0080】根據本發明，所述曼尼希鹼的製造方法比如可以按照以下方式之一進行。

【0081】方式（1）：包括以下步驟：

第一步驟：使所述結構式（VI）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺和所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度 50°C -200°C（優選 60°C -150°C，最優選 80°C -130°C）下發生曼尼希反應，生成中間產物；和

第二步驟：使所述中間產物與所述結構式（V）的酚化合物和所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度 40°C -200°C（優選 60°C -150°C，最優選 80°C -130°C）下發生曼尼希反應，生成所述曼尼希鹼。

【0082】方式（2）：包括以下步驟：

第一步驟：使所述結構式（V）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺和所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛

在反應溫度 40°C -200°C ( 優選 60°C -150°C , 最優選 80°C -130°C ) 下發生曼尼希反應, 生成中間產物; 和

第二步驟: 使所述中間產物與所述結構式 (VI) 的酚化合物和所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度 50°C -200°C ( 優選 60°C -150°C , 最優選 80°C -130°C ) 下發生曼尼希反應, 生成所述曼尼希鹼。

【0083】方式 (3): 包括使所述結構式 (V) 的酚化合物、所述結構式 (VI) 的酚化合物、所述結構式 (VII) 的多亞烷基多胺和所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度 40°C -200°C ( 優選 60°C -150°C , 最優選 80°C -130°C ) 下發生曼尼希反應而生成所述曼尼希鹼的步驟。

【0084】根據本發明, 從獲得較高純度的曼尼希鹼的角度而言, 優選方式 (1)。

【0085】根據本發明, 在所述方式 (1) 的第一步驟中, 所述結構式 (VI) 的酚化合物、所述結構式 (VII) 的多亞烷基多胺與所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為 1:0.3-3:0.3-3.5, 優選 1:0.4-2:0.4-2.5, 更優選 1:0.5-1.5:0.5-2。本發明對該步驟的反應時間沒有特別的限制, 比如可以舉出 1 h - 10 h, 優選 2 h - 8 h, 最優選 3 h - 6 h。

【0086】根據本發明, 在所述方式 (1) 的第二步驟中, 所述中間產物與所述結構式 (V) 的酚化合物與所述 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為 1:0.2-1.5:0.2-2, 優選 1:0.3-1:0.2-1.5, 更優選 1:0.3-0.8:0.3-1.5。本發明對該步驟的反應時間沒有特別的限制, 比如可以舉出 1 h - 10 h, 優選 2 h -

8 h，最優選 3 h - 6 h。

【0087】根據本發明，在所述方式（2）的第一步驟中，所述結構式（V）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺與所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為 1:1.5-2.5:1.5-3，優選 1:1.7-2.5:1.7-2.8，更優選 1:1.7-2.2:1.7-2.5。本發明對該步驟的反應時間沒有特別的限制，比如可以舉出 1 h - 10 h，優選 2 h - 8 h，最優選 3 h - 6 h。

【0088】根據本發明，在所述方式（2）的第二步驟中，所述中間產物與所述結構式（VI）的酚化合物與所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為 1:1.5-3:1.5-3，優選 1:1.7-2.5:1.7-3，更優選 1:1.7-2.3:1.7-2.5。本發明對該步驟的反應時間沒有特別的限制，比如可以舉出 1 h - 10 h，優選 2 h - 8 h，最優選 3 h - 6 h。

【0089】根據本發明，在所述方式（3）中，所述結構式（V）的酚化合物、所述結構式（VI）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺和所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為 1:1-5:1-3:2-8，優選 1:1.5-4.5:1.5-2.5:3-7，更優選 1:1.8-4.3:1.8-2.3:3.5-6.5。本發明對該方式（3）的反應時間沒有特別的限制，比如可以舉出 1 h - 10 h，優選 2 h - 8 h，最優選 3 h - 6 h。

【0090】根據本發明，前述的曼尼希反應可以在稀釋劑和/或溶劑的存在下進行。作為所述稀釋劑，比如可以舉出選自聚烯烴、礦物基礎油和聚醚中的一種或多種。作為所述溶劑，比如可以舉出  $C_{6-20}$  芳香烴（比如甲苯和二甲苯）等。其

中，優選使用甲苯或二甲苯。

【0091】根據本發明，所述稀釋劑和/或溶劑可以在所述曼尼希反應的任何階段按照本領域的傳統用量加入。比如，可以在方式(1)第一步驟的開始或者進行過程中和/或方式(1)第二步驟的開始或者進行過程中、方式(2)第一步驟的開始或者進行過程中和/或方式(2)第二步驟的開始或者進行過程中、或者方式(3)的開始或者進行過程中加入，並沒有特別的限定。

【0092】根據本發明，作為所述礦物基礎油，比如可以選用 API I、II、III 類礦物潤滑油基礎油中的一種或多種，優選自 40°C 粘度為 20-120 厘史托 (cSt)、粘度指數至少在 50 以上的礦物潤滑油基礎油中的一種或多種，更優選自 40°C 粘度為 28-110 厘史托 (cSt)、粘度指數至少在 80 以上的礦物潤滑油基礎油中的一種或多種。

【0093】根據本發明，作為所述聚烯烴，比如可以舉出通過乙烯、丙烯或 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -烯烴的均聚或者通過這些烯烴中的兩種或多種共聚而得到的聚烯烴中的一種或多種，優選 100°C 粘度為 2-25 厘史托 (cSt) (優選 100°C 粘度為 6-10 厘史托 (cSt)) 的聚  $\alpha$ -烯烴 (PAO) 中的一種或多種。其中，作為所述 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -烯烴，比如可以舉出正丁烯、異丁烯、正戊烯、正己烯、正辛烯和正癸烯。另外，所述聚烯烴的數均分子量 Mn 一般為 500-3000，優選 500-2500，最優選 500-1500。

【0094】根據本發明，作為所述聚醚，比如可以舉出由醇與環氧化物反應所生成的聚合物。作為所述醇，比如可以

舉出乙二醇和/或 1,3-丙二醇。作為所述環氧化物，比如可以舉出環氧乙烷和/或環氧丙烷。另外，所述聚醚的數均分子量  $M_n$  一般為 500-3000，優選 700-3000，最優選 1000-2500。

【0095】現有技術已知的是，所述曼尼希反應一般在惰性氣體氣氛的保護下進行。作為所述惰性氣體，比如可以舉出氮氣和氬氣等，並沒有特別的限定。

【0096】根據本發明，在所述曼尼希鹼的製造方法結束後，通過傳統已知的任何方式從最終獲得的反應混合物中除去水分和可能存在的溶劑後，即獲得曼尼希鹼。

【0097】因此，本發明還涉及根據本發明前述的曼尼希鹼的製造方法製造的曼尼希鹼。

【0098】根據本發明，通過前述的曼尼希鹼的製造方法，作為反應產物，可以製造出純度非常高（純度比如 95%以上）的單一一種曼尼希鹼，也可以製造出由多種曼尼希鹼構成的混合物，或者由一種或多種所述曼尼希鹼與前述稀釋劑（如果使用的話）構成的混合物。這些反應產物都是本發明所預期的，其存在形式的不同並不影響本發明效果的實現。因此，本說明書上下文中不加區分地將這些反應產物均統稱為曼尼希鹼。鑒於此，根據本發明，並不存在進一步純化該反應產物，或者從該反應產物中進一步分離出某一特定結構的曼尼希鹼的絕對必要性。當然，該純化或分離對於本發明預期效果的進一步提升而言是優選的，但於本發明並不必需。

【0099】本發明的曼尼希鹼特別適合於製造清淨劑（清淨劑主劑），尤其是燃料油清淨劑，該清淨劑表現出優異的沉

積物生成抑制性能和防銹性能。

【0100】根據本發明，所述清淨劑包括本發明前述的任何曼尼希鹼（或其任意比例的混合物）或者根據本發明前述的曼尼希鹼的製造方法製造的曼尼希鹼。

【0101】根據本發明，爲了製造所述清淨劑，還可以向所述曼尼希鹼中進一步加入前述的稀釋劑。此時，所述稀釋劑可以單獨使用，也可以兩種或多種組合使用。當然，如果本發明的曼尼希鹼在如前所述製造後已經包含了一定量的所述稀釋劑，那麼此時就可以相應減少所述稀釋劑的加入量，甚至不需要進一步加入所述稀釋劑即可直接作爲清淨劑使用，這對於本領域技術人員而言是顯然的。

【0102】一般而言，在本發明的清淨劑中，以質量計，所述曼尼希鹼占所述清淨劑總質量的 10~70%，優選 10~60%，最優選 10~50%。

【0103】根據本發明，爲了製造所述清淨劑，將所述曼尼希鹼與所述稀釋劑（如果使用的話）在 20℃ -60℃ 混合 1 h - 6 h 即可。

【0104】本發明的曼尼希鹼或清淨劑也特別適合於製造燃料油組合物，該燃料油組合物表現出優異的沉積物生成抑制性能和防銹性能。因此，根據本發明，進一步涉及一種燃料油組合物，其包括本發明前述的任何曼尼希鹼（或其任意比例的混合物）、根據本發明前述的曼尼希鹼的製造方法製造的曼尼希鹼或者本發明前述的清淨劑，以及基礎燃料。

【0105】根據本發明，其中以曼尼希鹼爲計，基於燃料

油組合物的總質量，所述曼尼希鹼或所述清淨劑的添加量一般為 30~2000 mg/kg，優選 50~2000 mg/kg，更優選 50~1000 mg/kg。

【0106】根據本發明，作為所述基礎燃料，比如可以舉出火星塞點火式或壓縮點燃式內燃機中使用的基礎燃料，例如含鉛或不含鉛的馬達汽油、航空汽油及柴油等燃料油。

【0107】根據本發明，除了所述曼尼希鹼和所述清淨劑之外，該燃料油組合物中還可以包括其他的附加添加劑。作為所述附加添加劑，比如可以舉出去垢劑、抗氧化劑、稀釋劑、金屬鈍化劑、染料、標記物、腐蝕抑制劑、殺蟲劑、抗靜電劑、降阻尼劑、破乳化劑、破煙霧劑、防結冰添加劑、抗爆劑、潤滑添加劑和助燃劑等。這些附加添加劑可以單獨使用，也可以兩種或多種組合使用，而且其用量從本領域的傳統用量，並沒有特別的限定。

### 實施例

【0108】以下採用實施例進一步詳細地說明本發明，但本發明並不限於這些實施例。

【0109】實施例和對照例中的性能按照如下方法進行評定。

#### (1) 沉積物生成抑制性能評定

【0110】沉積物生成抑制性能評定採用汽油機進氣閥沉積物模擬試驗方法，方法標準號為 GB19592-2004。該方法是在規定試驗條件下，將定量的試驗樣品經過噴嘴與空氣混合



並噴射到一個已經稱重並加熱到試驗溫度條件下的沉積物收集器上，然後將生成的沉積物稱重。

## (2) 防銹性能評定

【0111】防銹性能評定採用汽油清淨劑防銹性能試驗方法，方法標準號為 GB/T19230.1-2003。該方法是在  $(38\pm 1)$  °C 溫度條件下，將圓柱型的試棒完全浸入攪拌條件下的 30 ml 試驗樣品與 30 ml 蒸餾水的混合物，進行 4 h 銹蝕試驗，觀察試棒的銹蝕程度。腐蝕程度按如下評定：

輕度銹蝕：限於鏽點不超過 6 個，每個鏽點的直徑小於等於 1 mm；

中度銹蝕：鏽點超過 6 個，但少於試棒的表面積的 5%；

嚴重銹蝕：鏽點超過試棒表面積的 5%。

【0112】下表 1 給出了實施例和對照例中所使用的化學藥品的明細。

表 1

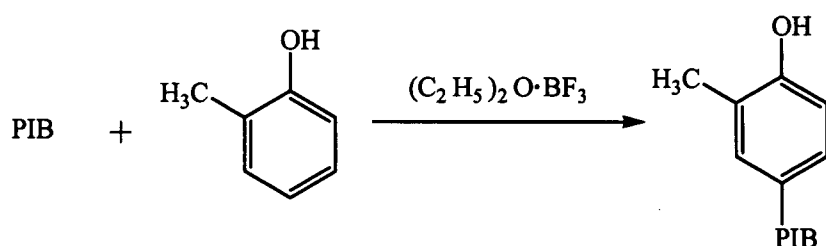
試劑名稱	規格	指標	來源
鄰甲酚	CP	≥98.0%	國藥集團化學試劑有限公司
聚異丁烯	HR-PIB	Mn=1000	吉化集團精細化學品有限公司
二乙三胺	CP	≥98.0%	北京化工廠
三乙四胺	CP	≥95.0%	國藥集團化學試劑有限公司
四乙五胺	CP	≥90.0%	國藥集團化學試劑有限公司
甲醛	AR	CH <sub>2</sub> O : 37.0~40.0%	國藥集團化學試劑有限公司
多聚甲醛	AR	≥94.0%	國藥集團化學試劑有限公司
三氟化 硼·乙醚	CP	BF <sub>3</sub> : 47.0~47.7%	國藥集團化學試劑有限公司
丁醇	CP	≥98.0	國藥集團化學試劑有限公司
甲苯		≥99.7	北京化工廠
二甲苯	AR	≥99.0%	北京化工廠
4-第三戊 基苯酚		99%	阿法埃莎(天津)化學有限公司
4-壬基酚			日本東京化成工業株式會社
4-十二烷 基酚			日本東京化成工業株式會社

## 實施例 1

【0113】在裝有攪拌器、溫度計、冷凝管和滴液漏斗的 500 ml 四口燒瓶中，加入 34.93 g (0.323 mol) 鄰甲酚、6.88 g

(0.048 mol)的三氟化硼·乙醚（烷基化反應催化劑）、100 ml 正己烷溶劑和 161.61 g (0.162 mol)的聚異丁烯，在 80℃ 反應 2 h。反應結束後，使用質量分數為 5%的氫氧化鉀溶液清洗反應混合物一次，並用熱水水洗至中性以除去催化劑，然後減壓蒸餾除去溶劑及未反應的鄰甲酚，獲得聚異丁烯鄰甲酚，經值為 53.49 mgKOH/g。經值測定參考 GB/T7383-2007 中的乙酐法。

示例反應式如下：

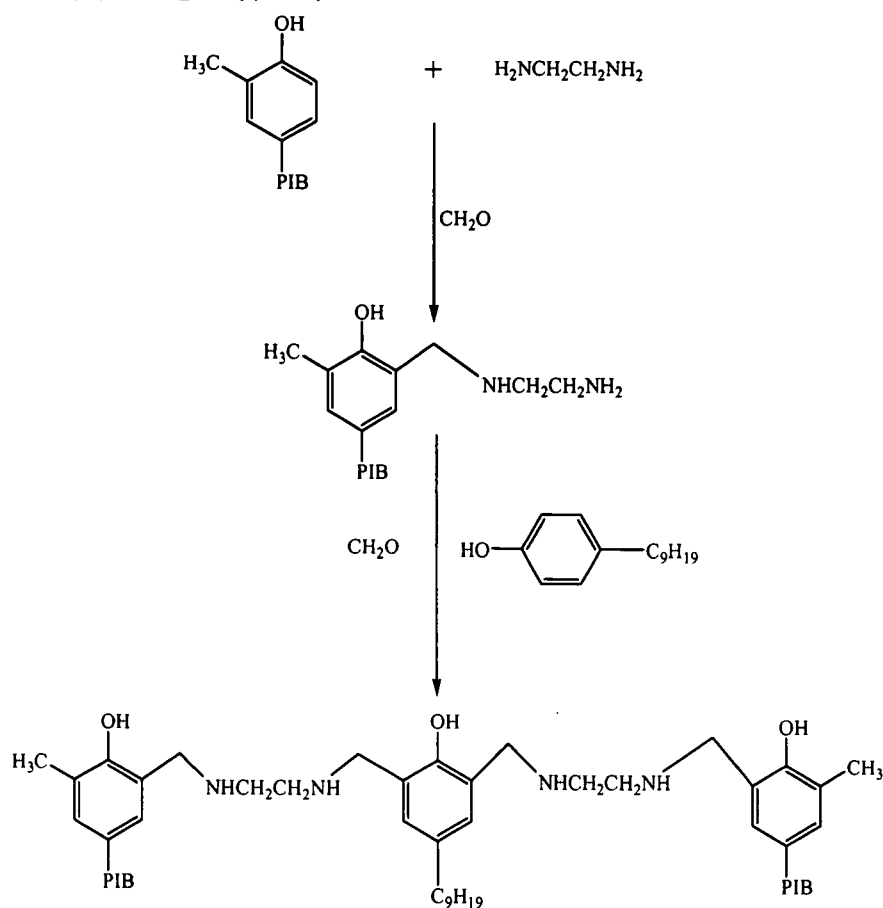


【0114】圖 1 是實施例 1 聚異丁烯基鄰甲酚的核磁氫譜譜圖，圖 2 是實施例 1 聚異丁烯基鄰甲酚的苯環區核磁氫譜譜圖。結合圖 1 和圖 2 可知：化學位移 2.261 為聚異丁烯基鄰甲酚苯環上甲基氫的特徵峰；化學位移 4.516 處為聚異丁烯基鄰甲酚苯環上羥基氫的特徵峰；化學位移 6.69 處為 H1 被鄰接 CH 裂分的二重峰；化學位移 7.06 處為 H2 被鄰接的 CH 裂分的二重峰；化學位移 7.10 處，由於 H3 兩端 CH 上 H 分別被甲基和聚異丁烯基取代，所以 H3 為 1 單峰。將甲基氫的積分定義為 3，得到苯環上氫、羥基氫和甲基氫的積分比為 0.97:0.98:0.97:0.97:3.00，接近理論的 1:1:1:1:3，從核磁譜圖分析，合成了預期的對位取代的聚異丁烯基鄰甲酚烷基化產物。

## 實施例 2

【0115】將實施例 1 中製得的聚異丁烯鄰甲酚 47.16 g (0.045 mol) 在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，然後加入 2.70 g (0.045 mol) 的乙二胺、3.83 g (0.047 mol) 甲醛，並加入 47 ml 的甲苯作為反應溶劑，在 80°C 反應 1.5 h 後，降溫至室溫，加入 4.97 g (0.0225 mol) 的 4-壬基酚、3.83 g (0.047 mol) 甲醛，在 70°C 反應 1 h。待反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

示例反應式如下：



【0116】圖 3 是實施例 2 曼尼希鹼和實施例 1 聚異丁烯

基鄰甲酚的核磁氫譜圖對照，圖 4 是實施例 2 曼尼希鹼和實施例 1 聚異丁烯基鄰甲酚苯環區核磁氫譜圖對照圖。從圖 3 和圖 4 可以看出：化學位移 3.7 處為甲醛羰基轉化生成的亞甲基上氫質子的位移峰；化學位移 2.45 處為乙二胺上 2 個亞甲基上質子的化學位移峰；另外對照實施例 2 和實施例 1 發現由於聚異丁烯基鄰甲酚苯環上剩餘的羥基鄰位氫參與了曼尼希反應，故苯環區的氫質子的化學位移峰由 3 個減少為 2 個，從核磁譜圖分析合成了預期的曼尼希鹼產物。

【0117】圖 5 是實施例 1 聚異丁烯基鄰甲酚的 GPC 譜圖，圖 6 是實施例 2 曼尼希鹼的 GPC 譜圖。從圖 5 和圖 6 可以看出，由於參與曼尼希反應的原料加倍，曼尼希鹼產物的分子量有所增加，從而證明獲得了預期的曼尼希鹼產物。

### 實施例 3

【0118】將實施例 1 中製得的聚異丁烯基鄰甲酚 44.92 g (0.043 mol) 在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，然後加入 4.64 g (0.043 mol) 的二乙三胺、3.65 g (0.045 mol) 甲醛，並加入 47ml 的二甲苯作為反應溶劑，在 90℃ 反應 1.5 h 後，降溫至室溫，加入 5.64 g (0.0215 mol) 4-十二烷基酚、3.65 g (0.045 mol) 甲醛，在 70℃ 反應 1 h。待反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

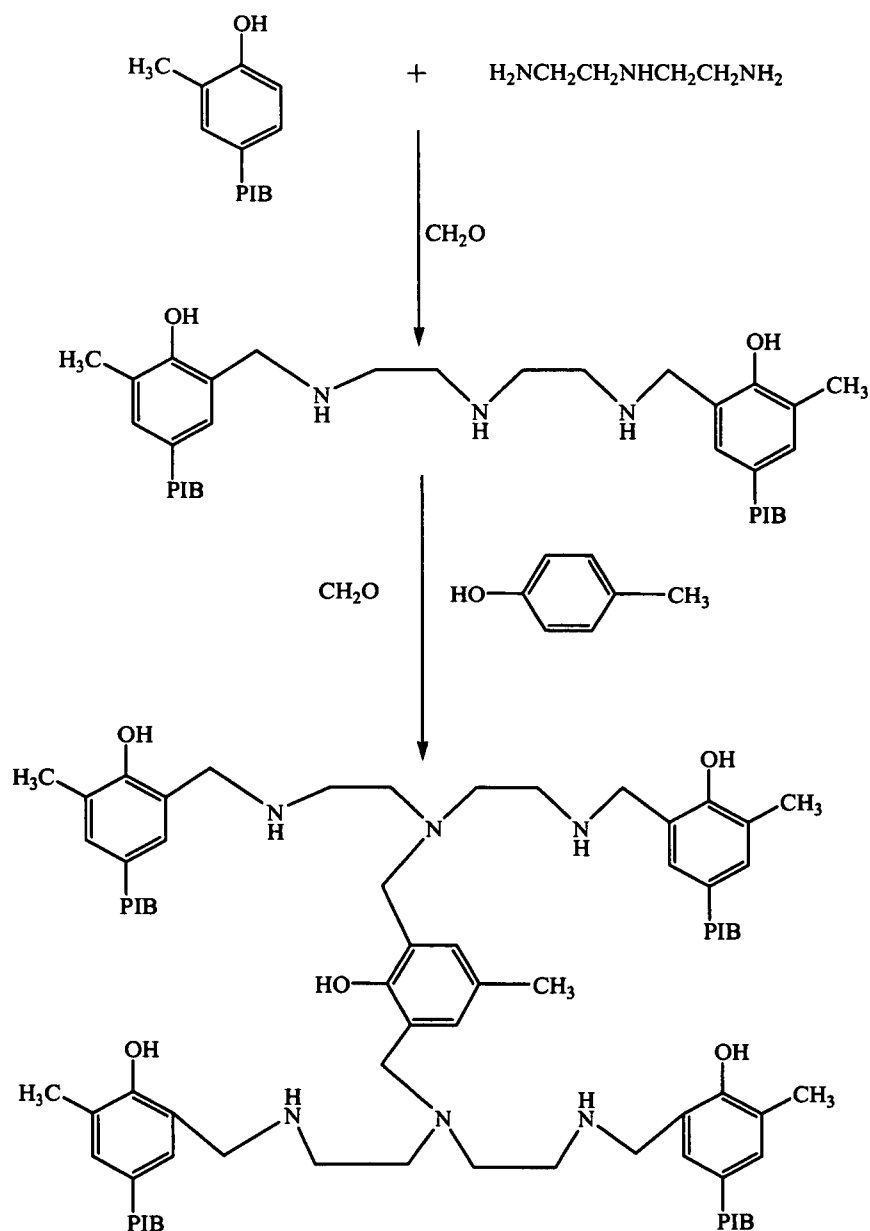
### 實施例 4

【0119】將實施例 1 中製得的聚異丁烯鄰甲酚 53.37 g (0.051 mol)在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，然後加入 7.46 g (0.051 mol)的三乙四胺、4.38 g (0.054 mol)甲醛，並加入 54 ml 的二甲苯作為反應溶劑，在 100°C 反應 1.5 h 後，降溫至室溫，加入 2.76 g (0.0255 mol)對甲酚、4.38 g (0.054 mol)甲醛，在 80°C 反應 1 h。待反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

#### 實施例 5

【0120】將實施例 1 中製得的聚異丁烯鄰甲酚 58.80 g (0.056 mol)在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，然後加入 2.89 g (0.028 mol)的二乙三胺、4.78 g (0.059 mol)甲醛，並加入 53 ml 的甲苯作為反應溶劑，在 100°C 反應 1.5 h 後，降溫至室溫，加入 1.51 g (0.014 mol)對甲酚、2.39 g (0.029 mol)甲醛，在 80°C 反應 1h。待反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

示例反應式如下：



【0121】圖 7 是實施例 5 曼尼希鹼的 GPC 譜圖。從圖 5、圖 6 和圖 7 可以看出，由於參與曼尼希反應的原料加倍，曼尼希鹼產物的分子量有所增加，從而證明獲得了預期的曼尼希鹼產物。

#### 實施例 6

【0122】將實施例 1 中製得的聚異丁烯鄰甲酚 40.01 g (0.038 mol) 在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和

分液器的四口燒瓶中，然後加入 3.61 g (0.019 mol)的四乙五胺、3.25 g (0.040 mol)甲醛，並加入 38 ml 的二甲苯作為反應溶劑，在 80°C 反應 1.5 h 後，降溫至室溫，加入 2.10 g (0.0095 mol)的 4-壬基酚、1.63 g (0.020 mol)甲醛，在 70°C 反應 1h。待反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

#### 實施例 7

【0123】將實施例 1 中製得的聚異丁烯鄰甲酚 51.33 g (0.049 mol)在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，然後加入 3.58 g (0.024 mol)的三乙四胺、1.53 g (0.051 mol)多聚甲醛，並加入 48 ml 的甲苯作為反應溶劑，在 90°C 反應 1.5 h 後，降溫至室溫，加入 3.15 g (0.012 mol)4-十二烷基酚、0.78 g (0.026 mol)多聚甲醛，在 70°C 反應 1 h。待反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

#### 實施例 8

【0124】將乙二胺 2.86 g (0.048 mol)和 4-十二烷基苯酚 6.24 g (0.024 mol)在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，然後加入 49 ml 的二甲苯作為反應溶劑，在 50°C 加入甲醛溶液 3.86 g (0.048 mol)並反應 0.5 小時，然後升溫至 110°C 繼續反應 2.5 小時，降溫至 50°C，加入實施例 1 中製得的聚異丁烯鄰甲酚 45.11 g (0.043 mol)，待



聚異丁烯鄰甲酚完全溶解後，加入 3.40 g (0.043 mol)的甲醛溶液，升溫至 120°C 繼續反應 2h。待反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

#### 實施例 9

【0125】將三乙四胺 5.70 g (0.039 mol)和對甲酚 1.95 g (0.018 mol)在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，然後加入 49 ml 的二甲苯作為反應溶劑，在 80°C 加入 1.41 g (0.047 mol)多聚甲醛，逐漸升溫至 120°C 反應 2.5 小時，然後加入實施例 1 中製得的聚異丁烯鄰甲酚 40.91g(0.039mol)並完全溶解後，加入 1.20 g (0.040 mol)的多聚甲醛，繼續反應 2 h。待反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

#### 實施例 10

【0126】將實施例 1 中製得的聚異丁烯鄰甲酚 39.86 g (0.038 mol)、乙二胺 2.46 g (0.041 mol)、4-第三戊基苯酚 3.06 g (0.019 mol)在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，並加入 44 ml 的二甲苯作為反應溶劑，將溫度升至 80°C 並攪拌，待反應體系攪拌均勻後加入 3.18 g (0.106 mol)的多聚甲醛，並逐漸升溫至 130°C，在此溫度下反應 4h。待反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

## 實施例 11

【0127】將實施例 1 中製得的聚異丁烯鄰甲酚 45.11 g (0.043 mol)、四乙五胺 4.16 g (0.022 mol)、4-壬基酚 2.42 g (0.011 mol)在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，並加入 50 ml 的甲苯作為反應溶劑，將反應體系攪拌均勻，升溫至 45~50℃，逐漸滴加 5.92 g (0.073 mol)的甲醛溶液並控制在 0.5 h 內，待甲醛溶液滴加完畢後繼續反應 0.5 小時，然後逐漸升溫至 110℃繼續反應 4 h。待反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

## 對照例 1

【0128】將實施例 1 製得的聚異丁烯鄰甲酚 51.27 g (0.049 mol) 在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，然後加入 9.28g (0.049 mol) 的四乙五胺、4.77 g (0.059 mol) 甲醛，並加入 37 ml 的二甲苯作為反應溶劑，在 80℃反應 1.5 h。反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

## 對照例 2

【0129】將實施例 1 製得的聚異丁烯鄰甲酚 48.27 g (0.046 mol) 在氮氣保護下加到 500 ml 裝有攪拌器、溫度計和分液器的四口燒瓶中，然後加入 3.36 g (0.023 mol) 的三乙四胺、4.46 g (0.055 mol) 甲醛，並加入 45 ml 的甲苯作為反應溶劑，

升溫至混合溫度攪拌均勻，滴加 4.46g (0.055 mol) 甲醛至反應器中，在 80°C 反應 1.5 h。反應結束後，減壓蒸餾除去溶劑及生成的少量水，得到最終的曼尼希鹼。

實施例 12-21 與對照例 3-4

【0130】分別將實施例 2-11 與對照例 1、2 的曼尼希鹼與稀釋劑按照表 2 的組成及配比在 40°C 混合 2h，得到實施例 12-21 的清淨劑以及對照例 3、4 的清淨劑。

表 2

清淨劑	曼尼希鹼	稀釋劑	曼尼希鹼與稀釋劑的重量比
實施例 12	實施例 2	聚醚 <sup>1</sup>	1:2
實施例 13	實施例 3	PAO8 <sup>2</sup>	1:1
實施例 14	實施例 4	500SN <sup>3</sup>	1:1.5
實施例 15	實施例 5	聚異丁烯 <sup>4</sup>	1:2
實施例 16	實施例 6	聚醚 <sup>1</sup>	1:1
實施例 17	實施例 7	500SN <sup>3</sup>	1:1.5
實施例 18	實施例 8	PAO8 <sup>2</sup>	1:1.5
實施例 19	實施例 9	聚異丁烯 <sup>4</sup>	1:1
實施例 20	實施例 10	PAO8 <sup>2</sup>	1:1
實施例 21	實施例 11	500SN <sup>3</sup>	1:1
對照例 3	對照例 1	聚醚 <sup>1</sup>	1:1
對照例 4	對照例 2	500SN <sup>3</sup>	1:1.5

注：1：分子量為 1000 聚醚，DL1000，上海東大聚胺基甲酸酯有限公司；

2：聚  $\alpha$ -烯烴，FoxSyn PAO8，上海孚科獅化工科技有限公司；

3：氫化基礎油，500SN，北京燕山石油化工有限公司；

4：分子量為 1000 聚異丁烯，PIB1000，吉化集團精細化學品有限公司。

#### 實施例 22-31 與對照例 5、6

【0131】按照表 3 的組成和配比，分別將實施例 12-21 與對照例 3、4 的清淨劑與基礎汽油混合，製造得到實施例 22-31 的燃料油組合物及對照例 5、6 的燃料油組合物，其中基於各燃料油組合物的總質量，所述清淨劑（以曼尼希鹼為計）的添加量均為 150mg/kg。所述基礎汽油選用未加添加劑的標準 93<sup>#</sup>無鉛汽油。另外，以不添加清淨劑的所述基礎汽油作為空白樣。

【0132】以實施例 22-31 的燃料油組合物、對照例 5、6 的燃料油組合物以及所述空白樣作為試驗樣品，進行了沉積物模擬評定，試驗溫度為 175℃，測定結果見表 3。

表 3

燃料油組合物	清淨劑	清淨劑添加量 (mg/kg)	沉積物量(mg)
實施例 22	實施例 12	150	2.6
實施例 23	實施例 13	150	2.9
實施例 24	實施例 14	150	1.8
實施例 25	實施例 15	150	3.9
實施例 26	實施例 16	150	4.2
實施例 27	實施例 17	150	3.4
實施例 28	實施例 18	150	2.8
實施例 29	實施例 19	150	3.2
實施例 30	實施例 20	150	3.9
實施例 31	實施例 21	150	4.5
對照例 5	對照例 3	150	7.8
對照例 6	對照例 4	150	7.3
空白樣	-	-	11.2

實施例 32-41 與對照例 7、8

【0133】按照表 4 的組成和配比，分別將實施例 2-11 與對照例 1、2 的曼尼希鹼與基礎汽油混合，製造得到實施例 32-41 的燃料油組合物以及對照例 7、8 的燃料油組合物，其中基於各燃料油組合物的總質量，所述曼尼希鹼的添加量均為 100mg/kg。所述基礎汽油選用未加添加劑的標準 93<sup>#</sup>無鉛汽油。另外，以不添加清淨劑的所述基礎汽油作為空白樣。

【0134】以實施例 32-41 的燃料油組合物、對照例 7、8 的燃料油組合物以及所述空白樣作為試驗樣品，進行了防銹性能評定，測定結果見表 4。

表 4

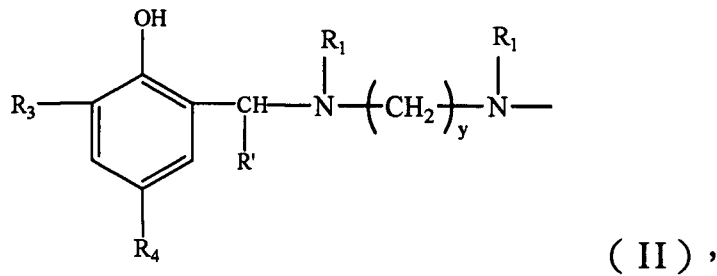
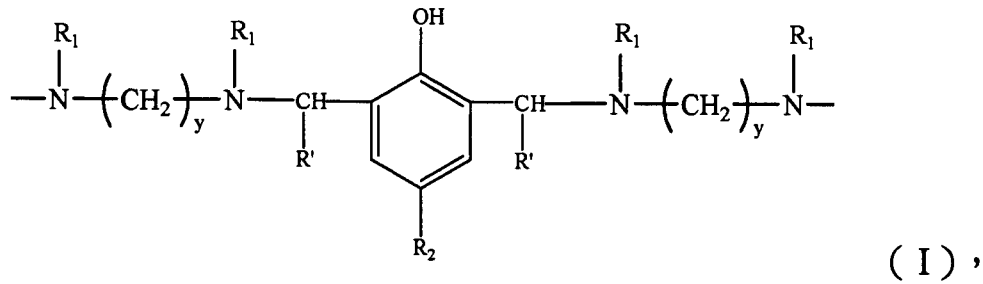
燃料油組合物	曼尼希鹼	曼尼希鹼添加量 (mg/kg)	銹蝕程度
實施例 32	實施例 2	100	輕度
實施例 33	實施例 3	100	輕度
實施例 34	實施例 4	100	輕度
實施例 35	實施例 5	100	輕度
實施例 36	實施例 6	100	輕度
實施例 37	實施例 7	100	輕度
實施例 38	實施例 8	100	輕度
實施例 39	實施例 9	100	輕度
實施例 40	實施例 10	100	輕度
實施例 41	實施例 11	100	輕度
對照例 7	對照例 1	100	中度
對照例 8	對照例 2	100	中度
空白樣	-	-	嚴重

【0135】以上雖然已結合實施例對本發明的具體實施方式進行了詳細的說明，但是需要指出的是，本發明的保護範圍並不受這些具體實施方式的限制，而是由附錄的申請專利

範圍來確定。本領域技術人員可在不脫離本發明的技術思想和主旨的範圍內對這些實施方式進行適當的變更，而這些變更後的實施方式顯然也包括在本發明的保護範圍之內。

## 申請專利範圍

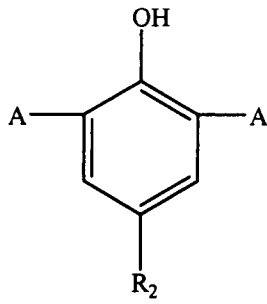
1. 一種曼尼希鹼，包含如下的結構單元 (I) 和結構單元 (II)：



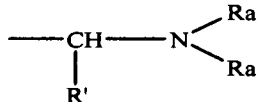
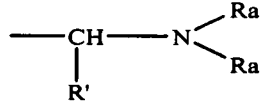
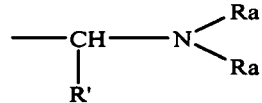
其中，各個  $R_1$  相同或不同，各自獨立地選自氫、 $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基和單鍵，優選選自氫、甲基和單鍵，更優選選自氫和單鍵；各個  $R'$  相同或不同，各自獨立地選自氫和  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基，優選選自氫和甲基，更優選選自氫； $R_2$  選自  $C_{1-12}$  直鏈或支鏈烷基，更優選選自  $C_{5-12}$  直鏈或支鏈烷基； $R_3$  選自  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基，優選選自  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基，更優選選自甲基； $R_4$  選自數均分子量  $M_n$  為 300-3000（優選 500-2000，更優選 500-1500）的烴基；各個  $y$  相同或不同，各自獨立地選自 2-5 的整數，優選 2 或 3。

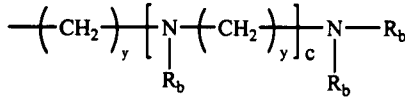
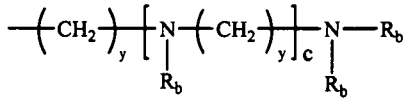
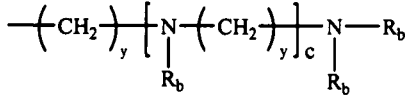
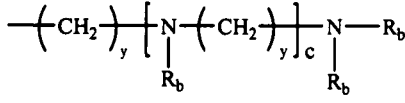
2. 如申請專利範圍第 1 項的曼尼希鹼，如以下結構式 (III) 表示：

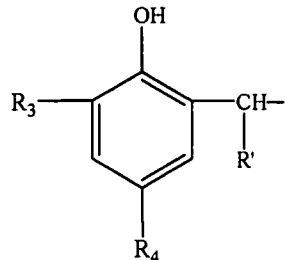


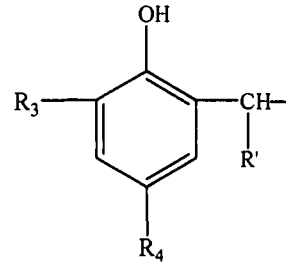


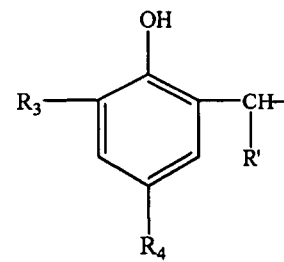
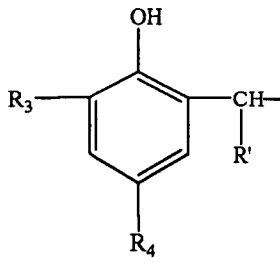
( III ),

其中，各個 A 相同或不同，各自獨立地選自  和氫，優選 ，前提是至少一個 A 為 ；各個 R' 相同或不同，各自獨立地選自氫和 C<sub>1-6</sub> 直鏈或支鏈烷基，優選選自氫和甲基，更優選氫；各個 R<sub>a</sub> 相同或不同，各自獨立地選自氫、C<sub>1-4</sub> 直鏈或支鏈烷基和

，優選選自氫、甲基和 ，更優選選自氫和 ，前提是至少一個 R<sub>a</sub> 是 ；各個 R<sub>b</sub> 相同或不

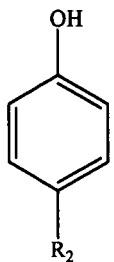
同，各自獨立地選自氫、  和 C<sub>1-4</sub> 直鏈或支鏈烷

基，優選選自氫、  和甲基，更優選選自氫和

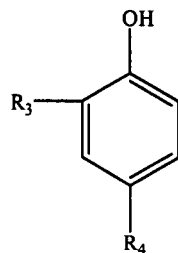


，前提是至少一個  $R_b$  是  $C_{1-12}$  直鏈或支鏈烷基，更優選選自  $C_{5-12}$  直鏈或支鏈烷基； $R_2$  選自  $C_{1-12}$  直鏈或支鏈烷基，更優選選自  $C_{5-12}$  直鏈或支鏈烷基； $R_3$  選自  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基，優選選自  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基，更優選甲基； $R_4$  選自數均分子量  $M_n$  為 300-3000（優選 500-2000，更優選 500-1500）的烴基；各個  $y$  相同或不同，各自獨立地選自 2-5 的整數，優選 2 或 3；各個  $c$  相同或不同，各自獨立地選自 0-10 的整數，優選選自 2-5 的整數，更優選 2 或 3。

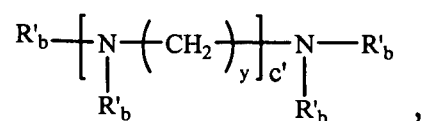
3. 一種曼尼希鹼的製造方法，包括使結構式 (V) 的酚化合物、結構式 (VI) 的酚化合物、結構式 (VII) 的多亞烷基多胺和  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛（優選乙醛或甲醛，更優選甲醛，尤其是甲醛水溶液、多聚甲醛或低聚甲醛形式）發生曼尼希反應的步驟，



(V)



(VI)



(VII)

其中， $R_2$  選自  $C_{1-12}$  直鏈或支鏈烷基，更優選選自  $C_{5-12}$  直鏈或支鏈烷基； $R_3$  選自  $C_{1-6}$  直鏈或支鏈烷基，優選選自  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烷基，更優選甲基； $R_4$  選自數均分子量  $M_n$  為

300-3000 ( 優選 500-2000 , 更優選 500-1500 ) 的烴基 ; 各個  $R_b'$  相同或不同 , 各自獨立地選自氫和  $C_{1-4}$  直鏈或支鏈烴基 , 優選選自氫和甲基 , 更優選氫 , 前提是至少兩個  $R_b'$  是氫 , 更優選式 (VII) 的多亞烴基多胺的分子鏈相對兩個末端各有至少一個  $R_b'$  是氫 ;  $y$  選自 2-5 的整數 , 優選 2 或 3 ;  $c'$  選自 1-11 的整數 , 優選選自 3-6 的整數 , 更優選 3 或 4 。

4. 如申請專利範圍第 3 項的曼尼希鹼的製造方法 , 按照以下方式之一進行 :

方式 (1) : 包括以下步驟 :

第一步驟 : 使所述結構式 (VI) 的酚化合物、所述結構式 (VII) 的多亞烴基多胺和所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度  $50^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$  ( 優選  $60^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$  , 最優選  $80^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C}$  ) 下發生曼尼希反應 , 生成中間產物 ; 和

第二步驟 : 使所述中間產物與所述結構式 (V) 的酚化合物和所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度  $40^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$  ( 優選  $60^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$  , 最優選  $80^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C}$  ) 下發生曼尼希反應 , 生成所述曼尼希鹼 ,

或者

方式 (2) : 包括以下步驟 :

第一步驟 : 使所述結構式 (V) 的酚化合物、所述結構式 (VII) 的多亞烴基多胺和所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度  $40^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$  ( 優選  $60^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$  , 最優選  $80^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C}$  ) 下發生曼尼希反應 , 生成中間產物 ; 和

第二步驟：使所述中間產物與所述結構式（VI）的酚化合物和所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度  $50^\circ\text{C}$  -  $200^\circ\text{C}$ （優選  $60^\circ\text{C}$  -  $150^\circ\text{C}$ ，最優選  $80^\circ\text{C}$  -  $130^\circ\text{C}$ ）下發生曼尼希反應，生成所述曼尼希鹼，

或者

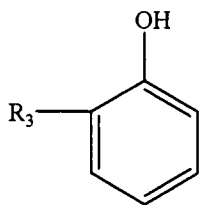
方式（3）：包括使所述結構式（V）的酚化合物、所述結構式（VI）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺和所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛在反應溫度  $40^\circ\text{C}$  -  $200^\circ\text{C}$ （優選  $60^\circ\text{C}$  -  $150^\circ\text{C}$ ，最優選  $80^\circ\text{C}$  -  $130^\circ\text{C}$ ）下發生曼尼希反應而生成所述曼尼希鹼的步驟。

5. 如申請專利範圍第 4 項的曼尼希鹼的製造方法，其中在所述方式（1）的第一步驟中，所述結構式（VI）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺與所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為  $1:0.3-3:0.3-3.5$ ，優選  $1:0.4-2:0.4-2.5$ ，更優選  $1:0.5-1.5:0.5-2$ ；在所述方式（1）的第二步驟中，所述中間產物與所述結構式（V）的酚化合物與所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為  $1:0.2-1.5:0.2-2$ ，優選  $1:0.3-1:0.2-1.5$ ，更優選  $1:0.3-0.8:0.3-1.5$ ；在所述方式（2）的第一步驟中，所述結構式（V）的酚化合物、所述結構式（VII）的多亞烷基多胺與所述  $C_1-C_7$  直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為  $1:1.5-2.5:1.5-3$ ，優選  $1:1.7-2.5:1.7-2.8$ ，更優選  $1:1.7-2.2:1.7-2.5$ ；在所述方式（2）的第二步驟中，所述中間產物與所

述結構式(VI)的酚化合物與所述 $C_1-C_7$ 直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為1:1.5-3:1.5-3，優選1:1.7-2.5:1.7-3，更優選1:1.7-2.3:1.7-2.5；在所述方式(3)中，所述結構式(V)的酚化合物、所述結構式(VI)的酚化合物、所述結構式(VII)的多亞烷基多胺和所述 $C_1-C_7$ 直鏈或支鏈飽和脂肪醛之間的摩爾比為1:1-5:1-3:2-8，優選1:1.5-4.5:1.5-2.5:3-7，更優選1:1.8-4.3:1.8-2.3:3.5-6.5。

6. 如申請專利範圍第3項的曼尼希鹼的製造方法，其中所述曼尼希反應在選自聚烯烴、礦物基礎油和聚醚中的一種或多種的稀釋劑的存在下進行。

7. 如申請專利範圍第3項的曼尼希鹼的製造方法，其中所述結構式(VI)的酚化合物是通過在烷基化反應催化劑存在下，使結構式(IV)的酚化合物與數均分子量 $M_n$ 為300-3000（優選500-2000，更優選500-1500）的聚烯烴發生烷基化反應而製造的，所述聚烯烴優選通過乙烯、丙烯或 $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烴的均聚或者通過這些烯烴中的兩種或多種共聚而得到的聚烯烴，更優選聚異丁烯，



(IV)，

其中 $R_3$ 的定義同如申請專利範圍第項3。

8. 一種清淨劑，包括根據如申請專利範圍第 1 項的曼尼希鹼或者根據如申請專利範圍第 3 項的曼尼希鹼的製造方法製造的曼尼希鹼，並任選包括選自聚烯烴、礦物基礎油和聚醚中的一種或多種的稀釋劑。

9. 如申請專利範圍第 8 項的清淨劑，其中以質量計，所述曼尼希鹼占所述清淨劑總質量的 10~70%，優選 10~60%，最優選 10~50%。

10. 一種燃料油組合物，包括根據如申請專利範圍第 1 項的曼尼希鹼、根據如申請專利範圍第 3 項的曼尼希鹼的製造方法製造的曼尼希鹼或者根據如申請專利範圍第 8 項的清淨劑，以及基礎燃料，其中以曼尼希鹼為計，基於所述燃料油組合物的總質量，所述曼尼希鹼或所述清淨劑的添加量為 30~2000 mg/kg，優選 50~2000 mg/kg，更優選 50~1000 mg/kg。

圖式

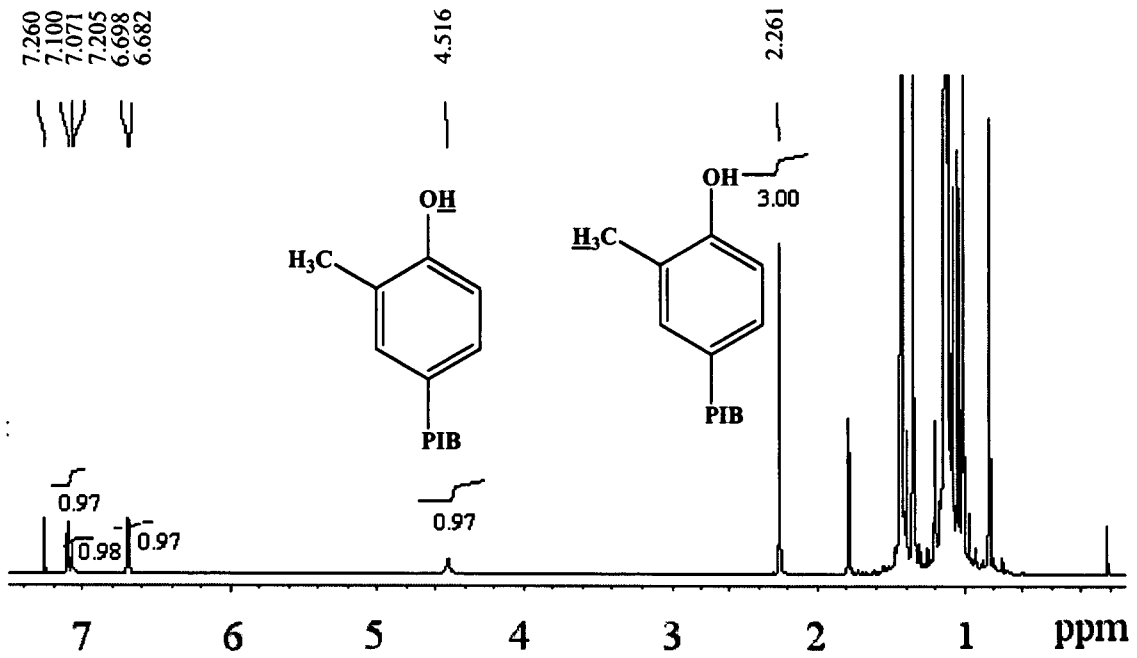


圖 1

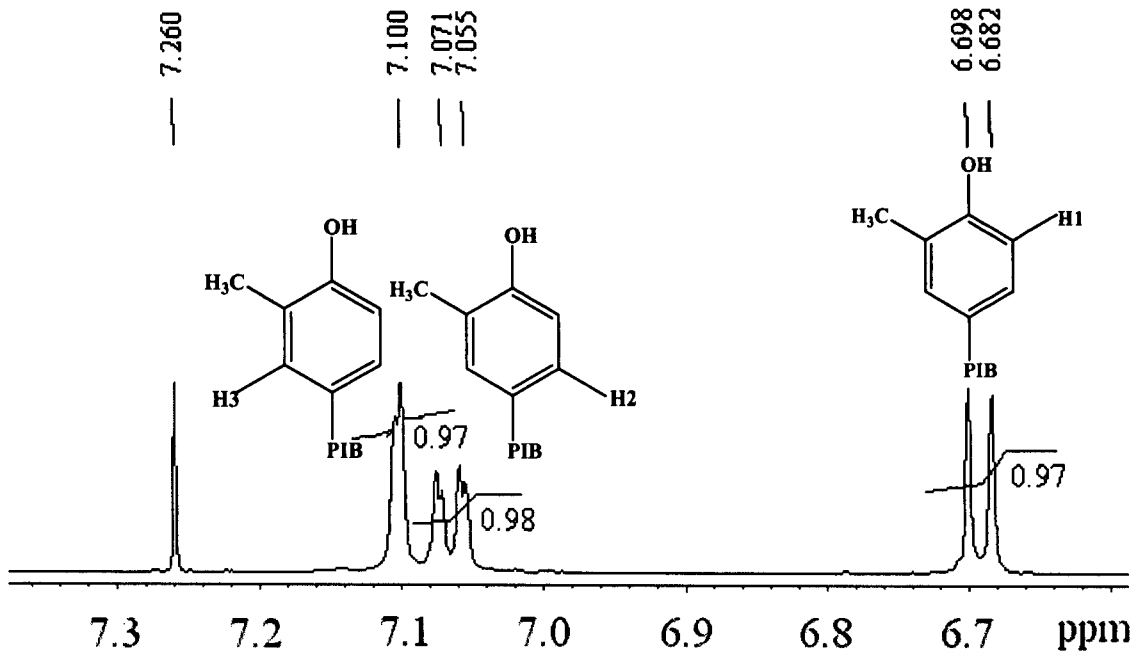


圖 2

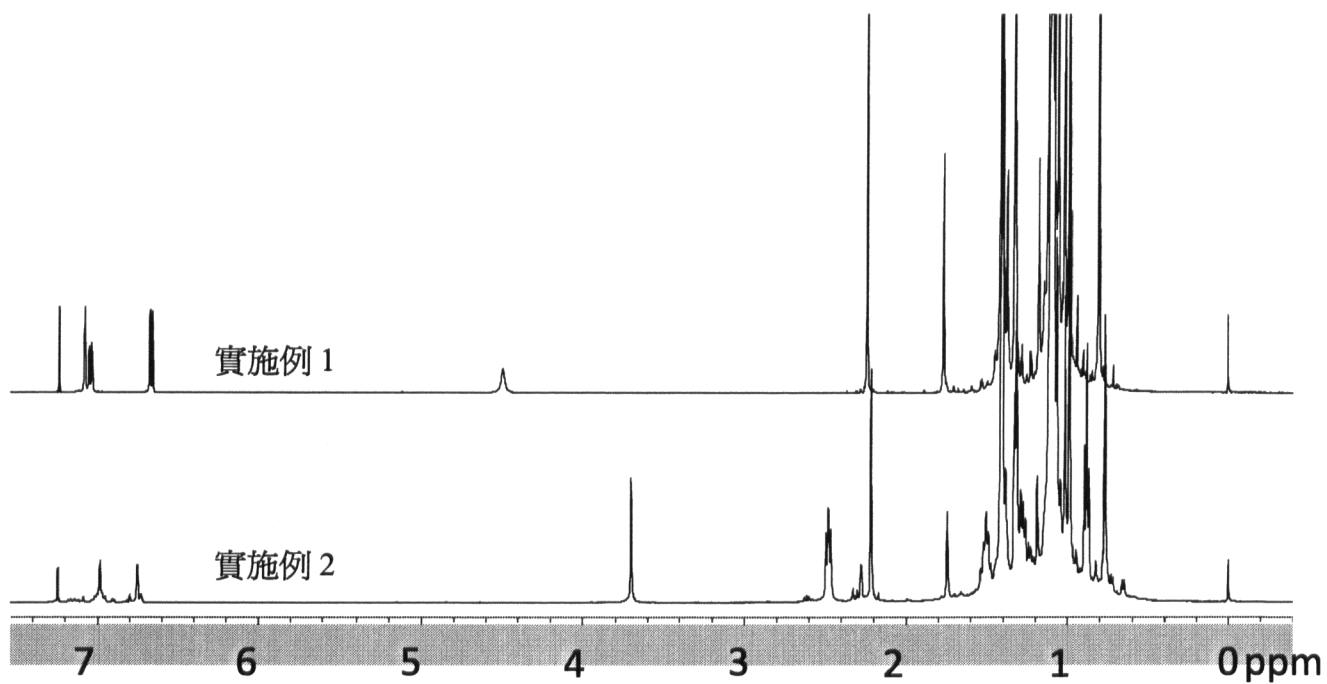


圖 3

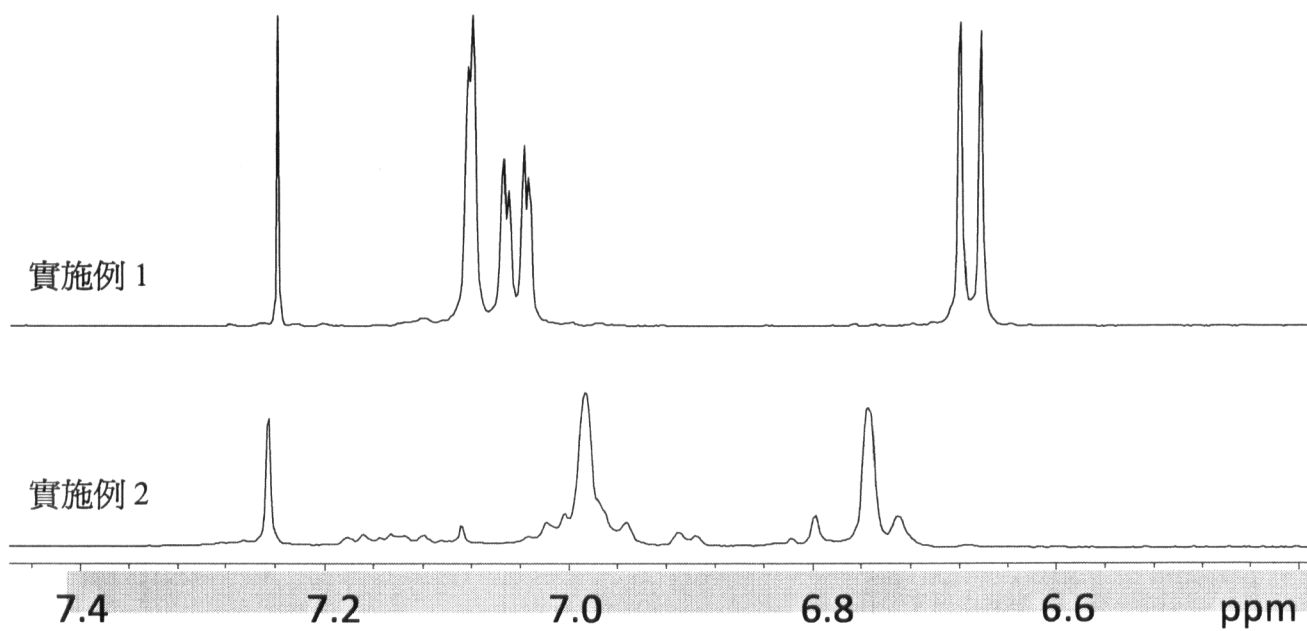


圖 4



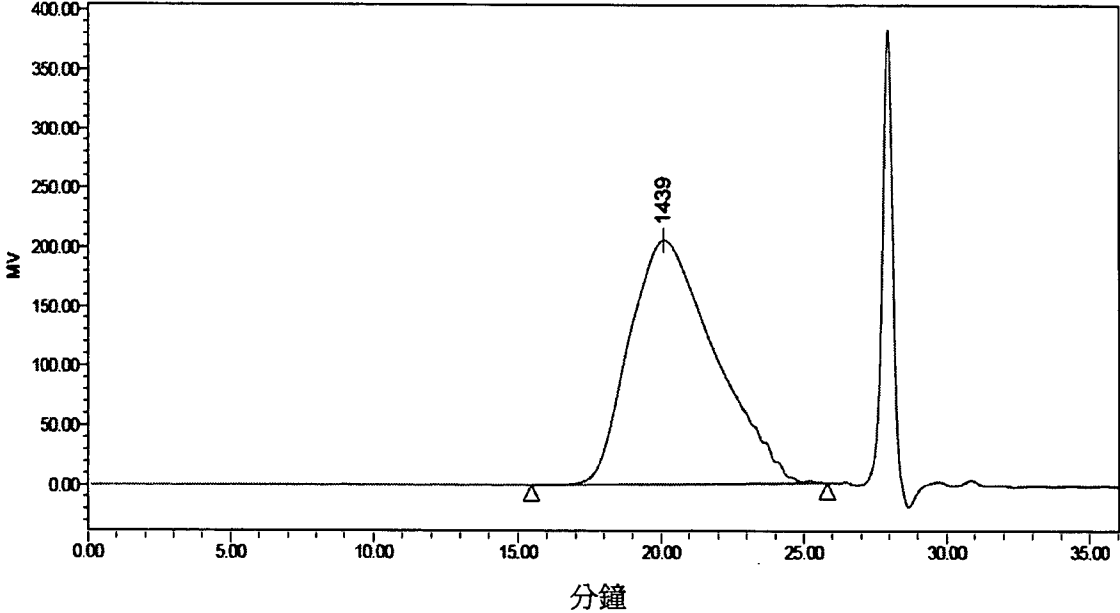


圖 5

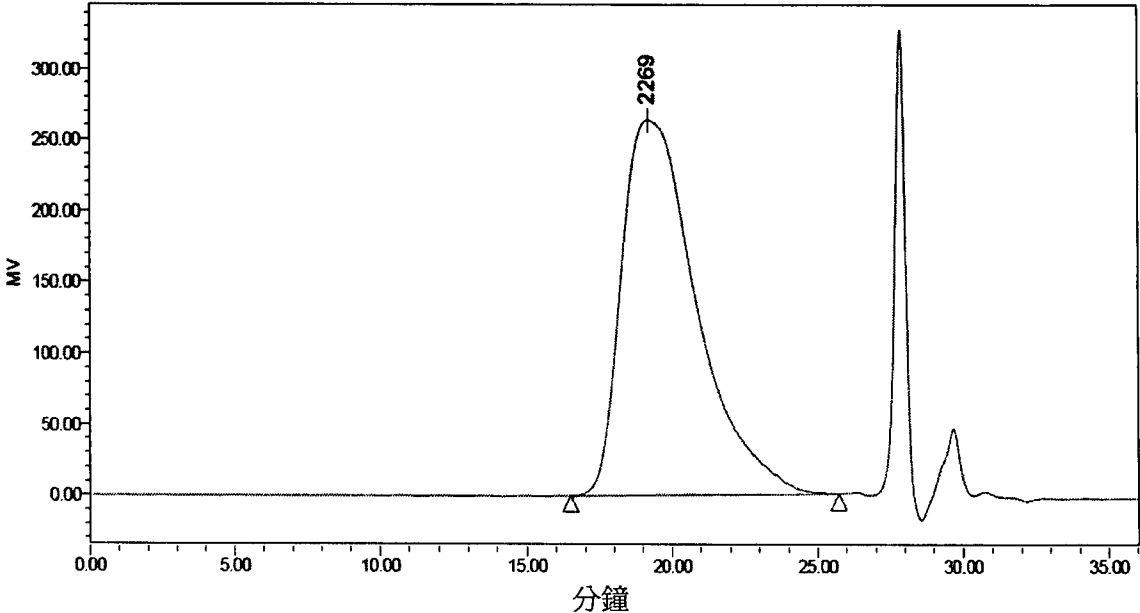


圖 6

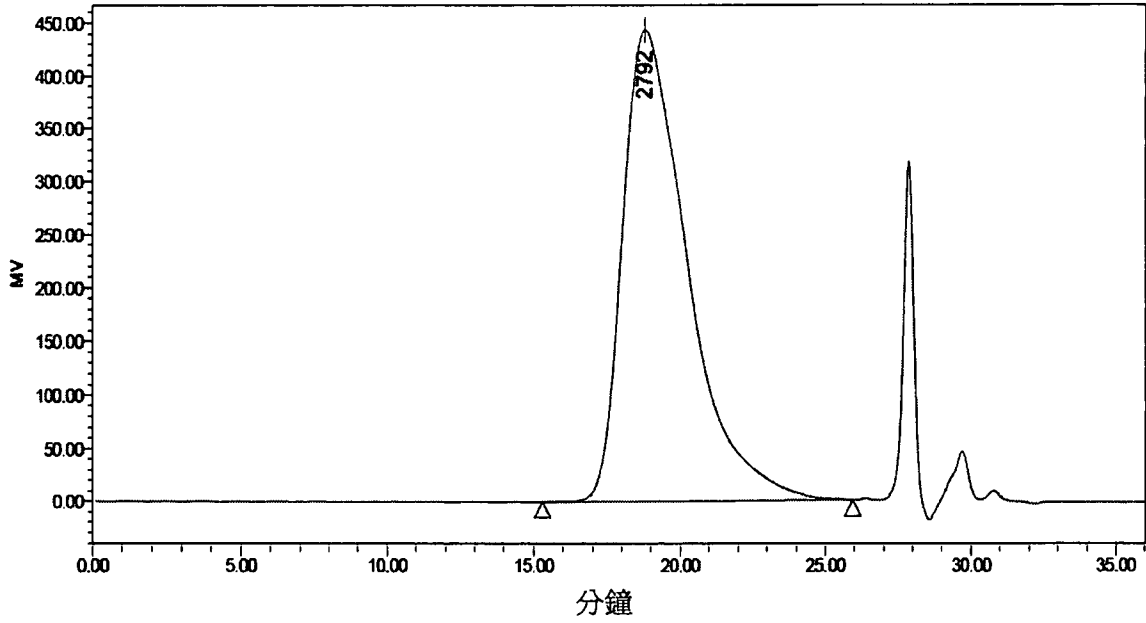


圖 7