



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110088253 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201780077256.4

(22)申请日 2017.11.29

(30)优先权数据

16204390.5 2016.12.15 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/080838 2017.11.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/108534 DE 2018.06.21

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 M·佩雷托钦 I·加西亚卡斯特罗

A·弗洛雷斯-菲格罗亚

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 谢小寒 侯婧

(51)Int.Cl.

C10M 149/04(2006.01)

C10M 149/06(2006.01)

C10L 1/196(2006.01)

C10L 1/198(2006.01)

C10L 1/236(2006.01)

C10L 1/2383(2006.01)

C10L 10/04(2006.01)

C10L 10/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书28页 附图1页

(54)发明名称

作为燃料添加剂的聚合物

(57)摘要

可通过以下方法获得的共聚物用作柴油燃料添加剂的用途-在第一反应步骤(I)中,使以下物质共聚(A)至少一种烯属不饱和单羧酸或二羧酸或其衍生物,优选二羧酸,(B)至少一种具有至少12个至最高达并且包括30个碳原子的 α -烯烃,(C)任选地至少一种其他脂族或环脂族烯烃,其具有至少4个碳原子并且不同于(B),和(D)任选地一种或多种不同于单体(A)、(B)和(C)的其他可共聚的单体,其选自以下物质(Da)乙烯基酯,(Db)乙烯基醚,(Dc)具有至少5个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯,(Dd)烯丙基醇或其醚,(De)N-乙烯基化合物,其选自含有至少一个氮原子的杂环的乙烯基化合物、N-乙烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺,(Df)烯属不饱和芳族化合物,(Dg) α , β -烯属不饱和腈,(Dh)(甲基)丙烯酰胺和(Di)烯丙基胺,随后-在第二反应步骤(II)中,使存在于由(I)获得的共聚物中的酸酐或羧酸官能团与至少一种包含至少一个醇基和/或至少一个氨基

的化合物(E)部分反应,和-在第三反应步骤(III)中,使存在于由(II)获得的共聚物中的酸酐官能团水解和/或使存在于由(II)获得的共聚物中的羧酸酯官能团部分皂化。

1. 可通过以下方法获得的共聚物用作柴油燃料添加剂的用途，

-在第一反应步骤(I)中，使以下物质共聚

(A) 至少一种烯属不饱和单羧酸或二羧酸或其衍生物，优选二羧酸，

(B) 至少一种具有至少12个至最高达并且包括30个碳原子的 α -烯烃，

(C) 任选地至少一种其他脂族或环脂族烯烃，其具有至少4个碳原子并且不同于(B)，和

(D) 任选地一种或多种不同于单体(A)、(B)和(C)的其他可共聚的单体，其选自以下物质

(Da) 乙烯基酯，

(Db) 乙烯基醚，

(Dc) 具有至少5个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯，

(Dd) 烯丙基醇或其醚，

(De) N-乙烯基化合物，其选自含有至少一个氮原子的杂环的乙烯基化合物、N-乙烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺，

(Df) 烯属不饱和芳族化合物，

(Dg) α, β -烯属不饱和腈，

(Dh) (甲基)丙烯酰胺和

(Di) 烯丙基胺，

随后

-在第二反应步骤(II)中，使存在于由(I)获得的共聚物中的酸酐或羧酸官能团与至少一种包含至少一个醇基和/或至少一个氨基的化合物(E)部分反应，和

-在第三反应步骤(III)中，使存在于由(II)获得的共聚物中的酸酐官能团水解和/或使存在于由(II)获得的共聚物中的羧酸酯官能团部分水解；

用于使直喷式柴油发动机中的功率损失最小化，用于使直喷式柴油发动机的燃料消耗减少和/或用于减少和/或避免直喷式柴油发动机中的燃料系统中的沉积物。

2. 根据权利要求1所述的用途，其中化合物(E)选自

-一元醇

-二元醇

-多元醇

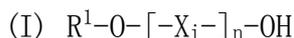
-一元胺

-二胺

-多胺和

-氨基醇。

3. 根据权利要求2所述的用途，其中所述一元醇为式(I)的化合物



其中

R^1 为直链或支链的 C_1 -至 C_{200} -烷基基团或 C_1 -至 C_{200} -烯基基团，和

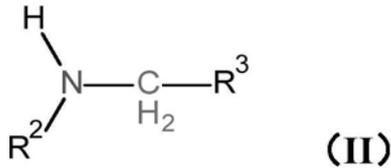
n 为0或1至50、优选2至40并且更优选3至30的正整数，和

各 X_i ——其中 $i=1$ 至 n ——可独立地选自 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ 、 $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ 和 $-CH(CH_3)-CH$

(CH₃)-O-, 优选选自-CH₂-CH(CH₃)-O-、-CH(CH₃)-CH₂-O-、-CH₂-C(CH₃)₂-O-、-C(CH₃)₂-CH₂-O-、-CH₂-CH(C₂H₅)-O-、-CH(C₂H₅)-CH₂-O-和-CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-, 更优选选自-CH₂-CH(CH₃)-O-、-CH(CH₃)-CH₂-O-、-CH₂-C(CH₃)₂-O-、-C(CH₃)₂-CH₂-O-、-CH₂-CH(C₂H₅)-O-和-CH(C₂H₅)-CH₂-O-, 并且最优选选自-CH₂-CH(CH₃)-O-和-CH(CH₃)-CH₂-O-。

4. 根据权利要求2所述的用途, 其中所述一元胺为具有6至200个碳原子的一元胺。

5. 根据权利要求4所述的用途, 其中所述一元胺具有式(II)



其中

R²为氢或C₁₋₂₀-烷基, 和

R³为可为直链的或支链的C₁₂₋₂₀₀-烷基。

6. 根据权利要求5所述的用途, 其中所述一元胺为基于聚异丁烯的重均分子量为550至2300g/mol的聚异丁烯胺。

7. 根据权利要求4所述的用途, 其中所述一元胺为具有6至200个碳原子的单烷基胺或二烷基胺。

8. 根据权利要求2所述的用途, 其中所述多胺为聚乙烯胺。

9. 根据权利要求8所述的用途, 其中所述多胺为乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺。

10. 根据权利要求2所述的用途, 其中化合物(E2)为2-二甲基氨基乙胺、3-二甲基氨基丙胺或N', N'', N'''-三甲基二亚乙基三胺。

11. 根据前述权利要求任一项所述的用途, 其中减少和/或防止在直喷式柴油发动机的喷射系统中的沉积物。

12. 根据权利要求11所述的用途, 其中所述沉积物为柴油喷射器内部沉积物(IDID)。

13. 根据权利要求11所述的用途, 其中所述沉积物为由Na、Ca和/或K离子和/或聚合沉积物引起的柴油喷射器内部沉积物(IDID)。

14. 根据前述权利要求任一项所述的用途, 其中所述直喷式柴油发动机为具有共轨喷射系统的柴油发动机。

作为燃料添加剂的聚合物

[0001] 本发明涉及特定的聚合物作为柴油燃料添加剂的用途；制备这种添加剂的方法，以及添加有这种添加剂的柴油燃料，例如，更具体地，作为清净添加剂；这些聚合物用于减少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的用途，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燃料消耗减少的用途，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中的功率损失最小化的用途；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的用途。

[0002] WO 2011/161149 A1公开了季铵化的共聚物，其通过如下方法获得：使烯属不饱和烃与单羧酸或二羧酸共聚，随后使这些化合物与醇反应以产生酯，或与胺反应以产生酰胺或酰亚胺，并随后进行季铵化。

[0003] 还记载了这些季铵化的共聚物作为直喷式柴油发动机中的燃料添加剂的用途。没有记载未季铵化的共聚物的用途。

[0004] WO 15/113681公开了具有至少一个游离羧酸侧基的共聚物及其作为燃料添加剂的用途。还概括地记载了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部分反应，但没有具体的化合物。

[0005] EP 1541664 A1、EP 1541662 A1、EP 688796 A1和WO 96/06902 A1公开了琥珀酸或琥珀酸酐结构单元的共聚物与各种胺类或醇类的反应。由此获得的产物被用于减少在冷条件下从中间馏分中沉淀出的石蜡或脂肪酸酯晶体。这种沉淀在低温下和在发动机外发生。

[0006] US 2011/0315107 A1公开了使 α -烯烃和马来酸酐的共聚物与3-(N,N-二甲基氨基)丙胺反应，以得到酰亚胺。用等摩尔量的环氧丙烷使获得的产物季铵化，并且表明在直喷式柴油发动机中的功率损失得到改善。没有说明未季铵化的产物的用途。

[0007] 发明背景：

[0008] 在直喷式柴油发动机中，通过多孔式喷射器喷嘴将燃料喷入并超细地分布（雾化），使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性能高而消耗低。此外，这些发动机即使在低速时也达到非常高的扭矩。

[0009] 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）和共轨系统。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的喷射器中。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，主要由其实现更温和的燃烧，从而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；和(3) 后喷射，其特别地确保低的NO_x值。在此后喷射中，燃料通常并未燃烧，而是被汽缸中的余热气化。形成的废气/燃料混合物被输送至废气系统

中,其中燃料在合适的催化剂的存在下起氮氧化物NO_x的还原剂的作用。

[0010] 在共轨喷射系统中的可变的汽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的颗粒过滤器的情况下也可在理论上满足Euro 4标准。

[0011] 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具有金属杂质(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,沉积物可在喷射孔上形成,这不利地影响燃料的喷射性能,并因此损害发动机的性能,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、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)而进一步增强。为了发动机和喷射器的持久的最佳的运行,必须通过合适的燃料添加剂来防止或减少喷嘴孔中的这些沉淀物。

[0012] 在现代柴油发动机的喷射系统中,沉积物引起了显著的性能问题。众所周知,喷雾通道中的这些沉积物可导致燃料流动性下降,从而导致功率损失。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,结果导致燃烧变差以及相伴随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,特别地在喷嘴尖端、控制活塞、阀门活塞、阀座处的,在控制单元以及这些组件的引导器(guides)中的“内部”沉积物(统称为柴油喷射器内部沉积物(IDID))也产生越来越多的性能问题。常规添加剂在对抗这些IDID方面并不具有充分的作用。

[0013] “喷射系统”应理解为意指机动车辆中从燃料泵至喷射器出口并且包括喷射器出口的燃料系统部分。“燃料系统”应理解为意指与特定燃料接触的机动车辆的部件,优选从罐至喷射器出口并且包括喷射器出口的区域。

[0014] 在本发明的一个实施方案中,本发明的化合物不仅消除在喷射系统中的沉积物,而且还消除在燃料系统的其余部分中的沉积物,在本文中尤其是消除在燃料过滤器和泵中的沉积物。

[0015] 本发明的一个目的是提供一类新的用于现代柴油燃料和汽油燃料中基于共聚物的添加剂。

[0016] 所述目的通过使用可以由下述方法获得的共聚物作为柴油燃料添加剂来实现,

[0017] -在第一反应步骤(I)中,使以下物质共聚

[0018] (A) 至少一种烯属不饱和单羧酸或二羧酸或其衍生物,优选二羧酸,

[0019] (B) 至少一种具有至少12个至最高达并且包括30个碳原子的 α -烯烃,

[0020] (C) 任选地至少一种其他脂族或环脂族烯烃,其具有至少4个碳原子并且不同于(B),和

[0021] (D) 任选地一种或多种不同于单体(A)、(B)和(C)的其他可共聚的单体,选自以下物质

[0022] (Da) 乙烯基酯,

[0023] (Db) 乙烯基醚,

[0024] (Dc) 具有至少5个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯,

[0025] (Dd) 烯丙基醇或其醚,

[0026] (De) N-乙烯基化合物,其选自含有至少一个氮原子的杂环的乙烯基化合物、N-乙

烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺，

[0027] (Df) 烯属不饱和芳族化合物，

[0028] (Dg) α , β -烯属不饱和腈，

[0029] (Dh) (甲基)丙烯酰胺和

[0030] (Di) 烯丙基胺，

[0031] 随后

[0032] -在第二反应步骤(II)中，使存在于由(I)获得的共聚物中的酸酐或羧酸官能团与至少一种包含至少一个醇基和/或至少一个氨基的化合物(E)部分反应，和

[0033] -在第三反应步骤(III)中，使存在于由(II)获得的共聚物中的酸酐官能团水解和/或使存在于由(II)获得的共聚物中的羧酸酯官能团部分水解，

[0034] 所述柴油燃料添加剂用于使直喷式柴油发动机中的功率损失最小化，用于使直喷式柴油发动机的燃料消耗减少和/或用于减少和/或避免直喷式柴油发动机中的燃料系统中的沉积物。

[0035] 已发现这种共聚物可有效地抑制和/或消除柴油发动机和汽油发动机中的下述沉积物。

[0036] 发明概述：

[0037] 这些共聚物具有特定的特征，即它们可对抗损害现代柴油发动机性能的多种不同的沉积物。例如，本发明的化合物可以对抗由于将锌引入到柴油燃料中和由于将钠引入到柴油燃料中而引起的功率损失。在这样做时，基本上消除或避免了喷雾通道和喷射器端部中的沉积物。其次，本发明的化合物还消除由Na、Ca和/或K离子(分别称为Na、Ca和K皂IDIDs)引起的柴油喷射器内部沉积物(IDIDs)和/或聚合沉积物。Na、Ca和K皂IDID为包含所述金属离子及任何所需的抗衡离子的沉积物。与此相反，聚合沉积物不含金属离子，并且可能是因为在燃料中具有零溶解度或低溶解度的高分子量有机材料而产生聚合沉积物。

附图说明：

[0038] 图1显示根据CEC F-098-08进行的一小时发动机测试循环。

[0039] A1) 具体实施方案

[0040] 本发明的具体实施方案为：

[0041] 1. 可通过以下方法获得的共聚物用作柴油燃料添加剂的用途，

[0042] -在第一反应步骤(I)中，使以下物质共聚

[0043] (A) 至少一种烯属不饱和单羧酸或二羧酸或其衍生物，优选二羧酸，

[0044] (B) 至少一种具有至少12个至最高达并且包括30个碳原子的 α -烯烃，

[0045] (C) 任选地至少一种其他脂族或环脂族烯烃，其具有至少4个碳原子并且不同于(B)，和

[0046] (D) 任选地一种或多种不同于单体(A)、(B)和(C)的其他可共聚的单体，选自以下物质

[0047] (Da) 乙烯基酯，

[0048] (Db) 乙烯基醚，

[0049] (Dc) 具有至少5个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯，

- [0050] (Dd) 烯丙基醇或其醚，
- [0051] (De) N-乙烯基化合物，其选自含有至少一个氮原子的杂环的乙烯基化合物、N-乙烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺，
- [0052] (Df) 烯属不饱和芳族化合物，
- [0053] (Dg) α, β -烯属不饱和腈，
- [0054] (Dh) (甲基)丙烯酰胺和
- [0055] (Di) 烯丙基胺，
- [0056] 随后
- [0057] -在第二反应步骤(II)中，使存在于由(I)获得的共聚物中的酸酐或羧酸官能团与至少一种包含至少一个醇基和/或至少一个氨基的化合物(E)部分反应，和
- [0058] -在第三反应步骤(III)中，使存在于由(II)获得的共聚物中的酸酐官能团水解和/或使存在于由(II)获得的共聚物中的羧酸酯官能团部分水解。
- [0059] 2. 根据实施方案1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燃料消耗减少。
- [0060] 3. 根据任一实施方案的用途，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中的功率损失最小化。
- [0061] 4. 根据任一项实施方案的用途，作为添加剂用于使得由K、Zn、Ca和/或Na离子(分别称为K、Zn、Ca和Na功率损失)引起的功率损失最小化。
- [0062] 5. 根据任一项实施方案的用途，作为汽油燃料添加剂用于降低汽油发动机，例如，更特别地，DISI和PFI(进气道燃料喷射器)发动机的吸入系统中的沉积物的水平。
- [0063] 6. 根据任一项实施方案的用途，作为柴油燃料添加剂用于减少和/或防止燃料系统、尤其是喷射系统中的沉积物，例如，更特别地，柴油喷射器内部沉积物(IDID)，和/或直喷式柴油发动机、尤其是共轨喷射系统中的阀门粘结(valve sticking)。
- [0064] 7. 根据任一项实施方案的用途，作为柴油燃料添加剂用于减少和/或防止由Na、Ca和/或K离子(分别称为Na、Ca和K皂IDIDs)引起的柴油喷射器内部沉积物(IDID)。
- [0065] 8. 根据任一项实施方案的用途，作为柴油燃料添加剂用于减少和/或防止由聚合沉积物引起的柴油喷射器内部沉积物(IDID)。
- [0066] 9. 根据前述任一项实施方案的用途，其中燃料选自柴油燃料、生物柴油燃料、汽油燃料和包含烷醇的汽油燃料。
- [0067] 10. 一种添加剂浓缩物，包含至少一种与其他柴油或汽油燃料添加剂或润滑油添加剂结合的共聚物，该共聚物可通过以下方法获得，
- [0068] -在第一反应步骤(I)中，使以下物质共聚
- [0069] (A) 至少一种烯属不饱和单羧酸或二羧酸或其衍生物，优选二羧酸，
- [0070] (B) 至少一种具有至少12个至最高达并且包括30个碳原子的 α -烯烃，
- [0071] (C) 任选地至少一种其他脂族或环脂族烯烃，其具有至少4个碳原子并且不同于(B)，和
- [0072] (D) 任选地一种或多种不同于单体(A)、(B)和(C)的其他可共聚的单体，选自以下物质
- [0073] (Da) 乙烯基酯，

- [0074] (Db) 乙烯基醚，
- [0075] (Dc) 具有至少5个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯，
- [0076] (Dd) 烯丙基醇或其醚，
- [0077] (De) N-乙烯基化合物，其选自含有至少一个氮原子的杂环的乙烯基化合物、N-乙烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺，
- [0078] (Df) 烯属不饱和芳族化合物，
- [0079] (Dg) α, β -烯属不饱和腈，
- [0080] (Dh) (甲基)丙烯酰胺和
- [0081] (Di) 烯丙基胺，
- [0082] 随后
- [0083] -在第二反应步骤(II)中，使存在于由(I)获得的共聚物中的酸酐或羧酸官能团与至少一种包含至少一个醇基和/或至少一个氨基的化合物(E)部分反应，和
- [0084] -在第三反应步骤(III)中，使存在于由(II)获得的共聚物中的酸酐官能团水解和/或使存在于由(II)获得的共聚物中的羧酸酯官能团部分水解。
- [0085] 11. 燃料组合物或煤油组合物、尤其是柴油燃料组合物，其包括可通过以下方法获得的共聚物，
- [0086] -在第一反应步骤(I)中，使以下物质共聚
- [0087] (A) 至少一种烯属不饱和单羧酸或二羧酸或其衍生物，优选二羧酸，
- [0088] (B) 至少一种具有至少12个至最高达并且包括30个碳原子的 α -烯烃，
- [0089] (C) 任选地至少一种其他脂族或环脂族烯烃，其具有至少4个碳原子并且不同于(B)，和
- [0090] (D) 任选地一种或多种不同于单体(A)、(B)和(C)的其他可共聚的单体，选自以下物质
- [0091] (Da) 乙烯基酯，
- [0092] (Db) 乙烯基醚，
- [0093] (Dc) 具有至少5个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯，
- [0094] (Dd) 烯丙基醇或其醚，
- [0095] (De) N-乙烯基化合物，其选自含有至少一个氮原子的杂环的乙烯基化合物、N-乙烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺，
- [0096] (Df) 烯属不饱和芳族化合物，
- [0097] (Dg) α, β -烯属不饱和腈，
- [0098] (Dh) (甲基)丙烯酰胺和
- [0099] (Di) 烯丙基胺，
- [0100] 随后
- [0101] -在第二反应步骤(II)中，使存在于由(I)获得的共聚物中的酸酐或羧酸官能团与至少一种包含至少一个醇基和/或至少一个氨基的化合物(E)部分反应，和
- [0102] -在第三反应步骤(III)中，使存在于由(II)获得的共聚物中的酸酐官能团水解和/或使存在于由(II)获得的共聚物中的羧酸酯官能团部分水解。
- [0103] 对共聚物的说明

[0104] 单体(A)为至少一种,优选一至三种,更优选一种或两种,并且最优选恰好一种烯属不饱和的、优选 α , β -烯属不饱和的单羧酸或二羧酸或其衍生物,优选二羧酸或其衍生物,更优选二羧酸的酸酐,最优选马来酸酐。

[0105] 衍生物应理解为意指

[0106] -相应的单体形式或聚合形式的酸酐,

[0107] -单-或二烷基酯,优选单-或二-C₁-C₄-烷基酯,特别优选单-或二甲酯或相应的单-或二乙酯,和

[0108] -混合酯,优选含不同的C₁-C₄烷基组分的混合酯,更优选混合的甲基乙基酯。

[0109] 优选衍生物为单体形式的酸酐或二-C₁-C₄-烷基酯,特别优选单体形式的酸酐。

[0110] 在本文的上下文中,C₁-C₄-烷基应理解为意指甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基,优选甲基和乙基,特别优选甲基。

[0111] α , β -烯属不饱和单-或二羧酸的实例为其中羧基,或在二羧酸的情况下的至少一个羧基、优选两个羧基,都与烯属不饱和双键共轭的那些单-或二羧酸或其衍生物。

[0112] 烯属不饱和单-或二羧酸中非 α , β -烯属不饱和的实例为顺-5-降冰片烯-内-2,3-二羧酸酐、外-3,6-环氧基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐和顺-4-环己烯-1,2-二羧酸酐。

[0113] α , β -烯属不饱和单羧酸的实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和乙基丙烯酸,优选丙烯酸和甲基丙烯酸(在本文中简称为(甲基)丙烯酸),更优选丙烯酸。

[0114] 特别优选的 α , β -烯属不饱和单羧酸的衍生物为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸甲酯。

[0115] 二羧酸的实例为马来酸、富马酸、衣康酸(2-亚甲基丁二酸)、柠康酸(2-甲基马来酸)、戊烯二酸(戊-2-烯-1,5-二羧酸)、2,3-二甲基马来酸、2-甲基富马酸、2,3-二甲基富马酸、亚甲基丙二酸和四氢化邻苯二甲酸,优选马来酸和富马酸,并且更优选马来酸及其衍生物。

[0116] 更特别地,单体(A)为马来酸酐。

[0117] 单体(B)为至少一种、优选一至四种、更优选一至三种、甚至更优选一种或两种并且特别地恰好一种具有至少12个至最高达并且包括30个碳原子的 α -烯烃。 α -烯烃(B)优选具有至少14个、更优选至少16个并且最优选至少18个碳原子。优选地, α -烯烃(B)具有最高达并且包括28个、更优选最高达并且包括26个并且最优选最高达并且包括24个碳原子。

[0118] 优选地, α -烯烃可以是直链或支链的,优选直链的1-烯烃。

[0119] 这些烯烃的实例为1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、1-二十二碳烯、1-二十四碳烯、1-二十六碳烯,优选1-十八碳烯、1-二十碳烯、1-二十二碳烯和1-二十四碳烯,及其混合物。

[0120] α -烯烃(B)的其他实例为C₂至C₁₂烯烃、优选C₃至C₁₀烯烃、更优选C₄至C₆烯烃的低聚物或聚合物的那些烯烃。其实例为乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、戊烯异构体和己烯异构体,优选乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯和异丁烯。

[0121] α -烯烃(B)的命名实例包括丙烯、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的低聚物和聚合物,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,优选三聚体、四聚体、五聚体和六聚体,及其混合物。

[0122] 除烯烃(B)外,任选地可通过聚合将至少一种、优选一至四种、更优选一至三种、甚

至更优选一种或两种并且特别地恰好一种具有至少4个碳原子且不同于(B)的其他脂族或环脂族烯烃(C)结合到本发明的共聚物中。

[0123] 烯烃(C)可以为具有末端(α -)双键的烯烃,或具有非末端双键的那些,优选具有 α -双键的那些烯烃。烯烃(C)优选包括具有4个至少于12个或多于30个碳原子的烯烃。如果烯烃(C)为具有12至30个碳原子的烯烃,则该烯烃(C)不具有 α -双键。

[0124] 脂族烯烃(C)的实例为1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、戊烯异构体、己烯异构体、庚烯异构体、辛烯异构体、壬烯异构体、癸烯异构体、十一碳烯异构体,及其混合物。

[0125] 环脂族烯烃(C)的实例为环戊烯、环己烯、环辛烯、环癸烯、环十二碳烯、 α -或 β -蒎烯,及其混合物,柠檬烯和降冰片烯。

[0126] 烯烃(C)的其他实例为具有多于30个碳原子的丙烯、1-丁烯、2-丁烯或异丁烯的或含异丁烯的烯烃混合物的聚合物,优选异丁烯的或含异丁烯的烯烃混合物的聚合物,更优选具有平均分子量 M_w 范围为500至5000g/mol、优选650至3000g/mol并且更优选800至1500g/mol的聚合物。

[0127] 优选地,包含共聚形式的异丁烯的低聚物或聚合物具有高含量的末端烯属双键(α -双键),例如至少50mol%、优选至少60mol%、更优选至少70mol%并且最优选至少80mol%。

[0128] 对于这类包含共聚形式的异丁烯的低聚物或聚合物的制备来说,合适的异丁烯来源为纯的异丁烯或含有异丁烯的C4烃流,例如C4萃余液,尤其是“萃余液1”、来自异丁烷脱氢作用的C4馏分、来自蒸汽裂化器的C4馏分和来自FCC裂化器(流体催化裂化)的C4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C4烃流也称为“b/b”流。其他合适的含有异丁烯的C4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C4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-丁烯的存在在很大程度上是无关紧要的。通常,在所述C4烃流中的异丁烯浓度的范围为40重量%至60重量%。例如,萃余液1通常主要由30重量%至50重量%的异丁烯、10重量%至50重量%的1-丁烯、10重量%至40重量%的顺式-2-丁烯和反式-2-丁烯以及2重量%至35重量%的丁烷组成;在本发明的聚合方法中,萃余液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。在一个优选的实施方法中,用于聚合的单体来源为具有1重量%至100重量%、尤其是1重量%至99重量%、特别地1重量%至90重量%、更优选30重量%至60重量%的异丁烯含量的工业C4烃流,尤其是萃余液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。

[0129] 特别地当使用萃余液1流作为异丁烯来源时,使用水作为唯一的引发剂或作为其他引发剂已证明是有用的,特别是当在-20°C至+30°C、特别地0°C至+20°C的温度下进行聚合时。然而,在-20°C至+30°C、特别地0°C至+20°C的温度下,在使用萃余液1流作为异丁烯来源时,可避免使用引发剂。

[0130] 所述含有异丁烯的单体混合物可包括少量的污染物如水、羧酸或无机酸,而不会引起任何严重的产率损失或选择性损失。通过从含有异丁烯的单体混合物中除去这类有害物质,例如通过吸附在固体吸附剂如活性炭、分子筛或离子交换剂上,来避免这些杂质的聚积是有用的。

[0131] 尽管不太优选,但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包含异丁烯的烃混合物的单体混合物转化。如果要使异丁烯与合适的共聚单体的单体混合物进行共聚合,则单体混合物优选包括至少5重量%、更优选至少10重量%并且尤其是至少20重量%的异丁烯,以及优选至多95重量%、更优选至多90重量%并且尤其是至多80重量%的共聚单体。

[0132] 在一个优选的实施方案中,烯烃(B)和任选地(C)的混合物(按照它们的摩尔量求平均)具有至少12个碳原子、优选至少14个碳原子、更优选至少16个碳原子并且最优选至少17个碳原子。

[0133] 例如,二十二碳烯和十四碳烯的2:3的混合物的碳原子的平均值为 $0.4 \times 22 + 0.6 \times 14 = 17.2$ 。

[0134] 上限不太重要,并且通常不大于60个碳原子、优选不大于55个碳原子、更优选不大于50个碳原子、甚至更优选不大于45个碳原子并且尤其是不大于40个碳原子。

[0135] 任选的单体(D)为至少一种单体,优选一至三种、更优选一种或两种并且最优选恰好一种单体,所述单体选自

[0136] (Da) 乙烯基酯,

[0137] (Db) 乙烯基醚,

[0138] (Dc) 具有至少5个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯,

[0139] (Dd) 烯丙基醇或其醚,

[0140] (De) N-乙烯基化合物,其选自含有至少一个氮原子的杂环的乙烯基化合物、N-乙烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺,

[0141] (Df) 烯属不饱和芳族化合物,和

[0142] (Dg) α, β -烯属不饱和腈,

[0143] (Dh) (甲基)丙烯酰胺和

[0144] (Di) 烯丙基胺

[0145] 乙烯基酯(Da)的实例为 C_2 -至 C_{12} -羧酸的乙烯基酯,优选乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、癸酸乙烯酯;和叔碳酸5至10(Versatic Acids 5to 10)的乙烯基酯,优选下述酸的乙烯基酯:2,2-二甲基丙酸(新戊酸,叔碳酸5)、2,2-二甲基丁酸(新己酸,叔碳酸6)、2,2-二甲基戊酸(新庚酸,叔碳酸7)、2,2-二甲基己酸(新辛酸,叔碳酸8)、2,2-二甲基庚酸(新壬酸,叔碳酸9)或2,2-二甲基辛酸(新癸酸,叔碳酸10)。

[0146] 乙烯基醚(Db)的实例为 C_1 -至 C_{12} -烷醇的乙烯基醚,优选下述醇的乙烯基醚:甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇、正十二烷醇(月桂醇)或2-乙基己醇。

[0147] 优选的(甲基)丙烯酸酯(Dc)为 C_5 -至 C_{12} -烷醇的(甲基)丙烯酸酯,优选下述醇的(甲基)丙烯酸酯:正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇、正十二烷醇(月桂醇)、2-乙基己醇或2-丙基庚醇。特别优选丙烯酸戊酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-丙基庚酯。

[0148] 单体(Dd)的实例为烯丙基醇和 C_2 -至 C_{12} -烷醇的烯丙基醚,优选下述醇的烯丙基醚:甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇、正十二烷醇(月桂醇)或2-乙基己醇。

[0149] 包括至少一个氮原子的杂环的乙烯基化合物 (De) 的实例为N-乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑和N-乙烯基吗啉。

[0150] 优选的化合物 (De) 为N-乙烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺。

[0151] N-乙烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺 (De) 的实例为N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基己内酰胺。

[0152] 烯属不饱和芳族化合物 (Df) 的实例为苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

[0153] α, β -烯属不饱和腈 (Dg) 的实例为丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0154] (甲基) 丙烯酰胺 (Dh) 的实例为丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0155] 烯丙基胺 (Di) 的实例为烯丙胺、二烷基烯丙基胺和三烷基烯丙基卤化铵。

[0156] 优选的单体 (D) 为 (Da)、(Db)、(Dc)、(De) 和/或 (Df), 更优选 (Da)、(Db) 和/或 (Dc), 甚至更优选 (Da) 和/或 (Dc), 并且尤其是 (Dc)。

[0157] 在由反应步骤 (I) 所获得的共聚物中, 单体 (A) 和 (B) 和任选地 (C) 以及任选地 (D) 的结合比例通常如下:

[0158] (A) / ((B) 和 (C)) (总计) 的摩尔比通常为10:1至1:10、优选8:1至1:8、更优选5:1至1:5、甚至更优选3:1至1:3、特别地2:1至1:2并且尤其是1.5:1至1:1.5。在马来酸酐作为单体 (A) 的特定情况下, 马来酸酐与单体 ((B) 和 (C)) (总计) 的摩尔结合比为约1:1。然而, 为实现 α -烯炔 (B) 的完全转化, 可建议使用比 α -烯炔稍微过量的马来酸酐, 例如1.01-1.5:1, 优选1.02-1.4:1、更优选1.05-1.3:1、甚至更优选1.07-1.2:1并且特别是1.1-1.15:1。

[0159] 必需单体 (B) 与单体 (C) (如果存在) 的摩尔比通常为1:0.05至10, 优选1:0.1至6, 更优选1:0.2至4, 甚至更优选1:0.3至2.5并且尤其是1:0.5至1.5。在一个优选的实施方案中, 除单体 (B) 外, 不存在任选的单体 (C)。

[0160] 基于单体 (A)、(B) 和任选地 (C) (总计) 的量计, 一种或多种单体 (D) (如果存在) 的比例通常为5至200mol%、优选10至150mol%、更优选15至100mol%、甚至更优选20至50mol%并且尤其是0至25mol%。

[0161] 在一个优选的实施方案中, 不存在任选的单体 (D)。

[0162] 在一个特别优选的实施方案中, 共聚物由单体 (A) 和 (B) 组成。

[0163] 在第二反应步骤 (II) 中, 使存在于由 (I) 获得的共聚物中的酸酐或羧酸酯官能团与至少一种包括至少一个醇基和/或至少一个氨基的化合物 (E) 部分反应。优选地, 在反应步骤 (II) 中, 使酸酐官能团反应, 而羧酸酯官能团基本上保持完整。

[0164] 通常, 使存在的5%至75%、优选7.5%至66%、更优选10%至50%、甚至更优选12.5%至40%并且尤其是15%至30%的酸酐和羧酸酯官能团与至少一种化合物 (E) 反应。

[0165] 化合物 (E) 为具有至少一个醇基和/或至少一个氨基、优选至少一个醇基或至少一个氨基的那些化合物。

[0166] 作为化合物 (E) 的醇 (E1) 的实例为具有一至六个羟基, 优选一至四个、更优选一至三个、甚至更优选一个或两个并且尤其是恰好一个羟基的那些化合物。

[0167] 作为化合物 (E) 的胺 (E2) 的实例为具有一至六个氨基, 优选一至四个、更优选一至三个、甚至更优选一个或两个并且尤其是恰好一个氨基的那些化合物。

[0168] 还可考虑具有至少一个羟基和至少一个氨基, 优选恰好一个羟基和至少一个氨基, 更优选恰好一个羟基和恰好一个氨基的氨基醇 (E3)。

[0169] 所述氨基为伯氨基或仲氨基,优选伯氨基。叔氨基不包括在化合物(E2)或(E3)中,因为它们反应步骤(II)中不反应。

[0170] 一元醇的实例为具有1至20个碳原子的烷醇及其烷氧化物。

[0171] 具有1至20个碳原子的烷醇例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇、正十二烷醇(月桂醇)、2-乙基己醇、正癸醇、正十二烷醇、十三醇、十七烷醇和二十烷醇。

[0172] 优选脂肪醇,优选辛醇(辛醇(capryl alcohol))、壬醇(壬醇(pelargonyl alcohol))、癸醇(癸醇(capric alcohol))、十一烷醇、十二烷醇(月桂醇)、十三烷醇、十四烷醇(肉豆蔻醇)、十五烷醇、十六烷醇(琼蜡醇,棕榈醇)、十七烷醇、十八烷醇(硬脂醇)、油醇、反油醇(elaidyl alcohol)、亚油醇、亚麻醇、十九烷醇、二十烷醇(花生醇),或其混合物。

[0173] 优选式(I)的一元醇

[0174] (I) $R^1-O-[-X_i-]_n-OH$

[0175] 其中

[0176] R^1 为直链或支链的 C_1 -至 C_{200} -烷基基团或 C_1 -至 C_{200} -烯基基团,优选直链或支链的 C_1 -至 C_{20} -烷基基团,和

[0177] n 为0(0)或1至50、优选2至40并且更优选3至30的正整数,和

[0178] 每个 X_i (其中 $i=1$ 至 n)可独立地选自 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ 、 $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ 和 $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$,优选选自 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ 、 $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$ 和 $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$,更优选选自 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ 和 $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$,并且最优选选自 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 和 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 。

[0179] 优选地, R^1 为甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正癸基、2-丙基庚基、正十二烷基、十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、十七烷基、正十八烷基或正二十烷基。

[0180] 更优选地, R^1 为2-乙基己基、2-丙基庚基、硬脂基、十六烷基、月桂基、 C_{13} 异构体混合物和 C_{17} 异构体混合物。

[0181] 在一个特别优选的实施方案中,母体醇 R^1-OH 为具有13个碳原子的醇的混合物,更优选可从 C_{12} 烯烃混合物通过氢甲酰化获得的醇,所述 C_{12} 烯烃混合物又可通过主要包括具有四个碳原子的烃的烯烃混合物的低聚反应获得。

[0182] 就统计平均而言,该烯烃混合物具有11至13个、优选11.1至12.9个、更优选11.2至12.8个、甚至更优选11.5至12.5个并且尤其是11.8至12.2个碳原子。

[0183] 在非常特别优选的实施方案中,该醇 R^1-OH 具有2.8至3.7的平均支化度(以ISO指数测定)。

[0184] 更特别地,该醇 R^1-OH 通过在WO 00/02978或WO 00/50543中记载的方法获得。

[0185] 在另一特别优选的实施方案中,母体醇 R^1-OH 为具有17个碳原子的醇的混合物,更优选可从 C_{16} 烯烃混合物通过氢甲酰化获得的醇,所述 C_{16} 烯烃混合物又可通过主要包括具有四个碳原子的烃的烯烃混合物的低聚反应获得。

[0186] 就统计平均而言,该烯烃混合物具有15至17个、优选15.1至16.9个、更优选15.2至16.8个、甚至更优选15.5至16.5个并且尤其是15.8至16.2个碳原子。

[0187] 在非常特别优选的实施方案中,该醇 R^1-OH 具有2.8至3.7的平均支化度(以ISO指数测定)。

[0188] 更特别地,该醇 R^1-OH 通过如WO 2009/124979 A1、特别是其中第5页第4行至第16页第29行以及在第19页第19行至第21页第25行的实施例记载的方法获得,在此通过引用的方式将其并入本公开文本中。

[0189] 在该优选方法中,可由过渡金属催化的具有2至6个碳原子的烯烃的低聚反应而制备的产物为具有特别有利的性能的 C_{17} 醇混合物。这首先涉及通过蒸馏从烯烃低聚反应的产物中分离 C_{16} 烯烃混合物,然后仅使该 C_{16} 烯烃混合物进行氢甲酰化。从而可提供具有特别有利的性能的更加高度支化的 C_{17} 醇混合物。

[0190] 在另一可能但不太优选的实施方案中,醇也可带有叔氨基,因为它们在反应步骤(II)中不反应。这类醇的实例为二甲基氨基乙醇胺、二甲基氨基丙醇胺、二乙基氨基乙醇胺、二乙基氨基丙醇胺和羟乙基吗啉。

[0191] 二元醇的实例为乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、1,1-二甲基乙烷-1,2-二醇、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2-乙基丙烷-1,3-二醇、2-甲基丙烷-1,3-二醇、新戊二醇、新戊二醇羟基新戊酸酯、丁烷-1,2-、-1,3-或-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、癸烷-1,10-二醇、双(4-羟基环己烷)亚异丙基、四甲基环丁烷二醇、环己烷-1,2-、-1,3-或-1,4-二醇、环辛烷二醇、降冰片烷二醇、蒎烷二醇、萘烷二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、氢醌、双酚A、双酚F、双酚B、双酚S、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、环己烷-1,1-、-1,2-、-1,3-和-1,4-二甲醇、环己烷-1,2-、-1,3-或-1,4-二醇。

[0192] 还可以考虑摩尔质量为106至678g/mol的聚乙二醇、摩尔质量为134至888g/mol的聚丙烷-1,2-二醇、摩尔质量为134至888g/mol的聚丙烷-1,3-二醇或摩尔质量为162至1098g/mol的聚-THF。

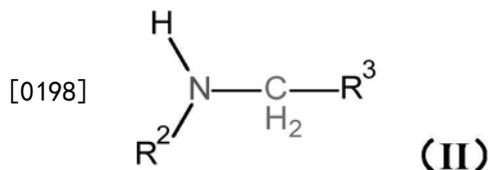
[0193] 三元醇和多元醇的实例为三羟甲基丁烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、甘油、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、双甘油、蔗糖醇、赤藓糖醇、阿东醇(adonitol)(核糖醇(ribitol))、阿糖醇(arabitol)(阿拉伯糖醇(lyxitol))、木糖醇、卫矛醇(dulcitol)(半乳糖醇(galactitol))、麦芽糖醇或异麦芽酮糖醇。

[0194] 作为胺(E2)的一元伯胺或一元仲胺的实例为具有6至200个碳原子的一元胺,其可为单烷基胺或二烷基胺,优选单烷基胺,优选甲胺、乙胺、异丙胺、正丙胺、正丁胺、异丁胺、仲丁胺、叔丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正癸胺、正十二烷胺、2-乙基己胺、硬脂胺、十六胺、月桂胺、二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二己胺、二辛胺、乙基甲胺、异丙基甲胺、正丁基甲胺、叔丁基甲胺、异丙基乙胺、正丁基乙胺或叔丁基乙胺。

[0195] 优选的实例为脂肪胺,即辛胺、壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺、十三烷胺、十四烷胺、十五烷胺、十六烷胺、十七烷胺、十八烷胺(硬脂胺)、油胺、反油胺(elaidylamine)、亚油胺(linoleylamine)、亚麻胺(linolenylamine)、十九烷胺、二十烷胺,或其混合物。

[0196] 在一个可能的实施方案中,胺也可带有叔氨基,因为它们在反应步骤(II)中不反应。优选的这种胺为2-二甲基氨基乙胺、3-二甲基氨基丙胺和 N', N'', N''' -三甲基二亚乙基三胺。

[0197] 在一个优选的实施方案中,胺(E2)为式(II)的一元胺



[0199] 其中

[0200] R^2 为氢或 C_{1-20} -烷基,优选氢,和

[0201] R^3 为 C_{12-200} -烷基,优选 C_{16-150} -烷基,更优选 C_{20-130} -烷基,甚至更优选 C_{30-100} -烷基,其各自为直链的或支链的。

[0202] 在所用的胺(II)中, R^3 基团在一个优选的实施方案中为聚异丁烯聚合物;胺(II)优选可通过聚异丁烯聚合物的氢甲酰化和胺化获得。

[0203] 聚异丁烯聚合物的重均分子量优选为550至2300g/mol、更优选650至1500g/mol、甚至更优选850至1150g/mol并且特别是950至1050g/mol。

[0204] 可用于所述目的的聚异丁烯聚合物可以是异丁烯均聚物或共聚物,其优选在每个聚异丁烯链末端具有至少50mol%含量的末端亚乙烯基双键。这种聚异丁烯聚合物具有相对高的反应性。

[0205] 在至少一种适合作为聚合催化剂的Lewis酸或者在至少一种Lewis酸和至少一种有效作为聚合催化剂的供体的络合物的存在下,以及在至少一种引发剂的存在下,可通过使异丁烯或包含异丁烯的单体混合物聚合而获得这种均聚物或共聚物。所用的Lewis酸通常为并且优选为卤化硼,优选三氟化硼,但也可以是卤化铁、卤化铝或烷基铝卤化物。

[0206] 在本文的上下文中,异丁烯均聚物应理解为意指由至少98mol%的程度、优选至少99mol%的程度的异丁烯组成的那些聚合物,基于聚合物计。相应地,异丁烯共聚物应理解为意指包括大于2mol%的除异丁烯以外的共聚单体如直链丁烯的那些聚合物。

[0207] 对于使用异丁烯或包含异丁烯的单体混合物作为待聚合的单体而言,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 萃余液,尤其是“萃余液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裂化器(流体催化裂化)的 C_4 馏分,条件是它们已经基本除去其中存在的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,其中它们通常在常规纯化和/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-丁烯的存在在很大程度上是无关紧要的。通常,在所述 C_4 烃流中的异丁烯浓度的范围为40重量%至60重量%。因此,萃余液1通常主要由30重量%至50重量%的异丁烯、10重量%至50重量%的1-丁烯、10重量%至40重量%的顺式-2-丁烯和反式-2-丁烯以及2重量%至35重量%的丁烷组成;在聚合方法中,萃余液1中的无支链丁烯通常几乎是惰性的,并且仅使异丁烯聚合。

[0208] 在一个优选的实施方案中,用于聚合的单体来源为异丁烯含量为1重量%至100重量%、尤其是5重量%至99重量%、特别地20重量%至90重量%、更优选30重量%至60重量%的工业级 C_4 烃流,尤其是萃余液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。

[0209] 其他可以考虑的胺(E2)为二胺,优选丙烷-1,2-二胺、乙二胺、2,2-二甲基乙烷-1,

2-二胺、丙烷-1,3-二胺、丁烷-1,2-二胺、丁烷-1,4-二胺、2-乙基己烷-1,3-二胺、2,4-二乙基辛烷-1,3-二胺、己烷-1,6-二胺;或多胺,优选二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、聚乙烯亚胺和聚乙烯胺。

[0210] 在另一优选的实施方案中,胺(E2)为乙二胺或其低聚物,优选选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺。

[0211] 可以考虑的烷醇胺(E3)为单乙醇胺、二乙醇胺、单丙醇胺、二丙醇胺、1,2-丙醇胺、1,3-丙醇胺、1,4-丁醇胺、1,6-己醇胺和氨基乙基乙醇胺。

[0212] 组分(E)优选包括一元醇,优选式(I)的那些;一元胺,优选式(II)的那些;或聚乙烯胺。

[0213] 当所用单体(A)的衍生物为酸酐、优选二羧酸的酸酐时,在反应步骤(III)中进行水解,而当使用酯作为单体(A)时,可以进行皂化或水解。

[0214] 在一个优选的实施方案中,存在于共聚物中的酸酐官能团在反应步骤(II)之后基本上被完全水解。

[0215] 然而,尽管不太优选,也可在反应步骤(II)之后,使存在于共聚物中的至少50%至小于100%例如66%至95%或75%至90%的酸酐官能团水解。

[0216] 对于水解,基于存在的酸酐官能团计,加入与期望的水解水平相应的水量,并在所加入的水的存在下加热由(I)获得的共聚物。通常,优选20至150°C的温度对于所述目的是足够的,优选60至100°C。如果需要,该反应可以在压力下进行,以防止水的逸出。在这些反应条件下,通常共聚物中的酸酐官能团被选择性地转化,然而存在于共聚物中的任何羧酸酯官能团仅在很小的程度上反应,如果有的话。

[0217] 对于水解,在水的存在下,使共聚物与对应于所期望的水解水平的量的强碱反应。

[0218] 所用强碱可优选为碱金属或碱土金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐。

[0219] 然后在所加入的水和强碱的存在下,加热由(II)获得的共聚物。通常,对于所述目的,优选20至130°C的温度是足够的,优选50至110°C。如果需要,可在压力下进行反应。

[0220] 还可以在酸的存在下,利用水以使羧酸酯官能团水解。所用酸优选为pKa不大于5、更优选不大于4的无机酸、羧酸、磺酸或磷酸。

[0221] 实例为乙酸、甲酸、草酸、水杨酸、取代的琥珀酸、芳族取代的或未取代的苯磺酸、硫酸、硝酸、盐酸或磷酸;也可以考虑使用酸性离子交换树脂。

[0222] 然后在所加入的水和酸的存在下,加热由(II)获得的共聚物。通常,对于所述目的,优选40至200°C的温度是足够的,优选80至150°C。如果需要,可在压力下进行反应。

[0223] 如果由步骤(III)获得的共聚物仍然包含酸性阴离子的残基,则可以优选借助离子交换剂将这些酸性阴离子从共聚物中除去,并且优选将其交换为氢氧根离子或羧酸根离子,更优选氢氧根离子。尤其是当存在于共聚物中的酸性阴离子为卤素离子或含有硫或氮时更是如此。

[0224] 由反应步骤(III)获得的共聚物的重均分子量 M_w 通常为0.5至20kDa,优选0.6至15、更优选0.7至7、甚至更优选1至7并且尤其是1.5至54kDa(通过凝胶渗透色谱法测定,用四氢呋喃和聚苯乙烯作为标准物)。

[0225] 数均分子量 M_n 通常为0.5至10kDa,优选0.6至5、更优选0.7至4、甚至更优选0.8至3并且尤其是1至2kDa(通过凝胶渗透色谱法测定,用四氢呋喃和聚苯乙烯作为标准物)。

[0226] 多分散性通常为1至10、优选1.1至8、更优选1.2至7、甚至更优选1.3至5并且尤其是1.5至3。

[0227] 在进行反应步骤(III)之后的共聚物中的游离酸基团的含量优选小于5mmol/g共聚物,更优选小于3、甚至更优选小于2mmol/g共聚物并且尤其是小于1mmol/g。

[0228] 在优选的实施方案中,所述共聚物包括高比例的相邻羧酸基团,这可通过邻接度(adjacency)的测量来测定。为此目的,将两个Teflon膜之间的共聚物样品在290°C温度下热处理30分钟,并记录无气泡位置处的FTIR光谱。从所获得的光谱中减去Teflon的IR光谱,确定层厚并确定环状酸酐的含量。

[0229] 在一个优选的实施方案中,邻接度为至少10%、优选至少15%、更优选至少20%、甚至更优选至少25%并且尤其是至少30%。

[0230] 用途

[0231] 添加有本发明共聚物的燃料为汽油燃料或更特别地为中间馏分燃料,特别是柴油燃料。

[0232] 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。

[0233] 通常,所述共聚物以燃料添加剂混合物的形式与常规添加剂一起使用:

[0234] 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、除所述共聚物以外的腐蚀抑制剂、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、金属钝化剂、染料和/或溶剂。

[0235] 因此,本发明还提供将所述共聚物用在添加剂包中,以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燃料消耗减少,和/或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中的功率损失最小化的用途;所述共聚物可通过以下方法获得:

[0236] -在第一反应步骤(I)中,使以下物质共聚

[0237] (A) 至少一种烯属不饱和单羧酸或二羧酸或其衍生物,优选二羧酸,

[0238] (B) 至少一种具有至少12个至最高达并且包括30个碳原子的 α -烯烃,

[0239] (C) 任选地至少一种其他脂族或环脂族烯烃,其具有至少4个碳原子并且不同于(B),和

[0240] (D) 任选地一种或多种不同于单体(A)、(B)和(C)的其他可共聚的单体,其选自以下物质

[0241] (Da) 乙烯基酯,

[0242] (Db) 乙烯基醚,

[0243] (Dc) 具有至少5个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯,

[0244] (Dd) 烯丙基醇或其醚,

[0245] (De) N-乙烯基化合物,其选自含有至少一个氮原子的杂环的乙烯基化合物、N-乙烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺,

[0246] (Df) 烯属不饱和芳族化合物,

[0247] (Dg) α, β -烯属不饱和腈,

[0248] (Dh) (甲基)丙烯酰胺和

[0249] (Di) 烯丙基胺,

[0250] 随后

[0251] -在第二反应步骤(II)中,使存在于由(I)获得的共聚物中的酸酐或羧酸官能团与至少一种包含至少一个醇基和/或至少一个氨基的化合物(E)部分反应,和

[0252] -在第三反应步骤(III)中,使存在于由(II)获得的共聚物中的酸酐官能团水解和/或使存在于由(II)获得的共聚物中的羧酸酯官能团部分水解,

[0253] 所述添加剂包包括至少一种选自清净添加剂、载体油、冷流动改进剂、润滑性改进剂、除所述共聚物以外的腐蚀抑制剂、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、稳定剂、抗静电剂、金属茂、金属钝化剂、染料和溶剂的添加剂。

[0254] 在汽油燃料的情况下,它们特别地是润滑性改进剂(摩擦改进剂)、除所述共聚物以外的腐蚀抑制剂、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、金属钝化剂、染料和/或溶剂。

[0255] 因此,本发明还提供将所述共聚物用在添加剂包中,使汽油发动机,例如,更特别地,DISI和PFI(进气道燃料喷射器)发动机的吸入系统中的沉积物水平降低的用途;所述共聚物可通过以下方法获得:

[0256] -在第一反应步骤(I)中,使以下物质共聚

[0257] (A) 至少一种烯属不饱和单羧酸或二羧酸或其衍生物,优选二羧酸,

[0258] (B) 至少一种具有至少12个至最高达并且包括30个碳原子的 α -烯烃,

[0259] (C) 任选地至少一种其他脂族或环脂族烯烃,其具有至少4个碳原子并且不同于(B),和

[0260] (D) 任选地一种或多种不同于单体(A)、(B)和(C)的其他可共聚的单体,其选自以下物质

[0261] (Da) 乙烯基酯,

[0262] (Db) 乙烯基醚,

[0263] (Dc) 具有至少5个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸酯,

[0264] (Dd) 烯丙基醇或其醚,

[0265] (De) N-乙烯基化合物,其选自含有至少一个氮原子的杂环的乙烯基化合物、N-乙烯基酰胺或N-乙烯基内酰胺,

[0266] (Df) 烯属不饱和芳族化合物,

[0267] (Dg) α, β -烯属不饱和腈,

[0268] (Dh) (甲基)丙烯酰胺和

[0269] (Di) 烯丙基胺,

[0270] 随后

[0271] -在第二反应步骤(II)中,使存在于由(I)获得的共聚物中的酸酐或羧酸官能团与至少一种包含至少一个醇基和/或至少一个氨基的化合物(E)部分反应,和

[0272] -在第三反应步骤(III)中,使存在于由(II)获得的共聚物中的酸酐官能团水解和/或使存在于由(II)获得的共聚物中的羧酸酯官能团部分水解;

[0273] 所述添加剂包包括至少一种选自润滑性改进剂(摩擦改进剂)、除所述共聚物以外的腐蚀抑制剂、反乳化剂、去雾剂、消泡剂、燃烧改进剂、抗氧化剂、稳定剂、抗静电剂、金属茂、金属钝化剂、染料和溶剂的添加剂。

- [0274] 合适的共添加剂的典型实例在以下部分中列出：
- [0275] B1) 清净添加剂
- [0276] 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 (M_n) 为85至20000的疏水性烃基和至少一个选自以下的极性部分：
- [0277] (Da) 具有最高达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；
- [0278] (Db) 硝基，任选地与羟基结合；
- [0279] (Dc) 与单氨基或多氨基(至少一个氮原子具有碱性)结合的羟基；
- [0280] (Dd) 羧基或其碱金属或碱土金属盐；
- [0281] (De) 磺酸基或其碱金属或碱土金属盐；
- [0282] (Df) 聚氧-C₂-至C₄-亚烷基部分，其被羟基、单氨基或多氨基(至少一个氮原子具有碱性)或被氨基甲酸酯基封端；
- [0283] (Dg) 羧酸酯基；
- [0284] (Dh) 衍生自琥珀酸酐并且具有羟基和/或氨基和/或酰氨基和/或酰亚氨基的部分；和/或
- [0285] (Di) 通过取代酚与醛和单胺或多胺的Mannich反应获得的部分。
- [0286] 在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 (M_n) 为85至20000、优选113至10000、更优选300至5000、甚至更优选300至3000、甚至更尤其优选500至2500并且尤其是700至2500、特别是800至1500。作为典型的疏水性烃基、尤其是与极性基团结合的疏水性烃基，可以将特别地在每种情况下的数均分子量 M_n 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并且尤其是800至1500的聚丙烯基、聚丁烯基和聚异丁烯基基团考虑在内。
- [0287] 上述清净添加剂的实例包括以下物质：
- [0288] 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，其基于聚丙烯或高反应性性(即，主要具有末端双键)或常规(即，主要具有内部双键)的聚丁烯或聚异丁烯，其 M_n = 300至5000、更优选500至2500并且尤其是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，所述添加剂可由包含最高达20重量%的正丁烯单元的聚异丁烯通过氢甲酰化以及与氨、一元胺或多胺(例如二甲基氨基丙胺、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。当在添加剂的制备中，使用主要具有内部双键(通过在 β 和 γ 位)的聚丁烯或聚异丁烯作为起始材料时，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。本文中用于胺化的胺可以为例如氨、一元胺或上述多胺。基于聚丙烯的相应的添加剂更具体地记载于WO-A 94/24231中。
- [0289] 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者与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。
- [0290] 其他具体的包含单氨基 (Da) 的添加剂为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。
- [0291] 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者与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W0-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。

[0292] 包含与单氨基或多氨基(Dc)结合的羟基的添加剂尤其为聚异丁烯环氧化物与氨或一元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具有末端双键的且 $M_n=300$ 至5000的聚异丁烯获得,更具体地如EP-A 476 485中所记载。

[0293] 包含羧基或其碱金属或碱土金属盐(Dd)的添加剂优选为 C_2 -至 C_{40} -烯烃与马来酸酐的共聚物,其总摩尔质量为500至20000,并且其中一些或全部的羧基已被转化为碱金属或碱土金属盐,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,并且如W0-A 87/01126中所记载,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。

[0294] 包含磺酸基或其碱金属或碱土金属盐(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,并且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。

[0295] 包含聚氧- C_2 - C_4 -亚烷基部分(Df)的添加剂优选为聚醚或聚醚胺,其可通过以下方法获得:使 C_2 -至 C_{60} -烷醇、 C_6 -至 C_{30} -烷二醇、单- C_2 -至 C_{30} -烷基胺或二- C_2 -至 C_{30} -烷基胺、 C_1 -至 C_{30} -烷基环己醇或 C_1 -至 C_{30} -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、一元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-A 356 725、EP-A 700 985和US-A 4,877,416中。在聚醚的情况下,这类产物还满足载体油的特性。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。

[0296] 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 $2\text{mm}^2/\text{s}$ 的那些酯,更具体地如在DE-A 38 38 918中所记载。所用单羧酸、二羧酸或三羧酸可以为脂族或芳族酸;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。

[0297] 包含衍生自琥珀酸酐并且具有羟基和/或氨基和/或酰氨基和/或尤其是酰亚氨基(Dh)部分的添加剂优选为烷基或烯基取代的琥珀酸酐的相应的衍生物,并且尤其是聚异丁烯琥珀酸酐的相应的衍生物,其可以通过使 $M_n=$ 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并且尤其是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代聚异丁烯反应而获得。具有羟基和/或氨基和/或酰氨基和/或酰亚氨基的部分为,例如羧酸基;一元胺的酸酰胺;二胺或多胺的酸酰胺,其除酰胺官能外,还具有游离胺基团;具有酸和酰胺官能的琥珀酸衍生物;具有一元胺的羧酰亚胺(carboximides);具有二胺或多胺的羧酰亚胺,其除酰亚胺官能外,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而形成。这类燃料添加剂是公知常识,并且记载于例如文件(1)和(2)中。它们优选为烷基-或烯基-取代的琥珀酸或其衍生物与胺的反应产物,并且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。在本发明的上下文中,特别关注与脂族多胺(多亚烷基亚胺)的反应产物,其具有

酰亚胺结构,所述脂族多胺如乙二胺、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。

[0298] 在一个优选的实施方案中,本发明化合物可与如W0 2012/004300、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中记载的季铵化化合物结合,在此通过引用的方式将其明确地并入本公开文本中。

[0299] 在另一优选的实施方案中,本发明化合物可与如于2014年6月6日提交的未出版的国际申请PCT/EP2014/061834、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中记载的季铵化化合物结合。

[0300] 在另一优选的实施方案中,本发明化合物可与如W0 11/95819A1、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中记载的季铵化化合物结合。

[0301] 在另一优选的实施方案中,本发明化合物与如W0 11/110860 A1、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中记载的季铵化化合物结合。

[0302] 在另一优选的实施方案中,本发明化合物可与如W0 06/135881 A2、优选其中第5页第14行至第12页第14行、更优选制备实施例1至4中记载的季铵化化合物结合。

[0303] 在另一优选的实施方案中,本发明化合物可与如W0 10/132259 A1、优选其中第3页第29行至第10页第21行、更优选实施例3中记载的季铵化化合物结合。

[0304] 在另一优选的实施方案中,本发明化合物可与如W0 08/060888 A2、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中记载的季铵化化合物结合。

[0305] 在另一优选的实施方案中,本发明化合物可与如GB 2496514 A、优选其中第[00012]段至第[00039]段、更优选实施例1至3中记载的季铵化化合物结合。

[0306] 在另一优选的实施方案中,本发明化合物可与如W0 2013 070503 A1、优选其中第[00011]段至第[00039]段、更优选实施例1至5中记载的季铵化化合物结合。

[0307] 包含通过取代的酚和醛和一元胺或多胺的Mannich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一元胺或多胺的反应产物,所述多胺如乙二胺、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胺。聚异丁烯基取代的酚可源自 $M_n=300$ 至5000的常规或高反应性聚异丁烯。这类“聚异丁烯Mannich碱”更具体地记载于EP-A 831 141中。

[0308] 可以这样的量将所提及的一种或多种清净添加剂加入到燃料中,使得这些清净添加剂的剂量比优选为25至2500重量ppm、尤其是75至1500重量ppm、特别是150至1000重量ppm。

[0309] B2) 载体油

[0310] 另外使用的载体油可以是矿物的或合成的。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SN 500-2000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(沸程约360至500°C的真空馏分,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。

[0311] 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。

[0312] 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(氢化的或未氢化的)的烯烃聚合物。

[0313] 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、一元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-A 356 725、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。

[0314] 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;特别合适的酯醇或酯多元醇为例如具有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,例如邻苯二甲酸二(正或异十三烷基)酯。

[0315] 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。

[0316] 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5至30个、更优选10至30个并且尤其是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为长链烷醇或被长链烷基取代的酚,其中长链烷基基团尤其是直链或支链的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-环氧烷烃的反应产物(聚醚化产物)。一元脂族C₆-至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-环氧烷烃的实例为环氧丙烷(例如1,2-环氧丙烷)、环氧丁烷(例如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-环氧烷烃,即环氧丙烷(例如1,2-环氧丙烷)和环氧丁烷(例如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。

[0317] 其他合适的合成载体油为烷氧基化的烷基酚,如DE A-10 102 913中所记载。

[0318] 特别的载体油为合成载体油,特别优选上述醇起始的聚醚。

[0319] 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并且尤其是20至100重量ppm的量加入到燃料中。

[0320] B3) 冷流动改进剂

[0321] 合适的冷流动改进剂原则上为能够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。对于预期目的,它们必须具有足够的油溶解性。更具体地,用于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,MDFIs)。然而,当用于常规柴油燃料中时,还可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地起成核剂的作用。还可使用有效用作MDFIs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。

[0322] 冷流动改进剂通常选自：

[0323] (K1) C₂-至C₄₀-烯烃与至少一种其他烯属不饱和单体的共聚物；

[0324] (K2) 梳形聚合物；

[0325] (K3) 聚氧化烯；

[0326] (K4) 极性氮化合物；

[0327] (K5) 磺基羧酸或磺酸或其衍生物；和

[0328] (K6) 聚(甲基)丙烯酸酯。

[0329] 可使用来自具体种类(K1)至(K6)之一的不同的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。

[0330] 适用于种类(K1)的共聚物的C₂-至C₄₀-烯烃单体为，例如，具有2至20个并且尤其是2至10个碳原子，以及1至3个并且优选1或2个碳-碳双键，尤其是具有一个碳-碳双键的那些单体。在后一种情况下，所述碳-碳双键可位于末端(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。

[0331] 在种类(K1)的共聚物中，所述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。

[0332] 当其他烯烃也进行共聚时，它们的分子量优选高于上述C₂-至C₄₀-烯基单体。当例如所用的烯基单体为乙烯或丙烯时，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在还使用具有羧酸酯官能的单体时，另外地共聚合。

[0333] 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。

[0334] 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，并且所述 α -碳原子更优选为叔碳原子，即羧酸为所谓的新羧酸。然而，羧酸的烃基基团优选直链的。

[0335] 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、新癸酸乙烯酯和相应的丙烯基酯，优选乙烯基酯。特别优选的羧酸乙烯基酯为乙酸乙烯酯；由其得到的典型的组(K1)的共聚物为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(“EVA”)，其是最常用的一些。

[0336] 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。

[0337] 合适的种类(K1)的共聚物还有包含共聚形式的两种或更多种不同的羧酸烯基酯的那些，其在烯基官能和/或羧酸基团方面不同。同样合适的为除羧酸烯基酯外，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。

[0338] C₂-至C₄₀- α -烯烃、具有3至15个碳原子的烯属不饱和单羧酸的C₁-至C₂₀-烷基酯和具有2至21个碳原子的饱和单羧酸的C₂-至C₁₄-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-乙基己酯和乙酸乙烯酯形成。

[0339] 所述至少一种或所述其他烯属不饱和单体在种类(K1)的共聚物中的共聚合的量

优选为1至50重量%、尤其是10至45重量%并且特别是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C₂-至C₄₀基础烯烃。

[0340] 种类(K1)的共聚物的数均分子量M_n优选为1000至20000、更优选1000至10000并且尤其是1000至8000。

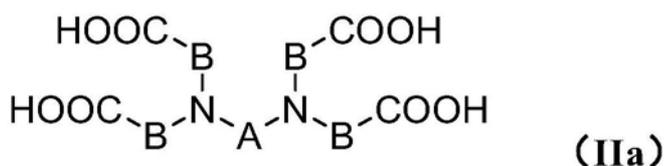
[0341] 组分(K2)的典型的梳形聚合物例如可通过以下方法获得：使马来酸酐或富马酸与另一烯属不饱和单体，例如与α-烯烃或不饱和酯(例如乙酸乙烯酯)共聚合，并随后使酸酐或酸官能与具有至少10个碳原子的醇进行酯化反应。其他合适的梳形共聚物为α-烯烃和酯化的共聚单体的共聚物，例如苯乙烯和马来酸酐的酯化的共聚物或苯乙烯和富马酸的酯化的共聚物。合适的梳形共聚物还可以是聚富马酸酯或聚马来酸酯。乙烯基醚的均聚物和共聚物也是合适的梳形聚合物。适合作为种类(K2)的组分的梳形聚合物还有例如记载于W0 2004/035715和“Comb-Like Polymers, Structure and Properties”, N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, 第117至253页(1974)”中的那些。梳形聚合物的混合物也是合适的。

[0342] 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，并且聚氧化烯基团的数均分子量最高达5000。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(例如硬脂酸或山萘酸)的聚氧化烯单酯和二酯。

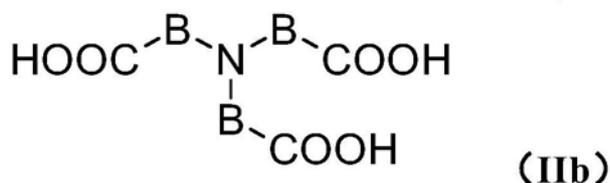
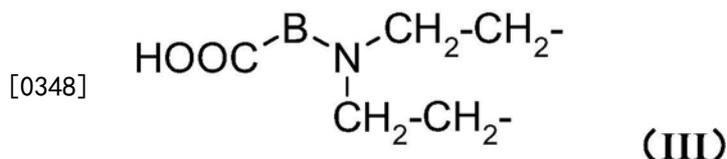
[0343] 适合作为种类(K4)的组分的极性氮化合物可以是离子的或非离子的，并优选具有至少一个取代基，尤其是至少两个取代基，以通式>NR⁷的叔氮原子的形式，其中R⁷为C₈-至C₄₀-烷基。氮取代基还可以是季铵化的，即以阳离子形式存在。这类氮化合物的实例为铵盐和/或酰胺，其可通过至少一种被至少一个烃基基团取代的胺与具有1至4个羧基的羧酸或与其合适的衍生物的反应获得。所述胺优选包含至少一个直链的C₈-至C₄₀-烷基基团。适于制备所提及的极性氮化合物的伯胺为，例如，辛胺、壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺、十四烷胺和更高级的直链同系物；适于该目的的仲胺为，例如，双十八烷胺和甲基二十二烷胺(methylbehenylamine)。同样适用于该目的的为胺混合物，尤其是可以工业规模获得的胺混合物，例如脂肪胺或氢化牛脂基胺(tallamines)，如例如Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第6版, "Amines, aliphatic"章中所记载。适用于所述反应的酸为例如被长链烃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。

[0344] 更具体地，种类(K4)的组分是具有至少一个叔氨基的聚(C₂-至C₂₀-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并且形成该反应产物的基础的聚(C₂-至C₂₀-羧酸)优选包括至少3个羧基、尤其是3至12个并且特别是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，并且尤其是乙酸单元。羧酸单元通常经由一个或多个碳原子和/或氮原子适当地键合至多羧酸。它们优选连接到叔氮原子上，其在多个氮原子的情况下，经由烃链键合。

[0345] 种类(K4)的组分优选为基于具有至少一个叔氨基并且通式为IIa或IIb的聚(C₂-至C₂₀-羧酸)的油溶性反应产物，



[0346]

[0347] 其中变量A为直链或支链C₂-至C₆-亚烷基,或式III的部分[0349] 并且变量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。

[0350] 此外,优选的组分(K4)的油溶性反应产物,尤其是通式IIa或IIb的油溶性反应产物,为这样的酰胺、酰胺-铵盐或铵盐,其中没有羧基已被转化为酰胺基,或一个或多个羧基已被转化为酰胺基。

[0351] 变量A的直链或支链的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)并且尤其是1,2-亚乙基。变量A优选包含2至4个并且尤其是2或3个碳原子。

[0352] 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个并且尤其是1至4个碳原子。

[0353] 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一元胺,尤其是脂族一元胺。这些伯胺和仲胺可选自带有可任选彼此键合的烃基基团的多种胺。

[0354] 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彼此独立地为直链或支链的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直链的或仅轻微支化的。通常,就其相对长链的烷基基团而言,所提及的仲胺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。

[0355] 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;还可以是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,优选仅存在少量的游离酸基。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。

[0356] 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-1,2-二胺四乙酸在每种情况下与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的反应产物。特别优选的组分(K4)为1mol的乙二胺四乙酸和4mol的氢化二牛脂基胺的反应产物。

[0357] 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的邻苯二甲酸酐和2mol的二牛脂基胺的反应产物,二牛脂基胺为氢化的或未氢化的;以及1mol的烯基螺双内酯与2mol的二烷基胺(例如二牛脂基胺和/或牛脂基胺)的

反应产物,二牛脂基胺和/或牛脂基胺为氢化的或未氢化的。

[0358] 种类(K4)的组分其他典型的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。

[0359] 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,油溶性羧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盐存在,如EP-A 261 957中所记载。

[0360] 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。优选至少两种不同的(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500000。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,酸基已用氢化的牛脂基胺中和。合适的聚(甲基)丙烯酸酯记载于例如WO 00/44857中。

[0361] 冷流动改进剂或不同的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并且尤其是100至700重量ppm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。

[0362] B4) 润滑性改进剂

[0363] 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 6 743 266 B2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。

[0364] B5) 除所述共聚物以外的腐蚀抑制剂

[0365] 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RC 4801(Rhein Chemie Mannheim,Germany)、**Irgacor**[®] L12(BASF SE)或HiTEC 536(Ethyl Corporation)出售的产品。

[0366] B6) 反乳化剂

[0367] 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(EO)和环氧丙烷(PO)的缩合产物(例如包括以EO/PO嵌段共聚物的形式)、聚乙烯亚胺或聚硅氧烷。

[0368] B7) 去雾剂

[0369] 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。

[0370] B8) 消泡剂

[0371] 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。

[0372] B9) 十六烷值改进剂

[0373] 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。

[0374] B10) 抗氧化剂

[0375] 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。

[0376] B11) 金属钝化剂

[0377] 合适的金属钝化剂为,例如,水杨酸衍生物如N,N'-二亚水杨基丙烷-1,2-二胺。

[0378] B12) 溶剂

[0379] 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,其旨在溶解或稀释,以便更好地操作。

[0380] C) 燃料

[0381] 本发明的添加剂特别适合用作燃料添加剂,并且原则上可用于任何燃料中。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的添加剂。

[0382] 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,所述季铵化添加剂在内燃机的运行中有效地作为添加剂以实现有益的效果,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)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,在每种情况下基于燃料的总量计。

[0383] 原则上本发明的用途涉及任何燃料,优选柴油燃料和汽油燃料。

[0384] 中间馏分燃料如柴油燃料或加热用油优选为矿物油萃余液,其沸程通常为100℃至400℃。这些中间馏分燃料通常为具有最高达360℃或甚至更高的95%点的馏分。这些中间馏分燃料还可以被称作“超低硫柴油”或“城市柴油”,其特征不在于,95%点为例如不超过345℃且硫含量不超过0.005重量%,或95%点为例如285℃且硫含量不超过0.001重量%。除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合适的。同样合适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。

[0385] 在例如DIN 51603和EN 590(同样参见Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第A12卷,第617页及以后)中详细阐述了加热用油和柴油燃料的品质。

[0386] 除本发明在化石、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,还涉及这类中间馏分与生物燃料油(生物柴油)的混合物。这类混合物包括在术语“中间馏分燃料”中。它们是市售可得的,并且通常包含少量的生物燃料油,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。

[0387] 生物燃料油通常基于脂肪酸酯,优选主要基于衍生自植物和/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”),使存在于植物和/或动物油和/或脂肪中的甘油酯、尤其是甘油三酯发生酯交换而获得。典型的基于植物和/或动物油和/或脂肪的低级烷

基酯——其可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”）。

[0388] 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%，特别地小于0.005重量%并且尤其是小于0.001重量%的硫。

[0389] 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符合EN 228的Eurosuper基础燃料，其在市场上是常见的。此外，根据WO 00/47698的说明书的汽油燃料组合物也是本发明可能的应用领域。

[0390] 本发明的季铵化添加剂尤其适合作为燃料组合物，尤其是柴油燃料中的燃料添加剂，以克服在开篇时所提出的在直喷式柴油发动机、特别是在具有共轨喷射系统的那些直喷式柴油发动机中的问题。

[0391] 现通过随后的工作实施例对本发明进行详细说明。更具体地，下文中具体指定的试验方法为本申请的一般公开内容的一部分，并且不限于具体的工作实施例。

实施例

[0392] GPC分析

[0393] 除非另有说明，聚合物的重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 通过凝胶渗透色谱法（GPC）测定。通过两个PLge Mixed B柱（Agilent）在四氢呋喃中在35°C下进行GPC分离。通过分子量为162-50400Da的窄分布的聚苯乙烯标准物（来自PSS，德国）进行校准。使用己基苯作为低分子量的标记物。

[0394] 制备实施例

[0395] 一般程序

[0396] 首先向具有锚式搅拌器的反应器中加入含有或不含溶剂的烯烃或烯炔的混合物（作为本体聚合）。在氮气流下将混合物加热至指定的温度并同时搅拌。向其中加入指定的自由基引发剂（任选地稀释在相同的溶剂中）和熔融的马来酸酐（基于烯烃单体的1当量）。将反应混合物在相同温度下搅拌指定的反应时间，然后冷却。随后，加入水（除非另有说明，基于马来酸酐的0.9当量），并将混合物在95°C下搅拌10-14h，或在压力下在110°C下搅拌3h。

[0397] 合成实施例1

[0398] 首先向具有锚式搅拌器的6L的金属反应器中加入 C_{20} - C_{24} 烯烃（1743g，平均摩尔质量296g/mol）和**Solvesso®**150（3420g，DHC Solvent Chemie GmbH, Speldorf）的混合物。将混合物在氮气流中加热至150°C并同时搅拌。在5h内，向其中加入二叔丁基过氧化物（23.4g，来自Akzo Nobel）和熔融马来酸酐（577.2g）的溶液。将反应混合物在150°C下搅拌1h，然后在110°C下搅拌1h，并包括冷却至60°C。

[0399] 向其中加入聚异丁烯胺（ $M_w=1000$ g/mol，1148.7g，BASF SE, Ludwigshafen）的**Solvesso®**150（1639.2g）溶液，并将混合物搅拌另外2h。随后，加入37.1g的水，在压力增加下将混合物加热至110°C，并且搅拌另外3小时。

[0400] GPC（在THF中）得到共聚物的 $M_n=1540$ g/mol， $M_w=3650$ g/mol，对应于2.4的多分散性。

[0401] 合成实施例2

[0402] 首先向具有锚式搅拌器的6L的金属反应器中加入C₂₀-C₂₄烯烃(1743g,平均摩尔质量296g/mol)和**Solvesso®**150(3420g,DHC Solvent Chemie GmbH,Speldorf)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,向其中加入二叔丁基过氧化物(23.4g,来自Akzo Nobel)和熔融马来酸酐(577.2g)。将反应混合物在150℃下加热1h,然后在110℃下反应另外1小时。

[0403] 加入如W0 00/02978中所述制备的C₁₃-醇的丙氧基化异构体混合物(M_n=1300g/mol,OH值=55mg KOH/g,1237.3g,BASF SE,Ludwigshafen)在**Solvesso®**150(1768.9g)中的溶液,并将混合物在110℃的温度下搅拌另外2小时。随后,在该温度下加入37.1g的水,并且在压力增加下将混合物搅拌另外2小时。

[0404] GPC(在THF中)测定共聚物的M_n=1770g/mol,M_w=4520g/mol,对应于2.6的多分散性。

[0405] 用途实施例

[0406] 用途实施例1:DW10Na皂IDID测试(净化)

[0407] 为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,使用来自制造商Peugeot的具有共轨系统的直喷式柴油发动机。所用燃料为来自Aral的符合EN 590的市售B7柴油燃料。为了人工地引起沉积物的形成,在每种情况下向其中加入1重量ppm的环烷酸钠和20重量ppm的十二烯基琥珀酸。

[0408] 类似于CEC F-98-08法,在测试期间测量发动机功率。测试由两部分组成:

[0409] I.污染:

[0410] 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。在污染运行之后,将发动机静置冷却,然后重新启动,并以空转模式操作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IDIDs的量就越少。

[0411] 在0分钟("00")后和在5分钟("05")后,在各汽缸出口处测量4个汽缸的废气温度("C1"至"C4")。在随后的概述中总结了用平均值("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。

[0412] II.净化:

[0413] 将该测试缩短至8小时;CEC F-98-08法在不添加Zn的情况下进行。然而,除非另有说明,以50mg/kg的量加入1重量ppm的环烷酸钠和20重量ppm的十二烯基琥珀酸以及本发明的化合物,并且测定发动机功率。

[0414] 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IDIDs的量就越少。

[0415] 在0分钟后("00")和在5分钟("05")后,在各汽缸出口处测量4个汽缸的废气温度("C1"至"C4")。在随后的概述中总结了用平均值("Δ")表示的废气温度测量结果和向下("-")方向和向上("+")方向的Δ之间的最大差异。

[0416] 测定了以下结果:

[0417] 污染净化顺序1:

[0418] 污染:

[0419] 在测试期间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。

[0420] 在污染之后

90 C1: 43°C C2: 28°C C3: 22°C C4: 27°C

[0421] **95 C1: 159°C C2: 69°C C3: 40°C C4: 44°C**

Δ: 78°C (+81°C / -34°C)

[0422] 与平均值的显著偏差和各汽缸之间的显著差异表明存在IDIDs。

[0423] 净化:

[0424] 在1ppm的Na+20ppm的十二烯基琥珀酸的存在下,用40ppm(基于固体含量计)的根据合成实施例2的添加剂进行净化之后:

90 C1: 36°C C2: 37°C C3: 35°C C4: 37°C

[0425] **95 C1: 78°C C2: 73°C C3: 44°C C4: 87°C**

Δ: 70.5°C (+16.5°C / -26.5°C)

[0426] 各汽缸之间的废气温度的微小偏差表明不存在IDIDs,并且表明产物在消除IDID方面的功效高。

[0427] 用途实施例2:DW10Na功率损失(保持清洁)

[0428] 为了研究添加剂在由金属如钠、钾及其他引起的功率损失方面的效果,使用上述IDID发动机测试作为进一步的测试方法。用1重量ppm的环烷酸钠并加入40重量ppm(基于固体含量计)的根据合成实施例2的添加剂进行仅保持清洁运行,而不是污染和净化顺序。

[0429] 如CEC F-98-08中进行的那样进行功率测量。在8小时的时间段结束时,观察到0.1%的功率损失。

[0430] 在没有加入合成实施例2的产物的对比实施例中,在8小时的时间段结束时,观察到6.0%的功率损失。

[0431] 因此,本发明化合物在消除由直喷式发动机中的金属沉积物引起的沉积物方面是有效的。

[0432] 用途实施例3:DW10Na皂IDID测试(净化)

[0433] 如用途实施例1,进行另一项DW10Na皂IDID测试(净化)。

[0434] 污染净化顺序1:

[0435] 在污染之后:

90 C1: 27°C C2: 26°C C3: 26°C C4: 32°C

[0436] **95 C1: 65°C C2: 53°C C3: 45°C C4: 156°C**

Δ: 79.75°C (+76.25°C / -34.75°C)

[0437] 各汽缸之间废气温度的差异较高,这表明存在IDID。

[0438] 净化:

[0439] 在1ppm的Na+20ppm的十二烯基琥珀酸的存在下,用40ppm的根据合成实施例1的添加剂(基于固体含量计)进行净化之后:

90 C1: 35°C C2: 38°C C3: 35°C C4: 36°C

[0440] **95 C1: 85°C C2: 66°C C3: 45°C C4: 82°C**

Δ: 69.5°C (+15.5°C / -24.5°C)

[0441] 各汽缸之间的废气温度的微小偏差表明不存在IDID,并且表明产物在消除IDID方面的功效高。

[0442] 用途实施例4:DW10Na功率损失(保持清洁)

[0443] 如用途实施例2,进行另一项DW10Na功率损失(保持清洁),但加入40重量ppm(基于固体含量计)的根据合成实施例1的添加剂。

[0444] 如CEC F-98-08中进行的那样进行功率测量。在8小时的时间段结束时,观察到0.6%的功率损失。

[0445] 在没有加入合成实施例1的产物的对比实施例中,在8小时的时间段结束时,观察到6.0%的功率损失。

[0446] 因此,本发明化合物可有效地消除在直喷式发动机中由金属沉积物引起的沉积物。

步骤	持续时间 (分钟)	发动机转速 (rpm) +/- 20	负载 (%)	扭矩 (Nm) +/- 5	IC之后增加空气, (°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 小时				

* 预期范围参见附录06.5

** 仅目标

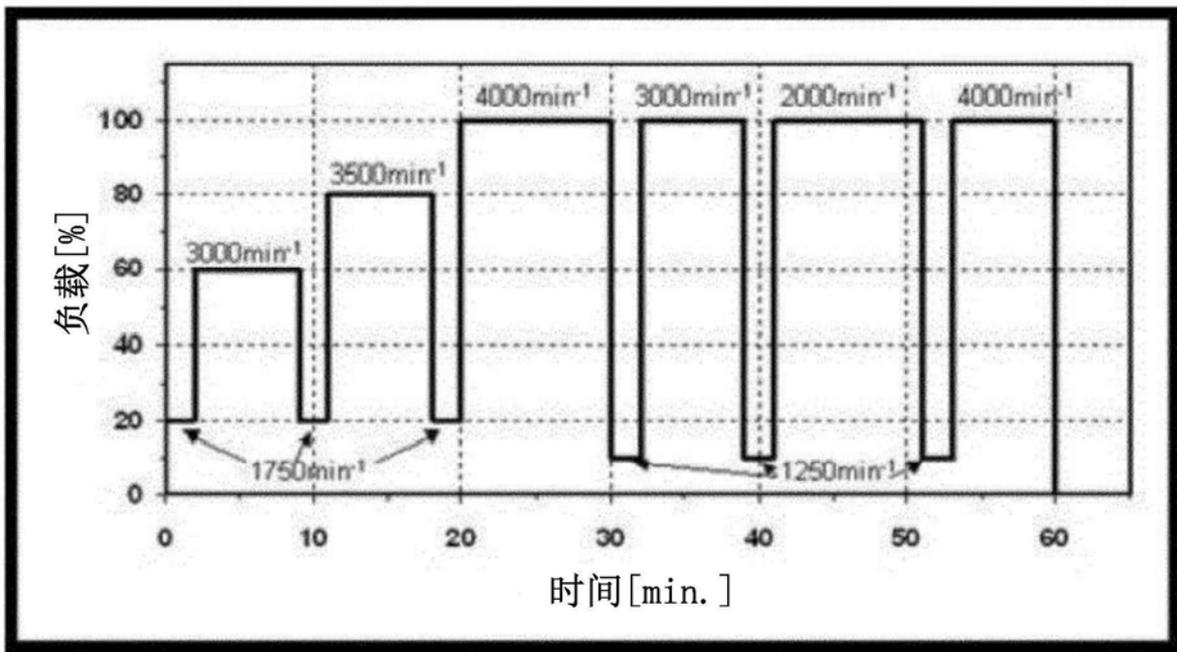


图1