



(51) МПК
C10L 1/19 (2006.01)
C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/232 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01)
C10L 10/02 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C10L 1/19 (2023.05); C10L 1/222 (2023.05); C10L 1/232 (2023.05); C10L 1/2383 (2023.05); C10L 10/02 (2023.05); C10L 10/18 (2023.05)

(21)(22) Заявка: 2020133034, 25.03.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.03.2019

Дата регистрации:
23.08.2023

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
29.03.2018 GB 1805238.1

(43) Дата публикации заявки: 04.05.2022 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 23.08.2023 Бюл. № 24

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 29.10.2020(86) Заявка РСТ:
GB 2019/050840 (25.03.2019)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2019/186125 (03.10.2019)

Адрес для переписки:
197101, Санкт-Петербург, а/я 128, "АРС-
ПАТЕНТ", М.В. Хмара

(72) Автор(ы):

**МАЛКВИН, Саймон Кристофер (GB),
ВУДАЛЛ, Кейт (GB)**

(73) Патентообладатель(и):

ИННОСПЕК ЛИМИТЕД (GB)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2016061035 A1, 21.04.2016. WO
2015011505 A1, 29.01.2015. WO 2014195464 A1,
11.12.2014. WO 2017017454 A1, 02.02.2017. RU
2489477 C2, 10.08.2013.**(54) КОМПОЗИЦИЯ, СПОСОБ И ПРИМЕНЕНИЕ**

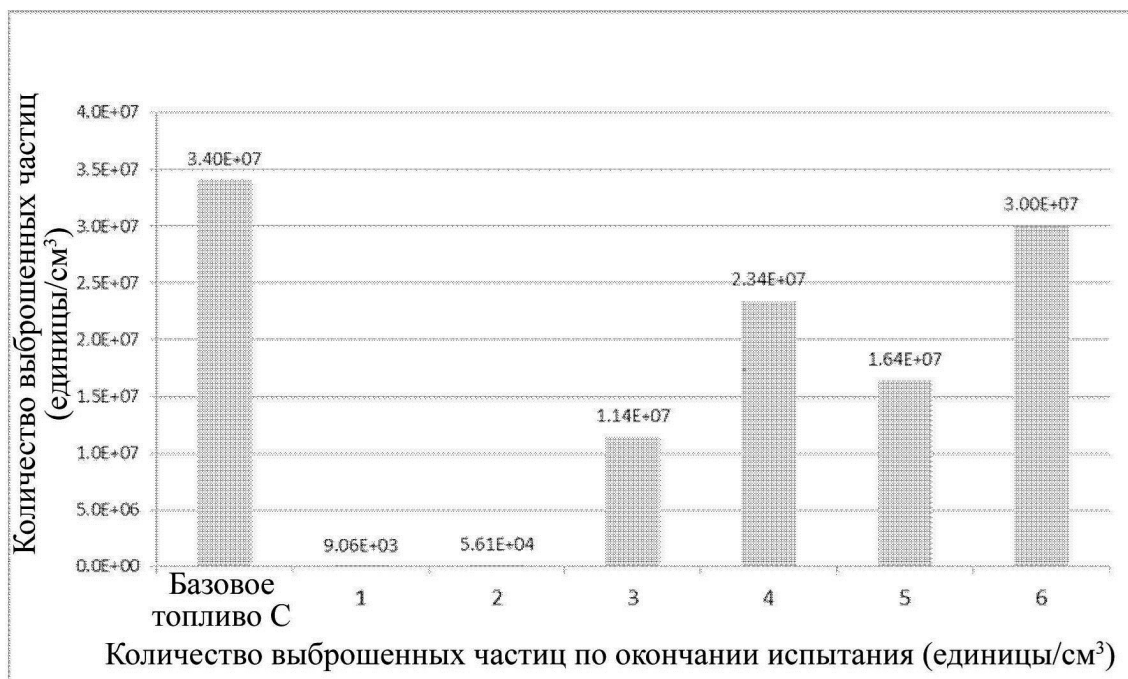
(57) Реферат:

Изобретение относится к добавкам, снижающим выбросы твердых частиц в двигателях с искровым зажиганием. Предложено применение четвертичного аммониевого соединения в качестве добавки для бензиновой композиции для снижения выбросов твердых частиц из двигателя с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием; в котором четвертичное аммониевое соединение представляет собой продукт реакции азотсодержащего соединения, включающего по меньшей мере одну третичную аминогруппу, и

кватернизирующего агента, где азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, может быть выбрано из: (i) продукта реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента и соединения, включающего по меньшей мере одну третичную аминогруппу и первичную аминогруппу, вторичную аминогруппу или спиртовую группу; и (ii) третичного амина, имеющего формулу $R^1R^2R^3N$, в которой каждый из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой алкильную группу или гидроксилалкильную

группу, содержащую от 1 до 50 атомов углерода; и где кватернизирующий агент выбран из сложного эфира карбоновой кислоты, имеющего формулу R^5COOR^0 , алкилнитратов и эпоксидов; где R^0 представляет собой C_1-C_7 алкильную группу, а R^5 представляет собой остаток карбоновой кислоты, выбранной из замещенной ароматической карбоновой кислоты, α -гидроксикарбоновой кислоты и поликарбоновой кислоты. Также предложено применение

четвертичного аммониевого соединения в качестве добавки в бензиновую топливную композицию для улучшения рабочих показателей фильтра для улавливания частиц, установленного в системе выпуска двигателя с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием. Технический результат - снижение выбросов твердых частиц из двигателя с непосредственным впрыском топлива с принудительным зажиганием. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 табл., 3 пр.



ФИГ. 1

RU 2802209 C2

RU 2802209 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C10L 1/19 (2006.01)
C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/232 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01)
C10L 10/02 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C10L 1/19 (2023.05); *C10L 1/222* (2023.05); *C10L 1/232* (2023.05); *C10L 1/2383* (2023.05); *C10L 10/02* (2023.05); *C10L 10/18* (2023.05)

(21)(22) Application: **2020133034, 25.03.2019**(24) Effective date for property rights:
25.03.2019Registration date:
23.08.2023

Priority:

(30) Convention priority:
29.03.2018 GB 1805238.1(43) Application published: **04.05.2022** Bull. № 13(45) Date of publication: **23.08.2023** Bull. № 24(85) Commencement of national phase: **29.10.2020**(86) PCT application:
GB 2019/050840 (25.03.2019)(87) PCT publication:
WO 2019/186125 (03.10.2019)Mail address:
**197101, Sankt-Peterburg, a/ya 128, "ARS-
PATENT", M.V. Khmara**

(72) Inventor(s):

**MALKVIN, Sajmon Kristofer (GB),
VUDALL, Kejt (GB)**

(73) Proprietor(s):

INNOSPEC LIMITED (GB)(54) **COMPOSITION, METHOD AND APPLICATION**

(57) Abstract:

FIELD: spark ignition engines.

SUBSTANCE: invention relates to additives that reduce particulate emissions in spark ignition engines. Proposed is the use of a quaternary ammonium compound as an additive for a gasoline composition to reduce particulate emissions from a direct injection positive ignition engine; wherein the quaternary ammonium compound is a reaction product of a nitrogen compound having at least one tertiary amino group and a quaternizing agent, wherein the nitrogen compound having at least one tertiary amino group can be selected from: (i) the reaction product of a hydrocarbyl-substituted acylating agent and a compound

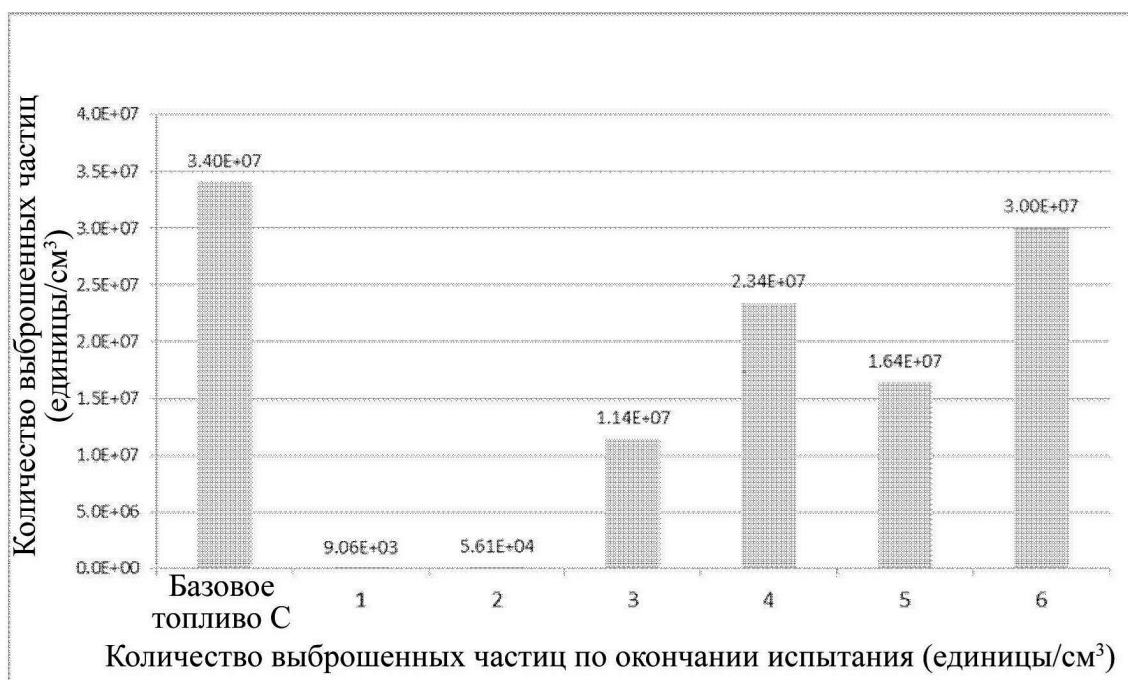
comprising at least one tertiary amino group and a primary amino group, a secondary amino group, or an alcohol group; and (ii) a tertiary amine having the formula $R^1R^2R^3N$, in which each of R^1 , R^2 and R^3 independently represents an alkyl group or a hydroxyalkyl group containing from 1 to 50 carbon atoms; and where the quaternizing agent is selected from a carboxylic acid ester having the formula R^5COOR^0 , alkyl nitrates and epoxides; where R^0 represents a C_1 - C_7 alkyl group, and R^5 represents the residue of a carboxylic acid selected from a substituted aromatic carboxylic acid, α -hydroxycarboxylic acid

and polycarboxylic acid. Also proposed is the use of a quaternary ammonium compound as an additive in a gasoline fuel composition to improve the performance of a particulate filter installed in the exhaust system of

a direct injection positive ignition engine.

EFFECT: reduction of particulate emissions from an engine with direct fuel injection and forced ignition.

10 cl, 1 dwg, 2 tbl, 3 ex



ФИГ. 1

RU 2802209 C2

RU 2802209 C2

Настоящее изобретение относится к топливным композициям и к относящимся к ним способам и применениям. В частности, изобретение относится к добавкам, снижающим выбросы твердых частиц в двигателях с искровым зажиганием.

5 За более чем сто лет развития двигателя с искровым (также называемым принудительным) зажиганием (англ. spark ignition, сокращенно SI), этот двигатель стал почти совершенным достижением техники. По мере совершенствования двигателя SI, он становится все более чувствительным к изменениям своих рабочих показателей. Рабочие показатели таких двигателей могут изменяться по мере накопления отложений на одних компонентах и по мере изнашивания других компонентов. Подобные изменения в конструкции могут не только изменять такие параметры, как выходная мощность и
10 общая эффективность, но также значительно изменять генерируемые выбросы загрязняющих веществ. С целью снижения и минимизации изменений рабочих показателей двигателя с течением времени были предложены топливные добавки, позволяющие минимизировать износ и накопление отложений. Примеры таких добавок включают добавки, препятствующие усиленному износу клапанного седла, и моющие
15 добавки для уменьшения накопления отложений.

Усилия, направленные на повышение эффективности и снижение выбросов, привели к созданию двигателей повышенной конструкционной сложности.

Конструкторы двигателей создали высокоэффективные двигатели, которые включают
20 системы впрыска, где топливо впрыскивается непосредственно в цилиндр. По-другому такие двигатели называются двигателями с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием (англ. direct injection spark ignition, сокращенно DISI), двигателями с непосредственным впрыском топлива (англ. direct injection gasoline, сокр. DIG, или англ. gasoline direct injection, сокр. GDI) и т.д. Для снижения износа и
25 регулирования образования отложений в таких двигателях были предложены различные добавки. Также была проделана значительная работа по регулированию выбросов из таких двигателей, в частности, монооксида углерода и NO_x , содержащихся в выхлопных газах.

В систему выпуска выхлопных газов двигателей с непосредственным впрыском
30 топлива обычно включают каталитические нейтрализаторы. Обычно эти двигатели включают трехфазные каталитические нейтрализаторы, которые снижают концентрации молекул углеводородов, монооксида углерода и NO_x , высвобождаемых в атмосферу.

В систему выпуска выхлопных газов дизельных двигателей обычно включают фильтр
35 твердых частиц выхлопа дизельных двигателей. Однако в настоящее время не производится систематического наблюдения за выбросами твердых частиц из бензиновых двигателей с принудительным зажиганием, и не имеется систем, позволяющих снижать выбросы твердых частиц из таких двигателей.

Тем не менее, двигатели с непосредственным впрыском топлива и принудительным
40 зажиганием выбрасывают твердые частицы, хотя и в более низких концентрациях, чем многие дизельные двигатели. Известно, что такие твердые частицы наносят вред здоровью человека и окружающей среде.

Таким образом, имеется необходимость снижения выбросов твердых частиц из
45 двигателей с искровым зажиганием, и предполагается, что в будущем законодательные требования к выбросам твердых частиц будут ужесточаться.

Задачей настоящего изобретения является предоставление средств для снижения выбросов твердых частиц из двигателей с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием.

Первый аспект настоящего изобретения относится к способу снижения выбросов

твердых частиц из двигателя с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием, где способ включает сжигание в двигателе бензиновой композиции, включающей в качестве добавки четвертичное аммониевое соединение.

Второй аспект настоящего изобретения относится к применению четвертичного аммониевого соединения в качестве добавки для бензиновой композиции с целью снижения выбросов твердых частиц из двигателя с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием.

Ниже рассмотрены предпочтительные признаки первого и второго аспектов изобретения. Любой признак любого аспекта может быть подходящим образом скомбинирован с любым признаком любого другого аспекта.

Настоящее изобретение относится к способу и применению, включающему применение в качестве топливной добавки четвертичного аммониевого соединения. В настоящей работе добавка может быть названа "добавкой согласно настоящему изобретению", "четвертичным аммониевым соединением" или "добавкой на основе четвертичной аммониевой соли".

Добавка на основе четвертичной аммониевой соли может включать единственное соединение. В некоторых примерах осуществления могут быть применены смеси, содержащие более одного четвертичного аммониевого соединения. Упоминания в настоящей работе "добавки" согласно изобретению или "добавки" включают смеси, включающие два или более таких соединения.

Добавка на основе четвертичной аммониевой соли предпочтительно представляет собой продукт реакции азотсодержащего соединения, включающего по меньшей мере одну третичную аминогруппу, и кватернизирующего агента.

Азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, может быть выбрано из любых соединений, включающих функциональную третичную аминогруппу.

Предпочтительно азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, может быть выбрано из:

(i) продукта реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента и соединения, содержащего по меньшей мере одну третичную аминогруппу и первичную аминогруппу, вторичную аминогруппу или спиртовую группу;

(ii) продукта реакции Манниха, включающего третичную аминогруппу;

(iii) замещенного полиалкиленом амина, содержащего по меньшей мере одну третичную аминогруппу;

(iv) третичного амина, имеющего формулу $R^1R^2R^3N$, в которой каждый из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой необязательно замещенную алкильную, алкенильную или арильную группу;

(v) циклического третичного амина; и

(vi) простого полиэфира.

Азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, вводят в реакцию с кватернизирующим агентом. Может быть применен любой подходящий кватернизирующий агент.

Подходящие кватернизирующие агенты включают сложные эфиры карбоновых кислот, диалкилсульфаты, бензилгалогениды, замещенные гидрокарбиллом карбонаты, эпоксиды, необязательно в комбинации с кислотой, алкилгалогениды, алкилсульфонаты, сультоны, замещенные гидрокарбиллом фосфаты, замещенные гидрокарбиллом бораты, алкилнитриты, алкилнитраты, гидроксиды, N-оксиды или смеси перечисленных соединений.

В некоторых примерах осуществления азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, представляет собой (i) продукт реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента и соединения, включающего по меньшей мере одну третичную аминогруппу и первичную аминогруппу, вторичную
5 аминогруппу или спиртовую группу.

Замещенный гидрокарбиллом ацилирующий агент может быть получен на основе замещенной гидрокарбиллом моно-, ди- или поликарбоновой кислоты или ее реакционноспособного эквивалента. Предпочтительно замещенный гидрокарбиллом ацилирующий агент представляет собой замещенное гидрокарбиллом производное
10 янтарной кислоты, например, янтарную кислоту или янтарный ангидрид.

Гидрокарбильный заместитель предпочтительно включает по меньшей мере 10, более предпочтительно по меньшей мере 12, например, 30 или 50 атомов углерода. Он может включать до приблизительно 200 атомов углерода. Предпочтительно среднечисловая молекулярная масса (M_n) гидрокарбильного заместителя составляет
15 от 170 до 2800, например, от 250 до 1500, предпочтительно от 450 до 1500 и более предпочтительно 450 до 1100. Особенно предпочтительны величины M_n , составляющие от 700 до 1300.

Заместители на основе гидрокарбила могут быть получены из гомо- или интерполимеров (например, сополимеров, терполимеров) моно- и ди-олефинов,
20 содержащих от 2 до 10 атомов углерода, например, этилена, пропилена, бутана-1, изобутена, бутадиена, изопрена, 1-гексена, 1-октена и т.д. Предпочтительно эти олефины представляют собой 1-моноолефины. Гидрокарбильный заместитель также может быть получен из галогенированных (например, хлорированных или бромированных) аналогов гомо- или интерполимеров. В альтернативном варианте заместитель может быть получен
25 из других источников, например, из мономерных высокомолекулярных алкенов (например, из 1-тетра-контена) и их хлорированных аналогов и гидрохлорированных аналогов, алифатических нефтяных фракций, например, парафиновых восков и их подвергнутых крекингу и хлорированных аналогов и гидрохлорированных аналогов, белых вазелиновых масел, синтетических алкенов, например, получаемых синтезом
30 Циглера-Натта (например, полиэтиленовых жиров) и других источников, известных специалистам в данной области техники. При необходимости любая ненасыщенность в заместителе может быть снижена или удалена гидрированием в соответствии с процедурами, известными в данной области техники.

Предпочтительно компонент (i) представляет собой продукт реакции производного
35 замещенной гидрокарбиллом янтарной кислоты и спирта или амина, также включающего третичную аминогруппу.

Употребляемый в настоящей работе термин "гидрокарбильный заместитель" или "гидрокарбильная группа" имеет свое обычное значение, хорошо известное специалистам в данной области техники. В частности, он означает группу, атом углерода которой
40 непосредственно присоединен к остальной части молекулы, где группа имеет преобладающий углеводородный характер. Примеры гидрокарбильных групп включают:

(i) углеводородные группы, то есть алифатические (которые могут быть насыщенными или ненасыщенными, неразветвленными или разветвленными, например,
45 представлять собой ал кил или алкенил), эпициклические (например, циклоалкил, циклоалкенил) заместители и замещенные ароматическими, алифатическими и алициклическими группами ароматические заместители, а также циклические заместители, цикл которых частично образован другой частью молекулы (например,

два заместителя совместно образуют цикл);

(ii) замещенные углеводородные группы, то есть заместители, содержащие неуглеводородные группы, которые, в контексте настоящего изобретения, по существу не меняют углеводородный характер заместителя (например, галоген (например, хлор, фтор или бром), гидроксильный, алкоксильный (например, C₁-C₄ алкоксильный), кетонный, ацильный, цианильный, меркаптовый, аминный, амидный, нитро-, нитрозильный, сульфонильный, нитрильный и карбоксильный);

(iii) гетерозаместители, то есть заместители, которые, несмотря на то, что они имеют преимущественно углеводородный характер согласно настоящему изобретению, содержат в цикле или цепочке, в остальной состоящей из атомов углерода, атомы, не являющиеся атомами углерода. Гетероатомы включают серу, кислород, азот, а заместители включают такие заместители, как пиридил, фурил, тиенил и имидазолил. В общем, в гидрокарбильной группе содержится не более двух, предпочтительно не более одного неуглеводородного заместителя на каждые десять атомов углерода; обычно в гидрокарбильной группе не содержится ни одного неуглеводородного заместителя.

Если не указано иное, упоминаемые в настоящей работе необязательно замещенные алкильные группы могут включать арилзамещенные алкильные группы, а упоминаемые в настоящей работе необязательно замещенные арильные группы могут включать алкилзамещенные или алкенилзамещенные арильные группы.

Предпочтительными заместителями на основе гидрокарбила являются полиизобутены. Такие соединения известны в данной области техники. Таким образом, в особенно предпочтительных примерах осуществления замещенный гидрокарбилем ацилирующий агент представляет собой замещенную полиизобутенилом янтарную кислоту или янтарный ангидрид.

Особенно предпочтительными являются замещенные полиизобутенилом янтарные ангидриды.

Получение замещенных полиизобутенилом янтарных ангидридов (англ. polyisobutenyl substituted succinic anhydride, сокращенно PIBSA) освещено в документах, относящихся к данной области техники. Подходящие способы включают реакцию полиизобутенов с малеиновым ангидридом при повышенной температуре (см., например, документы US 3361673 A и US 3018250 A) или реакцию галогенированного, в частности, хлорированного полиизобутена (англ. polyisobutene, сокращенно PIB) с малеиновым ангидридом (см., например, US 3172892 A). В альтернативном варианте полиизобутенил-янтарный ангидрид может быть получен смешиванием полиолефина с малеиновым ангидридом и пропуском хлора через полученную смесь (см., например, GB 949981 A).

Традиционные полиизобутены и так называемые "высокорреакционноспособные" полиизобутены подходят для применения в целях изобретения. Согласно изобретению, высококорреакционноспособными полиизобутенами считают полиизобутены, в которых по меньшей мере 50%, предпочтительно 70% или более терминальных олефиновых двойных связей являются связями винилиденевого типа, как описано в документе EP 0565285. Особенно предпочтительными полиизобутенами являются полиизобутены, содержащие более 80% мол. и до 100% терминальных винилиденево-подобных групп, описанным в документе EP 1344785.

Специалисту в данной области техники должно быть понятно, что при получении PIBSA по реакции PIB с малеиновой кислотой (англ. maleic acid, сокращенно MA) образуется смесь продуктов. Обычно реакционные смеси включают некоторое количество непрореагировавшего PIB, некоторое количество PIBSA, полученное по

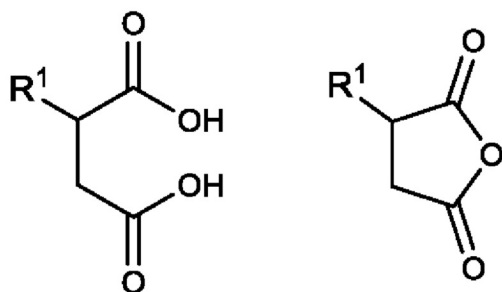
реакции PIB с одним молем МА (мономалеированный PIBSA), и некоторое количество PIBSA, полученное по реакции PIB с двумя молями МА (бисмалеированный PIBSA). Доля бисмалеированного продукта от общего количества продукта PIBSA может быть названа степенью бисмалеирования (англ. bismaleation level, сокр. BML). PIBSA, подходящие для получения добавки (i), могут иметь BML, составляющую до 90%, предпочтительно до 70%, например, от 1 до 50% или от 2 до 30%.

Другие предпочтительные гидрокарбильные группы включают группы, имеющие внутренние олефиновые фрагменты, например, рассмотренные в опубликованной патентной заявке WO 2007/015080 заявителя настоящего изобретения.

Употребляемый в настоящей работе термин "внутренний олефин" означает любой олефин, преимущественно содержащий двойные связи не в положении альфа, то есть бета-олефин или олефин более высокого порядка. Предпочтительно такие материалы по существу полностью представляют собой бета-олефины или олефины более высокого порядка, например, содержащие менее 10% масс. альфа-олефина, более предпочтительно менее 5% масс. или менее 2% масс. Типичные внутренние олефины включают Neodene 1518 Ю, поставляемый Shell.

Иногда внутренние олефины называют изомеризованными олефинами, и они могут быть получены из альфа-олефинов способами изомеризации, известными в данной области техники, или могут быть получены из других источников. Тот факт, что их также называют внутренними олефинами, указывает на то, что они не обязательно должны быть получены изомеризацией.

Предпочтительно добавка согласно настоящему изобретению представляет собой продукт реакции спирта или амина, включающего третичную аминогруппу, и необязательно замещенной янтарной кислоты или ее ангидрида, имеющих формулу (A1) или (A2):



(A1)

(A2)

где R¹ представляет собой необязательно замещенную гидрокарбильную группу.

Предпочтительно R¹ представляет собой необязательно замещенную алкильную или алкенильную группу.

R¹ может быть замещен одной или более группами, выбранными из галогена (например, хлора, фтора или брома), нитро, гидроксид, меркапто, сульфокси, амина, нитрила, ацила, карбокси, алкила (например, C₁-C₄ алкила), алкоксила (например, C₁-C₄ алкокси), амидо, кето, сульфокси и циано.

Предпочтительно R¹ представляет собой незамещенную алкильную или алкенильную группу. Замещенная янтарная кислота или ее ангидриды могут быть подходящим образом получены по реакции малеинового ангидрида с алкеном.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления молекулярная масса R^1 составляет от 100 до 5000, предпочтительно от 300 до 4000, предпочтительно от 450 до 2500, например, от 450 до 2000 или от 450 до 1500.

В некоторых примерах осуществления замещенная янтарная кислота или ее ангидрид могут включать смесь соединений, включающих группы R^1 различной длины. В таких примерах осуществления любое упоминание молекулярной массы группы R^1 относится к среднечисловой молекулярной массе всех таких групп всех соединений в композиции.

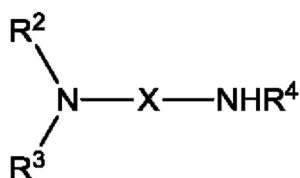
В предпочтительных примерах осуществления R^1 представляет собой полиизобутенильную группу, среднечисловая молекулярная масса которой предпочтительно составляет от 100 до 5000, предпочтительно от 200 до 2400, предпочтительно от 450 до 1500.

В некоторых примерах осуществления R^1 представляет собой необязательно замещенную C_1 - C_{500} алкильную или алкенильную группу, например, C_8 - C_{40} алкильную или алкенильную группу, предпочтительно C_{16} - C_{36} алкильную или алкенильную группу.

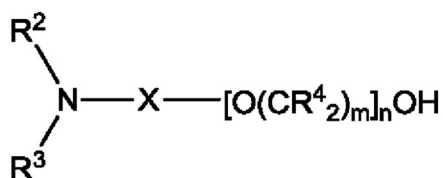
В некоторых примерах осуществления добавка согласно настоящему изобретению представляет собой продукт реакции янтарной кислоты или ангидрида, содержащего C_{10} - C_{30} -, предпочтительно C_{20} - C_{24} -алкильную или алкенильную группу, и амина или спирта, который дополнительно включает третичную аминогруппу.

В особенно предпочтительных примерах осуществления добавка согласно настоящему изобретению получена из продукта реакции замещенной гидрокарбиллом янтарной кислоты или ее ангидрида, замещенного полиизобутенильной группой, среднечисловая молекулярная масса которой составляет от 450 до 1500, и спирта или амина, который дополнительно включает третичную аминогруппу.

Предпочтительные азотсодержащие соединения, включающие по меньшей мере одну третичную аминогруппу типа (i), образуются по реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента и амина, имеющего формулу (B1) или (B2):



(B1)



(B2)

где R представляет собой необязательно замещенную алкильную, алкенильную, арильную или алкиларильную группу; R^1 представляет собой C_1 - C_{36} алкильную, арильную или алкиларильную группу; R^2 и R^3 представляют собой одинаковые или различные алкильные группы, содержащие от 1 до 36 атомов углерода; X представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; n составляет от 0 до 20; m составляет от 1 до 5; и R^4 представляет собой водород или C_1 - C_{36} алкильную группу.

Для получения добавок на основе четвертичных аммониевых солей согласно настоящему изобретению кватернизирующий агент вводят в реакцию с соединением, образованным по реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента и амина, имеющего формулу (B1) или (B2).

Если применяют соединение, имеющее формулу (B1), то R^4 предпочтительно представляет собой водород или C_1 - C_{16} алкильную группу, предпочтительно C_1 - C_{10}

5 алкильную группу, более предпочтительно C_1 - C_6 алкильную группу. Если R^4 представляет собой алкил, то он может быть неразветвленным или разветвленным. Он может быть замещен, например, гидроксильным или алкоксильным заместителем.

Предпочтительно R^4 не является замещенной алкильной группой. Более предпочтительно R^4 выбран из водорода, метила, этила, пропила, бутила и их изомеров.
10 Наиболее предпочтительно R^4 представляет собой водород.

Если применяют соединение, имеющее формулу (B2), то каждый R^4 предпочтительно представляет собой водород или C_1 - C_6 алкильную группу. Более предпочтительно каждый R^4 выбран из водорода, метила, этила, пропила, бутила и их изомеров. Наиболее
15 предпочтительно каждый R^4 представляет собой водород или метил.

Если применяют соединение, имеющее формулу (B2), то m предпочтительно составляет 2 или 3, наиболее предпочтительно 2; n предпочтительно составляет от 0 до 15, предпочтительно от 0 до 10, более предпочтительно от 0 до 5. Наиболее предпочтительно n составляет 0, и соединение, имеющее формулу (B2), является спиртом.

20 В некоторых предпочтительных примерах осуществления замещенный гидрокарбилом ацилирующий агент вводят в реакцию с диамином, имеющим формулу (B1).

R^2 и R^3 представляют собой одинаковые или различные алкильные, алкенильные или арильные группы, содержащие от 1 до 22 атомов углерода. В некоторых примерах
25 осуществления R^2 и R^3 могут быть соединены друг с другом с образованием циклической структуры, например, структуры пиперидина или имидазола. R^2 и R^3 могут быть разветвленными алкильными или алкенильными группами. Каждый из них может быть замещен, например, гидроксильным или алкоксильным заместителем.

30 Каждый из R^2 и R^3 может независимо представлять собой C_1 - C_{16} алкильную группу, предпочтительно C_1 - C_{10} алкильную группу. R^2 и R^3 могут независимо представлять собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, или изомер любого из перечисленных радикалов. Предпочтительно каждый из R^2 и R^3 независимо представляет
35 собой C_1 - C_4 алкил. Предпочтительно R^2 представляет собой метил. Предпочтительно R^3 представляет собой метил.

X представляет собой связь или алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода. В предпочтительных примерах осуществления, если X представляет собой
40 алкиленовую группу, то эта группа может быть неразветвленной или разветвленной. Алкиленовая группа может включать циклическую структуру. Она может быть необязательно замещена, например, гидроксильным или алкоксильным заместителем.

X предпочтительно представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 1 до 16 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, более
45 предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода, например, от 2 до 6 атомов углерода или от 2 до 5 атомов углерода. Наиболее предпочтительно X представляет собой этиленовую, пропиленовую или бутиленовую группу, в частности, пропиленовую группу.

Примеры соединений, имеющих формулу (B1), которые подходят для применения согласно настоящему изобретению, включают 1-аминопиперидин, 1-(2-аминоэтил)

пиперидин, 1-(3-аминопропил)-2-пипеколин, 1-метил-(4-метиламино)пиперидин, 4-(1-пирролидинил)пиперидин, 1-(2-аминоэтил)пирролидин, 2-(2-аминоэтил)-1-метилпирролидин, N,N-диэтилэтилендиамин, N,N-диметилэтилендиамин, N,N-дибутилэтилендиамин, N,N-диэтил-1,3-диаминопропан, N,N-диметил-1,3-диаминопропан, N,N,N-триметилэтилендиамин, N,N-диметил-N-этилэтилендиамин, N,N-диэтил-N'-метилэтилендиамин, N,N,N'-триэтилэтилендиамин, 3-диметиламинопропиламин, 3-диэтиламинопропиламин, 3-дибутиламинопропиламин, N,N,N'-триметил-1,3-пропандиамин, N,N,2,2-тетраметил-1,3-пропандиамин, 2-амино-5-диэтиламинопентан, N,N,N',N'-тетраэтилдиэтилентриамин, 3,3'-диамино-N-метилдипропиламин, 3,3'-имино-бис(N,N-диметилпропиламин), 1-(3-аминопропил)имидазол, 4-(3-аминопропил)морфолин, 1-(2-аминоэтил)пиперидин, 3,3-диамино-N-метилдипропиламин, 3,3-амино-бис(N,N-диметилпропиламин), N'-(3-(диметиламино)пропил)-N,N-диметил-1,3-пропандиамин или комбинации перечисленных веществ.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления соединение, имеющее формулу (B1), выбрано из N,N-диметил-1,3-диаминопропана, N,N-диэтил-1,3-диаминопропана, N,N-диметилэтилендиамина, N,N-диэтилэтилендиамина, N,N-дибутилэтилендиамина или комбинаций перечисленных веществ.

Особенно предпочтительным соединением, имеющим формулу (B1), является диметиламинопропиламин.

Примеры соединений, имеющих формулу (B2), которые подходят для применения согласно настоящему изобретению, включают алканоламины, включающие, без ограничений, триэтанолламин, N,N-диметиламинопропанол, N,N-диэтиламинопропанол, N,N-диэтиламинобутанол, триизопропаноламин, 1-[2-гидроксиэтил]пиперидин, 2-[2-(диметиламин)этокси]-этанол, N-этилдиэтанолламин, N-метилдиэтанолламин, N-бутилдиэтанолламин, N,N-диэтиламиноэтанол, N,N-диметиламиноэтанол, 2-диметиламино-2-метил-1-пропанол; триметаноламин, N,N,N-трис(гидроксиметил)амин, N,N,N-трис(аминоэтил)амин, N,N-бис(3-диметиламинопропил)-N-изопропаноламин и N-(3-диметиламинопропил)-N,N-диизопропаноламин.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления соединение, имеющее формулу (B2), выбрано из N,N-диметиламинопропанола, триизопропаноламина, 1-[2-гидроксиэтил]пиперидина, 2-[2-(диметиламин)этокси]этанола, N-этилдиэтанолламина, N-метилдиэтанолламина, N-бутилдиэтанолламина, N,N-диэтиламиноэтанолола, N,N-диметиламиноэтанолола, 2-диметиламино-2-метил-1-пропанола или их комбинаций.

Особенно предпочтительным соединением, имеющим формулу (B2), является диметиламинопропанол.

Некоторыми ацилирующими агентами, предпочтительными для применения при получении добавки на основе четвертичных аммониевых солей согласно настоящему изобретению, являются полиизобутен-замещенные янтарные кислоты или янтарные ангидриды. Если соединение, имеющее формулу (B2), реагирует с ацилирующим агентом на основе янтарной кислоты, то полученным продуктом является сложный эфир янтарной кислоты. Если ацилирующий агент на основе янтарной кислоты реагирует с соединением, имеющим формулу (B1), в которой R⁴ представляет собой водород, то полученный продукт может быть сукцинимидом или сукцинамидом. Если ацилирующий агент на основе янтарной кислоты реагирует с соединением, имеющим формулу (B1), в которой R⁴ не является водородом, то полученный продукт представляет собой амид.

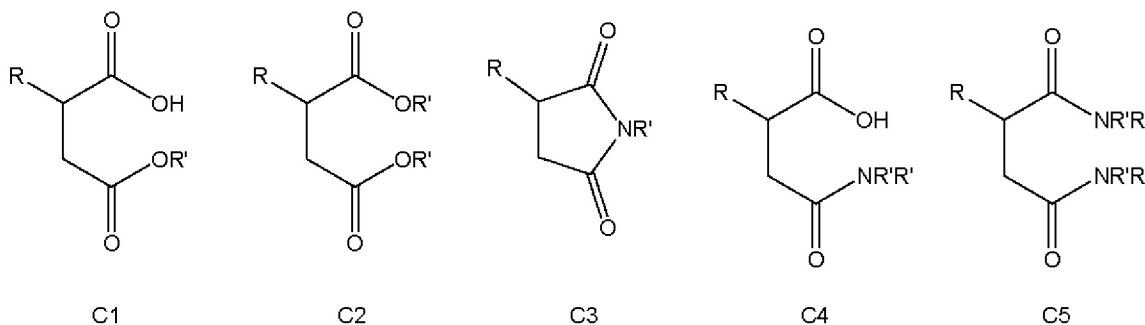
Таким образом, в некоторых примерах осуществления компонент (i) может представлять собой продукт реакции производного янтарной кислоты и амина или спирта, и этот продукт представляет собой сложный эфир или амид и который также

включает дополнительную непрореагировавшую группу карбоновой кислоты. Если применяют избыток соответствующего реагента, то эта дополнительная функциональная группа карбоновой кислоты может реагировать с другим амином или спиртом с образованием сложного диэфира или диамида.

5 Во избежание неясностей следует указать, что сложные эфиры янтарной кислоты включают сложные моноэфиры, имеющие общую формулу (C1), и сложные диэфиры, имеющие общую формулу (C2); сукцинимиды имеют общую формулу (C3); и сукцинамиды включают моноамиды, имеющие общую формулу (C4), и диамиды, имеющие общую формулу (C5):

10

15



20 Следует понимать, что соединения формул C1 и C4 могут образовывать изомеры, в которых другая группа карбоновой кислоты может быть этерифицирована/амидирована.

Группы R', показанные на формулах (C1)-(C5), включают третичную аминогруппу. Эта группа может быть кватернизована по реакции с кватернизирующим агентом. Для соединений, имеющих формулу (C2) или (C5), которые включают две третичные
25 аминогруппы, каждая из них может быть введена в реакцию с кватернизирующим агентом и образовывать четвертичное диаммониевое соединение, включающее два катионных фрагмента. Из соединений этого типа получают четвертичные диаммониевые соединения, включающие два катионных фрагмента. Соединения этого типа рассмотрены (для применения в качестве моющих добавок для дизельного топлива) в
30 документе US 9365787.

В некоторых примерах осуществления могут быть применены смеси соединений, имеющих формулы (C1) и (C2), или смеси, содержащие соединения (C3) и/или (C4) и/или (C5).

35 В предпочтительных примерах осуществления производное янтарной кислоты вводят в реакцию с амином (также включающим третичную аминогруппу) в условиях, подходящих для образования сукцинимида.

В некоторых примерах осуществления кислоту/ангидрид и спирт/амин вводят в реакцию в молярном соотношении, составляющем от 10:1 до 1:10, предпочтительно от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 2:1 до 1:2, например, от 1,5:1 до 1:1,5.

40 Предпочтительно кислоту/ангидрид и спирт/амин вводят в реакцию в молярном отношении, составляющем приблизительно 1:1, например, от 1,2:1 до 1:1,2.

Предпочтительно добавку на основе четвертичной аммониевой соли согласно настоящему изобретению получают из продукта реакции необязательно замещенной янтарной кислоты или ее ангидрида, предпочтительно замещенной гидрокарбиллом янтарной кислоты или ее ангидрида, и спирта или амина, выбранного из
45 диметиламинопропанола, диметиламинопропиламина, N,N-диэтил-1,3-диаминопропана, N,N-диметилэтилендиамина, N,N-диэтилэтилендиамина, N,N-дибутилэтилендиамина или комбинаций перечисленных веществ.

В некоторых особенно предпочтительных примерах осуществления добавки на основе четвертичных аммониевых солей согласно настоящему изобретению представляют собой соли третичных аминов (i), полученные из аминов, которые включают третичную аминогруппу (диметиламинопропиламин), и замещенного полиизобутиленом янтарного ангидрида. Средняя молекулярная масса полиизобутиленового заместителя предпочтительно составляет от 450 до 1300, более предпочтительно от 900 до 1100.

Добавки на основе четвертичных аммониевых солей согласно настоящему изобретению, полученные из третичных аминов (i), могут быть получены любым подходящим способом. Такие способы известны специалистам в данной области техники, и их примеры приведены в настоящей работе. Обычно добавки на основе четвертичных аммониевых солей получают нагреванием кватернизирующего агента и соединения, полученного в реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента с амином, имеющим формулу (B1) или (B2), в молярном отношении приблизительно 1:1, необязательно в присутствии растворителя. Полученная неочищенная реакционная смесь может быть добавлена непосредственно в бензиновое топливо, необязательно после удаления растворителя. Было обнаружено, что какие-либо побочные продукты или остаточные исходные материалы, все еще присутствующие в смеси, не оказывают негативного влияния на эксплуатационные показатели добавки. Таким образом, настоящим изобретением может быть предоставлена бензиновая топливная композиция, включающая результат реакции кватернизирующего агента и продукта реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента и амина, имеющего формулу (B1) или (B2).

В некоторых примерах осуществления азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, может представлять собой (ii) продукт реакции Манниха, включающий третичную аминогруппу. Получение четвертичных аммониевых солей из азотсодержащих соединений, включающих компонент (ii), рассмотрено в документе US 2008/0052985.

Продукт реакции Манниха, содержащий третичную аминогруппу, получают по реакции замещенного гидрокарбиллом фенола, альдегида и амина.

Гидрокарбильный заместитель замещенного гидрокарбиллом фенола может содержать от 6 до 400 атомов углерода, предпочтительно от 30 до 180 атомов углерода, например, от 10 или от 40 до 110 атомов углерода. Такой гидрокарбильный заместитель может быть получен из олефина или полиолефина. Подходящие олефины включают альфа-олефины, такие как 1-децен, которые коммерчески доступны.

Полиолефины, которые могут образовывать гидрокарбильный заместитель, могут быть получены полимеризацией олефиновых мономеров хорошо известными способами полимеризации, и также они коммерчески доступны.

Некоторые предпочтительные полиолефины включают полиизобутилены, среднечисловая молекулярная масса которых составляет от 400 до 3000, в другом примере - от 400 до 2500 и в дополнительном примере - от 400 или от 450 до 1500.

Замещенный гидрокарбиллом фенол может быть получен алкилированием фенола по реакции с олефином или полиолефином, рассмотренным выше, таким как полиизобутилен или полипропилен, хорошо известными способами алкилирования.

В некоторых примерах осуществления фенол может включать низкомолекулярный алкильный заместитель, например, может представлять собой фенол, к которому присоединены одна или более алкильных цепочек, в сумме содержащих менее 28 атомов углерода, предпочтительно менее 24 атомов углерода, более предпочтительно менее

20 атомов углерода, предпочтительнее менее 18 атомов углерода, предпочтительнее менее 16 атомов углерода и наиболее предпочтительно менее 14 атомов углерода.

Предпочтительным может быть моноалкилфенол, предпочтительно содержащий от 4 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 6 до 18, более предпочтительно от 8 до 16, особенно предпочтительно от 10 до 14 атомов углерода, например, фенол, содержащий C12-алкильный заместитель.

Альдегид, используемый для получения моющей добавки-продукта реакции Манниха, может содержать от 1 до 10 атомов углерода, и обычно представляет собой формальдегид или его реакционноспособный эквивалент, такой как формалин или параформальдегид.

Амин, используемый для получения моющей добавки-продукта реакции Манниха, может быть моноамином или полиамином.

Примеры моноаминов включают, без ограничений, этиламин, диметиламин, диэтиламин, н-бутиламин, дибутиламин, аллиламин, изобутиламин, кокоамин, стеариламин, лауриламин, метиллауриламин, олеиламин, N-метилоктиламин, додециламин, диэтанолламин, морфолин и октадециламин.

Подходящие полиамины могут быть выбраны из любых соединений, включающих две или более аминогруппы. Подходящие полиамины включают полиалкиленполиамины, например, в которых алкиленовый компонент содержит от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 4, наиболее предпочтительно от 2 до 3 атомов углерода. Предпочтительными полиаминами являются полиэтиленполиамины.

Полиамин содержит от 2 до 15 атомов азота, предпочтительно от 2 до 10 атомов азота, более предпочтительно от 2 до 8 атомов азота.

В особенно предпочтительных примерах осуществления амин, используемый для получения моющей добавки-продукта реакции Манниха, включает диамин. Предпочтительно он включает первичный или вторичный амин, который принимает участие в реакции Манниха и, кроме того, третичный амин.

В предпочтительных примерах осуществления компонент (ii) включает продукт, непосредственно получаемый в реакции Манниха и включающий третичный амин. Например, амин может включать одну первичную или вторичную аминогруппу, которая по реакции Манниха образует третичный амин, который может быть кватернизован. В альтернативном варианте амин может включать первичную или вторичную аминогруппу, способную вступать в реакцию Манниха, а также третичную аминогруппу, которая может быть кватернизована. Однако компонент (ii) может включать соединение, полученное в реакции Манниха, которое затем реагирует с образованием третичного амина; например, реакция Манниха может приводить к образованию вторичного амина, который алкилируют, получая третичный амин.

В некоторых примерах осуществления азотсодержащее соединение, включающее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, представляет собой (iii) амин, замещенный полиалкиленом, имеющий по меньшей мере одну третичную аминогруппу.

Синтез добавок на основе четвертичных аммониевых солей, в котором азотсодержащее соединение включает компонент (iii), рассмотрено, например, в документе US 2008/0113890.

Замещенные полиалкиленом амины, содержащие по меньшей мере одну третичную аминогруппу согласно настоящему изобретению, могут быть получены из олефинового полимера и амина, например, аммиака, моноаминов, полиаминов или смесей перечисленных веществ. Они могут быть получены различными способами, такими как способы, рассмотренные и цитируемые в документе US 2008/0113890.

Подходящие способы синтеза включают, без ограничений: реакцию галогенированного олефинового полимера с амином; реакцию гидроформилированного олефина с полиамином и гидрирование продукта реакции; превращение полиалкена в соответствующий эпоксид и превращение эпоксида в замещенный полиалкеном амин
5
восстановительным аминированием; гидрирование β -аминонитрила; и гидроформилирование полибутена или полиизобутилена в присутствии катализатора, CO и H_2 при повышенных давлении и температуре.

Олефиновые мономеры, из которых получены олефиновые полимеры, включают способные полимеризоваться олефиновые мономеры, отличающиеся наличием одной
10
или более этиленненасыщенных групп, например, этилен, пропилен, 1-бутен, изобутен, 1-октен, 1,3-бутадиен и изопрен.

Олефиновые мономеры обычно представляют собой способные полимеризоваться терминальные олефины. Однако для получения полиалкенов также могут быть использованы способные полимеризоваться внутренние олефиновые мономеры.

15
Примеры терминальных и внутренних олефиновых мономеров, которые могут быть применены для получения полиалкенов традиционными, хорошо известными методиками полимеризации, включают: этилен; пропилен; бутены, включающие 1-бутен, 2-бутен и изобутилен; 1-пентен; 1-гексен; 1-гептен; 1-октен; 1-нонен; 1-децен; 2-пентен; тетрамер пропилена; диизобутилен; тример изобутилена; 1,2-бутадиен; 1,3-
20
бутадиен; 1,2-пентадиен; 1,3-пентадиен; 1,4-пентадиен; изопрен; 1,5-гексадиен; 2-метил-5-пропил-1-гексен; 3-пентен; 4-октен; и 3,3-диметил-1-пентен.

Предпочтительно полиалкеновый заместитель полиалкен-замещенного амина получен из полиизобутилена.

25
Амины, которые могут быть применены для получения полиалкен-замещенного амина, включают аммиак, моноамины, полиамины или смеси указанных аминов, включающие смеси различных моноаминов, смеси различных полиаминов и смеси моноаминов и полиаминов (которые включают диамины). Амины включают алифатические, ароматические, гетероциклические и карбоциклические амины.

30
Мономеры и полиамины предпочтительно включают по меньшей мере одну первичную или вторичную аминогруппу.

Подходящие моноамины обычно замещены гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до приблизительно 50 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 30 атомов углерода. Особенно предпочтительными являются насыщенные алифатические углеводородные радикалы.

35
Примеры подходящих моноаминов включают метиламин, этиламин, диэтиламин, 2-этилгексиламин, ди-(2-этилгексил)амин, н-бутиламин, ди-н-бутиламин, аллиламин, изобутиламин, кокоамин, стеариламин, лауриламин, метиллауриламин и олеиламин.

40
Ароматические моноамины включают те моноамины, в которых атом углерода ароматической циклической структуры присоединен непосредственно к аминному азоту. Примеры ароматических моноаминов включают анилин, ди(пара-метилфенил)амин, нафтиламин и N-(н-бутил)анилин.

Примеры замещенных алифатическими, замещенных циклоалифатическими и замещенных гетероциклическими заместителями ароматических моноаминов включают: пара-додециланилин, замещенный циклогексилом нафтиламин и замещенный тиенилом
45
анилин, соответственно.

Гидроксиамины также включены в класс подходящих моноаминов. Примеры гидроксил-замещенных моноаминов включают этаноламин, ди-3-пропаноламин, 4-гидроксибутиламин, диэтаноламин и N-метил-2-гидроксипропиламин.

Амин, представляющий собой полиалкен-замещенный амин, может быть полиамином. Полиамин может быть алифатическим, циклоалифатическим, гетероциклическим или ароматическим.

Примеры подходящих полиаминов включают алкиленполиамины, полиамины, содержащие гидроксигруппы, арилполиамины и гетероциклические полиамины.

С точки зрения стоимости и эффективности особенно подходящими являются этиленполиамины. Подходящие этиленполиамины рассмотрены в описании первого аспекта.

Подходящие гидроксисодержащие полиамины включают гидроксиалкилалкиленполиамины, содержащие один или более гидроксиалкильных заместителей на атомах азота; они могут быть получены по реакции алкиленполиаминов с одним или более алкиленоксидами. Примеры подходящих гидроксиалкил-замещенных полиаминов включают: N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, N,N-бис(2-гидроксиэтил)этилендиамин, 1-(2-гидроксиэтил)пиперазин, монозамещенный гидроксипропилом диэтилентриамин, дизамещенный гидроксипропилом тетраэтиленпентамин, пропил и N-(3-гидроксибутил)тетраметилдиамин.

Подходящие арилполиамины аналогичны ароматическим моноаминам, упоминаемым выше, за исключением того, что в их структуре присутствует еще один аминный атом азота. Некоторые примеры арилполиаминов включают N,N'-ди-n-бутил-пара-фенилендиамин и бис-(пара-аминофенил)метан.

Подходящие гетероциклические моно- и полиамины известны специалистам в данной области техники. Конкретные примеры таких гетероциклических аминов включают N-аминопропилморфолин, N-аминоэтилпиперазин и N,N'-диаминоэтилпиперазин. Также могут быть применены гетероциклические полиамины, содержащие гидроксигруппы, например, N-(2-гидроксиэтил)циклогексиламин, 3-гидроксициклопентиламин, пара-гидрокси-анилин и N-гидроксиэтилпиперазин.

Примеры полиалкен-замещенных аминов могут включать: полипропиленамин, полибутенамин, N,N-диметилполиизобутиленамин; N-полибутенморфолин, N-полибутенэтилендиамин, N-полипропиленэтилтриметилдиамин, N-полибутендиэтилентриамин, N',N'-полибутентетраэтиленпентамин и N,N-диметил-N'-полипропилен-1,3-пропилендиамин.

Среднечисловая молекулярная масса полиалкен-замещенных аминов может составлять от 500 до 5000 или от 500 до 3000, например, от 1000 до 1500.

В некоторых примерах осуществления азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, представляет собой (iv) третичный амин, имеющий формулу $R^1R^2R^3N$, в которой каждый из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой необязательно замещенную алкильную, алкенильную или арильную группу.

В некоторых примерах осуществления настоящего изобретения третичный амин, имеющий формулу $R^1R^2R^3N$, может представлять собой соединение небольшого размера и низкой сложности с низкой молекулярной массой. В некоторых примерах осуществления третичный амин может быть сложной молекулой и/или молекулой с высокой молекулярной массой, которая включает третичную аминогруппу.

Третичные амины, имеющие формулу $R^1R^2R^3N$, предпочтительно не содержат первичных или вторичных аминогрупп. В некоторых примерах осуществления они могут быть получены из соединений, включающих эти группы, но предпочтительно эти группы затем вводят в реакции образования дополнительных третичных аминогрупп.

Третичный амин, имеющий формулу $R^1R^2R^3N$, может содержать более одной третичной

аминогруппы. Тем не менее, третичные амины, включающие первичные или вторичные аминогруппы, включены в объем настоящего изобретения, при условии, что эти группы не предотвращают кватернизацию третичных аминогрупп.

Третичные амины (iv), подходящие для применения согласно настоящему изобретению, предпочтительно представляют собой соединения, имеющие формулу $R^1R^2R^3N$, в которой каждый из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой необязательно замещенную алкильную, алкенильную или арильную группу.

R^1 , R^2 и R^3 могут быть одинаковыми или различными. В некоторых предпочтительных примерах осуществления R^1 и R^2 одинаковы, и R^3 отличается от них.

Предпочтительно каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой необязательно замещенную алкильную, алкенильную или арильную группу, содержащую от 1 до 50 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 40 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 30 атомов углерода.

Каждый из R^1 и R^2 мог быть необязательно замещен одной или более группами, выбранными из галогена (в частности, хлора и фтора), гидроксид, алкокси, кето, ацила, циано, меркапто, алкилмеркапто, диалкиламино, нитро, нитрозо и сульфокси. Алкильные группы этих заместителей могут быть дополнительно замещены.

Предпочтительно каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой необязательно замещенную алкильную или алкенильную группу. Предпочтительно каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой необязательно замещенную алкильную группу. В некоторых примерах осуществления каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой необязательно замещенную алкильную или алкенильную группу, содержащую от 1 до 50 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 40 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 8 атомов углерода, например, от 1 до 6 атомов углерода.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления R^1 представляет собой необязательно замещенную алкильную или алкенильную группу, предпочтительно содержащую от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода. Предпочтительно R^1 представляет собой алкильную группу. Она может представлять собой замещенную алкильную группу, например, замещенную гидроксидом алкильную группу.

Предпочтительно R^1 представляет собой незамещенную алкильную группу. Алкильная цепочка может быть неразветвленной или разветвленной. Предпочтительно R^1 выбран из метила, этила, пропила и бутила, включая их изомеры. Наиболее предпочтительно R^1 представляет собой метил.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления R^2 представляет собой необязательно замещенную алкильную или алкенильную группу, предпочтительно содержащую от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода. Предпочтительно R^2 представляет собой алкильную группу. Она может представлять собой замещенную алкильную группу, например, замещенную гидроксидом алкильную группу.

Предпочтительно R^2 представляет собой незамещенную алкильную группу. Алкильная

предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода, и другая одна или две другие группы представляют собой более длинноцепочечный алкил или группу, содержащую от 6 до 30, предпочтительно от 10 до 24 атомов углерода.

Например, в некоторых примерах осуществления R^1 представляет собой C_1 - C_4 алкил, предпочтительно метил, и каждый из R^2 и R^3 представляет собой алкил или алкенил, содержащий от 6 до 36, предпочтительно от 10 до 30, например, от 12 до 24 атомов углерода.

Соединения этого типа включают, например, диметилдодециламин.

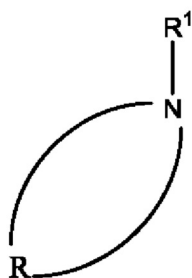
В некоторых примерах осуществления каждый из R^1 и R^2 представляет собой C_1 - C_4 алкил, предпочтительно метил, и R^3 представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 6 до 36, предпочтительно от 10 до 30, например, от 12 до 24 атомов углерода.

Соединения этого типа включают, например, N-метил-N,N-дидециловый амин.

Особенно предпочтительные третичные амины, имеющие формулу $R^1R^2R^3N$, включают N,N-димилэтиламин, диметилдодециламин и N-метил-N,N-дидециловый амин.

В некоторых примерах осуществления азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, представляет собой (v) циклический третичный амин.

Подходящие циклические амины имеют формулу (D1):



(D1)

где R^1 представляет собой необязательно замещенную алкильную, алкенильную или арильную группу, и R вместе с N образует гетероцикл.

Предпочтительно гетероцикл содержит менее 12 атомов углерода. Предпочтительно R^1 содержит менее 8 атомов углерода.

Предпочтительно R^1 представляет собой необязательно замещенную алкильную, алкенильную или арильную группу, содержащую от 1 до 7 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода.

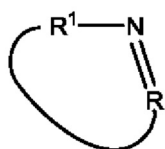
R^1 может быть необязательно замещен одной или более группами, выбранными из галогена (в частности, хлора и фтора), гидроксильной, алкоксильной, кетонной, ацильной, цианогруппы, меркаптовой, алкилмеркаптовой, диалкиламино, нитро, нитрозной и сульфогруппы. Алкильные группы этих заместителей могут быть дополнительно замещены.

Предпочтительно R^1 представляет собой необязательно замещенную алкильную или алкенильную группу. Предпочтительно R^1 представляет собой необязательно

замещенную алкильную группу. Предпочтительно R^1 представляет собой необязательно замещенную алкильную или алкенильную группу, содержащую от 1 до 7 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительнее от 1 до 3 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 2 атомов углерода.

Предпочтительно R^1 представляет собой необязательно замещенную алкильную или алкенильную группу, предпочтительно содержащую от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода. Предпочтительно R^1 представляет собой алкильную группу. Она может представлять собой замещенную алкильную группу, например, замещенную гидроксильной алкильную группу. Предпочтительно R^1 представляет собой незамещенную алкильную группу или гидроксилалкильную группу. Более предпочтительно R^1 представляет собой незамещенную алкильную группу. Алкильная цепочка может быть неразветвленной или разветвленной. Предпочтительно R^1 выбран из метила, этила, пропила и бутила, включая их изомеры. Наиболее предпочтительно R^1 представляет собой метил.

В некоторых примерах осуществления R^1 , R и N совместно образуют ароматический цикл, и циклический амин может иметь следующую структуру (D2):



(D2)

В таких примерах осуществления общее количество атомов углерода в группах R и R^1 предпочтительно составляет менее 19.

R совместно с N может образовывать алифатическую гетероциклическую группу или ароматическую гетероциклическую группу. Таким образом, они образуют гетероциклический цикл. В цикле может находиться один или более дополнительных гетероатомов. Предпочтительно цикл может включать один или более дополнительных атомов, выбранных из N, O и S.

Гетероциклическая группа, образованная R и N, может быть замещенной или незамещенной; т.е. она может содержать один или более заместителей, связанных с атомами, образующими цикл. Подходящие заместители включают галоген (в частности, хлор и фтор); гидроксильную, алкоксильную, кетильную, ацильную, цианильную, меркапильную, алкилмеркапильную, алкильную, алкенильную, арильную, диалкиламино-, алкиламино-, нитро-, нитрозо- и сульфоксильные группы. Алкильные, алкенильные и арильные группы этих заместителей могут быть дополнительно замещены.

Гетероциклическая группа может быть замещена дополнительной циклической группой, т.е. она может быть частью бициклической гетероциклической группы.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления гетероциклическая группа, образованная N и R, не имеет заместителей.

Предпочтительно группа, образованная R и N, представляет собой гетероциклическую группу, содержащую в цикле от 3 до 12 атомов. Атомы в цикле включают атомы углерода и другие атомы. Предпочтительно гетероциклический цикл включает от 3 до 10 атомов, предпочтительно от 4 до 8, более предпочтительно от 5 до 7 атомов.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления гетероциклическая группа содержит в цикле только атомы углерода и азота.

Гетероциклическая группа, образованная R и N, может быть алифатической или ароматической.

5 В некоторых предпочтительных примерах осуществления R и N совместно образуют алифатический или ароматический гетероцикл, содержащий в цикле от 5 до 7 атомов.

Подходящие алифатические гетероциклические группы включают группы на основе пирролидина, пиперидина, морфолина и пиперазина.

10 Подходящие алифатические гетероциклические группы включают ненасыщенные гетероциклы, не являющиеся ароматическими, т.е. они могут содержать одну или более двойных связей, например, группы на основе дигидропиррола.

Подходящие ароматические гетероциклические группы включают группы на основе пиррола, пиридина, имидазола, пиримидина, изоксазола, хинолона, оксазола и пиразола.

15 В особенно предпочтительных примерах осуществления R и N совместно образуют имидазольный фрагмент или пирролидиновый фрагмент.

Предпочтительно R содержит от 3 до 11 атомов углерода (и необязательные гетероатомы в цикле), предпочтительно от 3 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 9 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 8 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 7 атомов углерода, более предпочтительно от 3 до 6 атомов углерода, например, 20 от 3 до 5 или от 3 до 4 атомов углерода.

Предпочтительно R содержит менее 8 атомов углерода.

25 Соединение, имеющее формулу (D1) или (D2), представляет собой циклический третичный амин. Под этим термином понимают аминогруппу, в которой атом азота является частью гетероциклического цикла и предпочтительно дополнительно связан с другой группой.

Предпочтительно соединение, имеющее формулу (D1) или (D2), представляет собой циклический третичный амин, содержащий менее 18 атомов углерода. Предпочтительно он содержит менее 16 атомов углерода, предпочтительно менее 14 атомов углерода, предпочтительно менее 12 атомов углерода, например, менее 10 атомов углерода, менее 30 8 атомов углерода или менее 6 атомов углерода.

Предпочтительно циклический амин представляет собой соединение, имеющее формулу (D1), и представляет собой N-замещенный гетероциклический амин.

Предпочтительно он является N-алкил-гетероциклическим амином, содержащим в гетероциклическом кольце от 5 до 7 атомов.

35 В некоторых предпочтительных примерах осуществления третичный амин является N-метил-циклическим амином, в котором гетероциклический фрагмент может включать один или более дополнительных гетероатомов, таких как O, N или S, и гетероциклический фрагмент может быть алифатическим или неароматическим.

40 Существует множество различных соединений этого типа, и они известны специалистам в данной области техники.

Некоторые циклические амины, подходящие для применения согласно настоящему изобретению, получены на основе N-алкилгетероциклов, например, N-метилгетероциклов, где гетероциклы выбраны из пирролидина, пиперидина, морфолина, пиперазина, пиррола, имидазола и дигидропиррола.

45 Другие подходящие амины включают амины на основе указанных выше соединений, в которых гетероцикл имеет один или более дополнительных алкильных, алкенильных или арильных заместителей, при условии, что общее количество атомов углерода в третичном амине составляет менее 19. Например, в объем изобретения включены

соединения, которые включают одну, две или три метильные группы, присоединенные к атомам углерода гетероциклического кольца.

Некоторые циклические амины, подходящие для применения согласно настоящему изобретению, включают амины на основе гетероциклов, в которых R^1 , R и N совместно образуют ароматический цикл, например, амины на основе пиперидина, пиримидина, изоксазола и оксазола.

Другие подходящие амины включают амины на основе перечисленных выше соединений, в которых гетероциклическое кольцо имеет один или более дополнительных алкильных, алкенильных или арильных заместителей, при условии, что общее количество атомов углерода в третичном амине составляет менее 19.

В объем изобретения включены третичные амины, включающие первичные или вторичные аминогруппы, при условии, что эти группы не препятствуют кватернизации третичных аминогрупп.

Циклические третичные амины предпочтительно не включают свободных первичных или вторичных аминогрупп. Третичный амин, имеющий формулу $R=NR^1$, может содержать более одной третичной аминогруппы.

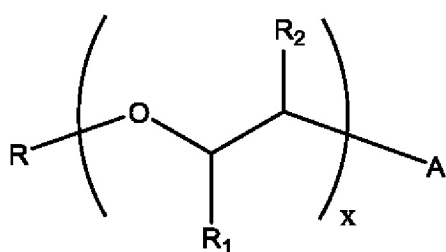
Некоторые предпочтительные циклические амины включают 1-метилпирролидин, 1-метилимидазол, 1,2-диметил-1H-имидазол, пиридин и смеси и изомеры перечисленных соединений. Также может быть применен 8-гидроксихинолин.

Особенно предпочтительные третичные амины включают метилпирролидин и метилимидазол.

В некоторых примерах осуществления азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, представляет собой (vi) простой полиэфирамин.

Некоторые предпочтительные простые полиэфирамины представляют собой полиоксипропиленамины.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления простой полиэфирамин имеет общую формулу (D3):



(D3)

где R представляет собой H или гидрокарбильную группу, содержащую от 1 до 30 атомов углерода; каждый из R_1 и R_2 независимо представляет собой водород или низший алкил, содержащий от приблизительно 1 до приблизительно 6 атомов углерода, и каждый R_1 и R_2 независимо выбран в каждом из фрагментов $-O-CHR_1-CHR_2-$; и x равен целому числу, составляющему от 1 до 100, предпочтительно от 5 до 50; A представляет собой NR_3R_4 , $NR_5NR_3R_4$, $OR_5NR_3R_4$, $OCOR_3R_4$ или полиаминный фрагмент, содержащий от приблизительно 2 до приблизительно 12 атомов азота, от приблизительно 4 до приблизительно 40 атомов углерода и включающий по меньшей мере одну третичную аминогруппу; и каждый из R_3 и R_4 независимо представляет собой алкильную

группу, содержащую от приблизительно 1 до приблизительно 20 атомов углерода в каждой алкильной группе, и R₅ представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода.

5 В одном из предпочтительных примеров осуществления R представляет собой H или C₁-C₃₀ алкил, предпочтительно C₄-C₂₀ алкил.

В другом предпочтительном примере осуществления R представляет собой алкилфенильную группу, где алкильная группа содержит от приблизительно 1 до приблизительно 24 атомов углерода.

10 Предпочтительно один из R₁ и R₂ представляет собой низший алкил, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, а другой радикал представляет собой водород. Более предпочтительно один из R₁ и R₂ представляет собой метил или этил, а другой радикал представляет собой водород.

15 Предпочтительно каждый из R₃ и R₄ представляет собой алкильную группу, содержащую от приблизительно 1 до приблизительно 20 атомов углерода в каждой алкильной группе, предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 6 атомов углерода, более предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 4 атомов углерода. Предпочтительно R₅ представляет собой алкильную группу, содержащую от приблизительно 1 до приблизительно 20 атомов углерода в каждой алкильной группе,
20 предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 6 атомов углерода, более предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 4 атомов углерода.

В некоторых примерах осуществления A представляет собой полиаминный фрагмент, включающий третичную аминогруппу и содержащий от приблизительно 2 до
25 приблизительно 12 атомов азота и от приблизительно 4 до приблизительно 40 атомов углерода.

В некоторых примерах осуществления, соединение, имеющее формулу (D3), может быть получено алкоксилированием N,N-диалкилгидроксиалкиламина, такого как N,N-диметиламиноэтанол или N,N-диметиламинопропанол. В других примерах
30 осуществления соединение, имеющее формулу D4, может быть получено алкоксилированием C₁-C₃₀ спирта, предпочтительно C₄-C₂₀ спирта, с последующим аминированием аммиаком, после которого производят алкилирование амина. Подобные способы рассмотрены в документе US 2013225463.

35 Другие предпочтительные признаки простых полиэфираминов также рассмотрены в документе US 2013225463.

В особенно предпочтительных примерах осуществления четвертичную аммониевую соль согласно настоящему изобретению получают по реакции кватернизирующего агента и (i) продукта реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента с соединением,
40 включающим по меньшей мере одну третичную аминогруппу и первичную аминогруппу, вторичную аминогруппу или спиртовую группу.

Добавку на основе четвертичных аммониевых солей, применяемую согласно настоящему изобретению, получают по реакции азотсодержащего соединения, включающего по меньшей мере одну третичную аминогруппу, и кватернизирующего агента.

45 В качестве кватернизирующего агента может быть применено любое соединение, способное реагировать с третичной аминогруппой с образованием устойчивого аммониевого катиона.

В некоторых примерах осуществления после проведения реакции с кватернизирующим агентом для получения четвертичного аммониевого соединения, имеющего другой

анион, может быть проведена реакция ионного обмена.

Четвертичные аммониевые соли согласно настоящему изобретению могут быть получены по реакции третичного амина с кватернизирующим агентом, выбранным из сложного эфира карбоновой кислоты, эпоксидов, необязательно в комбинации с кислотой, диалкилсульфатов, бензилгалогенидов, замещенных гидрокарбиллом карбонатов, алкилгалогенидов, алкилсульфонатов, сультонов, замещенных гидрокарбиллом фосфатов, замещенных гидрокарбиллом боратов, алкилнитритов, алкил нитратов, гидроксидов, N-оксидов или смесей перечисленных соединений, с последующей реакцией обмена аниона.

При работе с топливом часто бывает желательно снизить концентрации веществ, содержащих галогены, серу и фосфор. Таким образом, если применяют кватернизирующий агент, содержащий такой элемент, то затем может быть желательно провести реакцию обмена противоиона. Например, четвертичная аммониевая соль, образованная в реакции с алкилгалогенидом, может быть затем введена в реакцию с гидроксидом натрия, а получаемый галогенид натрия удален фильтрованием.

Кватернизирующий агент может включать галогениды, такие как хлорид, иодид или бромид; гидроксиды; сульфонаты; бисульфиты, алкилсульфаты, такие как диметилсульфат; сульфоны; фосфаты; C₁-C₁₂-алкилфосфаты; ди-C₁-C₁₂-алкилфосфаты; бораты; C₁-C₁₂-алкилбораты; нитриты; нитраты; карбонаты; бикарбонаты; алканоаты; O,O-ди-C₁-C₁₂-алкилдитиофосфаты или смеси перечисленных веществ.

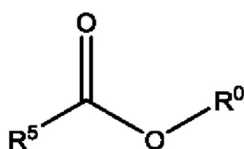
В одном из примеров осуществления кватернизирующий агент может быть получен из диалкилсульфатов, таких как диметилсульфат, N-оксидов, сульфонов, таких как пропан- и бутансульфон; алкил-, ацил- или аралкилгалогенидов, таких как метил- и этил-хлорид, -бромид или -иодид или бензилхлорид, и замещенных гидрокарбиллом (или алкилом) карбонатов. Если ацилгалогенид представляет собой бензилхлорид, то ароматический цикл необязательно дополнительно замещен алкильными или алкенильными группами. Гидрокарбильные (или алкильные) группы замещенных гидрокарбиллом карбонатов могут содержать от 1 до 50, от 1 до 20, от 1 до 10 или от 1 до 5 атомов углерода в группе. В одном из примеров осуществления замещенные гидрокарбиллом карбонаты содержат две гидрокарбильные группы, которые могут быть одинаковыми или различными. Примеры подходящих замещенных гидрокарбиллом карбонатов включают диметил- или диэтилкарбонат.

Предпочтительными кватернизирующими агентами для применения согласно настоящему изобретению являются сложные эфиры карбоновой кислоты или эпоксид, необязательно в комбинации с кислотой.

В одном из предпочтительных примеров осуществления кватернизирующий агент представляет собой сложный эфир, имеющий формулу R⁵COOR⁰.

В таких примерах осуществления R⁰ представляет собой C₁-C₇ алкильную группу, а R⁵ предпочтительно представляет собой остаток карбоновой кислоты, выбранной из замещенной ароматической карбоновой кислоты, α-гидроксикарбоновой кислоты и поликарбоновой кислоты.

Предпочтительными сложноэфирными кватернизирующими агентами являются соединения, имеющие формулу (E):



(E)

в которых R^5 представляет собой необязательно замещенную алкильную, алкенильную, арильную или алкиларильную группу, которая может включать

дополнительную полученную из карбоксильной группы функциональную группу; и R^0 представляет собой C_1 - C_{22} алкильную, арильную или алкиларильную группу.

Соединение, имеющее формулу (E), предпочтительно представляет собой сложный эфир карбоновой кислоты, способный реагировать с третичным амином с образованием четвертичной аммониевой соли.

Подходящие кватернизирующие агенты включают сложные эфиры карбоновых кислот, имеющих $pK_a=3,5$ или менее.

Соединение, имеющее формулу (E), предпочтительно представляет собой сложный эфир карбоновой кислоты, выбранной из замещенной ароматической карбоновой кислоты, α -гидроксикарбоновой кислоты и поликарбоновой кислоты.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления соединение, имеющее формулу (E), представляет собой сложный эфир замещенной ароматической карбоновой кислоты, и, таким образом, R^5 представляет собой замещенную арильную группу.

В таких примерах осуществления R^5 предпочтительно представляет собой замещенную арильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода, предпочтительно фенильную или нафтильную группу, наиболее предпочтительно

фенильную группу. R^5 предпочтительно замещен одной или более группами, выбранными из карбоалкокси, нитро, циано, гидроксид, SR' или $NR'R''$. Каждый из R' и R'' может представлять собой водород или необязательно замещенные алкильные, алкенильные, арильные или карбоалкоксильные группы. Предпочтительно каждый из R' и R'' представляет собой водород или необязательно замещенную C_1 - C_{22} алкильную группу, предпочтительно водород или C_1 - C_{16} алкильную группу, предпочтительно водород или C_1 - C_{10} алкильную группу, более предпочтительно водород, C_1 - C_4

алкильную группу. Предпочтительно R' представляет собой водород, а R'' представляет собой водород или C_1 - C_4 алкильную группу. Наиболее предпочтительно как R' , так и

R'' представляют собой атомы водорода. Предпочтительно R^5 представляет собой арильную группу, замещенную одной или более группами, выбранными из гидроксид, карбоалкокси, нитро, циано и NH_2 . R может представлять собой полизамещенную

арильную группу, например, тригидроксифенил. Предпочтительно R^5 представляет собой монозамещенную арильную группу. Предпочтительно R^5 представляет собой орто-замещенную арильную группу. Предпочтительно R замещен группой, выбранной из OH , NH_2 , NO_2 или $COOMe$. Предпочтительно R^5 замещен группой OH или NH_2 .

Предпочтительно R^5 представляет собой замещенную гидроксид группой арильную группу. Наиболее предпочтительно R^5 представляет собой 2-гидроксифенил.

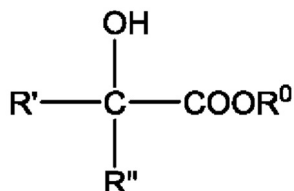
Предпочтительно R^0 представляет собой алкильную или алкиларильную группу. R^0

может представлять собой C₁-C₁₆ алкильную группу, предпочтительно C₁-C₁₀ алкильную группу, предпочтительно C₁-C₈ алкильную группу. R⁰ может представлять собой C₁-C₁₆ алкиларильную группу, предпочтительно C₁-C₁₀ алкиларильную группу, предпочтительно C₁-C₈ алкиларильную группу. R⁰ может представлять собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, бензил или изомер указанных групп. Предпочтительно R⁰ представляет собой бензил или метил. Наиболее предпочтительно R⁰ представляет собой метил.

Некоторые особенно предпочтительные соединения, имеющие формулу (E), являются сложными эфирами салициловой кислоты, такие как бензилсалицилат, метилсалицилат, этилсалицилат, н- и изопропилсалицилат и бутилсалицилат.

Особенно предпочтительным соединением, имеющим формулу (E), является метилсалицилат.

В некоторых примерах осуществления соединение, имеющее формулу (E), представляет собой сложный эфир α-гидроксикарбоновой кислоты. В таких примерах осуществления R⁵ представляет собой R'CR''OHCOR⁰, и соединение, имеющее формулу (E), имеет следующую структуру.



где R' и R'' представляют собой одинаковые или различные группы, и каждый из них выбран из водорода, алкила, алкенила, аралкила или арила. Соединения этого типа, подходящие для применения согласно настоящему изобретению, рассмотрены в документе EP 1254889.

Примеры соединений, имеющих формулу (E), в которой RCOO представляет собой остаток α-гидроксикарбоновой кислоты, включают сложные метиловые, этиловые, пропиловые, бутиловые, пентиловые, гексиловые, бензиловые, фениловые и аллиловые эфиры 2-гидроксиизомасляной кислоты; сложные метиловые, этиловые, пропиловые, бутиловые, пентиловые, гексиловые, бензиловые, фениловые и аллиловые эфиры 2-гидрокси-2-метилмасляной кислоты; сложные метиловые, этиловые, пропиловые, бутиловые, пентиловые, гексиловые, бензиловые, фениловые, и аллиловые эфиры 2-гидрокси-2-этилмасляной кислоты; сложные метиловые, этиловые, пропиловые, бутиловые, пентиловые, гексиловые, бензиловые, фениловые и аллиловые эфиры молочной кислоты; и сложные метиловые, этиловые, пропиловые, бутиловые, пентиловые, гексиловые, аллиловые, бензиловые и фениловые эфиры гликолевой кислоты. Из перечисленных выше соединений предпочтительным является метил-2-гидроксиизобутират.

В некоторых примерах осуществления соединение, имеющее формулу (E), представляет собой сложный эфир поликарбоновой кислоты. В это определение включены дикарбоновые кислоты и карбоновые кислоты, содержащие более 2 кислотных групп.

В таких примерах осуществления R⁵ включает функциональную группу, полученную из карбоксильной группы. Она предпочтительно присутствует в виде сложного эфира,

то есть одна или более дополнительных кислотных групп, содержащихся в группе R^5 , находятся в этерифицированной форме. Предпочтительные сложные эфиры представляют собой сложные C_1 - C_4 алкиловые эфиры.

Соединение (E) может быть выбрано из сложного диэфира щавелевой кислоты, сложного диэфира фталевой кислоты, сложного диэфира малеиновой кислоты, сложного диэфира малоновой кислоты или сложного диэфира лимонной кислоты. Одно особенно предпочтительное соединение, имеющее формулу (E), представляет собой диметилноксалат.

В предпочтительных примерах осуществления соединение, имеющее формулу (E), представляет собой сложный эфир карбоновой кислоты, которая имеет pK_a , составляющую менее 3,5. В тех примерах осуществления, в которых соединение включает более одной кислотной группы, эта величина относится к первой константе диссоциации.

Соединение (E) может быть выбрано из сложного эфира карбоновой кислоты, выбранной из одной или более следующих кислот: щавелевой кислоты, фталевой кислоты, салициловой кислоты, малеиновой кислоты, малоновой кислоты, лимонной кислоты, нитробензойной кислоты, аминокислотной кислоты и 2,4,6-тригидроксibenзойной кислоты.

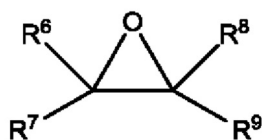
Предпочтительно соединение, имеющее формулу (E), может быть выбрано из диметилноксалата, метил-2-нитробензоата, диметилфталата, диметилтартрата и метилсалицилата.

Предпочтительные соединения, имеющие формулу (E), включают диметилноксалат, метил-2-нитробензоат и метилсалицилат.

Наиболее предпочтительными сложноэфирными кватернизирующими агентами являются диметилноксалат и метилсалицилат.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления кватернизирующий агент представляет собой эпоксид, необязательно в комбинации с кислотой.

Может быть применен любой подходящий эпоксид. Подходящими эпоксидами являются соединения, имеющие следующую формулу.



в которой каждый из R^6 , R^7 , R^8 , R^9 независимо выбран из водорода или необязательно замещенной алкильной, алкенильной или арильной группы, при условии, что по меньшей мере один из R^6 , R^7 , R^8 и R^9 представляет собой водород.

Предпочтительно по меньшей мере два радикала из R^6 , R^7 , R^8 и R^9 представляют собой атомы водорода. Наиболее предпочтительно три радикала из R^6 , R^7 , R^8 и R^9 представляют собой атомы водорода. Атомами водорода могут являться все радикалы R^6 , R^7 , R^8 и R^9 .

В приведенной выше структуре и последующих определениях R^6 и R^7 взаимозаменяемы, и, таким образом, если эти группы различны, то в качестве компонента (b) может быть применен либо энантиомер, либо диастереомер.

В приведенной выше структуре и последующих определениях R^8 и R^9 взаимозаменяемы, и, таким образом, если эти группы различны, то в качестве

компонента (b) может быть применен либо энантиомер, либо диастереомер.

Предпочтительно R^6 представляет собой водород или необязательно замещенную алкильную, алкенильную или арильную группу. R^6 предпочтительно может быть выбран из водорода и фенила. Наиболее предпочтительно R^6 представляет собой водород.

Предпочтительно R^7 представляет собой водород или необязательно замещенную алкильную, алкенильную или арильную группу. Наиболее предпочтительно R^7 представляет собой водород.

Предпочтительно R^8 представляет собой водород или необязательно замещенную алкильную, алкенильную или арильную группу. Наиболее предпочтительно R^8 представляет собой водород.

Предпочтительно R^9 представляет собой водород или необязательно замещенную алкильную, алкенильную или арильную группу.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления R^9 представляет собой необязательно замещенную арильную группу. Например, R^9 может быть фенилом.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления R^9 представляет собой необязательно замещенную алкильную или алкенильную группу. R^9 может представлять собой алкильную группу, например, незамещенную алкильную группу. R^9 может представлять собой алкильную группу, содержащую от 1 до 50 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, например, от 1 до 8 или от 1 до 4 атомов углерода.

В некоторых примерах осуществления R^9 представляет собой водород.

В некоторых примерах осуществления R^9 представляет собой фрагмент CH_2OR^{10} или CH_2OCOR^{11} , в котором каждый из R^{10} и R^{11} может быть необязательно замещенной алкильной, алкенильной или арильной группой.

R^{10} предпочтительно представляет собой необязательно замещенную алкильную или арильную группу, предпочтительно содержащую от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода. Если R^8 представляет собой алкильную группу, то она может быть неразветвленной или разветвленной. В некоторых примерах осуществления он представляет собой разветвленную группу. R^8 может быть необязательно замещенной фенильной группой.

В одном из примеров осуществления R^{10} представляет собой 2-метилфенильную группу. В другом примере осуществления R^{10} представляет собой $CH_2C(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$.

R^{11} может быть необязательно замещенной алкильной, алкенильной или арильной группой.

R^{11} представляет собой необязательно замещенную алкильную или арильную группу, предпочтительно содержащую от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 1 до

20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода. Если R^{11} представляет собой алкильную группу, то она может быть неразветвленной или разветвленной. В некоторых предпочтительных примерах осуществления она представляет собой разветвленную группу. R^9 может быть необязательно замещенной фенильной группой.

В одном из примеров осуществления R^{11} представляет собой $C(CH_3)R_2$, где каждый R представляет собой алкильную группу. Группы R могут быть одинаковыми или различными.

Предпочтительно R^{11} представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 5 атомов углерода. В некоторых примерах осуществления углеродная цепочка группы R^9 может включать атом кислорода, т.е. R^9 может включать функциональную группу простого эфира.

Эпоксидные соединения, подходящие для применения согласно настоящему изобретению в качестве кватернизирующих агентов, включают этиленоксид, пропиленоксид, бутиленоксид, пентиленоксид, гексиленоксид, гептиленоксид, додециленоксид, простые алкилглицидиловые эфиры, например, простой 2-этилгексилглицидиловый эфир или простой изопропилглицидиловый эфир, сложные алкилглицидиловые эфиры, оксид стирола, оксид стильбена и другие C_2-C_{30}

гидрокарбильные группы.

Некоторые предпочтительные эпоксидные соединения, подходящие для применения согласно настоящему изобретению в качестве кватернизирующих агентов, включают оксид стирола, этиленоксид, пропиленоксид, бутиленоксид, оксид стильбена, додециленоксид, простой 2-этилгексилглицидиловый эфир и простой изопропилглицидиловый эфир. Особенно предпочтительными являются оксид стирола, бутиленоксид, простой 2-этилгексилглицидиловый эфир и пропиленоксид.

Обычно эпоксидные кватернизирующие агенты применяют в комбинации с кислотой. Однако в тех примерах осуществления, в которых азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, включает (i) продукт реакции замещенной янтарной кислоты, который представляет собой сложный эфир или амид и который также включает дополнительную непрореагировавшую группу карбоновой кислоты, можно не добавлять дополнительную кислоту, и в качестве кватернизирующего агента может быть применен только гидрокарбилэпоксид. Полагают, что образованию четвертичной аммониевой соли способствует протонирование группой карбоновой кислоты, также присутствующей в молекуле.

В тех примерах осуществления, в которых не применяют дополнительную кислоту, четвертичную аммониевую соль предпочтительно получают в протонном растворителе. Подходящие протонные растворители включают воду, спирты (включающие многоосновные спирты) и их смеси. Предпочтительные протонные растворители имеют относительную диэлектрическую проницаемость, величина которой превышает 9.

В предпочтительных примерах осуществления эпоксидный кватернизирующий агент применяют в комбинации с кислотой. Может быть применена любая подходящая кислота. В предпочтительных примерах осуществления кислота является органической кислотой, предпочтительно карбоновой кислотой.

Во избежание неясностей следует отметить, что кислота предпочтительно активирует эпоксид и образует анионный противоион четвертичной аммониевой соли. В некоторых примерах осуществления может быть выполнена последующая реакция ионного обмена, но такие примеры не являются предпочтительными.

Может быть применено любое соединение, которое включает функциональную группу карбоновой кислоты. В некоторых примерах осуществления кислота может представлять собой простую молекулу очень небольшого размера. Примеры подходящих небольших молекул простых кислот включают муравьиную кислоту, уксусную кислоту, пропионовую кислоту и масляную кислоту.

В некоторых примерах осуществления кислота может представлять собой простую жирную кислоту. Однако кислота также может быть более сложной молекулой, включающей дополнительные кислотные функциональные группы.

Подходящие жирные кислоты включают каприловую кислоту, каприновую кислоту, лауриновую кислоту, миристиновую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту, арахидиновую кислоту, бегеновую кислоту, лигноцериную кислоту, церотиновую кислоту, миристолеиновую кислоту, пальмитолеиновую кислоту, сапиеновую кислоту, олеиновую кислоту, элаидиновую кислоту, вакценовую кислоту, линолеиновую кислоту, линоэлаидиновую кислоту, арахидоновую кислоту, эйкозапентановую кислоту, эруковую кислоту, ундециленовую кислоту и докозагексеную кислоту.

Подходящие сложные кислоты включают необязательно замещенные производные фталевой кислоты и янтарной кислоты.

Некоторые предпочтительные вещества этого типа представляют собой замещенные гидрокарбиллом производные фталевой кислоты или янтарной кислоты. Особенно предпочтительными являются производные замещенной гидрокарбиллом янтарной кислоты.

В одном из примеров осуществления гидрокарбильная группа предпочтительно представляет собой полиизобутенильную группу, молекулярная масса которой предпочтительно составляет от 100 до 5000, предпочтительно от 300 до 4000, предпочтительно от 450 до 2500, например, от 450 до 2000 или от 450 до 1500.

В одном из примеров осуществления гидрокарбильная группа представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 6 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 10 до 26 атомов углерода, более предпочтительно от 12 до 24 атомов углерода, предпочтительно от 16 до 20 атомов углерода, например, 18 атомов углерода.

В одном из примеров осуществления гидрокарбильная группа представляет собой алкильную или алкенильную группу, содержащую от 6 до 50 атомов углерода, предпочтительно от 12 до 40 атомов углерода, более предпочтительно от 18 до 36 атомов углерода, предпочтительно от 24 до 36 атомов углерода, например, 30 атомов углерода.

В тех примерах осуществления, в которых кислота содержит более одной кислотной функциональной группы, дополнительные группы могут присутствовать в виде свободной кислоты или сложного эфира. Если имеется более одной свободной (несвязанной) кислотной группы, то соединение может содержать эквивалентное количество катионов. Например, в некоторых примерах осуществления четвертичное аммониевое соединение может включать дикарбоксилатный дианион и два четвертичных аммониевых иона. Соединения этого типа рассмотрены в заявке US 3024913 настоящего заявителя, которая находится на рассмотрении одновременно с настоящей заявкой.

Предпочтительные эпоксидные кватернизирующие агенты для применения согласно настоящему изобретению включают оксид стирола, бутиленоксид, пропиленоксид или простой 2-этилгексилглицидиловый эфир в комбинации с монокарбоновой кислотой, предпочтительно уксусной кислотой.

Предпочтительные четвертичные аммониевые соединения согласно настоящему изобретению включают продукт реакции:

(x) продукта реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента и соединения, содержащего по меньшей мере одну третичную аминогруппу и первичную

5 аминогруппу, вторичную аминогруппу или спиртовую группу; и

(y) кватернизирующего агента, выбранного из: сложного эфира карбоновой кислоты; и эпоксида, необязательно в комбинации с кислотой.

Во избежание неясностей следует упомянуть, что в приведенном выше определении и аналогичных определениях, рассмотренных в настоящей работе, подразумевается,

10 что эпоксид необязательно применяют в комбинации с кислотой, а не со сложным эфиром.

Более предпочтительные четвертичные аммониевые соединения согласно настоящему изобретению включают продукт реакции следующих веществ:

(x) замещенной полиизобутенилом янтарной кислоты или ее ангидрида и амина или

15 спирта, который дополнительно включает третичную аминогруппу; и

(y) кватернизирующего агента, выбранного из сложного эфира карбоновой кислоты, выбранной из одной или более следующих кислот: щавелевой кислоты, фталевой

кислоты, салициловой кислоты, малеиновой кислоты, малоновой кислоты, лимонной

20 тригидроксibenзойной кислоты; и эпоксида, выбранного из одного или более следующих соединений: этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксида, пентилениоксида, гексилениоксида, гептиленоксида, простого изопропилглицидилового эфира, оксида стирола, оксида стильбена и других C₂-C₃₀ гидрокарбильных групп, необязательно в комбинации с кислотой.

25 Некоторые особенно предпочтительные четвертичные аммониевые соединения согласно настоящему изобретению включают продукт реакции следующих веществ:

(x) замещенной полиизобутенилом янтарной кислоты или ее ангидрида, в которых молекулярная масса P_{IV} (полиизобутенила) составляет от 170 до 2800, предпочтительно

30 от 450 до 1500, и амина или спирта, выбранного из диметиламинопропанола,

диметиламинопропиламина, N,N-диэтил-1,3-диаминопропана, N,N-диметилэтилендиамина, N,N-диэтилэтилендиамина, N,N-дибутилэтилендиамина или комбинаций перечисленных веществ; и

(y) кватернизирующего агента, выбранного из диметилноксалата, метил-2-нитробензоата, диметилфталата, диметилтартрата, метилсалицилата; и эпоксида, выбранного из оксида

35 стирола, простого 2-этилгексилглицидилового эфира, этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксида, простого 2-этилгексилглицидилового эфира, оксида стильбена и простого изопропилглицидилового эфира, в комбинации с кислотой.

Некоторые особенно предпочтительные четвертичные аммониевые соединения согласно настоящему изобретению включают продукт реакции следующих веществ:

40 (x) замещенной полиизобутенилом янтарной кислоты или ее ангидрида, в которых молекулярная масса P_{IV} составляет от 170 до 2800, предпочтительно от 450 до 1500, и амина или спирта, выбранного из диметиламинопропанола и диметиламинопропиламина; и

(y) кватернизирующего агента, выбранного из диметилноксалата, метилсалицилата; и

45 эпоксида, выбранного из оксида стирола, пропиленоксида и бутиленоксида, в комбинации с кислотой.

Настоящее изобретение относится к применению бензиновой топливной композиции.

Термин "бензин" относится к жидкому топливу, подходящему для применения в

двигателях с искровым зажиганием (которое обычно или предпочтительно содержит в основном или только углеводороды C₄-C₁₂) и удовлетворяющему международным спецификациям бензина, таким как ASTM D-439 и EN 228. Термин включает смеси дистиллятных углеводородных топлив с кислородсодержащими компонентами, такими как спирты или простые эфиры, например, метанол, этанол, бутанол, простой метил-трет-бутиловый эфир (англ. methyl t-butyl ether, сокр. МТВЕ), простой этил-трет-бутиловый эфир (англ. ethyl t-butyl ether, сокр. ЕТВЕ), а также сами дистиллятные топлива.

Предпочтительно добавка на основе четвертичной аммониевой соли содержится в бензиновой композиции в количестве, составляющем по меньшей мере 0,1 частей на миллион, предпочтительно по меньшей мере 1 часть на миллион, более предпочтительно по меньшей мере 5 частей на миллион, предпочтительно по меньшей мере 10 частей на миллион, предпочтительно по меньшей мере 20 частей на миллион, например, по меньшей мере 30 частей на миллион, по меньшей мере 50 частей на миллион или по меньшей мере 70 частей на миллион.

Предпочтительно добавка на основе четвертичной аммониевой соли содержится в бензиновой композиции в количестве, составляющем менее 300 частей на миллион, 10000 частей на миллион, предпочтительно менее 1000 частей на миллион, предпочтительно менее 500 частей на миллион, предпочтительно менее 300 частей на миллион, например, менее 250 частей на миллион или менее 200 частей на миллион.

Предпочтительно добавка на основе четвертичной аммониевой соли содержится в бензине в количестве, составляющем от 50 до 200 частей на миллион, предпочтительно от 80 до 170 частей на миллион.

Упоминание в настоящей работе частей на миллион относится к массовым частям на миллион.

Бензиновые композиции, применяемые согласно настоящему изобретению, могут включать смесь двух или более добавок на основе четвертичных аммониевых солей. В таких примерах осуществления приведенные выше количества означают общее количество всех таких добавок, содержащихся в композиции.

Специалистам должно быть понятно, что коммерческие источники добавок могут содержать разбавитель или носитель. Все упоминаемые в настоящей работе количества относятся к количеству активной добавки.

Необходимость применения смесей может быть обусловлена доступностью исходных материалов, или конкретная смесь может быть намеренно выбрана для достижения какого-либо полезного эффекта. Например, применение конкретной смеси может создавать большее удобство в обращении, общее улучшение рабочих показателей или синергическое улучшение рабочих показателей.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления добавка на основе четвертичных аммониевых солей может быть применена без добавления дополнительных компонентов. В других предпочтительных примерах осуществления четвертичную аммониевую соль применяют с одним или более дополнительными компонентами, выбранными из:

а) масел-носителей;

б) ацилированных азотсодержащих соединений, которые представляют собой продукт реакции ацилирующего агента, полученного из карбоновой кислоты, и амина;

с) замещенных гидрокарбиллом аминов, в которых гидрокарбилльный заместитель является по существу алифатическим и содержит по меньшей мере 8 атомов углерода;

д) добавок на основе оснований Манниха, включающих азотсодержащие продукты

конденсации фенола, альдегида и первичного или вторичного амина; и

е) простых полиэфираминов.

Предпочтительно отношение количества добавки на основе четвертичной аммониевой соли к количеству дополнительных компонентов (а)-(е), если таковые имеются, составляет от 1:100 до 100:1, предпочтительно от 1:50 до 50:1, предпочтительно от 1:15 до 20:1, предпочтительно от 1:15 до 10:1, предпочтительно от 1:10 до 10:1, предпочтительно от 1:5 до 5:1.

Предпочтительно отношение общего количества добавки на основе четвертичной аммониевой соли и компонентов b), c), d) и e) к количеству масла-носителя а), если таковое добавляют, составляет от 1:100 до 100:1, предпочтительно 1:50: 50:1, предпочтительно от 1:15 до 20:1, предпочтительно от 1:15 до 10:1, предпочтительно от 1:10 до 10:1, предпочтительно от 1:5 до 5:1, предпочтительно от 1:2 до 2:1.

Все отношения представляют собой массовые отношения в пересчете на активные вещества. Следует учитывать общее количество четвертичного аммониевого соединения (соединений) и каждого соединения а) - е), указанного в соответствующем определении.

а) Масло-носитель

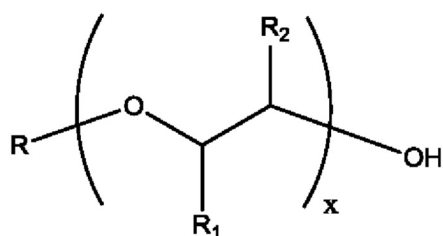
Масло-носитель может иметь любую подходящую молекулярную массу.

Предпочтительная молекулярная масса составляет от 500 до 5000.

В одном из примеров осуществления масло-носитель может включать масло имеющее вязкость, подходящую для смазочных материалов. Масла, имеющие вязкость, подходящую для смазочных материалов, включают натуральные или синтетические масла, имеющие вязкость, подходящую для смазочных материалов, масла, полученные гидрокрекингом, гидрированием, гидроочисткой, неочищенные, очищенные и повторно очищенные масла или смеси перечисленных масел.

В другом примере осуществления масло-носитель может включать масло-носитель на основе простого полиэфира.

В одном из предпочтительных примеров осуществления масло-носитель представляет собой простой моноэфир полиалкиленгликоля, имеющий следующую формулу:



(C1)

где R представляет собой гидрокарбильную группу, содержащую от 1 до 30 атомов углерода; каждый из R₁ и R₂ независимо представляет собой водород или низший алкил, содержащий от приблизительно 1 до приблизительно 6 атомов углерода, и каждый из R₁ и R₂ независимо выбран в каждом из фрагментов -O-CHR₁-CHR₂-; и x равен целому числу, составляющему от 5 до 100, предпочтительно от 10 до 50, предпочтительно от 10 до 30, предпочтительно от 10 до 25, более предпочтительно от 12 до 25, более предпочтительно от 12 до 20.

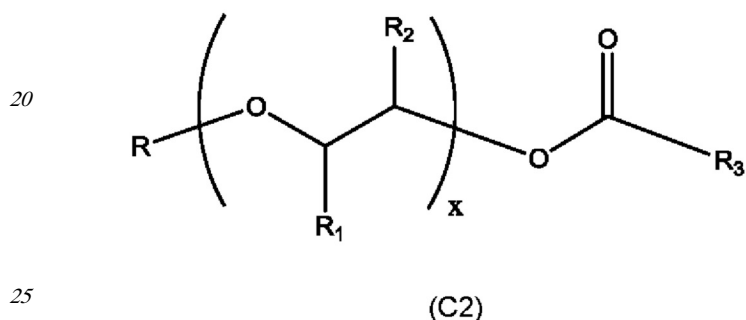
В одном из предпочтительных примеров осуществления R представляет собой неразветвленный C₁-C₃₀ алкил, предпочтительно C₄-C₂₀ алкил, предпочтительно C₈-C₁₈ алкил и более предпочтительно C₁₂-C₁₈ алкил или C₈-C₁₄ алкил.

В другом предпочтительном примере осуществления R представляет собой алкилфенильную группу, предпочтительно алкилфенильную группу, в которой алкильный фрагмент представляет собой неразветвленную или разветвленную алкильную цепочку, содержащую от приблизительно 1 до приблизительно 24 атомов углерода.

Предпочтительно один из R₁ и R₂ представляет собой низший алкил, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, а другая группа представляет собой водород. Более предпочтительно один из R₁ и R₂ представляет собой метил или этил, а другая группа представляет собой водород.

В одном из предпочтительных примеров осуществления масло-носитель представляет собой простой моноэфир полипропиленгликоля, имеющий формулу (C1), в которой R и x имеют значения, указанные выше, и в каждом из повторяющихся звеньев один из R₁ и R₂ представляет собой водород, а другая группа представляет собой метил.

В другом аспекте полиалкиленгликоль может образовывать сложный эфир. Согласно этому аспекту, масло-носитель может представлять собой сложный моноэфир полипропиленгликоля, имеющий следующую формулу:

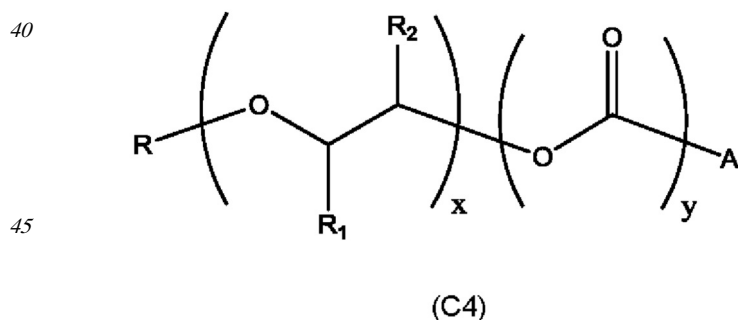


где R, R₁, R₂ и x имеют значения, указанные выше при рассмотрении формулы (C1), а R₃ представляет собой C₁-C₃₀ гидрокарбильную группу, предпочтительно алифатическую гидрокарбильную группу и более предпочтительно C₁-C₁₀ алкил.

е) Простой полиэфирамин

Специалистам в данной области техники известно, что соединения класса, известного как простые полиэфирамины, функционируют как добавки, регулирующие образование отложений. Одним из обычных применений простых полиэфираминов является использование в качестве моющих добавок и/или масел-носителей.

Подходящие замещенные гидрокарбиллом полиоксиалкиленамины или простые полиэфирамины, применяемые согласно настоящему изобретению, рассмотрены в литературе (например, в документах US 6217624 и US 4288612) и имеют следующую общую формулу:



или их растворимые в топливе соли; R, R₁, R₂ и x имеют значения, указанные выше

при рассмотрении формулы (C1); А представляет собой аминогруппу, N-алкиламиногруппу, содержащую от приблизительно 1 до приблизительно 20 атомов углерода в алкильной группе, N,N-диалкиламиногруппу, содержащую от приблизительно 1 до приблизительно 20 атомов углерода в каждой алкильной группе, или полиаминный фрагмент, содержащий от приблизительно 2 до приблизительно 12 аминных атомов азота и от приблизительно 2 до приблизительно 40 атомов углерода; и у составляет 0 или 1.

В общем, А представляет собой аминогруппу, N-алкиламиногруппу, содержащую от приблизительно 1 до приблизительно 20 атомов углерода в алкильной группе, предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 6 атомов углерода, более предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 4 атомов углерода; N,N-диалкиламиногруппу, содержащую от приблизительно 1 до приблизительно 20 атомов углерода в каждой алкильной группе, предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 6 атомов углерода, более предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 4 атомов углерода; или полиаминный фрагмент, содержащий от приблизительно 2 до приблизительно 12 аминных атомов азота и от приблизительно 2 до приблизительно 40 атомов углерода, предпочтительно от приблизительно 2 до 12 аминных атомов азота и от приблизительно 2 до 24 атомов углерода. Более предпочтительно А представляет собой аминогруппу или полиаминный фрагмент, полученный из полиалкиленполиамина, включающего алкилендиамин. Наиболее предпочтительно, А представляет собой аминогруппу или полиаминный фрагмент, полученный из этилендиамина или диэтилентриамина.

Молекулярная масса простых полиэфираминов обычно составляет от приблизительно 600 до приблизительно 1 0000.

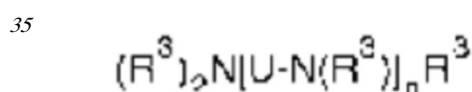
Другими подходящими простыми полиэфираминами являются полиэфирамины, раскрытые в документах US 5089029 и US 511 2364.

б) Ацилированные азотсодержащие соединения, которые являются продуктами реакции полученного из карбоновой кислоты ацилирующего агента и амина

Полученный из карбоновой кислоты ацилирующий агент может представлять собой замещенный гидрокарбиллом ацилирующий агент, указанный для получения четвертичной аммониевой соли (солей) (i).

Амины, подходящие для реакции с такими ацилирующими агентами, включают следующие амины:

(1) полиалкиленполиамины, имеющие общую формулу:



где каждый R^3 независимо выбран из атома водорода, гидрокарбильной группы или гидроксизамещенной гидрокарбильной группы, содержащей до приблизительно 30 атомов углерода, при условии, что по меньшей мере один R^3 представляет собой атом водорода, n равен целому числу, составляющему от 1 до 10, и U представляет собой C_{1-18} алкиленовую группу. Предпочтительно каждый R^3 независимо выбран из водорода, метила, этила, пропила, изопропила, бутила и их изомеров. Наиболее предпочтительно каждый R^3 представляет собой этил или водород. U предпочтительно представляет собой C_{1-4} алкиленовую группу, наиболее предпочтительно этилен.

Конкретные примеры полиалкиленполиаминов (1) включают: этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин, три(триметилен)тетрамин,

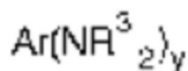
пентаэтиленгексамин, гексаэтиленгептамин, 1,2-пропилендиамин и другие коммерчески доступные материалы, которые включают сложные смеси полиаминов. Другие примеры включают высшие этиленполиамины, необязательно содержащие все или некоторые из перечисленных выше веществ наряду с более высококипящими фракциями,

5 содержащие 8 или более атомов азота, и т.д.

Конкретные примеры полиалкиленполиаминов (1), представляющих собой замещенные гидроксикалком полиамины, включают N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, N,N'-бис(2-гидроксиэтил)этилендиамин, N-(3-гидроксипропил)тетраметилэтилендиамин и т.д.

10 (2) полиамины с гетероциклическими заместителями, включающие замещенные гидроксикалком полиамины, в которых полиамины представляют собой вещества, рассмотренные выше, и гетероциклический заместитель выбран из азотсодержащих алифатических и ароматических гетероциклов, например, пиперазинов, имидазолинов, пиримидинов, морфолинов и т.д.

15 (3) ароматические полиамины, имеющие следующую общую формулу:



где Ar представляет собой ароматическое ядро, содержащее от 6 до 20 атомов углерода, каждый R³ имеет значения, указанные выше, при условии, что по меньшей

20 мере один R³ представляет собой атом водорода, и y составляет от 2 до 8.

4) В альтернативном варианте аминный реагент может представлять собой соединение, имеющее общую формулу R³₃N, в которой каждый R³ имеет значения,

25 указанные выше в пункте (1), при условии, что по меньшей мере один R³ представляет собой атом водорода.

Дополнительные амины, которые могут быть применены согласно настоящему изобретению, включают амины, выбранные из аммиака, бутиламина, аминоэтилэтанолamina, аминопропан-2-ола, 5-аминопентан-1-ола, 2-(2-аминоэтокс и)

30 этанола, моноэтанолamina, 3-аминопропан-1-ола, 2-((3-аминопропил)амино)этанола, диметиламинопропиламина и N-(алкоксикал)-алкандиаминов, которые включают N-(октилоксиэтил)-1,2-диаминоэтан и N-(децилоксипропил)-N-метил-1,3-диаминопропан.

Подходящие ацилированные азотсодержащие соединения рассмотрены во множестве различных патентов, примеры которых включают: US 3172892, US 3219666, US 3272746,

35 US 3310492, US 3341 542, US 3444170, US 3455831, US 3455832, US 3576743, US 3630904, US 3632511, US 3804763, US 4234435 и US 6821307.

Предпочтительным ацилированным азотсодержащим соединением этого класса является соединение, полученное по реакции ацилирующего агента, полученного из полиизобутен-замещенной янтарной кислоты (например, ангидрида, кислоты, сложного

40 эфира и т.д.), в котором полиизобутеновый заместитель содержит от приблизительно 12 до приблизительно 200 атомов углерода, и ацилирующий агент содержит от 1 до 2, предпочтительно преимущественно 1 ацилирующую группу, полученную из янтарной кислоты, со смесью этиленполиаминов, содержащих от 3 до приблизительно 9 аминных атомов азота, предпочтительно от приблизительно 3 до приблизительно 8 атомов азота

45 в одном этиленполиамине и от приблизительно 1 до приблизительно 8 этиленовых групп. Такие ацилированные азотсодержащие соединения образуются в реакции ацилирующего агента и аминосоединения, взятых в молярном отношении ацилирующий агент: аминосоединение, составляющем от 10:1 до 1:10, предпочтительно от 5:1 до 1:5,

более предпочтительно от 2,5:1 до 1:2, более предпочтительно от 2:1 до 1:2 и наиболее предпочтительно от 2:1 до 1:1. В особенно предпочтительных примерах осуществления ацилированные азотсодержащие соединения образуются в реакции ацилирующего агента и аминсоединения, взятых в молярном отношении ацилирующий агент:

5 аминсоединение, составляющем от 1,8:1 до 1:1,2, предпочтительно от 1,6:1 до 1:1,2, более предпочтительно от 1,4:1 до 1:1,1 и наиболее предпочтительно от 1,2:1 до 1:1. Ацилированные аминсоединения этого типа и их получение хорошо известны специалистам в данной области техники и рассмотрены в перечисленных выше патентах США. В других особенно предпочтительных примерах осуществления ацилированные азотсодержащие соединения образуются в реакции ацилирующего агента и аминсоединения, взятых в молярном отношении ацилирующий агент: аминсоединение, составляющем от 2,5:1 до 1,5:1, предпочтительно от 2,2:1 до 1,8:1.

Предпочтительные для применения согласно настоящему изобретению ацилированные азотсодержащие соединения включают: соединения, образованные по реакции полиизобутилен-замещенного янтарного ангидрида (PIBSA), в котором молекулярная масса PIB составляет от 900 до 1100, например, приблизительно 1000, с аминоэтилэтанолламином или триэтилтетраамином; и соединения, образованные в реакции PIBSA, в котором молекулярная масса PIB составляет от 650 до 850, например, приблизительно 750, с тетраэтиленпентамином. В каждом случае отношение количества PIBSA к количеству амина составляет от 1,5:1 до 0,9:1, предпочтительно от 1,2:1 до 1:1. Другие предпочтительные ацилированные азотсодержащие соединения, подходящие для применения согласно настоящему изобретению, включают соединения, образованные по реакции полиизобутиленянтарного ангидрида (PIBSA), в котором молекулярная масса PIB составляет от 900 до 1100, например, приблизительно 1000, с тетраэтиленпентамином при отношении количества PIBSA к количеству амина, составляющем от 2,5:1 до 1,5:1, предпочтительно от 2,2:1 до 1,8:1.

с) Замещенные гидрокарбиллом амины

Замещенные гидрокарбиллом амины, подходящие для применения согласно настоящему изобретению, хорошо известны специалистам в данной области техники и рассмотрены в ряде патентов. Среди подходящих патентов следует отметить US 30 3275554, US 3438757, US 3454555, US 3565804, US 3755433 и US 3822209. В этих патентах рассмотрены гидрокарбиламины, подходящие для применения согласно настоящему изобретению, а также способы их получения.

d) Добавки - продукты реакции Манниха

35 Добавки, представляющие собой продукты реакции Манниха, включают азотсодержащие продукты конденсации фенола, альдегида и первичного или вторичного амина. Подходящие фенолы и альдегиды рассмотрены при описании азотсодержащих соединений (ii), продуктов реакции Манниха, включающих третичную аминогруппу, рассмотренных выше.

40 Амин, применяемый для образования добавки (d), представляющей собой продукт реакции Манниха, может быть моноамином или полиамином.

Примеры моноаминов включают, без ограничений: этиламин, диметиламин, диэтиламин, н-бутиламин, дибутиламин, аллиламин, изобутиламин, кокоамин, стеариламин, лауриламин, метиллауриламин, олеиламин, N-метилоктиламин, додециламин, диэтанолламин, морфолин и октадециламин.

Подходящие полиамины могут быть выбраны из любых соединений, включающих две или более аминогруппы. Подходящие полиамины включают полиалкиленполиамины, например, в которых алкиленовый компонент содержит от

1 до 6, предпочтительно от 1 до 4, наиболее предпочтительно от 2 до 3 атомов углерода. Предпочтительными полиаминами являются полиэтиленполиамины.

Полиамин содержит от 2 до 15 атомов азота, предпочтительно от 2 до 10 атомов азота, более предпочтительно от 2 до 8 атомов азота. В особенно предпочтительных примерах осуществления амин, применяемый для получения моющей добавки-продукта реакции Манниха, включает диамин.

Полиамины могут быть выбраны из любых соединений, включающих две или более аминогруппы. Предпочтительно полиамин представляет собой полиалкиленполиамин (под которым понимают алкиленполиамин или полиалкиленполиамин; в каждом случае в определении "полиамина" включен диамин). Предпочтительно полиамин представляет собой полиалкиленполиамин, в котором алкиленовый компонент содержит от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 4, наиболее предпочтительно от 2 до 3 атомов углерода. Наиболее предпочтительно полиамин представляет собой (поли)этиленполиамин (то есть этиленполиамин или полиэтиленполиамин).

Предпочтительно полиамин содержит от 2 до 15 атомов азота, предпочтительно от 2 до 10 атомов азота, более предпочтительно от 2 до 8 атомов азота.

Полиамин может быть, например, выбран из этилендиамина, диметиламинопропиламина, диэтилентриамина, триэтилтетрамина, тетраэтиленпентамина, пентаэтиленгексамина, гексаэтиленгептамина, гептаэтиленоктамина, пропан-1,2-диамина, 2(2-амино-этиламино)этанола и N,N-бис-(2-аминоэтил)этилендиамина, $(N(CH_2CH_2NH_2)_3)$. Наиболее предпочтительно полиамин включает тетраэтиленпентамин или этилендиамин. Предпочтительные добавки-продукты реакции Манниха этого типа рассмотрены в патенте US 5876468.

Коммерчески доступные источники полиаминов обычно содержат смеси изомеров и/или олигомеров, и продукты, полученные из таких коммерчески доступных смесей, включены в объем настоящего изобретения.

В некоторых предпочтительных примерах осуществления первичный или вторичный амин имеет только одну реакционноспособную первичную или вторичную аминогруппу. Такие амины включают моноамины, рассмотренные выше, в частности, вторичные моноамины и полиамины, имеющие только одну реакционноспособную первичную или вторичную аминогруппу, такие как диалкилалкилендиамины. Предпочтительные добавки этого типа, являющиеся продуктами реакции Манниха, рассмотрены в документах US 5725612, US 5634951 и US 6800103.

Кроме добавки (добавок) на основе четвертичных аммониевых солей, бензина и других рассмотренных выше компонентов а) - е), топливные композиции согласно изобретению необязательно могут содержать непрореагировавшие исходные материалы и другие продукты реакции, а также любые из других добавок, традиционно добавляемых в бензин, такие как, например, другие моющие добавки, диспергирующие добавки, антиоксиданты, противообледенители, деактиваторы металлов, добавки, повышающие смазывающую способность, модификаторы трения, добавки, препятствующие помутнению, ингибиторы коррозии, красители, маркеры, присадки, повышающие октановое число, добавки, препятствующие усиленному износу клапанного седла, стабилизаторы, деэмульгирующие средства, антивспениватели, добавки, маскирующие запахи, электропроводящие присадки, присадки для интенсификации горения и т.д.

В принципе, такие дополнительные ингредиенты могут быть добавлены в четвертичное аммониевое соединение (соединения) по отдельности, но предпочтительно, для удобства и единообразия дозирования все добавки включают в общую композицию,

содержащую добавки.

В предпочтительных примерах осуществления топливные композиции согласно изобретению содержат добавку на основе четвертичных аммониевых солей и одну или более моющих добавок, модификатор трения и носитель.

5 Предпочтительно топливные композиции согласно изобретению содержат добавку на основе четвертичных аммониевых солей и две или более моющих добавок, модификатор трения и носитель.

Предпочтительно топливные композиции согласно изобретению содержат добавку на основе четвертичных аммониевых солей, моющую добавку, модификатор трения и
10 носитель.

Предпочтительно четвертичные аммониевые соединения и дополнительные добавки (если таковые имеются) содержатся в топливе, находящемся в резервуаре для хранения топлива, из которого происходит подача в двигатель. Несмотря на то, что они могут быть смешаны с топливом в резервуаре для хранения, предпочтительно они находятся
15 в массе топлива, которое закачивают в резервуар для хранения.

Добавка на основе четвертичных аммониевых солей может быть добавлена в бензиновое топливо на любом подходящем этапе производственно-сбытовой цепочки. Например, добавки могут быть добавлены в топливо на нефтеперерабатывающем заводе, на участке распределительного терминала или после транспортировки топлива
20 с распределительного терминала. Если добавку добавляют в топливо после его транспортировки с распределительного терминала, то это называют послепродажным применением добавки. Послепродажное применение включает такие обстоятельства, как внесение добавки в топливо, находящееся в танкере, применяемом для доставки, непосредственно в емкость для незатаренных материалов, принадлежащую покупателю,
25 или непосредственно в автоцистерну, принадлежащую конечному пользователю. Послепродажное применение может включать поставку добавки к топливу в небольших бутылках, подходящих для непосредственного добавления в резервуары для хранения топлива или автоцистерны.

Настоящее изобретение относится к улучшенному снижению выбросов твердых частиц из двигателей с непосредственным впрыском топлива и принудительным
30 зажиганием, которое включает сжигание бензиновых топливных композиций, включающих добавку на основе четвертичной аммониевой соли.

Под снижением выбросов твердых частиц подразумевают, что содержание твердых частиц, высвобождаемых с потоком выхлопных газов из двигателя с непосредственным
35 впрыском топлива и принудительным зажиганием при сжигании бензинового топлива, включающего добавку, оказывается ниже содержания твердых частиц, высвобождаемых при сжигании такого же топлива в таком же двигателе, при условии, что такое же топливо не содержит указанной добавки.

Содержание твердых частиц, высвобождаемых с потоком выхлопных газов, может
40 быть измерено любыми подходящими средствами, и такие средства известны специалистам в данной области техники. Предпочтительно определяют количество твердых частиц в заданном объеме выхлопного газа.

Один из предпочтительных способов, которым могут быть определены выбросы твердых частиц, рассмотрен в Примере 3.

45 Наряду со снижением количества выбрасываемых твердых частиц, применение настоящего изобретения предпочтительно позволяет снижать общую массу выбрасываемых твердых частиц.

В некоторых примерах осуществления применение настоящего изобретения приводит

к снижению количества выбрасываемых твердых частиц в единичном объеме выхлопного газа.

В некоторых примерах осуществления применение настоящего изобретения приводит к снижению общей массы выбрасываемых твердых частиц в единичном объеме выхлопного газа.

В некоторых примерах осуществления применение настоящего изобретения приводит к снижению общей массы и количества выбрасываемых твердых частиц в единичном объеме выхлопного газа.

Применение настоящего изобретения приводит к снижению выбросов твердых частиц из двигателя с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием. В некоторых примерах осуществления выхлопные газы, выбрасываемые из двигателя, могут быть пропущены через фильтр для улавливания частиц. В таких примерах осуществления настоящего изобретения может эффективно снижаться содержание твердых частиц в выхлопных газах, которые проходят через фильтр. Это может приводить к увеличению срока службы фильтра для улавливания частиц и/или к увеличению интервалов между циклами технического обслуживания и/или к увеличению интервалов между циклами регенерации.

Таким образом, настоящее изобретение может относиться к применению четвертичного аммониевого соединения в качестве добавки в бензиновую топливную композицию с целью улучшения рабочих показателей фильтра для улавливания частиц, установленного в системе выпуска двигателя с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием, где улучшение рабочих показателей выбрано из:

- увеличения срока службы;
- увеличения интервалов между циклами технического обслуживания; и
- увеличения интервалов между циклами регенерации.

Ниже изобретение рассмотрено более подробно с помощью следующих неограничивающих примеров. В приведенных ниже примерах величины добавляемых количеств, указанные в частях на миллион, относятся к количеству активного ингредиента, а не к количеству добавляемой композиции, содержащей активный ингредиент. Все части на миллион представляют собой массовые части.

ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Пример 1

Промежуточная Добавка А, продукт реакции замещенного гидрокарбилем ацилирующего агента и соединения, имеющего формулу (В1), была получена следующим образом:

554,36 г (0,467 моль) PIBSA (полученного из PIB с MW=1000 и малеинового ангидрида) помещали в емкость объемом 1 литр. Смесь перемешивали и нагревали в атмосфере азота до 120°C. В течение 1 часа добавляли 47,72 г (0,467 моль) DMAPA, и смесь нагревали до 140°C в течение 3 часов при одновременном удалении воды с помощью ловушки Дина-Старка.

Примечание: здесь PIB означает полиизобутен; PIBSA означает замещенный полиизобутенилом янтарный ангидрид; DMAPA означает диметиламинопропиламин.

Пример 2

Добавка В, т.е. добавка, включающая добавку на основе четвертичной аммониевой соли согласно настоящему изобретению, была получена следующим образом:

333,49 г (0,262 моль) добавки А смешивали с 39,92 (0,262 моль) метилсалицилата в атмосфере азота. Смесь перемешивали и нагревали до 140°C в течение 8 часов.

Содержание нелетучих ингредиентов доводили до 60% масс, добавлением Carotax 20.

Получаемую в этой реакции смесь продуктов применяли без дополнительной обработки в качестве добавки В; смесь содержала добавку на основе четвертичной аммониевой соли (солей) согласно настоящему изобретению, а также непрореагировавшие исходные материалы, другие продукты реакции и растворитель.

5 Пример 3

Были получены бензиновые композиции, включающие добавки, перечисленные в Таблице 2, которые добавляли к аликвотам, отобраным от одной общей партии эталонного топлива RF83-8-91.

10 Ниже в Таблице 1 перечислены технические характеристики эталонного топлива RF83-8-91.

Таблица 1

Анализ	Характеристика	Результаты	Способы
Вычисленная низшая теплотворная способность	-	42,89 МДж/кг	*ГХ-Вычислено
Отношение С/Н	-	6,770	
Индукционный период	≥480	>528 минут	NF EN ISO 7536
Содержание фактических промытых смол	≤4	<1 мг/100 мл	NF EN ISO 6246
Содержание фосфора	≤0,0013	<0,0013 г/л	ASTM D 3231
Содержание свинца	≤0,005	<0,005 г/л	ASTM D 3237
Испытание на коррозию на медной пластинке, 3 часа, 50°C	1a - 1b	1b	NF EN ISO 2160
Плотность при 15°C	745,0 - 765,0	753,2 кг/м ³	ASTM D 1298
Давление паров	550 - 650 мбар	605 мбар	ISO 3007

	Анализ	Характеристика	Результаты	Способы
5	IP	24,0 - 40,0	33,6 °C	ASTM D 86
	5 % об.	-	46,9 °C	
	10 % об.	42,0 - 58,0	52,4 °C	
	20 % об.	-	60,2 °C	
	30 % об.	-	70,4 °C	
10	40 % об.	-	85,6 °C	
	50 % об.	90,0 - 110,0	103,4 °C	
	60 % об.	-	114,9 °C	
	70 % об.	-	123,9 °C	
15	80 % об.	-	140,0 °C	
	90 % об.	155,0 - 180,0	173,4 °C	
	95 % об.	-	189,0 °C	
	FP	190,0 - 215,0	197,3 °C	
20	Остаток	≤2,0	0,7 % (об./об.)	
	Потери	-	2,2 % (об./об.)	
	E 70 °C	-	30,0 % (об./об.)	
	E 100 °C	-	48,2 % (об./об.)	
25	E 150 °C	-	83,4 % (об./об.)	
	E 180 °C	-	92,2 % (об./об.)	
30	Содержание насыщенных соединений	-	49,7 % (об./об.)	NF M 07-086
	Содержание олефинов	10,0 - 14,0	12,1 % (об./об.)	
	Содержание ароматических соединений	≤45,0	38,2 % (об./об.)	
	Содержание кислорода	≤0,1	<0,1 % (м/м)	
35	Содержание бензола	≤5,0	0,4 % (об./об.)	ASTM D 3606
	Исследовательское октановое число	≥95,0	индекс 97,5	NF EN ISO 5164
	Моторное октановое число	≥85,0	индекс 85,7	NF EN ISO 5163
40	Содержание серы	≤400	0,8 мг/кг	ASTM D 4294

*ГХ – газовая хроматография

Были приготовлены композиции, указанные в Таблице 2, и выбросы твердых частиц были определены следующим образом:

Испытание на автомобиле выполняли на стенде для динамометрического испытания шасси с применением двигателя BMW B48 с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием. Применяемый автомобиль представлял собой mini Cooper

С с газотурбинным нагнетателем воздуха и рабочим объемом двигателя 1998 кубических сантиметров. Двигатель работал с постоянной скоростью 3500 об./мин. в течение 24 часов.

Систему для определения количества частиц и выбросов соединяли непосредственно с выхлопной трубой автомобиля.

Установка состояла из расходомера выхлопного газа (AVL EFM), установки измерения выброса газа (AVL GAS PEMS) и счетчика частиц (AVL PN PEMS).

После того, как газ покидает выхлопную трубу, он непосредственно попадает в расходомер выхлопного газа и проходит зонд, который отбирает требуемый объем газа для дополнительного анализа в установке измерения выброса газа и в счетчике частиц. Оставшийся поток газа высвобождается во внешнюю среду и удаляется системой вытяжной вентиляции. Перед проведением каждого испытания система проводит процедуру калибровки, которая необходима для минимизации вариаций измерения. Вся установка представляет собой предоставленную AVL систему, которая также может быть применена для испытаний на открытой дороге. Для работы на испытательном стенде она установлена внутри автомобиля с помощью рамы.

Для вычисления представленных в таблице конечных значений применяют следующую формулу:

$$PE = (PN \cdot EF \cdot vol \cdot 1000000) / (v / 3600)$$

где:

PE - выброс частиц, единицы/км

PN - количество частиц, единицы/см³

EF vol - объем потока выхлопных газов м³/с

v - скорость автомобиля, км/ч

Количества выражены в масс. частях на миллион от общей массы добавки (нелетучие вещества), добавленной в базовое бензиновое топливо.

Таблица 2

30

Композиция	Добавка В (мг/кг)	Добавка С (мг/кг)	Добавка D (мг/кг)	Добавка E (мг/кг)	Твердые частицы (единицы/см ³)
Базовое топливо С	-	-	-	-	3,4 × 10 ⁷
1	250 (150)	-	-	-	9,1 × 10 ³
2	150 (90)	-	-	-	5,6 × 10 ⁴
3	50 (30)	-	-	-	1,1 × 10 ⁷
4 (сравнительный)	-	1200	-	-	2,3 × 10 ⁷
5 (сравнительный)	-	-	500	-	1,6 × 10 ⁷
6 (сравнительный)	-	-	-	500	3,0 × 10 ⁷

Добавка С (сравнительная) представляет собой полностью скомпонованный комплект добавок для бензинового топлива, включающий моющую добавку, содержащую полиизобутенилсукцинимид (англ. polyisobutenyl succinimide, сокр. PIBSI).

Добавка D (сравнительная) представляет собой полностью скомпонованный комплект добавок для бензинового топлива, включающий моющую добавку, являющуюся продуктом реакции Манниха.

Добавка Е (сравнительная) представляет собой полностью скомпонованный комплект добавок для бензинового топлива, включающий мощую добавку, содержащую полиизобутенамин.

Приведенные выше результаты также представлены на Фиг. 1.

5

(57) Формула изобретения

1. Применение четвертичного аммониевого соединения в качестве добавки для бензиновой композиции для снижения выбросов твердых частиц из двигателя с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием; в котором четвертичное аммониевое соединение представляет собой продукт реакции азотсодержащего соединения, включающего по меньшей мере одну третичную аминогруппу, и кватернизирующего агента, где азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, может быть выбрано из:

(i) продукта реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента и соединения, включающего по меньшей мере одну третичную аминогруппу и первичную аминогруппу, вторичную аминогруппу или спиртовую группу;

(ii) третичного амина, имеющего формулу $R^1R^2R^3N$, в которой каждый из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой алкильную группу или гидроксильную группу, содержащую от 1 до 50 атомов углерода; и где кватернизирующий агент выбран из сложного эфира карбоновой кислоты, имеющего формулу R^5COOR^0 , алкилнитратов и эпоксидов; где R^0 представляет собой C_1 - C_7 алкильную группу, а R^5 представляет собой остаток карбоновой кислоты, выбранной из замещенной ароматической карбоновой кислоты, α -гидроксикарбоновой кислоты и поликарбоновой кислоты.

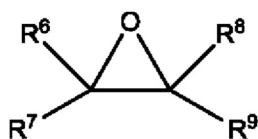
2. Применение по п. 1, в котором азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, представляет собой продукт реакции спирта или амина, включающего третичную аминогруппу, и замещенной янтарной кислоты или ее ангидрида; причем предпочтительно янтарная кислота или ее ангидрид замещены полиизобутенильной группой, среднечисловая молекулярная масса которой составляет от 170 до 2800, предпочтительно от 450 до 1500.

3. Применение по п. 1 или 2, в котором спирт или амин, включающий третичную аминогруппу, выбран из диметиламинопропанола, диметиламинопропиламина, N,N-диэтил-1,3-диаминопропана, N,N-диметилэтилендиамина, N,N-диэтилэтилендиамина, N,N-дибутилэтилендиамина или комбинаций перечисленных веществ.

4. Применение по любому из предшествующих пунктов, в котором кватернизирующий агент представляет собой сложный эфир карбоновой кислоты, выбранной из одной или более следующих кислот: щавелевой кислоты, фталевой кислоты, салициловой кислоты, малеиновой кислоты, малоновой кислоты, лимонной кислоты, нитробензойной кислоты, аминобензойной кислоты и 2,4,6-тригидроксибензойной кислоты; причем предпочтительно кватернизирующий агент выбран из диметиллоксалата, метил-2-нитробензоата, диметилфталата, диметилтартрата и метилсалицилата.

5. Применение по п. 1, в котором кватернизирующий агент выбран из эпоксидов, где эпоксид имеет следующую формулу:

45



в которой каждый из R^6 , R^7 , R^8 , R^9 независимо выбран из водорода или необязательно замещенной алкильной, алкенильной или арильной группы, при условии, что по меньшей мере один из R^6 , R^7 , R^8 и R^9 представляет собой водород; причем предпочтительно
5 каждый из R^6 , R^7 и R^8 представляет собой водород, а R^9 выбран из фенила, необязательно замещенной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, водорода, CH_2OR^{10} или CH_2OCOR^{11} , в которых каждый из R^{10} и R^{11} представляет собой необязательно замещенную алкильную или арильную группу,
10 содержащую от 1 до 20 атомов углерода.

6. Применение по п. 5, в котором эпоксид выбран из оксида стирола, этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксида, оксида стильбена и простого изопропилглицидилового эфира.

7. Применение по любому из пп. 1, 5 или 6, в котором эпоксидные кватернизирующие
15 агенты применены в комбинации с кислотой.

8. Применение по п. 7, в котором кислота выбрана из:

- простой кислоты, имеющей небольшую молекулу, выбранной из муравьиной кислоты, уксусной кислоты, пропионовой кислоты и масляной кислоты;

- жирной кислоты; и

20 - замещенного гидрокарбиллом производного фталевой кислоты или янтарной кислоты, включающего карбоксильную функциональную группу.

9. Применение по любому из предшествующих пунктов, в котором бензиновая композиция дополнительно включает один или более дополнительных компонентов, выбранных из:

25 а) масел-носителей;

б) ацилированных азотсодержащих соединений, которые представляют собой продукт реакции ацилирующего агента, полученного из карбоновой кислоты, и амина;

с) замещенных гидрокарбиллом аминов, в которых гидрокарбильный заместитель является по существу алифатическим и содержит по меньшей мере 8 атомов углерода;

30 д) добавок на основе оснований Манниха, включающих азотсодержащие продукты конденсации фенола, альдегида и первичного или вторичного амина; и

е) ароматических сложных эфиров полиалкилфеноксиалканола.

10. Применение четвертичного аммониевого соединения в качестве добавки в бензиновую топливную композицию для улучшения рабочих показателей фильтра для
35 улавливания частиц, установленного в системе выпуска двигателя с непосредственным впрыском топлива и принудительным зажиганием, где улучшение рабочих показателей выбрано из:

- увеличения срока службы;

- увеличения интервалов между циклами технического обслуживания; и

40 - увеличения интервалов между циклами регенерации;

причем четвертичное аммониевое соединение представляет собой продукт реакции азотсодержащего соединения, включающего по меньшей мере одну третичную аминогруппу, и кватернизирующего агента, где азотсодержащее соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, может быть

45 выбрано из:

(i) продукта реакции замещенного гидрокарбиллом ацилирующего агента и соединения, включающего по меньшей мере одну третичную аминогруппу и первичную аминогруппу, вторичную аминогруппу или спиртовую группу; и

(ii) третичного амина, имеющего формулу $R^1R^2R^3N$, в которой каждый из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой алкильную группу или гидроксильную группу; содержащую от 1 до 50 атомов углерода; и

5 где кватернизирующий агент выбран из сложного эфира карбоновой кислоты, имеющего формулу R^5COOR^0 , алкилнитратов и эпоксидов; где R^0 представляет собой C_1-C_7 алкильную группу, а R^5 представляет собой остаток карбоновой кислоты, выбранной из замещенной ароматической карбоновой кислоты, α -гидроксикарбоновой кислоты и поликарбоновой кислоты.

10

15

20

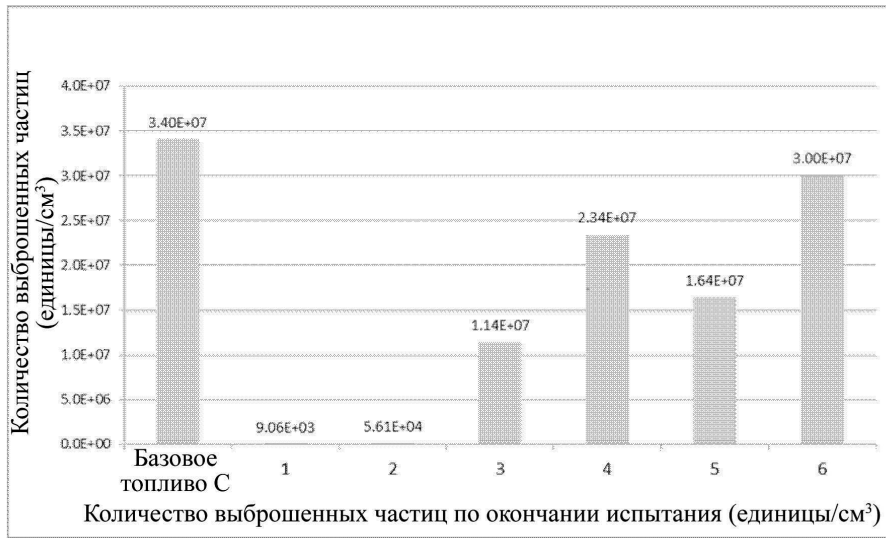
25

30

35

40

45



ФИГ. 1