



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111465676 B

(45) 授权公告日 2023.01.06

(21) 申请号 201880067016.0

(72) 发明人 S.V. 菲利普

(22) 申请日 2018.08.13

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111465676 A

专利代理师 童春媛 杨戩

(43) 申请公布日 2020.07.28

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C10L 1/232 (2006.01)

1713009.7 2017.08.14 GB

C10L 1/233 (2006.01)

C10L 10/10 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.14

(56) 对比文件

US 4304712 A, 1981.12.08

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/071873 2018.08.13

KR 20120102381 A, 2012.09.18

WO 2006094210 A2, 2006.09.08

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/034581 EN 2019.02.21

US H2135 H, 2005.12.06

US 1833429 A, 1931.11.24

(73) 专利权人 英国石油国际有限公司
地址 英国米德尔塞克斯郡

审查员 方正

权利要求书4页 说明书17页 附图4页

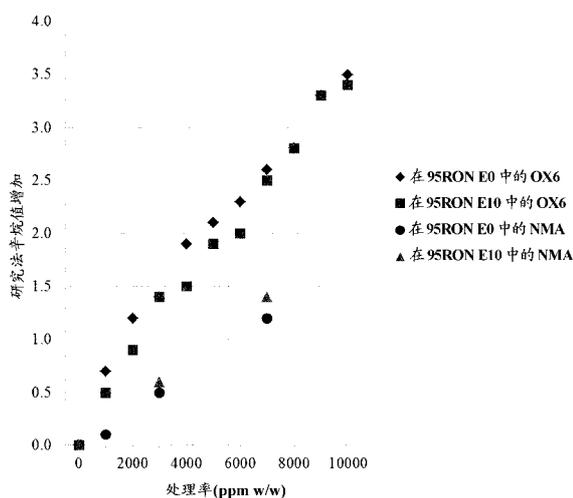
(54) 发明名称

减少氧化的方法

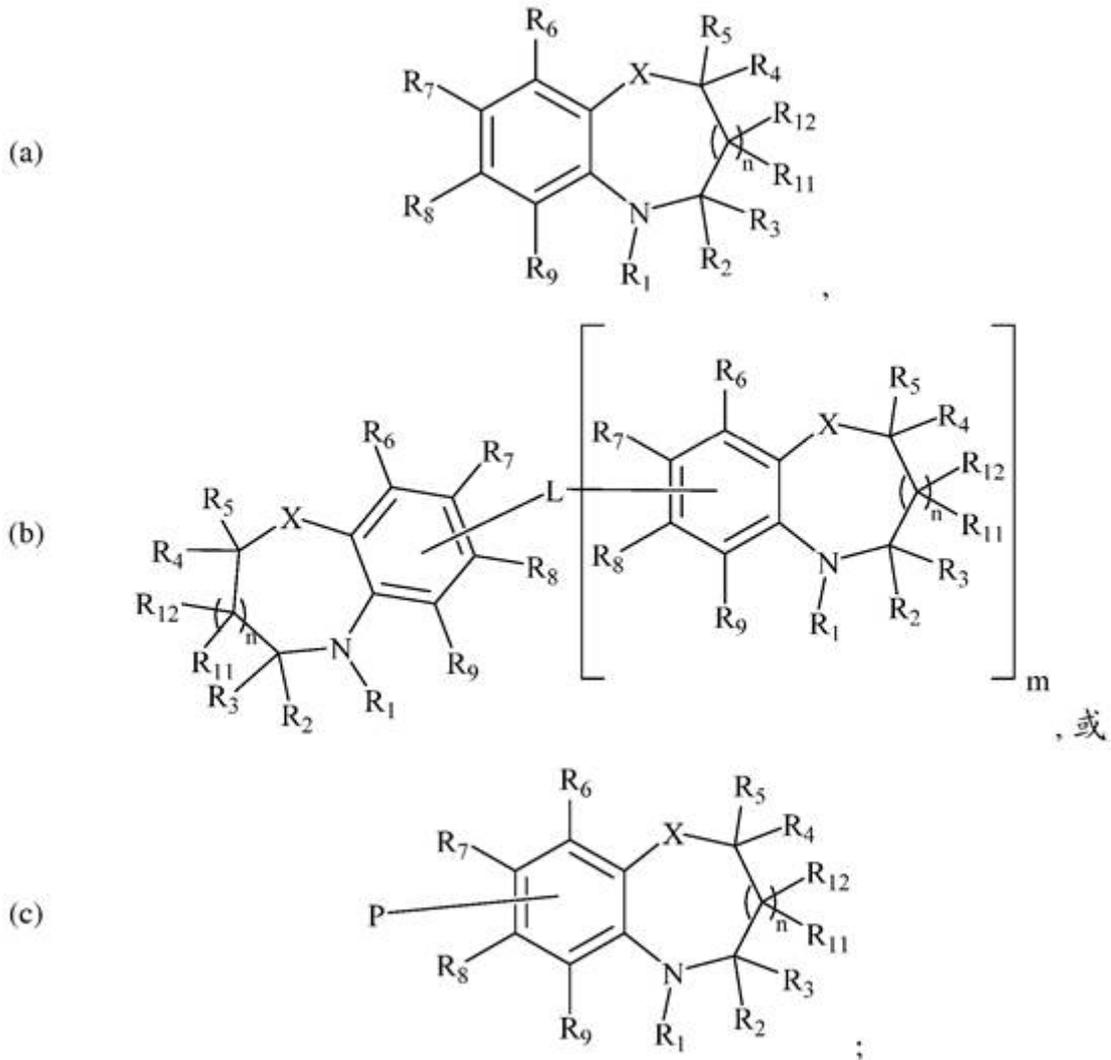
(57) 摘要

减少烃流体氧化的趋势的方法,包括将具有包含与6或7元饱和杂环共享两个相邻芳族碳原子的6元芳族环的化学结构的添加剂与所述烃流体组合,所述6或7元饱和杂环包含直接键合到一个共享碳原子上以形成仲胺的氮原子和选自直接键合到另一个共享碳原子上的氧或氮的原子,所述6或7元杂环中的其余原子为碳。所述添加剂也可以用于保护其中使用烃流体的系统免受氧化影响。

在 95RON E0 和 95RON E10 中的 OX6 和 NMA



1. 一种减少烃流体氧化的趋势的方法,所述方法包括将添加剂与所述烃流体组合,其中所述添加剂具有下式:



其中:

R_1 是氢;

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、烷氧基-烷基、仲胺和叔胺基团;

R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、烷氧基-烷基、仲胺和叔胺基团;

X选自-O-或-NR₁₀-,其中 R_{10} 选自氢和烷基;

n是0或1;

L是连接基团;

m是1、2或3;并且

P是含聚合物的基团或衍生自脂肪酸的基团,

条件是,当所述添加剂具有式(b)或(c)时,在每个6元芳族环上的 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 中的一个分别被所述连接基团L或所述含聚合物的基团P取代。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地选自氢和烷基。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地选自氢、烷基和烷氧基。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 中的至少一个选

自除氢外的基团。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 中不超过五个选自除氢外的基团。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中 R_2 和 R_3 中的至少一个是氢。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中 R_4 、 R_5 、 R_7 和 R_8 中的至少一个选自甲基、乙基、丙基和丁基,并且其余的 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 是氢。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中 R_4 、 R_5 、 R_7 和 R_8 中至少一个是甲基,并且其余的 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 是氢。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中X是 $-O-$ 或 $-NR_{10}-$,其中 R_{10} 选自氢、甲基、乙基、丙基和丁基。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中X是 $-O-$ 。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中n是0。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中m是1。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中:

L选自 $-R_{13}-$ 、 $-O-R_{13}-O-$ 、 $-O-(R_{14}O)_p-$ 和 $-OC(O)-R_{13}-C(O)O-$,其中:

R_{13} 选自烷二基和烯二基;

R_{14} 选自烷二基;并且

p是1至30。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中:

R_{13} 选自 C_{1-30} 烷二基和 C_{1-30} 烯二基;并且

R_{14} 选自 C_{1-10} 烷二基。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中m是2或3。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中:

L选自 $-O-R_{15}-CH_{3-m}(R_{15}-O-)_m$ 和 $-OC(O)-R_{15}-CH_{3-m}(R_{15}-C(O)O-)_m$,其中 R_{15} 选自烷二基和烯二基。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中:

R_{15} 选自 C_{1-10} 烷二基和 C_{1-10} 烯二基。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中P是具有以下结构的含聚合物的基团:

-A-B-C

其中:

A存在或不存在,并且选自 $-O-$ 、 $-OR_{16}-$ 和 $-R_{16}-$,其中 R_{16} 选自烷二基和烯二基;

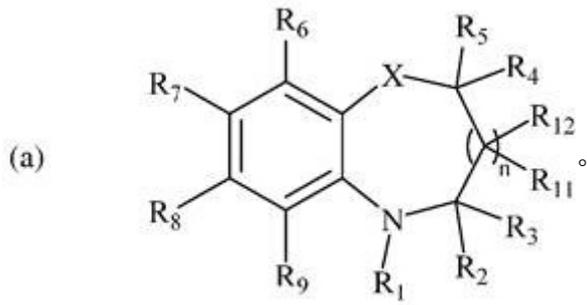
B是聚合物;以及

C选自烷基和烷氧基。

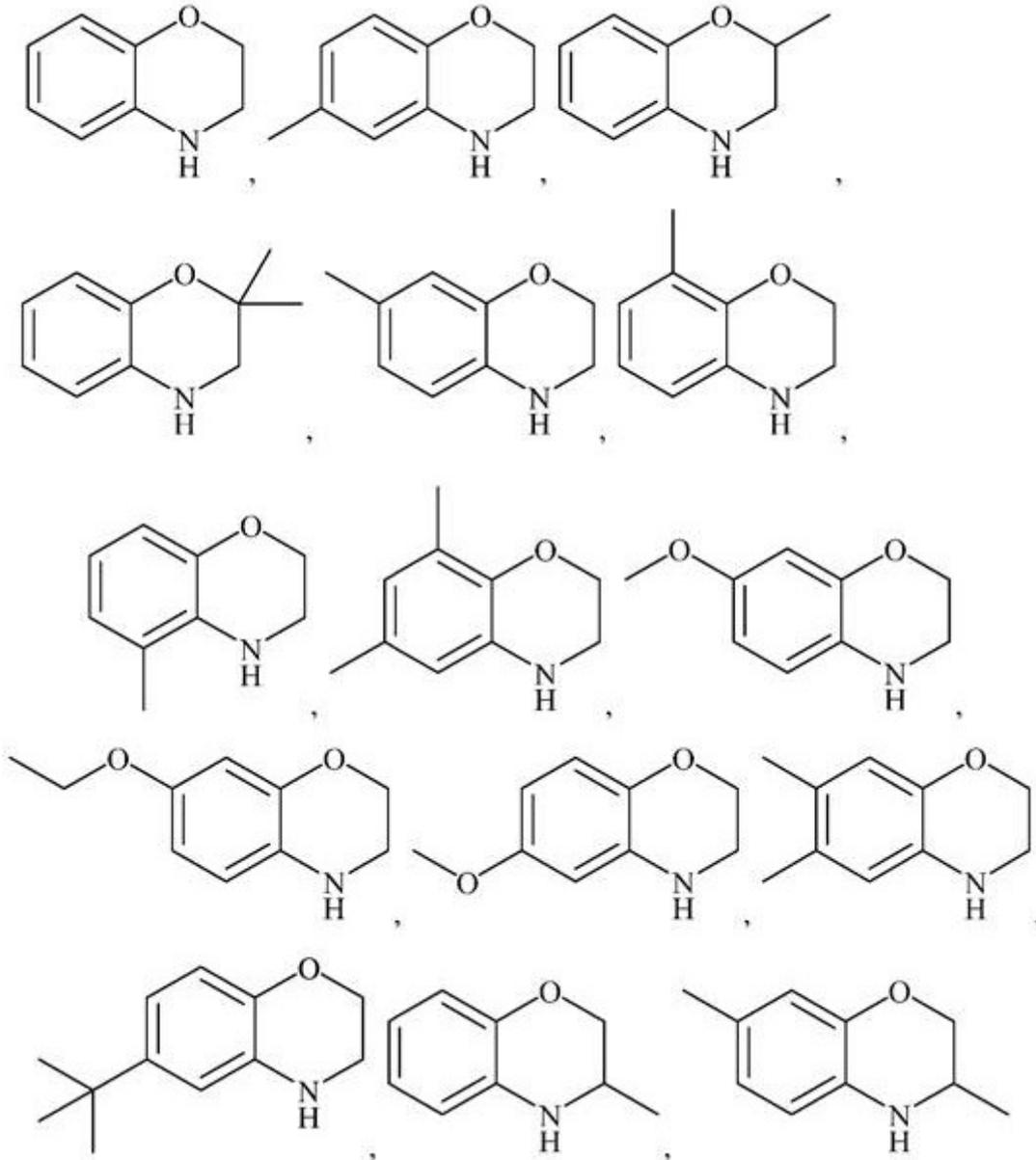
19. 根据权利要求18所述的方法,其中 R_{16} 选自 C_{1-10} 烷二基和 C_{1-10} 烯二基;B是聚烯烃或聚醚;并且C选自 C_{1-20} 烷基和 C_{1-20} 烷氧基。

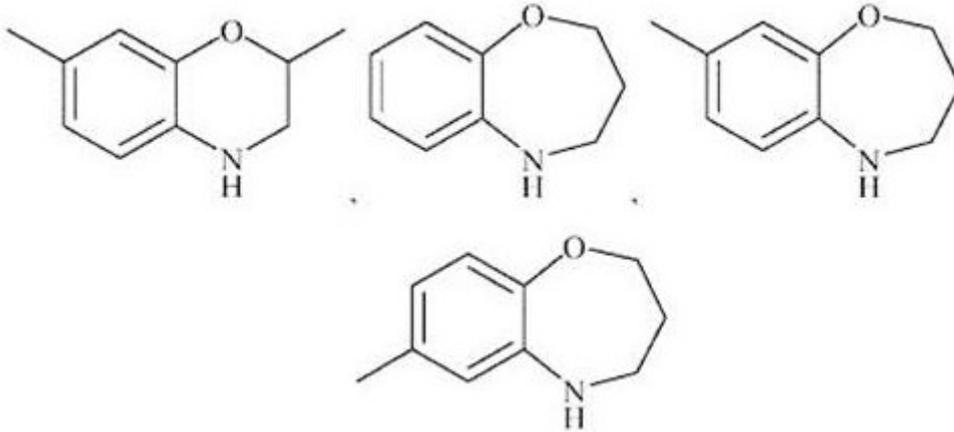
20. 根据权利要求1所述的方法,其中P是具有结构 $-OC(O)-R_{15}$ 的衍生自脂肪酸的基团,其中 R_{15} 是 C_{1-26} 烃链。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中所述添加剂具有下式:

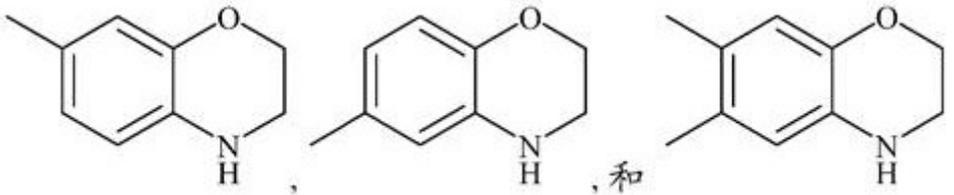


22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述添加剂选自:





23. 根据权利要求21所述的方法,其中所述添加剂选自:



24. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述烃流体是燃料。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述燃料用于火花点火内燃发动机。

26. 根据权利要求24所述的方法,其中所述方法用于提高燃料的辛烷值。

27. 根据权利要求24所述的方法,其中所述燃料用于压缩点火内燃发动机。

28. 根据权利要求25至27中任一项所述的方法,其中所述添加剂以至多1%添加剂重量/基础燃料重量的量与所述燃料组合。

29. 根据权利要求1至23中任一项所述的方法,其中所述烃流体是润滑剂。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中所述润滑剂是发动机润滑剂或工业润滑剂。

31. 根据权利要求29所述的方法,其中所述添加剂以至多5%添加剂重量/基础油重量的量与所述润滑剂组合。

32. 根据权利要求1至23中任一项所述的方法,其中所述烃流体含有另外的抗氧化剂。

33. 一种保护其中使用烃流体的系统免受氧化影响的方法,所述方法包括将权利要求1-23中任一项所限定的添加剂与所述烃流体组合。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中所述系统包括发动机。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中所述发动机是内燃发动机。

36. 根据权利要求33所述的方法,其中所述方法包括保护发动机表面免受氧化影响。

37. 根据权利要求36所述的方法,其中所述方法包括保护选自活塞、喷射器、进气阀、涡轮增压器和燃烧室的发动机组件的一部分的表面免于沉积物形成。

减少氧化的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改进烃流体的特性的方法。特别地,本发明涉及在减少烃流体(如用于内燃发动机的燃料和润滑剂)氧化的趋势的方法中使用的添加剂。还提供了所述添加剂作为抗氧化剂的用途。

背景技术

[0002] 内燃发动机广泛地用于家庭用和工业用的动力。例如,内燃发动机通常在汽车工业中用于为诸如客车的车辆提供动力。

[0003] 燃料和润滑剂是用于内燃发动机的烃流体。在烃流体的储存、运输或使用期间遇到的某些条件下,可能产生自由基。这些自由基导致烃流体的氧化。

[0004] 可以产生自由基的一种机制是来自:由于例如在流体的精炼、储存或运输期间与空气的表面接触而溶解在烃流体中的氧。在暴露于UV光时,氧可能被氧化,从而产生自由基。在发动机中燃烧期间遇到的热量也可促进烃流体中自由基的产生。

[0005] 发动机的性能会被发动机中使用的烃流体的氧化显著地妨碍。这是因为,一旦形成自由基,它们就可以与存在于烃流体中的不饱和烃物质如烯烃反应,导致聚合。所得聚合物通常是不溶的,并且可能沉积在发动机表面上。一旦沉积,残余物可能阻碍发动机部件的移动,阻塞过滤器和入口/出口(诸如燃料喷射器和空气喷射器),减少热传递并使发动机润滑剂变稠。

[0006] 为了减少氧化,通常将抗氧化添加剂添加到烃流体中。抗氧化剂旨在最小化和延迟烃流体中氧化的开始。这可以通过多种方式实现,其中的一种是自由基猝灭。

[0007] 芳族胺和受阻酚先前已经被用作抗氧化剂。由于这些化合物可以以稳定的自由基形式存在,它们可以充当自由基清除剂,由此破坏在烃流体中发生的自由基链式反应(参见例如Lubricant Additives: Chemistry and Applications,第2版,2009, Leslie R. Rudnick)。

[0008] WO 2007/012580公开了四氢苯并噁嗪作为稳定剂用于稳定无生命有机材料,特别是涡轮燃料,以抵抗光、酸和热的影响。

[0009] GB 2 308 849公开了用作抗爆震剂的二氢苯并噁嗪衍生物。

[0010] 仍然需要能够减少烃流体(如用于内燃发动机的燃料和润滑剂)中的氧化的其他添加剂。

发明内容

[0011] 现在已经惊奇地发现,具有包含与6或7元饱和杂环共享两个相邻芳族碳原子的6元芳族环的化学结构的添加剂在用于内燃发动机的烃流体中提供作为抗氧化剂的显著效果,所述6或7元饱和杂环包含直接键合到一个共享碳原子上以形成仲胺的氮原子和选自直接键合到另一个共享碳原子上的氧或氮的原子,所述6或7元杂环中的其余原子为碳。

[0012] 因此,本发明提供一种减少烃流体氧化的趋势的方法,所述方法包括将具有包含

与6或7元饱和杂环共享两个相邻芳族碳原子的6元芳族环的化学结构的添加剂与所述烃流体组合,所述6或7元饱和杂环包含直接键合到一个共享碳原子上以形成仲胺的氮原子和选自直接键合到另一个共享碳原子上的氧或氮的原子,所述6或7元杂环中的其余原子为碳。

[0013] 本发明还提供一种保护其中使用烃流体的系统免受氧化影响的方法,所述方法包括将本文所述的抗氧化添加剂与所述烃流体组合。

[0014] 还提供本文所述的抗氧化添加剂作为烃流体中的抗氧化剂的用途,以及本文所述的抗氧化添加剂用于保护其中使用烃流体的系统免受氧化影响的用途。

附图说明

[0015] 图1a-c示出当用不同量的本文所述的抗氧化添加剂处理时燃料的辛烷值(RON和MON两者)变化的曲线图。具体地,图1a示出具有为90的添加前RON的E0燃料的辛烷值变化的曲线图;图1b示出具有为95的添加前RON的E0燃料的辛烷值变化的曲线图;并且图1c示出具有为95的添加前RON的E10燃料的辛烷值变化的曲线图。

[0016] 图2a-c示出比较当用本文所述的抗氧化添加剂和N-甲基苯胺处理时燃料的辛烷值(RON和MON两者)变化的曲线图。具体地,图2a示出E0和E10燃料的辛烷值变化相对于处理率的曲线图;图2b示出在0.67% w/w的处理率下E0燃料的辛烷值变化的曲线图;并且图2c示出在0.67% w/w的处理率下E10燃料的辛烷值变化的曲线图。

具体实施方式

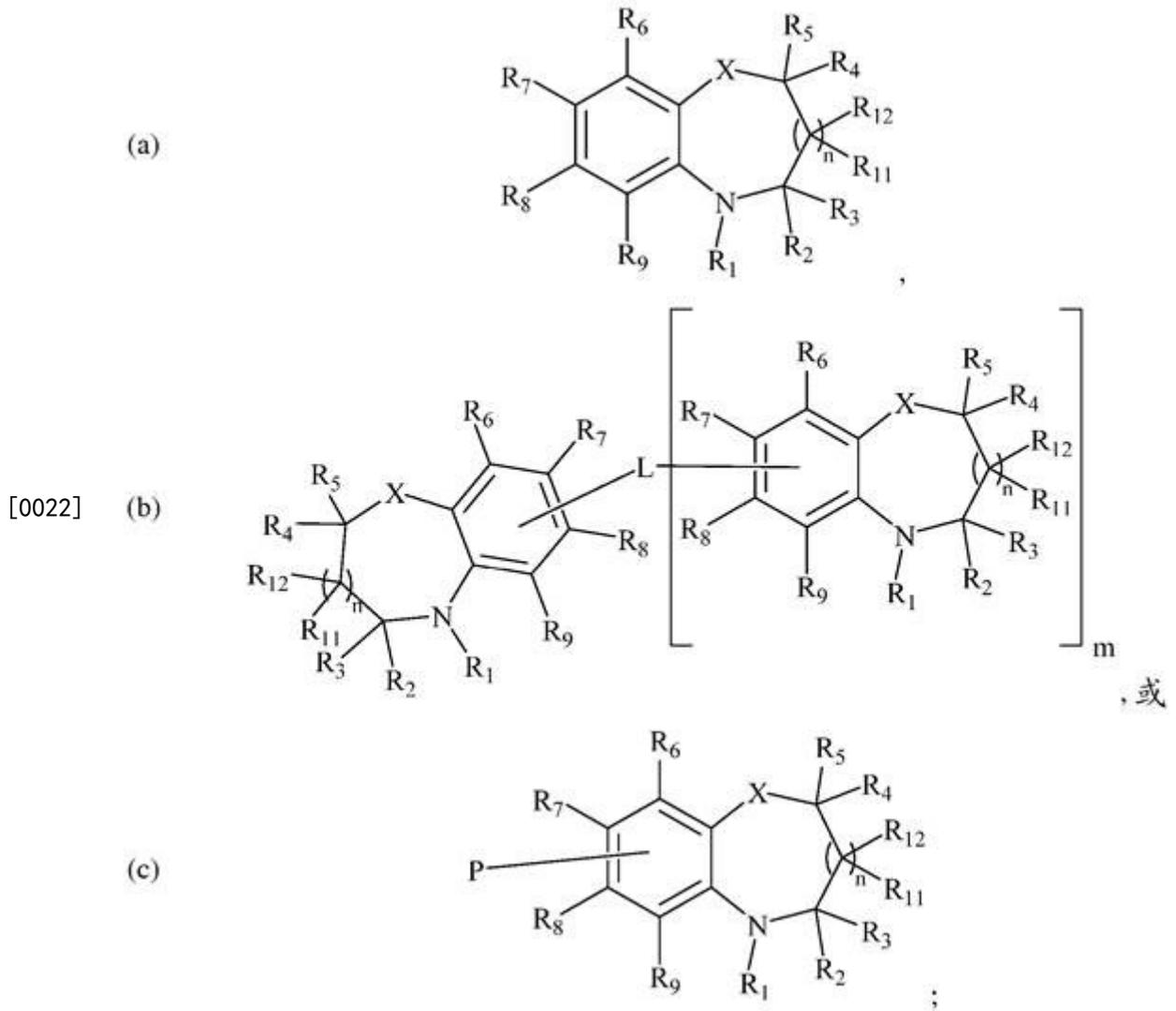
[0017] 抗氧化添加剂

[0018] 本发明提供其中使用添加剂来减少烃流体中(诸如燃料或润滑剂中)的氧化的方法和用途。

[0019] 所述抗氧化添加剂具有包含与6或7元另外饱和的杂环共享两个相邻芳族碳原子的6元芳族环的化学结构,所述6或7元饱和杂环包含直接键合到一个共享碳原子上以形成仲胺的氮原子和选自直接键合到另一个共享碳原子上的氧或氮的原子,所述6或7元杂环中的其余原子为碳(简短地称为本文所述的抗氧化添加剂)。如将理解的,与6元芳族环共享两个相邻芳族碳原子的6或7元杂环可以被认为除这两个共享的碳原子之外是饱和的,并且因此可以称为“另外饱和的”。

[0020] 换句话说,用于本发明的抗氧化添加剂可以是取代或未取代的3,4-二氢-2H-苯并[b][1,4]噁嗪(也称为苯并吗啉),或取代或未取代的2,3,4,5-四氢-1,5-苯并氧氮杂草。换句话说,所述添加剂可以是3,4-二氢-2H-苯并[b][1,4]噁嗪或其衍生物,或2,3,4,5-四氢-1,5-苯并氧氮杂草或其衍生物。因此,添加剂可以包含一个或多个取代基,并且不特别关于这类取代基的数目或特性而受限制。

[0021] 优选的添加剂具有下式:



[0023] 其中：

[0024] R_1 是氢；

[0025] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、烷氧基-烷基、仲胺和叔胺基团；

[0026] R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、烷氧基-烷基、仲胺和叔胺基团；

[0027] X选自-O-或-NR₁₀-，其中R₁₀选自氢和烷基；

[0028] n是0或1；

[0029] L是连接基团；

[0030] m是1、2或3；并且

[0031] P是含聚合物的基团或衍生自脂肪酸的基团。

[0032] 应当理解，当添加剂具有式(b)或(c)时，在每个6元芳族环上的 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 之一分别被连接基团L或含聚合物的基团P取代。

[0033] 在一些实施方案中， R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地选自氢和烷基，并且优选选自氢、甲基、乙基、丙基和丁基。更优选地， R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地选自氢、甲基和乙基，并且甚至更优选选自氢和甲基。

[0034] 在一些实施方案中， R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地选自氢、烷基和烷氧基，并且优选选

自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基和丙氧基。更优选地, R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地选自氢、甲基、乙基和甲氧基, 并且甚至更优选选自氢、甲基和甲氧基。

[0035] 有利地, R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 中的至少一个并且优选 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 中的至少一个选自除氢外的基团。更优选地, R_7 和 R_8 中的至少一个选自除氢外的基团。换句话说, 抗氧化添加剂可以在由 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 表示的位置的至少一个中被取代, 优选在由 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 表示的位置的至少一个中被取代, 并且更优选在由 R_7 和 R_8 表示的位置的至少一个中被取代。认为至少一个除氢外的基团的存在可以改进抗氧化添加剂在燃料中的溶解性。

[0036] 同样有利地, R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 中不超过五个, 优选不超过三个, 且更优选不超过两个选自除氢外的基团。优选地, R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 中的一个或两个选自除氢外的基团。在一些实施方案中, R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 中仅一个选自除氢外的基团。

[0037] 还优选 R_2 和 R_3 中的至少一个是氢, 并且更优选 R_2 和 R_3 都是氢。

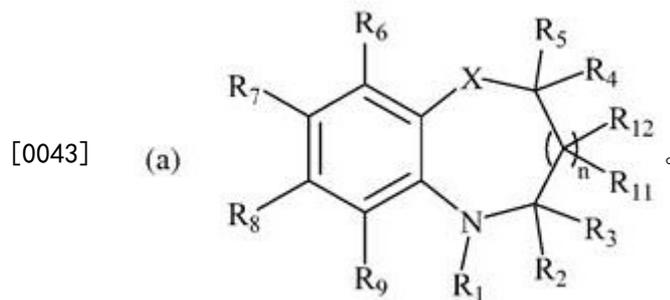
[0038] 在优选的实施方案中, R_4 、 R_5 、 R_7 和 R_8 中的至少一个选自甲基、乙基、丙基和丁基, 并且其余的 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 是氢。更优选地, R_7 和 R_8 中的至少一个选自甲基、乙基、丙基和丁基, 并且其余的 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 是氢。

[0039] 在进一步优选的实施方案中, R_4 、 R_5 、 R_7 和 R_8 中的至少一个是甲基, 并且其余的 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 是氢。更优选地, R_7 和 R_8 中的至少一个是甲基, 并且其余的 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 是氢。

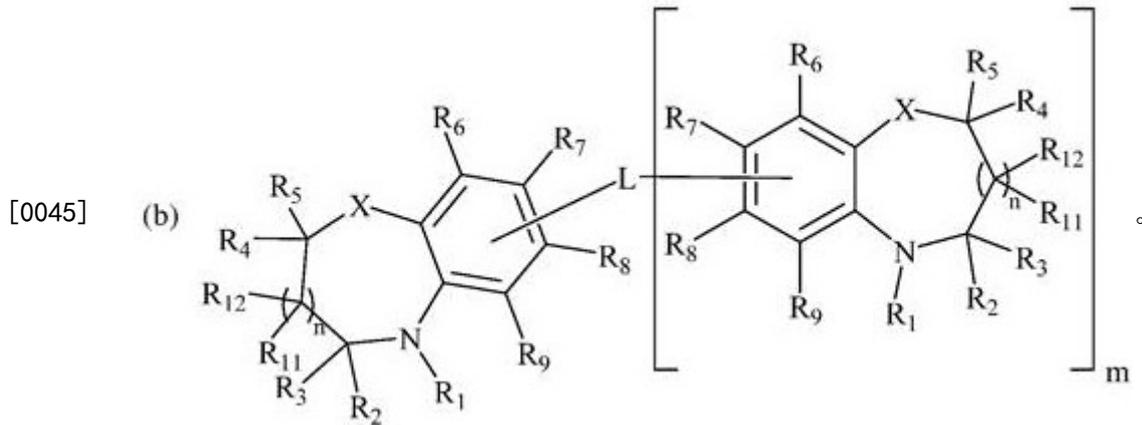
[0040] 优选地, X 是 $-O-$ 或 $-NR_{10}-$, 其中 R_{10} 选自氢、甲基、乙基、丙基和丁基, 并且优选选自氢、甲基和乙基。更优选地, R_{10} 是氢。在优选的实施方案中, X 是 $-O-$ 。

[0041] n 可以是0或1, 但优选 n 是0。

[0042] 优选的抗氧化剂具有下式:



[0044] 其他抗氧化剂具有下式:



[0046] 在这些情况下, m 优选是1, 且因此所述添加剂为二聚形式。

[0047] 在二聚体添加剂中的连接基团 L 优选选自 $-R_{13}-$ 、 $-O-R_{13}-O-$ 、 $-O-(R_{14}O)_p-$ 和 $-OC(O)-R_{13}-C(O)O-$ 。

[0048] R_{13} 选自烷二基和烯二基, 优选选自 C_{1-30} 烷二基和 C_{1-30} 烯二基, 更优选选自 C_{1-30} 烷二基, 并且还更优选选自 C_{1-15} 烷二基。

[0049] R_{14} 选自烷二基, 优选选自 C_{1-10} 烷二基, 更优选选自 C_{1-5} 烷二基, 并且还更优选选自 C_{2-4} 烷二基; 并且

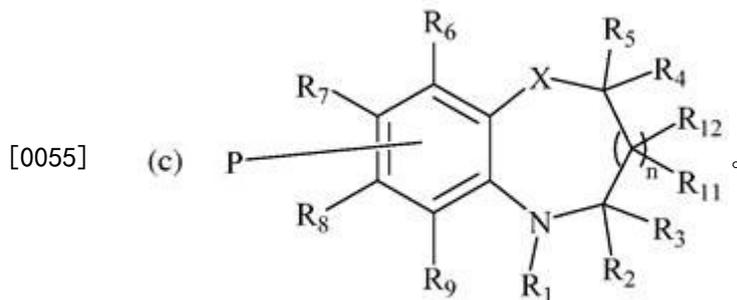
[0050] p 是1至30, 并且优选是12至22。

[0051] m 也可以是2或3, 在这种情况下, 所述添加剂分别为三聚或四聚形式。

[0052] 在这些情况下, L 优选选自 $-O-R_{15}-CH_{3-m}(R_{15}-O-)_m$ 和 $-OC(O)-R_{15}-CH_{3-m}(R_{15}-C(O)O-)_m$ 。

[0053] R_{15} 选自烷二基和烯二基, 优选选自 C_{1-10} 烷二基和 C_{1-10} 烯二基, 更优选选自 C_{1-10} 烷二基, 并且还更优选选自 C_{1-5} 烷二基。

[0054] 其他抗氧化剂具有下式:



[0056] 在一些实施方案中, P 是具有以下结构的含聚合物的基团:

[0057] $-A-B-C$ 。

[0058] 在这些实施方案中, A 可以存在或不存在, 并且选自 $-O-$ 、 $-OR_{16}-$ 和 $-R_{16}-$ 。

[0059] R_{16} 选自烷二基和烯二基, 优选选自 C_{1-10} 烷二基和 C_{1-10} 烯二基, 更优选选自 C_{1-10} 烷二基, 并且还更优选选自 C_{1-5} 烷二基。

[0060] B 是聚合物, 优选聚烯烃或聚醚, 更优选其中单体单元含有1-10个碳原子且优选1-5个碳原子的聚烯烃或聚醚。

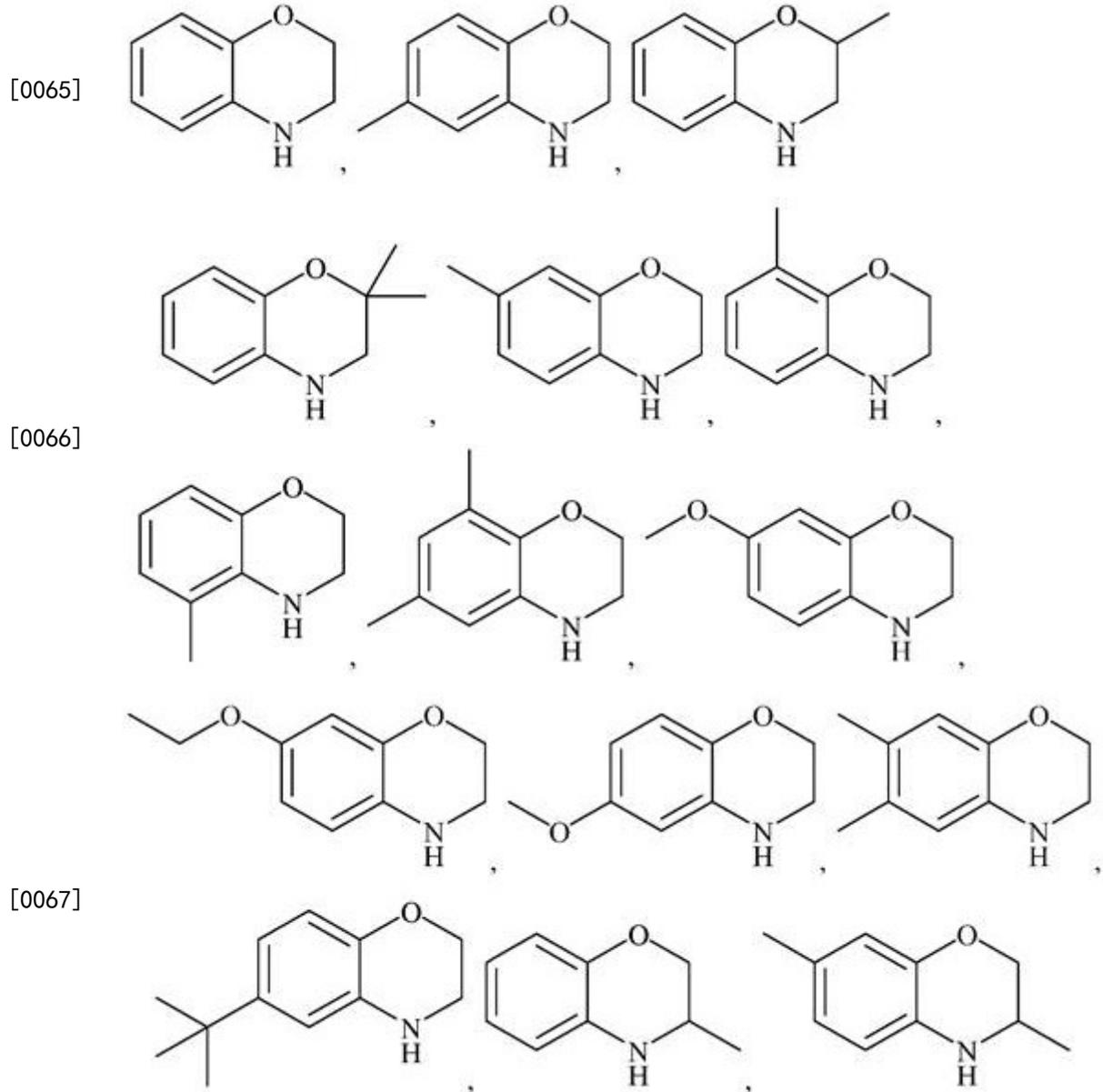
[0061] 优选地, B 是含有5至2000个单体单元, 更优选8至500个单体单元, 并且还更优选10

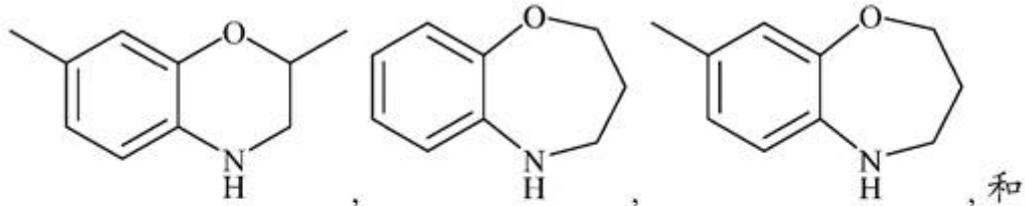
至20个单体单元的聚合物。

[0062] C选自烷基和烷氧基,优选选自 C_{1-20} 烷基和 C_{1-20} 烷氧基,更优选选自 C_{1-10} 烷基,并且还更优选选自 C_{1-5} 烷基。

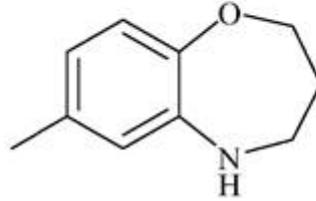
[0063] 在其他实施方案中,P是衍生自具有结构 $-OC(O)-R_{15}$ 的脂肪酸的基团,其中 R_{15} 是 C_{1-26} 烃链。 R_{15} 可以是饱和或不饱和的烃链。

[0064] 可以用于本发明的抗氧化添加剂包括:

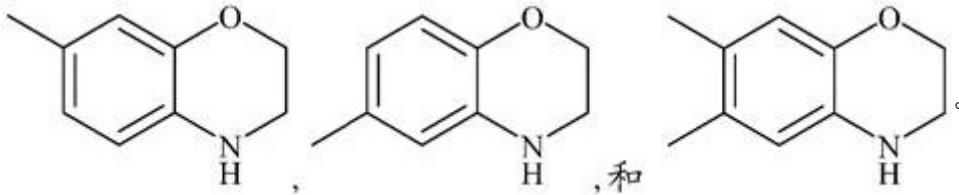




[0068]

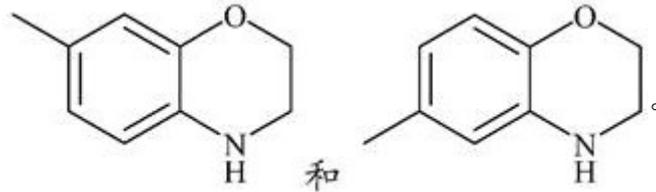


[0069] 优选的抗氧化添加剂包括：



[0070]

[0071] 可以将添加剂的混合物用于烃流体中。例如，烃流体可以包含以下物质的混合物：



[0072]

[0073] 应当理解，对烷基的提及包括烷基的不同异构体，即直链和支链基团。例如，对丙基的提及包括正丙基和异丙基，并且对丁基的提及包括正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

[0074] 烃流体

[0075] 本文所述的抗氧化添加剂用于减少烃流体中的氧化。所述烃流体优选是燃料，尽管其也可以是润滑剂。

[0076] 燃料优选用于内燃发动机，诸如火花点火内燃发动机或压缩点火内燃发动机。燃料也可以是航空燃料，诸如喷气燃料，或船舶（船用）燃料。

[0077] 本文公开的抗氧化添加剂可以与烃流体组合以形成烃流体组合物。

[0078] 所述烃流体组合物可以包含主要量（即，大于50重量%）的液体烃（“基础烃”）和次要量（即，小于50重量%）的本文所述的抗氧化添加剂，即具有包含与6或7元饱和杂环共享两个相邻芳族碳原子的6元芳族环的化学结构的添加剂，所述6或7元饱和杂环包含直接键合到一个共享碳原子上以形成仲胺的氮原子和选自直接键合到另一个共享碳原子上的氧或氮的原子，所述6或7元杂环中的其余原子为碳。

[0079] 烃流体组合物可以通过包括在一个或多个步骤中将烃流体与本文所述的抗氧化添加剂组合的方法来生产。在烃流体组合物包含一种或多种另外的添加剂的实施方案中，所述另外的燃料添加剂也可以在一个或多个步骤中与烃流体组合。

[0080] 在一些实施方案中，抗氧化添加剂可以以精炼厂添加剂组合物的形式或作为销售添加剂组合物与烃流体组合。因此，抗氧化添加剂可以例如在终点或分配点与烃流体组合

物的一种或多种其他组分(例如,添加剂和/或溶剂)组合作为销售添加剂。抗氧化添加剂也可以在终点或分配点单独添加。抗氧化添加剂也可以与烃组合物的一种或多种其他组分(例如,添加剂和/或溶剂)组合以在瓶中出售,例如用于在稍后的时间添加到烃流体中。

[0081] 烃流体组合物的抗氧化添加剂和任何其他添加剂可以作为一种或多种添加剂浓缩物和/或添加剂零件包(任选地包含溶剂或稀释剂)掺入组合物中。

[0082] 用于火花点火内燃发动机的燃料

[0083] 在优选的实施方案中,抗氧化添加剂用作用于火花点火内燃发动机的燃料组合物中的抗氧化添加剂。汽油燃料(包括含有含氧化合物的那些)通常用于火花点火内燃发动机。相应地,抗氧化添加剂可以用于汽油燃料组合物中。

[0084] 合适的液体燃料的实例包括烃燃料、含氧燃料及其组合。

[0085] 可以用于火花点火内燃发动机的烃燃料可以衍生自矿物源和/或衍生自可再生来源如生物质(例如,生物质制液体来源)和/或衍生自气制液体来源和/或衍生自煤制液体来源。

[0086] 可以用于火花点火内燃发动机的含氧燃料包含含氧燃料组分,诸如醇和醚。合适的醇包括具有1至6个碳原子的直链和/或支链烷基醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇。优选的醇包括甲醇和乙醇。合适的醚包括具有5个或更多个碳原子的醚,例如甲基叔丁基醚和乙基叔丁基醚。

[0087] 在一些优选的实施方案中,燃料组合物包含乙醇,例如符合EN 15376:2014的乙醇。燃料组合物可以包含按体积计至多85%,优选1%至30%,更优选3%至20%,且甚至更优选5%至15%的量的乙醇。例如,燃料可以含有以下量的乙醇:约5体积%(即,E5燃料)、约10体积%(即,E10燃料)或约15体积%(即,E15燃料)。不含乙醇的燃料被称为E0燃料。

[0088] 认为乙醇改进本文所述的抗氧化添加剂在燃料中的溶解性。因此,在一些实施方案中,例如当抗氧化添加剂是未取代的(例如,一种添加剂,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是氢;X是-O-;且n是0)时,可以优选将所述添加剂与包含乙醇的燃料一起使用。

[0089] 所述燃料组合物可以满足特定的汽车工业标准。例如,燃料组合物可以具有2.7质量%的最大氧含量。

[0090] 燃料组合物可以具有EN 228中规定的最大量的含氧化合物,例如甲醇:3.0体积%,乙醇:5.0体积%,异丙醇:10.0体积%,异丁醇:10.0体积%,叔丁醇:7.0体积%,醚(例如,具有5个或更多个碳原子):10体积%,和其他含氧化合物(受制于合适的终沸点):10.0体积%。

[0091] 燃料组合物可以具有至多50.0 ppm重量,例如至多10.0 ppm重量的硫含量。

[0092] 合适燃料组合物的实例包括加铅和无铅的燃料组合物。优选的燃料组合物是无铅的燃料组合物。

[0093] 在实施方案中,燃料组合物满足例如如BS EN 228:2012中所述的EN 228的要求。在其他实施方案中,燃料组合物满足例如如ASTM D 4814-15a中所述的ASTM D 4814的要求。应理解,燃料组合物可以满足两个要求和/或其他燃料标准。

[0094] 用于火花点火内燃发动机的燃料组合物可以表现出例如如根据BS EN 228:2012所限定的以下中的一种或多种(诸如,全部):最小研究法辛烷值为95.0,最小马达法辛烷值为85.0,最大铅含量为5.0 mg/l,密度为720.0 kg/m³至775.0 kg/m³,氧化稳定性为至少360分钟,最大存在胶含量(溶剂洗的)为5 mg/100 ml,1级铜带腐蚀(50°C下3小时),外观清澈

明亮,最大烯烃含量为18.0重量%,最大芳族化合物含量为35.0重量%,和最大苯含量为1.00体积%。

[0095] 如下面更详细地解释,本文所述的抗氧化添加剂可以有利地用作多用途燃料添加剂,因为它们也充当辛烷值改进剂。

[0096] 本文所述的抗氧化添加剂可以以至多20%,优选0.1%至10%,且更优选0.2%至5%添加剂重量/基础燃料重量的量与燃料组合。甚至更优选地,燃料组合物含有以0.25%至2%,且甚至还更优选0.3%至1%添加剂重量/基础燃料重量的量的抗氧化添加剂。当抗氧化添加剂用作多用途燃料添加剂时,这些量是特别合适的。

[0097] 或者,本文所述的抗氧化控制添加剂可以以至多1%,优选0.0001%至0.5%,更优选0.0005%至0.3%,甚至更优选0.0008%至0.2%,且甚至还更优选0.001%至0.1%添加剂重量/基础燃料重量的量与燃料组合。当添加剂主要用作抗氧化剂时,这些量是特别合适的,尽管在这些水平下也可以观察到辛烷值的改进。

[0098] 应当理解,当使用多于一种本文所述的抗氧化添加剂时,这些值是指本文所述的抗氧化添加剂在燃料中的总量。

[0099] 燃料组合物可以包含至少一种其他的另外燃料添加剂。

[0100] 可以存在于燃料组合物中的这样的其他添加剂的实例包括清净剂、摩擦改进剂/抗磨添加剂、腐蚀抑制剂、燃烧改进剂、辛烷值改进剂、阀座缩陷(valve seat recession)添加剂、去雾剂/破乳剂、染料、标记物、添味剂、抗静电剂、抗微生物剂和润滑性改进剂。

[0101] 另外的抗氧化剂也可以用于燃料组合物中,即不是本文所述的抗氧化添加剂的抗氧化剂,即它们不具有包含与6或7元饱和杂环共享两个相邻芳族碳原子的6元芳族环的化学结构,所述6或7元饱和杂环包含直接键合到一个共享碳原子上以形成仲胺的氮原子和选自直接键合到另一个共享碳原子上的氧或氮的原子,所述6或7元杂环中的其余原子为碳。

[0102] 合适的清净剂的实例包括聚异丁烯胺(PIB胺)和聚醚胺。

[0103] 合适的摩擦改进剂和抗磨添加剂的实例包括作为产生灰分的添加剂或无灰添加剂的那些。摩擦改进剂和抗磨添加剂的实例包括酯(例如,甘油单油酸酯)和脂肪酸(例如,油酸和硬脂酸)。

[0104] 合适的腐蚀抑制剂的实例包括有机羧酸的铵盐、胺和杂环芳族化合物,例如烷基胺、咪唑啉和甲苯基三唑。

[0105] 合适的另外的抗氧化剂的实例包括酚类抗氧化剂(例如,2,4-二叔丁基苯酚和3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸)和胺类抗氧化剂(例如,对苯二胺、二环己基胺及其衍生物)。

[0106] 合适的阀座缩陷添加剂的实例包括钾或磷的无机盐。

[0107] 合适的辛烷值改进剂的实例包括非金属辛烷值改进剂,包括N-甲基苯胺和氨基无灰辛烷值改进剂。也可以使用含金属的辛烷值改进剂,包括甲基环戊二烯基三羰基锰、二茂铁和四乙基铅。然而,在优选的实施方案中,燃料组合物不含所有添加的金属辛烷值改进剂,包括甲基环戊二烯基三羰基锰和其他金属辛烷值改进剂,包括例如二茂铁和四乙基铅。

[0108] 合适的去雾剂/破乳剂的实例包括酚醛树脂、酯、多胺、磺酸盐(酯)或接枝到聚乙二醇或聚丙二醇上的醇。

[0109] 合适的标记物和染料的实例包括偶氮或蒽醌衍生物。

[0110] 合适的抗静电剂的实例包括燃料可溶性铬金属、聚合的硫和氮化合物、季铵盐或

复合有机醇。然而，燃料组合物优选基本上不含所有聚合硫和所有金属添加剂，包括铬基化合物。

[0111] 在一些实施方案中，燃料组合物包含溶剂，例如其已经用于确保添加剂处于它们可以被储存或与液体燃料组合的形式。合适的溶剂的实例包括聚醚和芳族和/或脂族烃，例如重质石脑油，例如Solvesso (商标)、二甲苯和煤油。

[0112] 燃料组合物中的添加剂(如果存在)和溶剂的代表性的典型和更典型的独立量在下表中给出。对于添加剂，浓度以活性添加剂化合物的(占基础燃料的)重量表示，即不依赖于任何溶剂或稀释剂。当每种类型的多于一种添加剂存在于燃料组合物中时，每种类型的添加剂的总量在下表中表示。

		燃料组成	
		典型的量 (ppm, 重量)	更典型的量 (ppm, 重量)
[0113]	抗氧化添加剂	1000 至 100000	2000 至 50000
	清净剂	10 至 2000	50 至 300
	摩擦改进剂和抗磨添加剂	10 至 500	25 至 150
	腐蚀抑制剂	0.1 至 100	0.5 至 40
	抗氧化剂	1 至 100	10 至 50
	辛烷值改进剂	0 至 20000	50 至 10000
	去雾剂和破乳剂	0.05 至 30	0.1 至 10
	抗静电剂	0.1 至 5	0.5 至 2
	其他添加剂组分	0 至 500	0 至 200
	溶剂	10 至 3000	50 至 1000

[0114] 在一些实施方案中，燃料组合物包含上表中列出的典型或更典型的量的添加剂和溶剂，或由其组成。

[0115] 用于压缩点火内燃发动机的燃料

[0116] 抗氧化添加剂也可以用于减少用于压缩点火内燃发动机的燃料组合物中的氧化。柴油燃料(包括含有含氧化合物的那些)通常用于压缩点火内燃发动机。相应地，本文所述的抗氧化添加剂可以用于柴油燃料组合物中。

[0117] 优选的柴油燃料是满足区域燃料规格如EN 590的那些。

[0118] 本文所述的抗氧化添加剂可以以至多1%，优选0.0001%至0.5%，更优选0.0005%至0.3%，甚至更优选0.0008%至0.2%，并且甚至还更优选0.001%至0.1%添加剂重量/基础燃料重量的量与用于压缩点火内燃发动机的燃料组合。

[0119] 在实施方案中，本文所述的抗氧化添加剂与另外的抗氧化剂组合使用，且另外的抗氧化剂优选酚类抗氧化剂如受阻酚。

[0120] 润滑剂

[0121] 抗氧化添加剂也可以用于减少润滑剂中的氧化。

[0122] 所述润滑剂可以是工业润滑剂，例如用于液压泵、空气或气体压缩机、制动器、齿轮或涡轮机的工业润滑剂。在优选的实施方案中，润滑剂用于发动机、且优选内燃发动机中。

[0123] 本文所述的抗氧化添加剂可以以至多5%，优选0.005%至3%，更优选0.01%至2%，甚

至更优选0.05%至1.5%，且甚至还更优选0.1%至1%添加剂重量/基础油重量的量与润滑剂组合。

[0124] 在实施方案中，本文所述的抗氧化添加剂与另外的抗氧化剂组合使用，且另外的抗氧化剂优选酚类抗氧化剂如受阻酚。

[0125] 用途和方法

[0126] 本文所述的抗氧化添加剂用于烃流体中。

[0127] 所述烃流体优选为燃料，诸如用于内燃发动机的燃料。

[0128] 在优选的实施方案中，所述燃料用于火花点火内燃发动机中。火花点火内燃发动机的实例包括直接喷射火花点火发动机和进气口燃料喷射火花点火发动机。火花点火内燃发动机可以用于汽车应用中，例如诸如客车的车辆中。

[0129] 合适的直接喷射火花点火内燃发动机的实例包括增压直接喷射火花点火内燃发动机，例如涡轮增压直接喷射发动机和超动力增压直接喷射发动机 (supercharged boosted direct injection engine)。合适的发动机包括2.0L增压直接喷射火花点火内燃发动机。合适的直接喷射发动机包括具有侧面安装的直接喷射器和/或中心安装的直接喷射器的那些。

[0130] 合适的进气口燃料喷射火花点火内燃发动机的实例包括任何合适的进气口燃料喷射火花点火内燃发动机，包括例如BMW 318i发动机、Ford 2.3L Ranger发动机和MB M111发动机。

[0131] 在其他实施方案中，本文所述的抗氧化添加剂用于压缩点火内燃发动机用的燃料中。

[0132] 在其他实施方案中，本文所述的抗氧化添加剂用于润滑剂，优选用于内燃发动机用的润滑剂中。

[0133] 本文所述的抗氧化添加剂可以用于减少烃流体氧化的趋势的方法中。本文所述的抗氧化添加剂作为抗氧化剂的功效可以根据以下方法测试：

[0134] · 用于烃流体的ISO 7536:1994，所述烃流体是用于火花点火内燃发动机的燃料；

[0135] · 用于烃流体的ACEA 2016: CEC L-109，所述烃流体是用于压缩点火内燃发动机的燃料；以及

[0136] · 用于烃流体的ASTM D5483-05 (2015)，所述烃流体是润滑剂。

[0137] 本文所述的抗氧化添加剂也可以用于保护其中使用烃流体的系统免受氧化影响的方法中。

[0138] 所述系统可以是例如精炼厂、储罐或运输罐车。在烃流体是润滑剂的情况下，所述系统也可以是需要润滑的任何系统，例如包括液压泵、空气或气体压缩机、制动器、齿轮或涡轮的系统。

[0139] 然而，在优选的实施方案中，所述系统包括发动机，诸如机动工具如割草机中的发动机、发电机或车辆如汽车（例如，客车）、摩托车或水上船只（例如，舰或艇）。优选地，所述发动机是内燃发动机，且更优选是火花点火内燃发动机。

[0140] 氧化可以对烃流体本身具有影响，但也可以对系统中的表面具有影响。

[0141] 因此，在一些实施方案中，抗氧化添加剂用于保护系统中的烃流体不被氧化。例如，添加剂可以用于保护烃流体以防烃流体中所含的不饱和化合物的聚合。聚合可能导致

烃流体变稠,并且形成胶状残留物和固体。

[0142] 在其他实施方案中,抗氧化添加剂用于保护系统中的表面免受氧化影响。氧化的影响包括由于氧化(即表面(如发动机中的金属表面)本身的氧化)而导致的表面降解,以及在表面上形成沉积物(来自烃流体的氧化)。

[0143] 在优选的实施方案中,抗氧化添加剂用于保护发动机表面免受氧化影响,诸如免受沉积物影响,例如保护形成选自活塞、喷射器、进气阀、涡轮增压器和燃烧室的发动机组件的一部分的表面。

[0144] 本文所述的方法可以包括将抗氧化剂引入发动机(优选内燃发动机)和/或操作发动机的步骤。

[0145] 优选将抗氧化添加剂与烃流体一起例如作为燃料组合物(诸如上述燃料组合物)或润滑剂组合物(诸如上述润滑剂组合物)的一部分引入系统中。例如,在其中系统包括发动机的实施方案中,所述方法可以包括将抗氧化添加剂与烃流体(例如,在精炼厂、在油港或在燃料泵)组合(例如,通过添加、共混或混合)以形成烃流体组合物,并将烃流体组合物引入车辆的发动机中,例如引入燃料箱或贮油槽中。

[0146] 也可以通过将添加剂添加到燃料流或贮油槽中,或通过将添加剂直接添加到燃烧室中,将抗氧化添加剂与使用烃流体的车辆内的烃流体组合。在一些实施方案中,可以将抗氧化添加剂从其中已经组合有该添加剂的润滑剂转移到燃料中,或者从其中已经组合有该添加剂的燃料转移到润滑剂中。

[0147] 还应理解,可以将抗氧化添加剂以前体化合物的形式添加到烃流体中,所述前体化合物在发动机中遇到的燃烧条件下分解以形成如本文限定的抗氧化添加剂。

[0148] 当抗氧化添加剂用于火花点火内燃发动机用的燃料中时,它们也可以用于增加燃料的辛烷值。因此,抗氧化添加剂可以用作多用途燃料添加剂。

[0149] 在一些实施方案中,抗氧化添加剂增加燃料的研究法辛烷值(RON)或马达法辛烷值(MON)。在优选的实施方案中,抗氧化添加剂增加燃料的RON,且更优选增加燃料的RON和MON。燃料的RON和MON可以分别根据ASTM D2699-15a和ASTM D2700-13进行测试。

[0150] 由于本文所述的抗氧化添加剂增加火花点火内燃发动机用的燃料的辛烷值,它们也可以用于解决由于辛烷值低于理想值而可能引起的异常燃烧。因此,当用于火花点火内燃发动机时,抗氧化添加剂可以例如通过减少燃料自动点火、提前点火、爆震、大爆震和超爆震中的至少一种的倾向而用于改进燃料的自动点火特性。

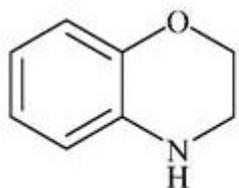
[0151] 现在将参考以下非限制性实施例描述本发明。

实施例

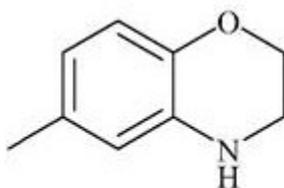
[0152] 实施例1:抗氧化添加剂的制备

[0153] 使用标准方法制备以下抗氧化添加剂:

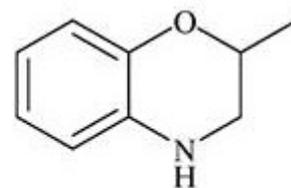
[0154]



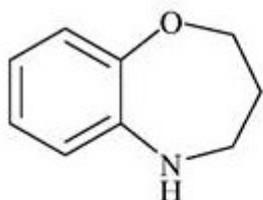
OX1



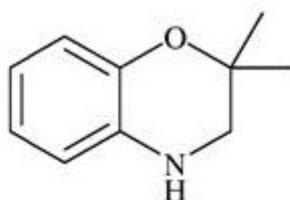
OX2



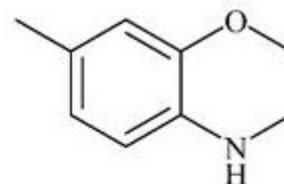
OX3



OX4

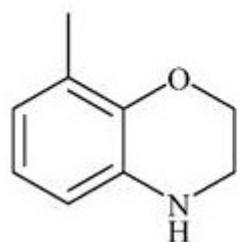


OX5

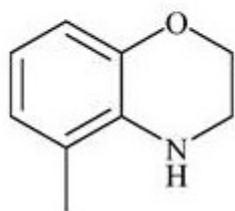


OX6

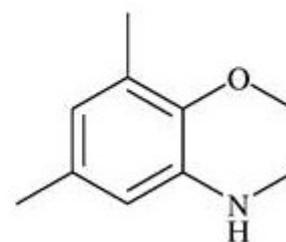
[0155]



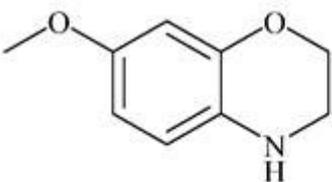
OX7



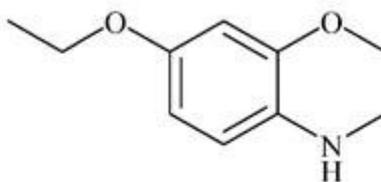
OX8



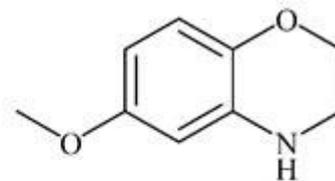
OX9



OX10

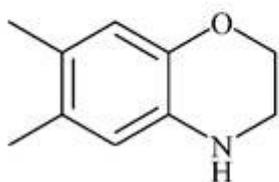


OX11

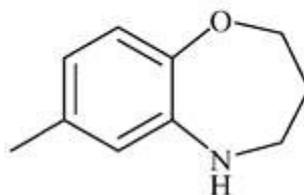


OX12

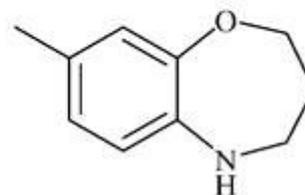
[0156]



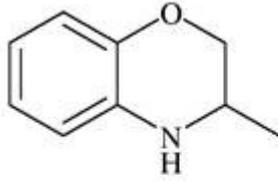
OX13



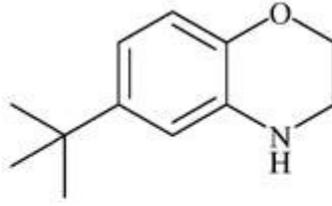
OX14



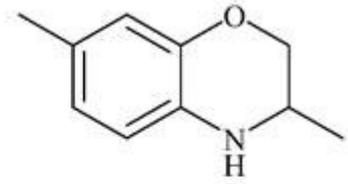
OX15



OX16

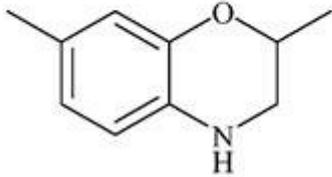


OX17



OX18

[0157]



OX19

[0158] 实施例2:在含有抗氧化添加剂的燃料中的抗氧化活性的证据

[0159] 已知燃料的氧化是由自由基引起的,并且某些种类的抗氧化剂通过猝灭这些自由基而起作用。自由基猝灭还被认为涉及非金属辛烷值提升化合物起作用的机理。

[0160] 因此通过测量来自实施例1的添加剂(OX1、OX2、OX3、OX5、OX6、OX8、OX9、OX12、OX13、OX17和OX19)对用于火花点火内燃发动机的两种不同的基础燃料的辛烷值的影响来评估这些添加剂的抗氧化活性。

[0161] 将添加剂以0.67%添加剂重量/基础燃料重量的相对低的处理率添加到燃料中,所述处理率相当于5 g添加剂/升燃料的处理率。第一燃料是E0汽油基础燃料。第二燃料是E10汽油基础燃料。基础燃料以及基础燃料和抗氧化添加剂的共混物的RON和MON分别根据ASTM D2699和ASTM D2700测定。

[0162] 下表表示出燃料以及燃料和抗氧化添加剂的共混物的RON和MON,以及通过使用抗氧化添加剂引起的RON和MON的变化:

[0163]

添加剂	E0 基础燃料				E10 基础燃料			
	RON	MON	Δ RON	Δ MON	RON	MON	Δ RON	Δ MON
-	95.4	86.0	n/a	n/a	95.4	85.2	n/a	n/a
OX1	-	-	-	-	97.3	86.3	1.9	1.1
OX2	97.7	87.7	2.3	1.7	97.8	86.5	2.4	1.3
OX3	97.0	86.7	1.6	0.7	97.1	85.5	1.7	0.3
OX5	97.0	86.5	1.6	0.5	97.1	85.5	1.7	0.3
OX6	98.0	87.7	2.6	1.7	98.0	86.8	2.6	1.6
OX8	96.9	86.1	1.5	0.1	96.9	85.7	1.5	0.5
OX9	97.6	86.9	2.2	0.9	97.6	86.5	2.2	1.3
OX12	97.4	86.3	2.0	0.3	97.3	86.1	1.9	0.9
OX13	97.9	86.5	2.5	0.5	97.7	86.1	2.3	0.9
OX17	97.5	86.4	2.1	0.4	97.4	86.4	2.0	1.2
OX19	97.4	86.1	2.0	0.1	97.6	85.9	2.2	0.7

[0164] 可以看出,可以使用抗氧化添加剂来增加用于火花点火内燃发动机的不含乙醇的燃料和含有乙醇的燃料的RON。这提供了所述添加剂作为抗氧化剂的功效的有力证据。

[0165] 在E0汽油基础燃料和E10汽油基础燃料中测试来自实施例1的另外的添加剂(OX4、

OX7、OX10、OX11、OX14、OX15、OX16和OX18)。除了没有足够的添加剂来对含乙醇燃料进行分析的OX7,每种添加剂都增加两种燃料的RON。

[0166] 实施例3:在不同抗氧化添加剂处理率下的功效

[0167] 在一定范围的处理率(%添加剂重量/基础燃料重量)内测量来自实施例1的抗氧化添加剂(OX6)对用于火花点火内燃发动机的三种不同的基础燃料的辛烷值的影响。

[0168] 第一燃料和第二燃料是E0汽油基础燃料。第三燃料是E10汽油基础燃料。如前地,基础燃料以及基础燃料和抗氧化添加剂的共混物的RON和MON分别根据ASTM D2699和ASTM D2700测定。

[0169] 下表示出燃料以及燃料和抗氧化添加剂的共混物的RON和MON,以及通过使用抗氧化添加剂引起的RON和MON的变化:

[0170]

	添加剂处理率 (% w/w)	辛烷值			
		RON	MON	Δ RON	Δ MON
E0 90 RON	0.00	89.9	82.8	0.0	0.0
	0.20	91.5	83.5	1.6	0.7
	0.30	92.0	83.6	2.1	0.8
	0.40	92.5	83.8	2.6	1.0
	0.50	92.9	83.8	3.0	1.0
	0.67	93.6	84.2	3.7	1.4
	1.01	94.7	85.0	4.8	2.2
	1.34	95.9	85.4	6.0	2.6
	10.00	104.5	87.9	14.6	5.1
	E0 95 RON	0.00	95.2	85.6	0.0
0.10		95.9	85.8	0.7	0.2
0.20		96.4	86.3	1.2	0.7
0.30		96.6	86.8	1.4	1.2
0.40		97.1	86.6	1.9	1.0
0.50		97.3	87.0	2.1	1.4
0.60		97.5	86.8	2.3	1.2
0.70		97.8	86.8	2.6	1.2
0.80		98.0	87.3	2.8	1.7
0.90		98.5	86.8	3.3	1.2
1.00		98.7	86.9	3.5	1.3
10.00		105.7	88.7	10.5	3.1
E10 95 RON		0.00	95.4	85.1	0.0
	0.10	95.9	85.2	0.5	0.1
	0.20	96.3	86.3	0.9	1.2
	0.30	96.8	86.3	1.4	1.2
	0.40	96.9	85.8	1.5	0.7
	0.50	97.3	85.9	1.9	0.8
	0.60	97.4	85.9	2.0	0.8
	0.70	97.9	86.0	2.5	0.9
	0.80	98.2	86.8	2.8	1.7
	0.90	98.7	86.3	3.3	1.2
	1.00	98.8	86.5	3.4	1.4
	10.00	105.1	87.8	9.7	2.7

[0171] 抗氧化添加剂对三种燃料的RON和MON的影响的曲线图示于图1a-c中。可以看出，即使在非常低的处理率下，所述抗氧化添加剂也对每种燃料的辛烷值具有显著的影响。这表明添加剂在低处理率下也将有效地作为抗氧化剂。

[0172] 实施例4:抗氧化添加剂与N-甲基苯胺的比较

[0173] 在一定范围的处理率(%添加剂重量/基础燃料重量)内,对用于火花点火内燃发动机的两种不同基础燃料的辛烷值,将来自实施例1的抗氧化添加剂(OX2和OX6)的影响与N-甲基苯胺的影响进行比较。

[0174] 第一燃料是E0汽油基础燃料。第二燃料是E10汽油基础燃料。如前地,基础燃料以

及基础燃料和抗氧化添加剂的共混物的RON和MON分别根据ASTM D2699和ASTM D2700测定。

[0175] E0燃料和E10燃料的辛烷值相对于N-甲基苯胺和抗氧化添加剂(OX6)的处理率的变化曲线图示于图2a中。所述处理率是燃料中使用的典型处理率。从该曲线图中可以看出,在这些处理率内,本文所述的抗氧化添加剂的性能显著优于N-甲基苯胺的性能。

[0176] 两种抗氧化添加剂(OX2和OX6)和N-甲基苯胺在处理率为0.67% w/w下对E0燃料和E10燃料的辛烷值的影响的比较示于图2b和2c中。从该曲线图可以看出,本文所述的抗氧化添加剂的性能显著优于N-甲基苯胺的性能。具体地,观察到RON改进约35%至约50%,并且观察到MON改进约45%至约75%。

[0177] 本文所公开的量纲和值不应被理解为严格限于所列举的精确数值。相反,除非另有说明,否则每个这样的量纲旨在表示所列举的值和围绕该值的功能上等同的范围。例如,公开为“40 mm”的量纲旨在表示“约40 mm”。

[0178] 除非明确排除或另外限制,否则本文引用的每个文献,包括任何交叉引用或相关的专利或申请,均据此通过引用以其整体并入本文。任何文献的引用都不是承认其是关于本文公开或要求保护的发明的现有技术,或者承认其单独地或与任何其他参考文献(一或多个)任意组合地教导、提示或公开任何这样的发明。此外,当本文献中术语的任何含义或定义与通过引用并入的文献中相同术语的任何含义或定义冲突时,应当以在本文献中指派给该术语的含义或定义为准。

[0179] 尽管已经说明并描述了本发明的特定实施方案,但对于本领域的技术人员显而易见的是,在不偏离本发明的精神和范围的情况下可以作出各种其他的变化和修改。因此,旨在所附权利要求书中覆盖所有这些在本发明的范围和精神内的变化和修改。

在 90RON E0 中的 OX6

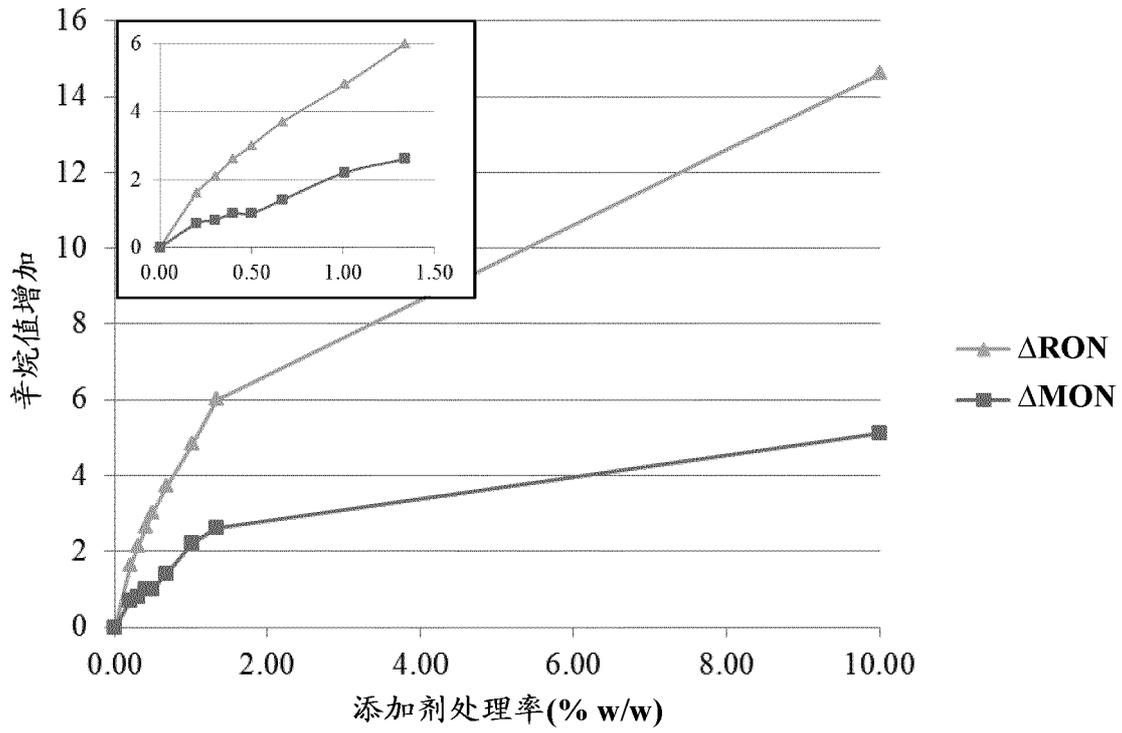


图 1a

在 95RON E0 中的 OX6

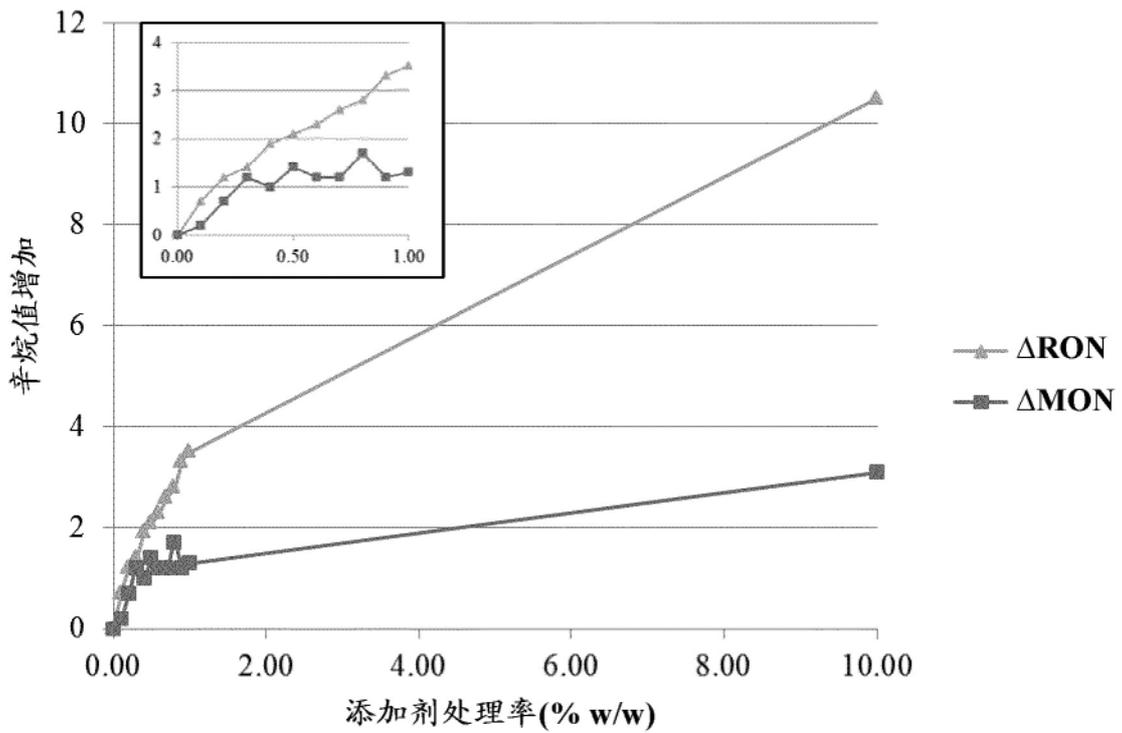


图 1b

在 95RON E10 中的 OX6

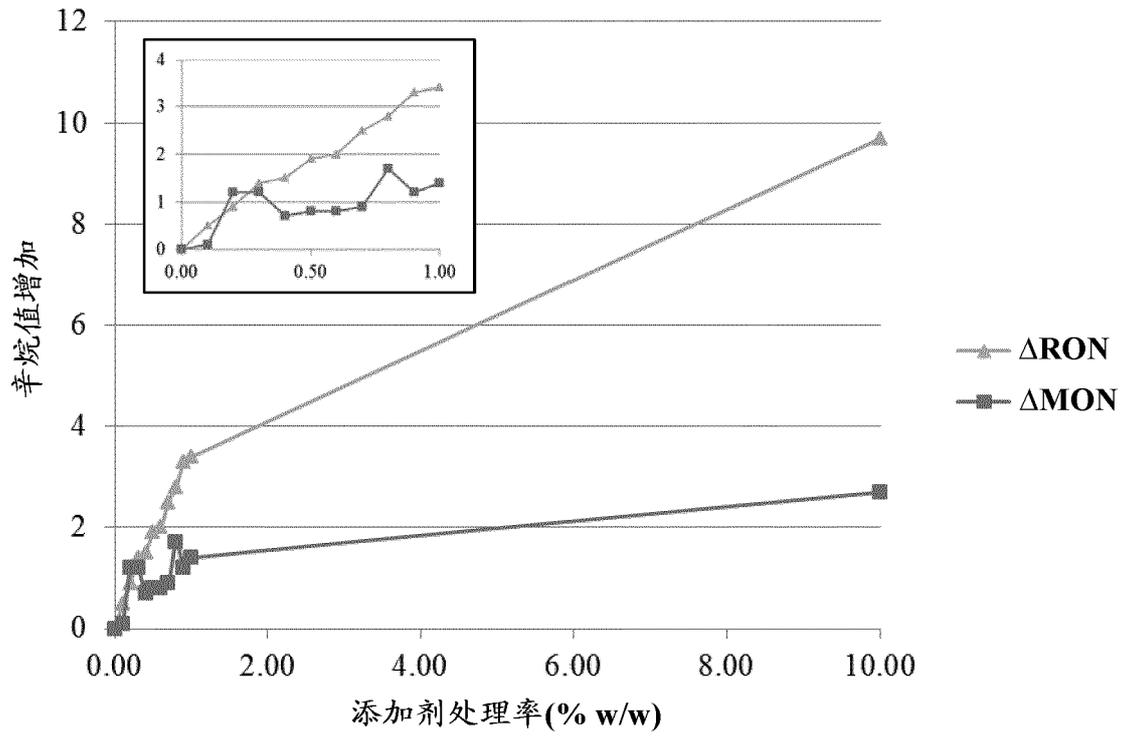


图 1c

在 95RON E0 和 95RON E10 中的 OX6 和 NMA

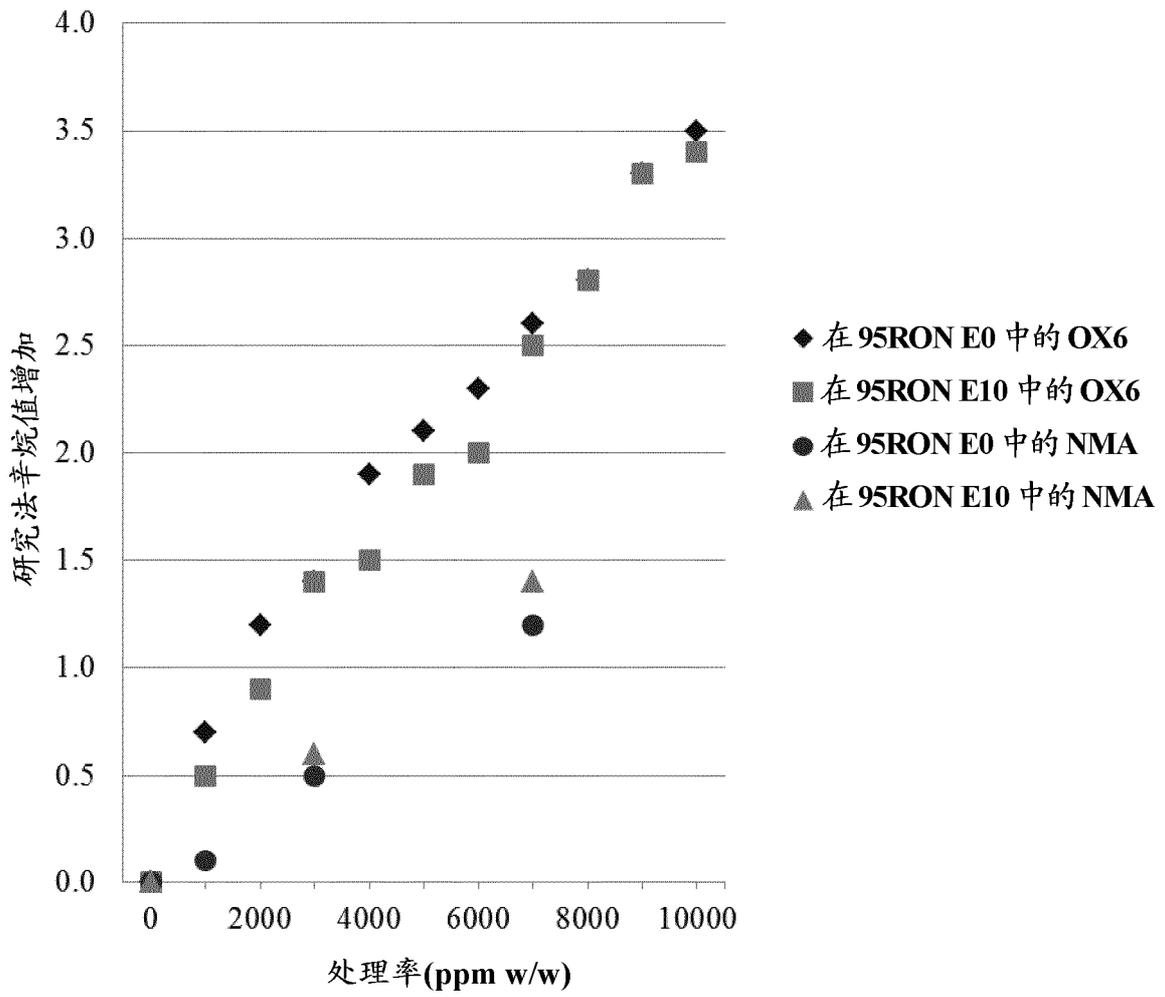


图 2a

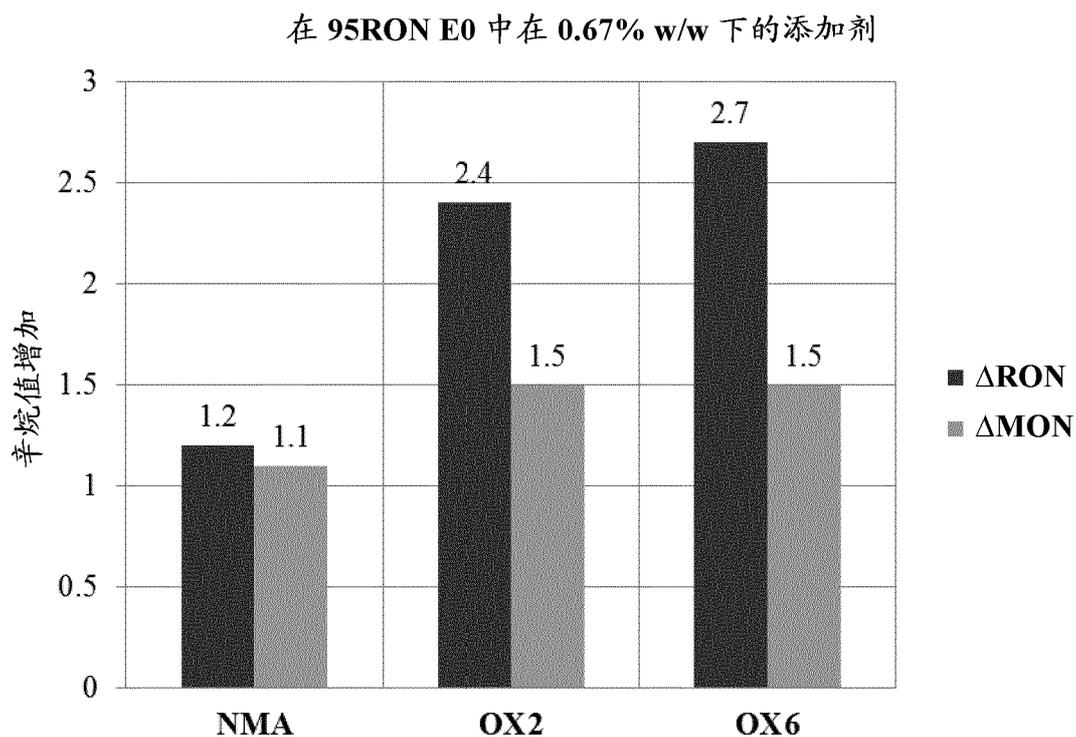


图 2b

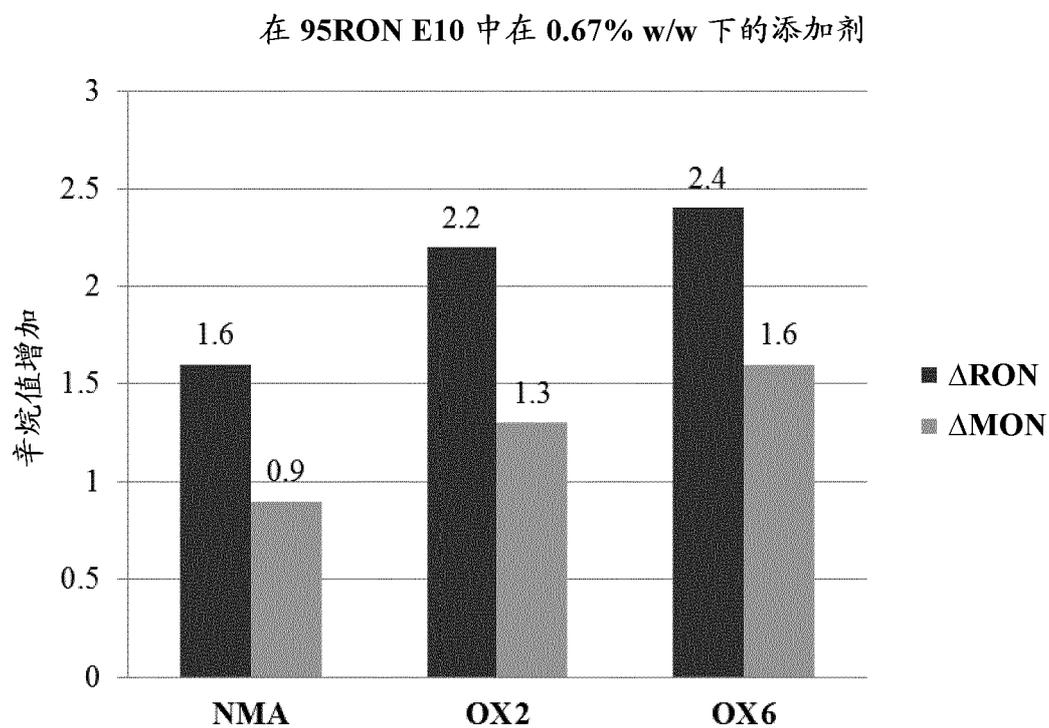


图 2c