



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

82479

C (17) 11.11.1984
Patentansökningsdag 11.11.1984

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 10M 141/06, 163/00, C 10L 1/14, 1/18, 1/22
// (C 10M 141/06, 129:10, 129:12, 129:91, 133:00),
C 10N 40:26

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansöknung	862980
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	18.07.86
(24) Alkuperä - Löpdag	20.11.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	18.07.86
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.90
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	US85/02294
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
21.11.84 US 673687 P	

(71) Hakija - Sökande

1. The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, Ohio, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Davis, Kirk Emerson, 2105 Aberdeen Drive, Euclid, Ohio, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kaksitahtipolttomootorissa käytettäväksi tarkoitettuja
alkyyli-fenoli-aminoyhdistekoostumuksia
Alkylfenol-aminoföreningskompositioner för användning i tvåtaktsförbränningsmotorer

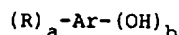
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 844736 (C 10M 141/06), GB A 2121432 (C 10M 1/20)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee koostumusta, joka koostuu

(A) ainakin yhden alkyyli-fenolin, joka vastaa kaavaa



(I)

jossa kukin R on itsenäisesti pääosiltaan tyydytetty hiilivetypohjainen ryhmä, joka sisältää keskimäärin vähintään noin 10 alifaattista hiiliatomia; a, b ja c ovat kukin itsenäisesti jokin kokonaisluku yhdestä aina siihen lukuun saakka, joka on yhtä kuin kolme kertaa Ar:n sisältämien aromaattisten ytimien lukumäärä, sillä edellytyksellä, että a:n, b:n ja c:n summa ei ylitä Ar:n tyydyttämättömien valenssien määrää; ja Ar on aromaattinen osa, joka on yksi ainoa rengas, kondensoitunut rengasrakenne tai kytkeytynyt moniytiminen rengasrakenne, joka sisältää 0-3 valinnaista substituenttia, joina tulevat kysymykseen pääasiassa alempi alkyyli, alempi alkoksyyli, karb-alkoksimetyyli tai alempi hiilivety-pohjaisesti substituoitu metyyli, nitro, nitroso, halogeeni ja mainittujen valinnaisten substituenttien yhdistelmät; ja

(B) ainakin yhden aminoyhdisteen, joka ei saa olla aminofenoli, yhdistelmästä.

Myös kaksitahtimootoreihin tarkoitettut voiteluaineet ja voitelöljypolttoaineseokset, jotka sisältävät edellä esitettyjä koostumuksia, sekä menetelmät kaksimootoreiden voitelemiseksi kuuluvat tämän keksinnön piiriin.

Föreliggande uppfinning avser en komposition som omfattar en kombination av (A) åtminstone en alkylfenol med formeln (I),



vari vart och ett R självständigt är en väsentligen mättad kolvätebaserad grupp med ett medeltal av åtminstone 10 alifatiska kolatomer; a, b och c är vart och ett självständigt ett heltal av 1-3 gånger antalet aromatiska kärnor i Ar, med villkor att summan av a, b och c ej överstiger de omäktade valenserna hos Ar; och Ar är en aromatisk del i form av en enda ring, en fusionerad ring eller en bunden polynuklear ring med 0-3 valfria substituenten, vilka valts ur gruppen som väsentligen består av lägre alkyl, lägre alkoxyl, karboalkoximetylol eller på lägre kolväte baserad, substituerad metylol, nitro, nitroso, halogen och kombinationer av nämnda valfria substituenten, och (B) åtminstone en aminoförening, med villkor att aminoföreningen ej är aminofenol. Uppfinningen inkluderar även för tvåtaktsmotorer avsedda smörjmedel och olja/bränsleblandningar, vilka inkluderar de ovannämnda kompositionerna, samt förfaranden för smörjning av tvåtaktsmotorer.

Kaksitahtipolttomoottorissa käytettäväksi tarkoitettuja alkyylifenoli-aminoyhdistekoostumuksia

5 Tämä keksintö koskee kaksitahtipolttomoottoreissa käytettäväksi tarkoitettuja koostumuksia, jotka koostuvat suurimmaksi osaksi (painon mukaan) öljystä, jolla on voiteluaineen viskositeetti, ja pienemmästä määrästä (painon mukaan), lisäainetta, joka määrä on riittävä männänrenkaiden kiinnileikkautumisen torjumiseksi ja moottorin yleisen puhtauden edistämiseksi, joka lisäaine sisältää alkyloitua fenolia ja polyalkyleenipolyamidia.

10 Monenlaisia fenoliyhdisteitä, jotka ovat käyttökelpoisia voiteluaineiden ja polttoaineiden lisäaineina, on esitetty. US-patenttijulkaisussa 4 320 021 alkyloitujen aminofenolien on kuvattu olevan käyttökelpoisia voiteluaineiden ja polttoaineiden lisäaineina. US-patenttijulkaisussa 4 200 545 aminofenolien ja detergenttien/dispergointiaineiden yhdistelmien on kuvattu olevan käyttökelpoisia voiteluainekoostumuksissa, erityisesti kaksitahtipolttomoottoreihin tarkoitetuissa sekä myös lisäaineina kaksitahtimoottoreihin tarkoitetuissa voiteluaine-polttoaineseoksissa. US-patenttijulkaisussa 4 053 428 hiilivetysubstituoitujen metylolifenolien on kuvattu olevan käyttökelpoisia voiteluaineissa ja polttoaineissa.

25 GB-hakemusjulkaisu 2 121 432 koskee tiettyjä kaksitahtimoottoreille käyttökelpoisia voiteluaineöljyjä, jotka sisältävät pienen määrän ainakin yhtä fenoliyhdistettä, jonka yleinen kaava on esitetty kyseisen patenttijulkaisun tiivistelmässä. Taulukko B sivulla 23 tässä referenssijulkaisussa kuvaa useita esimerkkejä fenolista yhdistettynä erilaisiin detergentti/dispergointiaine-esimerkkeihin, mukaan lukien polyisobutenyyliipolyamiini, joka on mainittu esimerkissä B-4 ja kuvattu sivulla 21 ko. GB-julkaisussa.

30 FI-hakemusjulkaisussa 844 736 esitetään yhdistelmä, jossa on ainakin yhtä alkyylifenolia (A) ja ainakin yhtä aminofenolia (B).

Muutaman viime vuosikymmenen aikana kipinäsytytyksellä toimivien kaksitahtipolttomoottorien käyttö on jatkuvasti lisääntynyt. Niitä on nykyisin moottorikäyttöisissä ruohonleikkureissa ja muissa moottorikäyttöisissä puutarhalaitteissa, moottorisahoissa, pumpuissa, sähkögeneraattoreissa, veneiden perämoottoreissa, moottorikelkoissa, moottoripyörissä ja vastaavissa.

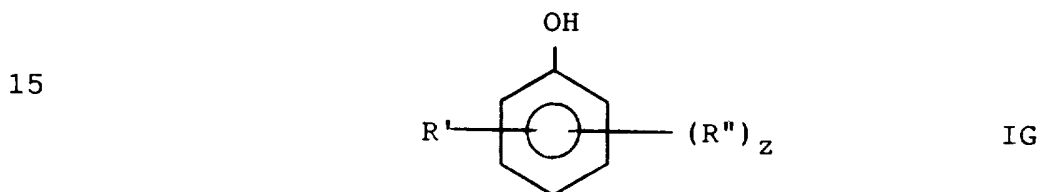
Kaksitahtimoottoreiden lisääntynyt käyttö yhdistettynä niiden käyttöolosuhteiden lisääntyneeseen ankaruuteen on johtanut sellaisten öljyjen kasvavaan tarpeeseen, jotka voitelevat tällaisia moottoreita riittävästi. Eräitä kaksitahtimoottoreiden voiteluun liittyviä ongelmia ovat männänrenkaiden kiinnileikkautuminen, ruostuminen, kiertokangen ja runkolaakereiden voiteluhäiriö sekä yleinen hiili- ja lakkakerrostumien muodostuminen moottorin sisäpinoille. Lakan muodostuminen on erityisen kiusallinen ongelma, koska lakan kerääntymisen männälle ja sylinterin seinämille uskotaan lopuksi aiheuttavan renkaiden kiinnileikkautumisen, joka johtaa männänrenkaiden tiivistetehtävän epäonnistumiseen. Sellainen tiivisteeh pettäminen aiheuttaa paineen häviämisen sylinteristä, mikä on erityisen vahingollista kaksitahtimoottoreissa, koska ne ovat riippuvaisia imusta, joka vetää uuden polttoaineannoksen sylinteriin, josta palamiskaasut on poistettu. Siten renkaiden kiinnileikkautuminen voi johtaa moottorin toiminnan heikkenemiseen ja turhaan poltto- ja/tai voiteluaineen kulutukseen. Kaksitahtimoottoreissa esiintyy myös sytytystulppien likaantumisen ja moottorin venttiilien tukkeutumisongelmia.

Kaksitahtimoottoreiden voiteluun liittyvät erityisongelmat ja -tekniikat ovat johtaneet siihen, että alan ammatti-ihmiset ovat tunnustaneet kaksitahtimoottoreiden voiteluaineet erilliseksi voiteluainetyypiksi. Ks. esim. US-patenttijulkaisut 3 085 975, 3 004 837 ja 3 753 905.

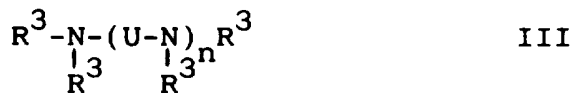
Tässä kuvatun keksinnön päämääränä on näiden ongelmien ja aivan erityisesti ruosteongelman minimointi tar-

joamalla tehokkaita, kaksitahtimoottoriöljyihin ja öljypolttoaineyhdistelmiin tarkoitettuja lisäaineita, jotka vähentävät ruosteen muodostumista, moottorin lakkakerrostumia ja männänrengastiivisteiden pettämistä.

- 5 Tämä keksintö koskee kaksitahtipolttomootoreissa käytettäväksi tarkoitettua koostumusta, joka koostuu suurimmaksi osaksi (painon mukaan) öljystä, jolla on voiteluaineen viskositeetti, ja pienemmästä määrästä (painon mukaan) lisäainetta, joka määrä on riittävä männänrenkaiden
10 kiinnileikkautumisen torjumiseksi ja moottorin yleisen puhtauden edistämiseksi, joka lisäaine sisältää
(A) alkyloitua fenolia, jolla on kaava IG



- 20 jossa R' voi sijaita orto- tai para-asemassa hydroksyyli-ryhmään nähden ja on hiilivetypohjainen ryhmä, joka sisältää noin 30-400 alifaattista hiiliatomia; R'' on alempi alkyyliryhmä; ja z on 0 tai 1; jolle koostumukselle on tunnusomaista, että lisäaine sisältää lisäksi
25 (B) polyalkyleenipolyamiinia, jolla on yleinen kaava (III),



- 30 jossa U on noin 2-10 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä; kukin R³ on itsenäisesti vety tai hiilivetypohjainen ryhmä, joka sisältää 1-12 hiiliatomia, sillä edellytyksellä, että ainakin yksi R³ on vetyatomi; ja n on jokin kokonais-
35 luku 1:stä noin 10:een.

Erityisesimerkkejä hiilivetypohjaisista ryhmistä R', jotka sisältävät keskimäärin enemmän kuin noin 30 hiiliatomia, ovat seuraavat:

noin 35-70 hiiliatomia sisältävien poly(etyleeni/propyleeni)ryhmien sekoitus,

oksidatiivisesti tai mekaanisesti pilkottujen, noin 35-70 hiiliatomia sisältävien poly(etyleeni/propyleeni)ryhmien sekoitus

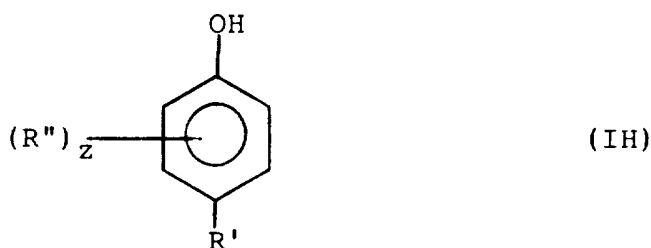
noin 80-150 hiiliatomia sisältävien poly(propyleeni/1-hekseeni)ryhmien sekoitus

keskimäärin 50-75 hiiliatomia sisältävien poly(isobuteeni)ryhmien sekoitus

Hiilivetypohjaisen ryhmän R' liittäminen tässä keksinnössä käytettävien alkyylifenolien aromaattiseen osaan voidaan toteuttaa monin menettelytavoin, jotka ovat alan ammatti-ihmisille tuttuja. Yksi erityisen hyvin soveltuva menettelytapa on Friedel-Crafts-reaktio, jossa olefiinin (esim. polymeerin, joka sisältää olefiinisidoksen) tai sen halogenoidun tai hydrohalogenoidun analogin annetaan reagoida fenolin kanssa. Reaktio tapahtuu Lewis-happokatalyytin (esim. booritrifluoridin tai sen eettereiden, fenolien, fluorivedyn, jne. kanssa muodostamien kompleksien, alumiinikloridin, alumiinibromidin, sinkkidikloridin, jne.) ollessa mukana. Menetelmät ja olosuhteet sellaisten reaktioiden toteuttamiseksi ovat alan ammatti-ihmisille tuttuja. Katso esimerkiksi artikkeli, jonka otsikko on "Alkylation of Phenols", teoksessa Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. painos, osa 1, sivut 894 - 895, Interscience Publishers (joka on yhtiön John Wiley and Company jaos), .N.Y., 1963. Muita yhtä hyvin tunnettuja, sopivia ja tavanomaisia menettelytapoja hiilivetypohjaisen ryhmän R' liittämiseksi aromaattiseen osaan tulee helposti alan ammatti-ihmisten mieleen.

Tämän keksinnön edullisessa toteutusmuodossa alkyloidulla fenolilla on kaava

5



10 jossa R' on peräisin homopolymeroiduista tai sekapolymeroiduista, 2-10 C-atomia sisältävistä 1-olefiineista ja se sisältää noin 30-300 alifaattista hiiliatomia; ja R'' ja z ovat edellä määritellyn kaltaisia. Tavallisesti R' saadaan etyleenistä, propyleenistä, butyleenistä ja niiden seok-
 15 sista. Tyypillisesti se saadaan polymeroidusta isobuteenista. Usein R' sisältää vähintään noin 50 alifaattista hiiliatomia ja z on 0.

Kaavan III mukaisessa polyalkyleenipolyamiinissa kukin R³ on edullisesti itsenäisesti vetyatomi, alempi alkyyli-ryhmä, alempi hydroksialkyyli-ryhmä tai alempi amino-alkyyli-ryhmä sillä edellytyksellä, että ainakin yksi R³ on vetyatomi; n on yleisemmin noin 2:n ja noin 8:n välillä oleva kokonaisluku, ja R³:n ollessa hiilivety- tai hydrok-
 20 sisubstituoitu hiilivetyryhmä mainitut ryhmät sisältävät korkeintaan noin 30 hiiliatomia, ja vielä edullisemmin ryhmä R³ on korkeintaan noin 10 hiiliatomia sisältävä alifaattinen ryhmä. Erityisen edullisia ovat alkyleenipolyamiinit, joissa kukin R³ on vety. Erityisesimerkkejä sellaisista polyamiineista ovat metyleenipolyamiinit, etyleenipolyamiinit, butyleenipolyamiinit, propyleenipolyamiinit, pentyleenipolyamiinit, heksyleenipolyamiinit ja heptyleenipolyamiinit. Polyamiineihin sisältyvät myös sel-
 25 laisten amiinien korkeammat homologit ja niitä lähellä olevat aminoalkyyli-substituoidut piperatsiinit. Erityisesimerkkejä sellaisista polyamiineista ovat etyleenidi-

amiini, trietyleenitetramiini, tris(2-aminoettyyli)amiini, propyleenidiamiini, trimetyleenidiamiini, heksametyleenidiamiini, dekametyleenitriamiini, oktametyleenidiamiini, di(heptametyleenitriamiini, tripropyleenitetramiini, tetraetyleenipentamiini, trimetyleenidiamiini, pentaetyleenihexamiini, di(trimetyleenitriamiini, 2-heptyyli-3-(2-aminopropyyli)imidatsoliini, 1,3-bis(2-aminoettyyli)imidatsoliini, 1-(2-aminopropyyli)piperatsiini, 1,4-bis(2-aminoettyyli)piperatsiini ja 2-metyyli-1-(2-aminobutyyli)piperatsiini. Myös korkeammat homologit, joita saadaan kondensoimalla kaksi tai useampia edellä kuvatuista alkyleeniamiineista, kuin polyoksialkyleenipolyamiinit (esim. "jeffamiinit") ovat käyttökelpoisia.

Etyleenipolyamiinit, joista on mainittu esimerkkejä edellä, ovat erityisen käyttökelpoisia kustannus- ja tehokkuussyistä. Sellaisia polyamiineja kuvataan yksityiskohtaisesti otsikon "Diamines and Higher Amines" alla teoksessa Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. painos, osa 7, s 22-39. Niitä valmistetaan tavanomaisesti alkyleenikloridin ja ammoniakkin välisellä reaktiolla tai etyleeni-imiinin ja renkaan avaavan reagenssin, kuten ammoniakkin välisellä reaktiolla. Nämä reaktiot johtavat jonkin verran kompleksisten alkyleenipolyamiiniseosten syntymiseen, jotka sisältävät syklisiä kondensaatio tuotteita, kuten piperatsiineja. Saatavuutensa vuoksi nämä seokset ovat erityisen käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisten koostumusten valmistuksessa. Tyydyttäviä tuotteita voidaan myös saada aikaan käyttämällä puhtaita alkyleenipolyamiineja.

Hydroksipolyamiinit, esimerkiksi alkyleenipolyamiinit, jotka sisältävät typpi-atomeihin liittyneinä yhden tai useamman hydroksialkyyli-substituentin, ovat myös käyttökelpoisia aminoyhdisteenä (B). Edullisia hydroksialkyyli-substituoituja alkyleenipolyamiineja ovat sellaiset, joissa hydroksialkyyli-ryhmä sisältää vähemmän kuin noin 10

hiiliatomia. Esimerkkejä sellaisista hydroksialkyyli-
tituoiduista polyamiineista ovat N-(2-hydroksietyyli)-ety-
leenidiamiini, N,N'-bis(2-hydroksietyyli)etyleenidiami-
ni, 1-(2-hydroksietyyli)piperatsiini, monohydroksipropyy-
lisubstituoitu dietyleenitriamiini, dihydroksipropyyli-
5 raetyleenipentamiini ja N-(3-hydroksibutyyli)tetrametylee-
nidiamiini. Korkeampia homologeja, joita saadaan konden-
soimalla edellä kuvattuja hydroksialkyyli-
alkyleeniamiineja aminoryhmien tai hydroksyyli-
10 kautta, voidaan niinikään käyttää.

Fenolin (A) ja aminoyhdisteen (B) suhteelliset mää-
rät keksinnön mukaisissa koostumuksissa voivat vaihdella
laajoissa rajoissa koostumuksen käyttötarkoituksesta riip-
puen. Yleensä fenolin (A) ja aminoyhdisteen (B) painosuhte
15 on suunnilleen alueella 2:1 - 400:1.

Kyseiset kaksitahtipolttomootoreihin soveltuvat
voiteluainekoostumukset sisältävät suurimmaksi osaksi
(painon mukaan) ainakin yhtä öljyä, jolla on voiteluaineen
viskositeetti. Öljyn sisältämä lisäainemäärä on riittävä
20 torjumaan männänrenkaiden kiinnileikkautumista, vähentä-
mään ruosteen muodostumista ja edistämään moottorin,
yleistä puhtautta.

Öljyt, joilla on voiteluaineen viskositeetti

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät
25 suurimmaksi osaksi öljyä, jolla on voiteluaineen viskosi-
teetti ja joka voi olla luonnon öljyihin tai synteettisiin
öljyihin tai niiden seoksiin perustuva. Tämä viskositeetti
on tyypillisesti noin $2,0-150 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ $19,9^\circ\text{C}$:ssa, vielä
tyypillisemmin noin $5,0-130 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ $98,9^\circ\text{C}$:ssa.

30 Näihin koostumuksiin kuuluvat kipinäsytytteisiin ja
puristussytytteisiin polttomootoreihin, kuten autojen ja
kuorma-autojen moottoreihin, laivojen ja junien diesel-
moottoreihin, jne. tarkoitetut kampikammiovoiteluöljyt.
Myös automaattivaihteistonesteille, voimansiirtoakselivoi-
35 teluaineille, hammaspyörävoiteluaineille, metallintyöstö-

voiteille, hydrauliikkaneesteille ja muille voiteluöljy- ja rasvakoostumuksille voi olla etua keksinnön mukaisten alkyylifenolikoostumusten sisällyttämisestä niihin. Edullisesti keksinnön mukaisia koostumuksia käytetään kaksitah-

5 timoottoriöljykoostumuksissa.

Luonnon öljyihin kuuluvat eläinöljyt ja kasviöljyt (esim. risiiniöljy, laardiöljy) samoin kuin mineraalivoiteluöljyt, kuten maaöljyperäiset nestemäiset öljyt ja liuotin- tai happokäsittelty mineraalivoiteluöljyt, jotka

10 voivat olla tyypiltään parafiineja, nafteeneja tai parafiini-nafteenisekoituksia. Myös hiilestä tai liuskeesta saatavat öljyt, joilla on voiteluaineen viskositeetti, ovat käyttökelpoisia.

Synteettisiin voiteluöljyihin kuuluvat hiilivetyöljyt ja halogeenisubstituoidut hiilivetyöljyt, kuten polymeroituneet ja sekapolymeroituneet olefiinit (esim. polybutyleenit, polypropyleenit, propyleeni-isobutyleenikopolymeerit, klooratut polybutyleenit, jne.); poly(1-hekseenit), poly(1-okteenit), poly(1-dekeenit), jne. ja niiden seokset; alkyylibentseenit (esim. dodekyylibentseenit, tetradekyylibentseenit, dinonylibentseenit, di(2-etyyliheksyyli)bentseenit, jne.); polyfenyylit (esim. bifenyylit, terfenyylit, alkyloidut polyfenyylit, jne.); alkyloidut difenyylieetterit ja alkyloidut difenyylisulfidit sekä

20 niiden johdannaiset, analogit ja homologit sekä muut vastaavat.

Alkyleenioksidipolymeerit ja -sekapolymeerit sekä niiden johdannaiset, joissa terminaalisia hydroksyyli-ryhmiä on muunnettu esteröimällä, eetteröimällä, jne. muodostavat vielä erään tunnettujen synteettisten voiteluöljyjen ryhmän, jota voidaan käyttää. Esimerkkejä näistä ovat öljyt, joita valmistetaan polymeroimalla etyleenioksidia tai propyleenioksidia, näiden polyoksi-alkyleenipolymeerien alkyyli- ja aryyli-etterit (esim. metyyli-*polyisopropyleeni*-glykolieetteri, jonka keskimääräinen molekyyli-paino on

35

noin 1000; polyetyleeniglykolin difenyylietteri, jonka molekyylipaino on noin 500-1000; polypropyleeniglykolin dietyylietteri, jonka molekyylipaino on noin 1000-1500; jne.) ja niiden mono- ja polykarboksyylihappoesterit, esimerkiksi etikkahappoesterit, C_{3-8} -rasvahapposekaesterit tai tetraetyleeniglykolin C_{13} -oksohappodiesteri.

Vielä eräs käyttökelpoisten synteettisten voiteluöljyjen ryhmä koostuu dikarboksyylihappojen (esim. ftaalihapon, meripihkahapon, alkyylimeripihkahappojen, alkenyy-limeripihkahappojen, maleiinihapon, atselaiinihapon, kork-kihapon, sebasiinihapon, fumaarihapon, adipiinihapon, linoli-happodimeerin, malonihapon, alkyylimalonihappojen, alkenyylimalonihappojen, jne.) erilaisten alkoholien (esim. butyylialkoholin, heksyylialkoholin, dodekyylialkoholin, 2-etyyliheksyylialkoholin, etyleeniglykolin, di-etyleeniglykolimonoeetterin, propyleeniglykolin, jne.) kanssa muodostamista estereistä. Erityisesimerkkejä näistä estereistä ovat dibutyyliadipaatti, di(2-etyyliheksyyli)-sebasaatti, di(n-heksyyli)fumaraatti, dioktyylisebasaatti, di-iso-oktyyliatselaatti, di-isodekyyliatselaatti, dioktyyliftalaatti, didekyyliftalaattia dieikosyylisebasaatti, linoli-happodimeerin 2-etyyliheksyyliidiesteri, kompleksinen esteri, joka muodostuu annettaessa 1 moolin sebasiinihap-poa reagoida 2 moolin kanssa tetraetyleeniglykolia ja 2 moolin kanssa 2-etyyliheksaanihappoa, sekä vastaavat.

Synteettisinä öljyinä käyttökelpoisiin estereihin kuuluvat myös esterit, joita valmistetaan C_{5-12} -monokar-boksyylihapoista ja polyoleista sekä polyolieetteristä, kuten neopentyyliglykolista, trimetylolipropaanista, pen-taerytritolistä, dipentaerytritolistä, tripentaerytrito-lista, jne.

Vielä erään käyttökelpoisen synteettisten voitelu-aineiden ryhmän muodostavat piipohjaiset öljyt, kuten polyalkyyli-, polyaryyli-, polyalkoksi- tai polyaryylioksi-siloksaaniöljyt ja -silikaattiöljyt (esim. tetraetyylisi-

likaatti, tetraisopropyyli-silikaatti, tetra(2-etyyliheksyyli)silikaatti, tetra(4-metyyliheksyyli)silikaatti, tetra(p-t-butyyli-fenyyli)silikaatti, heksyyli(4-metyyli-2-pentoksi)disiloksaani, poly(metyyli)siloksaanit, poly(metyyli-fenyyli)siloksaanit, jne.). Muita synteettisiä voiteluöljyjä ovat fosforia sisältävien happojen nestemäiset esterit (esim. trikresyyli-fosfaatti, trioktyyli-fosfaatti, dekaanifosfonihapon dietyyli-esteri, jne.), polymeeriset tetrahydrofuraanit ja vastaavat.

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät mahdollisesti (ja edullisesti) lisäksi (C1) detergentti/-dispergointiaineena asyloitua, tyyppiä sisältävää yhdistettä, joka sisältää vähintään 10 alifaattista hiiliatomia sisältävän substituentin ja joka valmistetaan antamalla asylointiaineen reagoida aminoyhdisteen kanssa, joka sisältää ainakin yhden -NH-ryhmän ja johon asylointiaine liittyy imidi-, amidi-, amidiini- tai syylioksidiammoniumsidoksen välityksellä.

Alan ammatti-ihmiset tuntevat monia tällaisia asyloituja, tyyppiä sisältäviä yhdisteitä. 10 alifaattista hiiliatomia sisältävä substituentti voi sisältyä joko molekyylin karboksyylihappoasylointiaineesta peräisin olevaan osaan tai molekyylin aminoyhdisteestä peräisin olevaan osaan. Edullisesti se kuitenkin sisältyy asylointiaineeseen. Asylointiaine voi vaihdella muurahaishaposta ja sen asyloivista johdannaisista asylointiaineisiin, joissa on suuren molekyyli-painon omaavia alifaattisia substituentteja, jotka sisältävät 5000, 10 000 tai 20 000 hiiliatomia. Aminoyhdisteet voivat vaihdella itse ammoniakista amiineihin, joissa on alifaattisia substituentteja, jotka sisältävät jopa noin 30 hiiliatomia.

Asylointiaine on tyypillisesti mono- tai polykarboksyylihappo (tai niiden reaktiivinen ekvivalentti), kuten substituoitu meripihka- tai propionihappo, ja aminoyhdiste on polyamiini tai polyamiinien seos, tavallisimmin

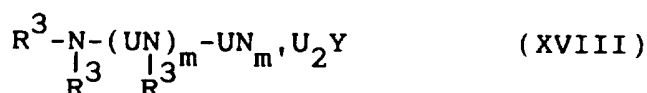
etyleenipolyamiinien seos. Sellaisissa asylointiaineissa esiintyvä alifaattinen substituentti sisältää usein vähintään noin 50 ja jopa noin 400 hiiliatomia. Se kuuluu tavallisesti samaan yleiseen ryhmään kuin fenolien (A) R'-ryhmä, ja sen vuoksi edullisuusjärjestys, esimerkit ja rajoitukset, joita on käsitelty edellä R':n yhteydessä, pätevät yhtä hyvin tähän alifaattiseen substituenttiin. Esimerkkejä näiden asyloitujen yhdisteiden valmistuksessa käyttökelpoisista aminoyhdisteistä ovat seuraavat:

(1) polyalkyleenipolyamiinit, joilla on yleinen kaava

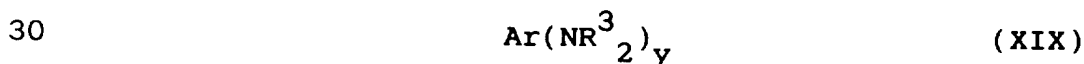


jossa kukin R^3 on itsenäisesti vetyatomi tai 1-12 C-atomia sisältävä hiilivetypohjainen ryhmä sillä edellytyksellä, että ainakin yksi R^3 on vetyatomi; n on kokonaisluku 1-10; ja U on C_{2-10} -alkyleeniryhmä;

(2) heterosyklisellä ryhmällä substituoidut polyamiinit, joilla on kaava



jossa R^3 ja U ovat edellä määritellyn kaltaisia; m on 0 tai kokonaisluku 1-10; m' on kokonaisluku 1-10; ja Y on happi- tai divalenttinen rikkiatomi tai ryhmä $N-R^3$; ja (3) aromaattiset polyamiinit, joilla on yleinen kaava



jossa Ar on aromaattinen ydin, joka sisältää 6:sta noin 20:een hiiliatomia; kukin R^3 on edellä määritellyn kaltainen; ja Y on 2:sta noin 8:aan.

Erityisesimerkkejä polyalkyleenipolyamiineista (1) ovat etyleenidiamiini, tetra(etyleeni)pentamiini, tri(tri-

metyleeni)tetramiini, 1,2-propyleenidiamiini, jne. Eri-
tyisesimerkkejä heterosyklisellä ryhmällä substituoiduista
polyamiineista (2) ovat N-(2-aminoetyyli)piperatsiini, N-
2- ja N-3-aminopropyyli-morfoliini, N-3-(dimetyyliamino)-
propyyli-piperatsiini, jne. Eri-tyisesimerkkejä aromaatti-
sista polyamiineista (3) ovat erilaiset isomeeriset feny-
leenidiamiinit, erilaiset isomeeriset naftaleenidiamiinit,
jne.

Käyttökelpoisia asyloituja typpiyhdisteitä on ku-
vattu monissa patenttijulkaisuissa, kuten mm. USpatentti-
julkaisuissa 3 172 892, 3 219 666, 3 272 746, 3 310 492,
3 341 542, 3 444 170, 3 455 831, 3 455 832, 3 576 743,
3 630 904, 3 632 511 ja 3 804 763. Tyypillinen tähän ryh-
mään kuuluva asyloitu, tyypeä sisältävä yhdiste valmis-
tetaan antamalla poly(isobuteeni)substituoidun meripihka-
happoanhydridiasylointiaineen (esim. anhydridin, hapon,
esterin, jne), jossa poly(isobuteeni)substituentti sisäl-
tää noin 50-400 hiiliatomia, reagoida sellaisten etyleeni-
polyamiinien seoksen kanssa, jotka sisältävät 3:sta noin
7:ään aminotyyppiä atomia etyleenipolyamiinia kohden ja noin
1-6 etyleeniyksikköä ja jotka on valmistettu kondensoimal-
la ammoniakkaa etyleenikloridin kanssa. Ottaen huomioon se-
laaja tieto, joka tämän tyyppisistä asyloidusta aminoyh-
disteistä on esitetty, niiden luonteen ja valmistusmene-
telmän lähempi käsittely ei ole tässä tarpeellista. Sen
sijaan edellä mainitut US-patenttijulkaisut annetaan täten
viitteinä asyloituja aminoyhdisteitä ja niiden valmistus-
menetelmää koskevan sisältönsä vuoksi.

Eräs toinen tähän ryhmään kuuluva asyloitu typpi-
yhdistetyyppi on sellainen, joka valmistetaan antamalla
edellä kuvattujen alkyleeniamiinien reagoida edellä kuvat-
tujen substituoitujen meripihkahappojen tai -happoanhyd-
ridien ja alifaattisten monokarboksyyliahappojen kanssa,
jotka sisältävät 2:sta noin 22:teen hiiliatomia. Tämän
tyyppisissä asyloiduissa typpiyhdisteissä meripihkahapon
ja monokarboksyyliahapon moolisuhde vaihtelee noin suhteis-

ta 1:0,1 noin suhteeseen 1:1. Tyypillisiä monokarboksyyliahappoja ovat muurahaishappo, etikkahappo, dodekaani-happo, butaanihappo, öljyhappo, steariinihappo, isosteariinihapon nimellä tunnetut kaupalliset steariinihappoisomeerien seokset, toluhappo, jne. Sellaisia aineita kuvataan tarkemmin US-patenttijulkaisuissa 3 216 936 ja 3 250 715, jotka täten mainitaan viitteinä tätä asiaa koskevan sisäl-
tönsä vuoksi.

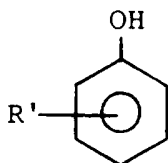
Vielä eräs tämän keksinnön mukaisten koostumusten valmistuksessa käyttökelpoinen asyloitujen tyypiyhdistei-
den tyyppi on noin 12-30 hiiliatomia sisältävän monokar-
boksyyliirasvahapon ja edellä kuvattujen alkyleeniamiinien,
tyypillisesti etyleeni-, propyleeni- tai trimetyleenipoly-
amiinien, jotka sisältävät 2-8 aminoryhmää, tai niiden
seosten, välinen reaktiotuote. Monokarboksyyliirasvahapot
ovat yleensä suoraketjuisten ja haaroittuneiden, 12-30
hiiliatomia sisältävien rasvakarboksyylihappojen seoksia.
Asyloitujen tyypiyhdisteiden erästä laajasti käytettyä
tyyppiä valmistetaan antamalla edellä kuvattujen alkylee-
nipolyamiinien reagoida seoksen kanssa, joka sisältää noin
5-30 mol-% suoraketjuista happoa ja noin 70-95 mol-% haa-
raketjuisia rasvahappoja. Kaupallisesti saataviin seok-
siin kuuluvat seokset, jotka tunnetaan kaupan piirissä
laajasti isosteariinihappona. Näitä seoksia syntyy tyydyt-
tämättömien rasvahappojen dimeroinnin sivutuotteina, kuten
US-patenttijulkaisuissa 2 812 342 ja 3 260 671 on kuvattu.

Haaraketjuiset rasvahapot voivat olla myös sellai-
sia, joissa haara ei ole luonteeltaan alkyyli, jollaisia
haaroja löytyy esimerkiksi fenyyli- ja sykloheksyylistea-
riinihaposta ja klooristeariinihapoista. Haaraketjuisten
rasvakarboksyylihappojen ja alkyleenipolyamiinien välisiä
tuotteita on kuvattu laajasti tällä alalla. Katso esimer-
kiksi US-patenttijulkaisut 3 110 673, 3 251 853,
3 326 801, 3 337 456, 3 405 064, 3 429 674, 3 468 639 ja
3 857 791. Nämä patenttijulkaisut mainitaan tässä viittei-
nä rasvahappo-polyamiinikondensaatteja ja niiden käyttöä

voiteluaineformuloinneissa koskevan sisältönsä vuoksi.

Kuten edellä on mainittu, tämä keksintö koskee koostumuksia, jotka sisältävät lisäainetta, joka sisältää alkyloitua fenolia (A) ja polyalkyleenipolyamiinia (B),
 5 jotka ovat edellä määritellyn kaltaisia. Edullisessa toteutusmuodossa alkyloidun fenolin (A):n ja polyalkyleenipolyamiinin (B):n painosuhte on noin 2:1 - 400:1. Toisessa edullisessa toteutusmuodossa keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät myös detergentti/dispergointiainetta (C1).
 10 Kun koostumukseen sisällytetään detergentti/dispergointiainetta, sen määrä voi vaihdella laajoissa rajoissa, ja yleensä alkyyli-fenolimäärän ja detergentti/dispergointiaineen kokonaismäärän painosuhte on noin 1:10-10:1.

Tämä keksinnön mukaiset kaksitahtipolttomootoreihin tarkoitettut koostumukset voivat lisäksi sisältää (C2) noin 15-250 paino-osaa nestemäistä polttoainetta noin 1 paino-osaa kohden öljyä, jolla on voiteluaineen viskositeetti, öljyn sisältäessä noin 0,01-30 paino-osaa (öljyn painosta laskettuna) lisäainetta, joka lisäaine sisältää
 20 (A) monoalkyloitua fenolia, jolla on kaava



jossa R' voi sijaita orto- tai para-asemassa hydroksyyli-ryhmään nähden ja on peräisin homopolymeroituneista tai sekapolymeroituneista 1-olefiineista, jotka muodostavat
 30 noin 30-300 alifaattista hiiliatomia sisältävän polymeerin R'; ja

(B) polyalkyleenipolyamiinia, jolla on yleinen kaava (III),



jossa kukin R^3 on itsenäisesti vety tai hiilivetyt pohjainen ryhmä, joka sisältää 1-12 hiiliatomia, sillä edellytyksellä, että ainakin yksi R^3 on vetyatomi; ja n on jokin kokonaisluku 1:stä 10:een.

5 Tämän keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät yleensä sellaisen määrän lisäainetta, joka on riittävä torjumaan männänrenkaiden kiinnileikkautumista, vähentämään ruosteen muodostumista ja edistämään moottorin yleistä puhtautta. Normaalisti käytettävä määrä alkyloidun fenolin (A) ja polyalkyleenipolyamiinin (B) yhdistelmää on 10 noin 0,01-30 %, edullisesti noin 5-20 %, koostumuksen kokonaispainosta, ja voiteluaineeseen sisällytettävä detergentti/dispergointiaineen (C1) määrä on noin 1-30 %, tyyppillisesti noin 2-20 %. Alkyyliifenolien (A) ja detergentti/dispergointiaineiden (C1) painosuhte öljyissä on suunnitteen alueella 1:10-10:1. Tähän määrään ei sisälly liuotin/laimennusväliaine.

Keksintö antaa myös mahdollisuuden käyttää muita 20 lisäaineita tämän keksinnön mukaisiin koostumuksiin yhdistettyinä. Sellaisia lisäaineita ovat esimerkiksi viskositeettilukua (VI) parantavat aineet, korroosiota ja hapettumista estävät aineet, kytkentäaineet, jähmettymispistettä alentavat aineet, suurpainelisäaineet, kulumista vähentävät aineet, väristabilaattorit ja vaahdonestoaineet.

25 Esimerkkejä suurpainelisäaineista ja korroosiota ja hapettumista estävistä aineista, joita voidaan sisällyttää keksinnön mukaisiin koostumuksiin, ovat klooratut alifaattiset hiilivedyt, kuten kloorattu vaha, ja klooratut 30 aromaattiset hiilivedyt, kuten diklooribentseeni; orgaaniset sulfidit ja polysulfidit, kuten bentsyylidisulfidi, bis(klooribentsyyli)disulfidi, dibutyylitetrasulfidi, sulfuroitu öljyhapon metyyliesteri, sulfuroitu alkyyliifenoli, sulfuroitu dipenteeni ja sulfuroitu terpeeni; fosfosulfuroidut hiilivedyt, kuten fosforisulfidin ja tärpätin tai 35 metyylioleaatin välinen reaktiotuote, fosforiesterit, mu-

kaan luettuina pääasiallisesti dihiilivety- ja trihiilivetyfosfiitit, kuten dibutyylifosfiitti, diheptyylifosfiitti, disykloheksyyllifosfiitti, pentyyllifenyyllifosfiitti, dipentyyllifenyyllifosfiitti, tridekyyllifosfiitti, distearyylifosfiitti, dimetyyllinaftyylifosfiitti, oleyyli(4-pentyyllifenyyli)fosfiitti, polypropyleenisubstituoitu (polypropyleenin molekyylipaino 500) fenyyllifosfiitti, di-isobutyylisubstituoitu fenyyllifosfiitti; metallitiokarbamaattit, kuten sinkki(dioktyylliditiokarbamaatti) ja barium(heptyyllifenyylliditiokarbamaatti); ryhmän II metallien fosforoditioaatit, kuten sinkki(disykloheksyyllifosforoditioaatti), sinkki(dioktyyllifosforoditioaatti), bariumdi(heptyyllifenyyli)fosforoditioaatti, kadmium(dinonyyllifosforoditioaatti) ja fosforoditiohapon, joka valmistetaan antamalla fosforipentasulfidin reagoida ekvivalenttisen moolimäärän kanssa isopropyylialkoholin ja n-heksyylialkoholin seosta, sinkkisuola.

Monet edellä mainituista suurpainerisäaineista ja korroosiota sekä hapettumista estävistä aineista toimivat myös kulumista vähentävinä aineina. Eräs tunnettu esimerkki ovat sinkki(dialkyyllifosforoditioaatit).

Jähmettymispistettä alentavat aineet ovat yksi erittäin käyttökelpoinen lisäainetyyppi, jota usein sisällytetään tässä kuvattuihin voiteluöljyihin. Sellaisten jähmettymispistettä alentavien aineiden käyttö öljypohjaisissa koostumuksissa öljypohjaisten koostumusten matalien lämpötilojen ominaisuuksien parantamiseksi on tällä alalla sinänsä tunnettua. Ks. esimerkiksi teoksen C.V. Smalheer ja R. Kennedy Smith, Lubricant Additives, Lezius-Hiles Co., Cleveland, Ohio, 1967, s. 8.

Esimerkkejä käyttökelpoisista jähmettymispistettä alentavista aineista ovat polymetakrylaatit; polyakrylaatit; polyakryyliamidit; halogeeniparafiinivahojen ja aromaattisten yhdisteiden kondensaatiotuotteet; vinyylkarboksylaattipolymeerit; ja dialkyyllifumaraattien, rasvahapojen vinyyliestereiden ja alkyylivinyylieettereiden muo-

dostamat terpolymeerit. Tämän keksinnön tarkoituksiin soveltuvia jähmettymispistettä alentavia aineita, menettelytapoja niiden valmistamiseksi ja niiden käyttöä kuvataan US-patenttijulkaisuissa 2 387 501, 2 015 748, 2 655 479, 1 815 022, 2 191 498, 2 666 746, 2 721 877, 2 721 878 ja 3 250 715, jotka mainitaan tässä viitteinä relevantin sisältönsä osalta.

Vaahdonestoaineita käytetään vähentämään tai estämään pysyvän vaahdon muodostumista. Tyypillisiä vaahdonestoaineita ovat silikonit ja orgaaniset polymeerit. Muita vaahtoamisenestokoostumuksia esitetään teoksessa Henry T. Kerner, "Foam Control Agents", Noyes Data Corporation, 1976, s. 125-162.

Polymeerisia viskositeettiluvun VI parantajia on käytetty ja käytetään kirkkaina sylinteriöljylisäaineina parantamaan voitelukalvon kestävyyttä ja voitelua ja/tai parantamaan moottorin puhtautta. Tunnistustarkoituksiin ja osoittamaan, sisältääkö kaksitahtimoottorin polttoaine voiteluainetta, voidaan käyttää väriainetta. Joihinkin tuotteisiin sisällytetään kytkentäaineita, kuten esimerkiksi orgaanisia pinta-aktiivisia aineita, komponenttien paremman liukoisuuden saavuttamiseksi ja paremman vedensietokyvyn saavuttamiseksi polttoaineille/voiteluaineille.

Erityiskäyttötarkoituksissa, kuten ryntäytettäessä moottoria ja hyvin korkeiden polttoaine-voiteluainesuhteiden ollessa kysymyksessä, käytetään kulumista vähentäviä ja voitelevuutta parantavia aineita, erityisesti sulfuroituja valaämpääöljylisäaineita ja muita rasvahappoja sekä kasviöljyjä, kuten risiiniöljyä. Radikaaliakseptoreja tai palotilakerrostumien muuntajia käytetään toisinaan lisäämään sytytystulppien käyttöikää ja poistamaan hiilikerrostumia. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää halogenoituja yhdisteitä ja/tai fosforia sisältäviä aineita.

Voitelevuutta parantavia aineita, kuten synteettisiä polymeerejä (esim. polyisobuteenia, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on noin 750-15000 höyryfaasiosmo-

metrialla tai geelikromatografialla määritettynä), polyolieetteriä (esim. poly(oksietyleen-oksipropyleeni)eettereitä) ja esteriöljyjä, voidaan myös käyttää tämän keksinnön mukaisissa öljykoostumuksissa. Luonnonöljyjakeita, kuten esimerkiksi kirkkaita sylinteriöljyjä (suhteellisen viskooseja tuotteita, joita muodostuu valmistettaessa maaöljystä tavanomaisella tavalla voiteluöljyä) voidaan myös käyttää tähän tarkoitukseen. Niitä on tavallisesti mukana kaksitahtiöljyissä noin 3-20 % koko öljykoostumuksesta.

Laimennusaineita, kuten suunnilleen alueella 30-90 °C kiehuvia petrolieettereitä (esim. Stoddardin liuotinta), voidaan myös sisällyttää tämän keksinnön mukaisiin öljykoostumuksiin, tavallisesti 5-25 %:n suuruisena määränä.

Tämän keksinnön mukaisten koostumusten lisäainekomponentit voidaan lisätä suoraan voiteluaineeseen. Edullisesti ne kuitenkin laimennetaan jollakin suurin piirtein inertillä, normaalisti nestemäisellä orgaanisella laimennusaineella, kuten mineraaliöljyllä, ligroiinilla, bentseenillä, tolueenilla tai ksyleenillä, lisäainekonsentraatin muodostamiseksi. Nämä konsentraatit sisältävät tavallisesti noin 30-90 paino-% tämän keksinnön mukaisten koostumusten lisäainekomponentteja ja voivat lisäksi sisältää yhtä tai useampaa muuta lisäainetta, joka on alalla tunnettu tai jota on kuvattu edellä. Loppuosa konsentraatista on suurin piirtein inerttiä, normaalisti nestemäistä laimennusainetta.

Tämän keksinnön mukaisilla koostumuksilla on yleistä käyttöä sinänsä, mutta niiden käyttö kaksitahtipoltto-moottoriöljyinä on erityisen edullista. Tämän keksinnön mukaisten koostumusten tehokkuus, mitä tulee puhdistus- ja ruosteenesto-ominaisuuksiin, osoitetaan ruostetestillä, jonka on kehittänyt Boating Industry Association (BIA). BIA:n ruostetestissä valitut teräslevyt, jotka on sovitettu toisiaan vastaaviksi pintojen ja reunojen viimeistelyn suhteen, puhdistetaan perusteellisesti ligroiinilla ja

kiehuvalle vedettömällä metanolilla. Kukin levy upotetaan huoneen lämpöisenä 10 minuutiksi testattavaan öljykoostumukseen, joka on myös huoneen lämpöistä, ja levyn annetaan valua pystysuorassa huoneen lämpötilassa liikkumattomassa
5 ilmassa 10 minuuttia. Levy upotetaan pystysuorassa asennossa 8 tunniksi suolavesiliuokseen (lämpötila 21-27 °C), jonka koostumus on 230 g (0,5 lb) kemiallisesti puhdasta natriumkloridia 3,8 dm³:ssä (1 gal) tislattua vettä, poistetaan se suolavesiliuoksesta, puhdistetaan tislattulla
10 vedellä ja ligroiinilla ja arvostellaan.

Valmistetaan monta kaksitahtimoottoriöljykoostumusta, jotka sisältävät taulukossa B kuvattuja, lisäainekoostumuksia. Vertailun vuoksi valmistetaan kaksitahtimoottoriöljykoostumus, joka ei sisällä aminoyhdistettä
15 (B). Testissä käytettävät, ehdolla olevat voiteluöljykoostumukset valmistetaan käyttäen perusöljyä, joka on seos, joka sisältää 90 paino-% 650 neutraalilla liuottimella uutettua parafiiniöljyä ja 10 paino-% kirkasta sylinteriöljyä ja jonka viskositeetti on $438 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 40 °C:ssa.
20 Voiteluöljykoostumukset sisältävät myös 18 paino-% Stoddardin liuotinta, joka on tunnettu petrolieetterijae, 0,01 paino-% "Ethyl"-siniväriainetta, 1,7 paino-% laimeninöljyä, 1,99 paino-% esimerkin A-1 mukaista alkyloitua fenolia, 2,5 paino-% esimerkin C-4 mukaista detergentti/-
25 dispergointiainetta ja 0,1 paino-% jähmettymispistettä alentavaa ainetta, joka on maleiinihappoanhydridistyreenikopolymerin sekä alkoholien ja heterosyklisen amiinin välinen reaktiotuote. Kaksitahtimoottoriöljykoostumuksilla (ehdokkailla) suoritetaan sitten edellä kuvattu BIA:n
30 ruostetesti, ja tuloksia verrataan niihin tuloksiin, jotka saadaan levyillä, jotka on käsitelty samanaikaisesti BIA:n täysin hyväksymällä vertailuöljyllä. Yhteenveto erilaisilla voiteluöljykoostumuksilla saaduista tuloksista on esitetty taulukossa B.

Taulukko B

Voiteluaineseosten ruosteenesto-ominaisuudet

	<u>Esim.</u>	<u>Aminoyhdiste</u>	<u>Paino-%</u>	<u>BIA:n testin tulokset</u>	
				<u>Ehdokas</u>	<u>Vertailu</u>
5	1	ei lainkaan	-	30	9,0
	2	tolyylitriatsoli	0,4	3,0	17,0
	3	tetraetyleeni- pentamiini	0,023	4,6	9,0
	4	monoisopropyyli- amiini	0,1	2,3	5,0
10	5	"-"	0,5	1,3	3,0
	6	kaupallinen oleyy- liamiini	0,5	0,7	3,0
	7	N-tridekyylitri- metyleeniamiini	0,5	0,33	3,0
15	8	N-di(hydroksietyy- li)taliamiini	0,5	2,6	5,0

20 Taulukossa B yhteenvedona esitetyt tulokset osoittavat tämän keksinnön mukaisten koostumusten käyttökelpoisuuden ruosteen muodostumisen minimoinnissa. On merkille pantavaa, että tulokset osoittavat parempaa tehoa jopa tavanomaiseen, teollisuuden hyväksymään kaksitahtimoottori öljyformulointiin verrattuna.

25 Edellä kuvattu BIA:n ruostetestti on toteutettu myös muilla kaksitahtivoiteluöljyformuloilla, jotka valmistettiin tämän keksinnön mukaisesti, ja tulokset viittaavat riittävään ja parantuneeseen ruosteenestokykyyn. Yksi
30 esimerkki kaksitahtivoiteluöljyformuloinnista, jolla BIA:n ruostetestti tehtiin, on voiteluöljy, joka sisältää tavanomaisten aineiden, kuten Stoddardin liuottimen, jähmettymispistettä alentavien aineiden, jne lisäksi esimerkin A-1 mukaisen alkyylifenolin, jota on 2,6 tilavuus-%, esimerkin C-4 mukaisen detergentti/dispergointiaineen, jota on
35 2,4 tilavuus-%, ja tetraetyleenipentamiinin, jota on 0,02 tilavuus-%, seosta.

Joissakin kaksitahtimoottoreissa voiteluöljy voidaan ruiskuttaa suoraan palotilaan yhdessä polttoaineen kanssa tai polttoaineeseen juuri ennen sitä hetkeä, jolloin polttoaine saapuu palotilaan. Tämän keksinnön mukaisia kaksitahtivoiteluaineita voidaan käyttää tätä tyyppiä olevassa moottorissa.

Kuten alan ammatti-ihmiset tietävät, kaksitahtimoottoriöljyt lisätään usein suoraan polttoaineeseen, jolloin muodostuu öljyn ja polttoaineen seos, joka sitten syötetään moottorin sylinteriin. Sellaiset voiteluöljypolttoaineseokset kuuluvat tämän keksinnön piiriin. Sellaiset voiteluöljypolttoaineseokset sisältävät yleensä 1 osaa öljyä kohden noin 15-250 osaa polttoainetta; tyyppilistä on, että ne sisältävät 1 osaa öljyä kohden noin 25-100 osaa polttoainetta.

Kaksitahtimoottoreissa käytettävät polttoaineet ovat alan ammatti-ihmisille tuttuja, ja ne koostuvat tavallisesti suurimmaksi osaksi normaalista nestemäisestä polttoaineesta, kuten hiilivetytypitoisesta, maaöljystä tislattusta polttoaineesta (esim. moottoribensiinistä, jonka määrittelee ASTM-julkaisu D-439-73). Sellaiset polttoaineet voivat sisältää myös ei-hiilivetytypitoisia aineita, kuten alkoholeja, eettereitä, orgaanisia nitroyhdisteitä ja vastaavia (esim. metanolia, etanolia, dietyylieetteriä, metyylietyylieetteriä, nitrometaania), ja kuuluvat tämän keksinnön piiriin samoin kuin nestemäiset kasvi- tai mineraalilähteistä, kuten maissista, lusernista, liuskeesta ja hiilestä peräisin olevat nestemäiset polttoaineet. Esimerkkejä sellaisista polttoaineseoksista ovat bensiinin ja etanolin, dieselöljyn ja eetterin, bensiinin ja nitrometaanin, jne. yhdistelmät. E erityisen edullinen on bensiini, so. hiilivetyjen seos, jonka ASTM-kiehumispiste on 60 °C 10 %:n tislautumispisteessä ja noin 205 °C 90 %:n tislautumispisteessä.

Kaksitahtimoottoripolttoaineet voivat sisältää myös muita lisäaineita, jotka ovat alan ammatti-ihmisille tut-

tuja. Näihin kuuluvat nakutusta estävät aineet, kuten tetra-alkyyylilyijy-yhdisteet, lyijyakseptorit, kuten halogeenialkaanit (esim. etyleenidikloridi ja etyleenidibromidi), väriaineet, setaanilukua kohottavat aineet, antioksidantit, kuten 2,6-di-t-butyyli-4-metyylifenoli, ruosteenestoaineet, kuten alkyloidut meripihkahapot ja -happoanhydridit, bakteriostaattiset aineet, hartsiutumista estävät aineet, metallindeaktivointiaineet, emulsionhajotusaineet, yläsylinterin voiteluaineet, jäätymisenestoaineet ja vastaavat. Keksintö on käyttökelpoinen sekä lyijyttömiä että lyijyä sisältävien polttoaineiden yhteydessä.

Eräs esimerkki tämän keksinnön piiriin kuuluvasta voiteluöljy-polttoainekoostumuksesta on moottoribensiinin ja edellä esimerkissä 2 kuvatun voiteluaineseikoituksen seos painosuhteessa 50 osaa bensiiniä 1 osaa kohden voiteluainetta.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käyttökelpoisten alkyylifenolien ja detergentti/dispergointiaineiden valmistusta. Kaikki osuudet ja prosenttiluvut ovat painon mukaan ellei toisin ole erikseen mainittu.

A-sarjan esimerkit kuvaavat alkyylifenolien valmistusta ja C-sarjan esimerkit dispergointi/detergenttiaineiden valmistusta.

25 Esimerkki A-1

Valmistetaan alkyloitu fenoli antamalla fenolin reagoida polyisobuteenin kanssa, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on noin 1000 (höyryfaasiosmometria), booritrifluoridi-fenolikompleksikatalysaattorin ollessa mukana. Haihtuvien aineosien poistaminen näin muodostuneesta tuotteesta kuumentamalla se ensin 230 °C:seen (höyryn lämpötila) 760 torrin paineessa ja sitten 205 °C:seen (höyryn lämpötila) 50 torrin paineessa antaa tulokseksi puhdistettua alkyloitua fenolia.

Esimerkki A-2

Esimerkin A-1 mukainen menettely toistetaan sillä poikkeuksella, että polyisobuteenin lukukeskimääräinen molekyylipaino on noin 1400.

5

Esimerkki A-3

Seokseen, joka sisältää 1700 osaa fenolia, 118 osaa rikkihappokäsiteltyä savea ja 141 osaa sinkkikloridia, lisätään 110-155 °C:ssa 4 tunnin aikana polyisobutenyylikloridia (4885 osaa), jonka viskositeetti 99 °C:ssa on 1306 SUS (Saybolt Universal seconds) ja joka sisältää 4,7 % klooria. Seosta pidetään sitten 155-185 °C:ssa 3 tuntia, ennen kuin se suodatetaan piimaan läpi. Haihtuvat aineosat poistetaan suodoksesta alipaineessa (0,5 torria) kuumentamalla se 165 °C:seen. Jäännös suodatetaan uudelleen piimaan läpi. Suodos on substituoitua fenolia, jonka OH-sisältö on 1,88 %.

10

15

Esimerkki C-1

Seos, joka sisältää 140 osaa tolueenia ja 400 osaa polyisobutenyyylimmeripihkahappoanhydridiä (valmistettu poly(isobuteenista), jonka molekyylipaino on noin 850, höyryfaasiosmometria), jonka saippuoitumisluku on 109, ja 63,6 osaa etyleeniamiiniseosta, joka vastaa keskimääräiseltä koostumukseltaan stökiometrisesti tetraetyleenipentamiinia, kuumennetaan 150°C:seen, samalla kun vesitolueeniatseotrooppia poistetaan. Sen jälkeen reaktioseosta kuumennetaan 150°C:ssa alipaineessa, kunnes tolueenin tislautuminen lakkaa. Jäljelle jäävän asyloidun polyamiinin typ-
pisisältö on 4,7 %.

20

25

Esimerkki C-2

1133 osaan kaupallista dietyleenitriamiinia, joka kuumennetaan 110-150°C:ssa, lisätään hitaasti 2 tunnin aikana 6820 osaa isosteariinihappoa. Seosta pidetään 150°C:ssa tunnin ajan, ja se kuumennetaan sitten 180°C:seen toisen tunnin aikana. Lopulta seos kuumennetaan 205°C:seen 0,5 tunnin aikana; koko tämän kuumennuksen ajan seokseen

30

35

puhalletaan typpeä haihtuvien aineosien poistamiseksi. Seosta pidetään 205-230°C:ssa kaikkiaan 11,5 tuntia, ja sen jälkeen haihtuvat aineosat poistetaan 230°C:ssa 20 torrin paineessa, jolloin saadaan haluttua asyloitua polyamiinia jäännöksenä, joka sisältää 6,2 % typpeä.

Esimerkki C-3

Valmistetaan 90°C:ssa seos, joka sisältää 140 osaa mineraaliöljyä, 174 osaa poly(isobuteeni)substituoitua (polyisobuteenin molekyylipaino 1000) meripihkahappoanhydridiä, jonka saippuoitumisluku on 105, ja 23 osaa isosteariinihappoa. Tähän seokseen lisätään 80-100°C:ssa 1,3 tunnin kuluessa 17,6 osaa polyalkyleeniamiinien seosta, jonka kokonaiskoostumus vastaa tetraetyleenipentamiinin koostumusta. Reaktio on eksotermien. Seokseen puhalletaan 225°C:ssa typpeä 3 tuntia nopeudella 2,3 kg/h, jonka jälkeen saadaan 47 osaa vettä sisältävää tislettä. Seosta kuivataan 225°C:ssa tunnin ajan, ja se jäädytetään 100°C:seen ja suodatetaan, jolloin saadaan haluttua tuotetta öljyliuoksena.

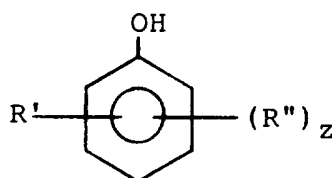
Esimerkki C-4

205 osaan kaupallista tetraetyleenipentamiinia, joka on kuumennettu noin 75°C:seen, lisätään 1000 osaa isosteariinihappoa, samalla kun seokseen johdetaan typpeä ja seoksen lämpötila pidetään noin 75-110°C:ssa. Seos kuumennetaan sitten 220°C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa, kunnes seoksen happoluku on alle 10. Noin 150°C:seen jäädyttämisen jälkeen seos suodatetaan, ja suodos on haluttua asyloitua polyamiinia, jonka typpisisältö on noin 5,9 %.

30

Patenttivaatimukset

1. Kaksitahtipolttomootoreissa käytettäväksi tarkoitettu koostumus, joka koostuu suurimmaksi osaksi (painon mukaan) öljystä, jolla on voiteluaineen viskositeetti, ja pienemmästä määrästä (painon mukaan) lisäainetta, joka määrä on riittävä männänrenkaiden kiinnileikkautumisen torjumiseksi ja moottorin yleisen puhtauden edistämiseksi, joka lisäaine sisältää
- 10 (A) alkyloitua fenolia, jolla on kaava (IG)



(IG)

- jossa R' voi sijaita orto- tai para-asemassa hydroksyyli-ryhmään nähden ja on hiilivetypohjainen ryhmä, joka sisältää noin 30-400 alifaattista hiiliatomia; R'' on alempi alkyyli; ja z on 0 tai 1; t u n n e t t u siitä, että lisäaine sisältää lisäksi
- 20 (B) polyalkyleenipolyamiinia, jolla on yleinen kaava (III),



- jossa U on noin 2-10 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä; kukin R³ on itsenäisesti vety tai hiilivetypohjainen ryhmä, joka sisältää 1-12 hiiliatomia, sillä edellytyksellä, että ainakin yksi R³ on vetyatomi; ja n on jokin kokonaisluku 1:stä noin 10:een.
- 30

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
- 35 t u n n e t t u siitä, että z on 0 ja R' on peräisin ho-

mopolymeroituneista tai sekapolymeroituneista 1-olefiineista, 1-olefiinien muodostaessa 50-300 alifaattista hiiliatomia sisältävän polymeerin.

5 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että kukin R^3 on itsenäisesti vety,
alempi alkyyliryhmä, alempi hydroksialkyyliryhmä tai alem-
pi aminoalkyyliiryhmä.

10 4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että 1-olefiini on etyleeni, pro-
pyleeni, butyleeni, isobutyleeni tai niiden seos.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että 1-olefiini on isobuteeni.

15 6. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuk-
sen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että (A):n
ja (B):n painosuhde on suunnilleen alueella 2:1-400:1.

7. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuk-
sen 1, 2, 3 tai 5 mukainen koostumus, t u n n e t t u
siitä, että kukin R^3 on vety.

20 8. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuk-
sen 1, 2 tai 5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä,
että (B) on etyleenipolyamiini.

25 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi (C1) asy-
loitua, tyypeä sisältävää yhdistettä, joka sisältää vähin-
tään 10 alifaattista hiiliatomia sisältävän substituentin
ja joka valmistetaan antamalla asylointiaineen reagoida
aminoyhdisteen kanssa, joka sisältää ainakin yhden -NH-
ryhmän ja johon asylointiaine liittyy imidi-, amidi-, ami-
diini- tai asyylioksidiammoniumsidoksen välityksellä.

30 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että asyloitu, tyypeä sisältävä
yhdiste valmistetaan antamalla aminoyhdisteen reagoida
asyloivan yhdisteen kanssa, joka on monokarboksyyliliippo
tai sen kanssa ekvivalenttinen reagenssi, joka sisältää
35 12:sta noin 30:een hiiliatomia.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että asyloitu, tyypeä sisältävä
yhdiste valmistetaan antamalla aminoyhdisteen reagoida
suora- ja haaraketjuisten monokarboksyylirasvahappojen tai
5 niiden kanssa ekvivalenttisten reagenssien seoksen kanssa.

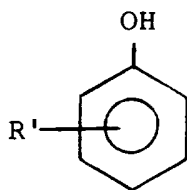
12. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että asyloitu tyypeä sisältävä
yhdiste valmistetaan antamalla aminoyhdisteen reagoida
isosteariinihapon kanssa.

10 13. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuk-
sen 1, 2, 3 tai 10 mukainen koostumus, t u n n e t t u
siitä, että (A):sta ja (B):stä koostuvaa lisäaineyhdistel-
mää on mukana noin 0,01-30 paino-% koostumuksen massasta.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen koostumus,
15 t u n n e t t u siitä, että lisäainetta on mukana noin 5-
20 paino-% koostumuksen massasta.

15. Patenttivaatimuksen 11 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että (A):n ja (C1):n painosuhte on
suunnilleen alueella 1:10-10:1.

20 16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää (C2) noin
15-250 paino-osaa nestemäistä polttoainetta noin 1 paino-
osaa kohden öljyä, jolla on voiteluaineen viskositeetti,
öljyn sisältäessä noin 0,01-30 paino-osaa (öljyn painosta
25 laskettuna) lisäainetta, joka lisäaine sisältää
(A) monoalkyloitua fenolia, jolla on kaava



30

jossa R' voi sijaita orto- tai para-asemassa hydroksyyli-
ryhmään nähden ja on peräisin homopolymeroituneista tai
35 sekapolymeroituneista 1-olefiineista, jotka muodostavat

noin 30-300 alifaattista hiiliatomia sisältävän polymeerin R'; ja

(B) polyalkyleenipolyamiinia, jolla on yleinen kaava (III),

5



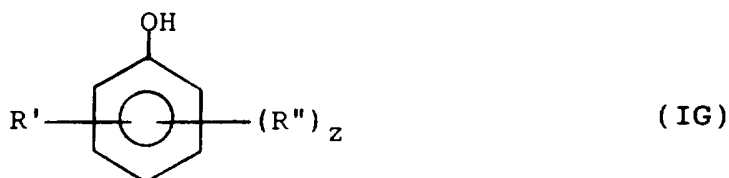
10

jossa kukin R³ on itsenäisesti vety tai hiilivetyperustainen ryhmä, joka sisältää 1-12 hiiliatomia, sillä edellytyksellä, että ainakin yksi R³ on vetyatomi; ja n on jokin kokonaisluku 1:stä 10:een.

Patentkrav

1. Komposition avsedd för användning i tvåtaktsförbränningsmotorer, vilken till största delen (enligt vikten) består av en olja med ett smörjmedels viskositet, och av en mindre mängd (enligt vikten) av en tillsats, vilken mängd är tillräcklig för att undvika att kolvringarna skär fast och för att främja motorns allmänna renlighet, vilken tillsats innehåller

(A) en alkylerad fenol med formeln (IG)



vari R' kan ligga i orto- eller paraposition i förhållande till hydroxylgruppen och är en kolvätebaserad grupp, som innehåller ca 30-400 alifatiska kolatomer; R'' är en lägre alkyl; och z är 0 eller 1; k ä n n e t e c k n a d därav, att tillsatsen ytterligare innehåller

(B) en polyalkylen-polyamin med den allmänna formeln (III),



vari U är en alkylengrupp innehållande ca 2-10 kolatomer; vart och ett R³ självständigt är väte eller en kolvätebaserad grupp, som innehåller 1-12 kolatomer, under förutsättning av, att åtminstone ett R³ är en väteatom; och n är ett heltal från 1 till ca 10.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att z är 0 och R' har deriverats

från homopolymeriserade eller blandpolymeriserade 1-olefiner, varvid 1-olefinerna bildar en polymer innehållande 50-300 alifatiska kolatomer.

5 3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att vart och ett R^3 självständigt är väte, en lägre alkylgrupp, en lägre hydroxialkylgrupp eller en lägre aminoalkylgrupp.

10 4. Komposition enligt patentkravet 2, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att 1-olefinet är etylen, propylen, butylen, isobutylen eller en blandning av dessa.

5. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att 1-olefinet är isobuten.

15 6. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att viktförhållandet (A) : (B) är i området av ungefär 2:1-400:1.

7. Komposition enligt något av de föregående patentkraven 1, 2, 3 eller 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att vart och ett R^3 är väte.

20 8. Komposition enligt något av de föregående patentkraven 1, 2 eller 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att (B) är etylenpolyamin.

25 9. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den ytterligare innehåller (C1) en acylerad, kvävehaltig förening, som innehåller en substituent med åtminstone 10 alifatiska kolatomer och som framställs genom att låta ett acyleringsmedel reagera med en aminoförening, som innehåller åtminstone en -NH-grupp och vid vilken acyleringsmedlet är bundet genom en imido-, amido-, amidin- eller acyloxiammoniumbindning.

30 10. Komposition enligt patentkravet 9, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den acylerade, kvävehaltiga föreningen tillverkas genom att låta aminoföreningen reagera med en acylerande förening, som är en monokarboxylsyra eller en med denna ekvivalent reagens, som innehåller från
35 12 till ca 30 kolatomer.

11. Komposition enligt patentkravet 9, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den acylerade, kvävehaltiga fö-
reningen tillverkas genom att låta aminoföreningen reagera
med en blandning av monokarboxylfettsyror eller med dessa
5 ekvivalenta reagenser med raka och förgrenade kolkedjor.

12. Komposition enligt patentkravet 9, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den acylerade, kvävehaltiga fö-
reningen framställs genom att låta aminoföreningen reagera
med isostearinsyra.

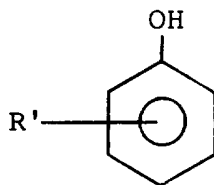
10 13. Komposition enligt något av de föregående pa-
tentkraven 1, 2, 3 eller 10, k ä n n e t e c k n a d där-
av, att tillsatskombinationen som består av (A) och (B) är
närvarande i en mängd av ca 0,01-30 vikt-% av kompositio-
nens massa.

15 14. Komposition enligt patentkravet 13, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att tillsatsen är närvarande i en
mängd av ca 5-20 vikt-% av kompositionens massa.

15. Komposition enligt patentkravet 11, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att viktförhållandet (A):(C1) är i
20 området av ungefär 1:10-10:1.

16. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den ytterligare innehåller (C2)
ca 15-250 viktdelar av ett flytande bränsle per ca 1 vikt-
del olja med ett smörjmedels viskositet, varvid oljan in-
nehåller ca 0,01-30 viktdelar (beräknat på oljans massa)
25 av tillsatsen, vilken tillsats innehåller
(A) en monoalkylerad fenol med formeln

30



35

vari R' kan ligga i orto- eller paraposition i förhållande till hydroxylgruppen och har deriverats från homopolymeriserade eller blandpolymeriserade 1-olefiner, vilka bildar en polymer R' innehållande ca 30-300 alifatiska kolatomer;

5 och

(B) en polyalkylen-polyamin med den allmänna formeln (III),



10

vari vart och ett R³ självständigt är väte eller en kolvätebaserad grupp, som innehåller 1-12 kolatomer, under förutsättning av, att åtminstone ett R³ är en väteatom, och n är ett heltal från 1 till 10.

15