

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 154422 B



(21) Patentansøgning nr.: 3586/77

(22) Indleveringsdag: 11 aug 1977

(41) Alm. tilgængelig: 14 feb 1978

(44) Fremlagt: 14 nov 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 aug 1976 US 714207

(51) Int.Cl.⁴

C 07 C 91/42

C 10 M 133/52

(71) Ansøger: THE *LUBRIZOL CORPORATION; P.O.Box 17100; Euclid Station; Cleveland; Ohio 44117, US

(72) Opfinder: Kirk Emerson *Davis; US

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) **Hydrazin-nitrophenolreaktionsprodukter og deres anvendelse som additiver til brændstoffer eller smøremidler**

(56) Fremdragne publikationer

DK 154422 B

Den foreliggende opfindelse angår reaktionsprodukter, der kan anvendes som additiver i smøremidler baseret på olier med smørende viskositet og sædvanligvis flydende brændstoffer. Nærmere betegnet angår opfindelsen reaktionsprodukter opnået ved omsætning af en hydrazinkilde med en substitueret nitrophenol, som har mindst én substituent med 30-700 alifatiske carbonatomer. Opfindelsen angår også anvendelsen af disse reaktionsprodukter som brændsels- eller smøremiddeladditiver.

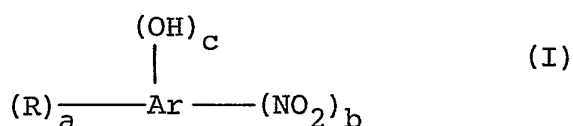
Det er kendt at reducere visse aromatiske nitroforbindelser til aromatiske aminoforbindelser under anvendelse af hydrazin eller hydrazinhydrat i nærværelse eller fravær af metalholdige katalysatorer, såsom platin, nikkel og palladium. Der henvises f.eks. til "Chemical Reviews", bind 65, side 51 og følgende (1965): "Hydrazine as A Reducing Agent for Organic Compounds"; Huang-Minlon, "Journal of the

American Chemical Society", bind 70, side 2802-2805 (1948) og P.N.T. Bavin, "Canadian Journal of Chemistry", bind 36, side 238-241 (1958).

Forbedring af brugsegenskaberne af smøremidler baseret på olier med smørende viskositet (f.eks. olier og fedttyper) i sædvanligvis flydende brændstoffer (specielt sådanne, som anvendes i forbrændingsmotorer) ved brug af additiver har været kendt i flere årtier. Alligevel fortsættes eftersøgningen efter nye effektive alternative smøremiddel- og brændstofadditiver med uformindsket kraft i disse tider med voksende materialemangel, stadigt stigende omkostninger ved genanskaffelse af maskineri, politisk følsomme jordolieforsyninger, inflation, nye typer af motorer, brændstoffer og smøremidler samt miljøbevidsthed.

Det er derfor et formål med opfindelsen at tilvejebringe hidtil ukendte nitrogenholdige produkter, der ved anvendelse som brændsels- eller smøremiddeladditiv vil tildele oliebaserede smøremidler og sædvanligvis flydende brændstoffer nyttige og ønskværdige egenskaber.

De nitrogenholdige organiske produkter ifølge opfindelsen er opnået ved omsætning af (A) mindst én nitrophenol med den almene formel (I):



hvor R betegner en carbonhydridbaseret substituent med 30-700 alifatiske carbonatomer; a, b og c hver uafhængigt af hinanden er et helt tal fra 1 op til 3 gange antallet af aromatiske kerner, som er til stede i Ar, med den betingelse, at summen af a, b og c ikke overstiger antallet af uopfyldte valenser på Ar; og Ar betegner en aromatisk del med fra 0 til 3 valgfrie substituenten udvalgt blandt lavere alkyl, lavere alkoxy og halogen samt kombinationer af to eller flere af disse valgfrie substituenten, med (B) mindst én hydrazinkilde, eventuelt i nærværelse af mindst én metalholdig hydrazin-dekomponeringskatalysator.

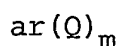
Betegnelsen "phenol" anvendes heri i sin indendørs for området accepterede generiske betydning, således at den refererer til hydroxyaromatiske forbindelser med i det mindste én hydroxylgruppe bundet direkte til et carbonatom i en aromatisk ring.

Ifølge en foretrukket udførelsesform af opfindelsen finder omsætningen af (A) med (B) sted i fravær af metalholdig hydrazindekomponeringskatalysator. Dette betyder, at omsætningen mellem (A) og (B) finder sted i en reaktionsmasse, som ikke indeholder en tilstrækkelig mængde katalysator til i betydende eller væsentlig grad at påvirke hastigheden eller forløbet af dekomponeringen eller omsætningen af den tilstedeværende hydrazinkilde. Som det beskrives nedenfor, betyder dette ikke, at omsætningen finder sted i fuldstændigt fravær af alle metaller. Sådanne metaller kan være til stede i ren, legeret eller kemisk kombineret form som dele af metallisk udstyr såsom omrørere, rør, beholdere, sonder, etc., og i den form kan de være i kontakt med reaktionsmassen uden på betydende måde at påvirke forløbet eller hastigheden af dekomponeringen eller omsætningen af hydrazinkilden, som er til stede i massen. I sådanne tilfælde siges omsætningen for opfindelsens formål at finde sted i fravær af en metalholdig hydrazindekomponeringskatalysator.

Den aromatiske del, Ar, kan være en enkelt aromatisk kerne såsom en benzenkerne, en pyridinkerne, en thiophenkerne, en 1,2,3,5-tetrahydronaphthalenkerne, etc., eller den kan være en polynukleær aromatisk del. Sådanne polynukleære dele kan være af den kondenserede type, hvori en aromatisk kerne på to punkter er sammensmeltet med en anden kerne, sådan som det findes i naphthalen, anthracen, azanaphthalen, etc. Polynukleære aromatiske dele kan også være af den sammenkædede type, hvori i det mindste to kerner (enten mono- eller polynukleære) er sammenkædet med hinanden gennem brobyggende bindinger. Sådanne brobyggende bindinger kan være i form af carbon-til-carbon enkeltbindinger, etherbindinger, ketobindinger, sulfidbindinger, polysulfidbindinger med 2 til 6 svovlatomer, sulfinylbindinger, sulfonylbindinger, alkylenbindinger, alkylidenbindinger, lavere alkylenetherbindinger, alkylenketobindinger, lavere alkylensvovlbindinger, lavere alkylenpolysulfidbindinger med 2 til 6 svovlatomer, amino-bindinger, polyaminobindinger og blandinger af sådanne divalente brobyggende bindinger. I visse tilfælde kan der i Ar være mere end én brobyggende binding mellem to aromatiske kerner. F.eks. har en fluorenkerne to benzenkerner, som er sammenkædet med både en methylenbinding og en kovalent binding. Sædvanligvis vil Ar kun indeholde carbonatomer i selve den aromatiske kerne, skønt der i visse Ar-dele kan være heterocykliske kerner såsom pyridyl-, thienyl- og furanyl-kerner til stede.

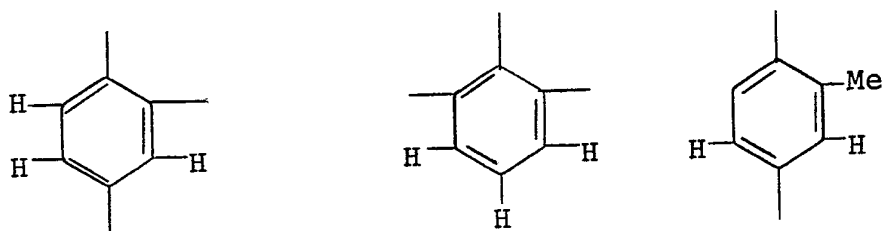
Antallet af aromatiske kerner, hvadenten de er kondenserede, sammenkædede eller begge dele, i Ar spiller en rolle ved bestemmelsen af værdierne af de hele tal a, b og c i formel (I). Når f.eks. Ar indeholder en enkelt aromatisk kerne, er a, b og c hver uafhængigt af hinanden 1 til 3. Når Ar indeholder 2 aromatiske kerner, kan a, b og c hver være et helt tal fra 1 til 6, dvs. op til tre gange antallet af aromatiske kerner, som er til stede (i naphthalen 2). Ved en trinukleær Ar-del kan a, b og c hver være et helt tal fra 1 til 9. Når f.eks. Ar er en triphenyl-del, kan a, b og c hver uafhængigt af hinanden være et helt tal fra 1 til 9. Værdierne af a, b og c begrænses indlysende af det faktum, at deres sum ikke kan overstige det totale antal uopfyldte valenser på Ar.

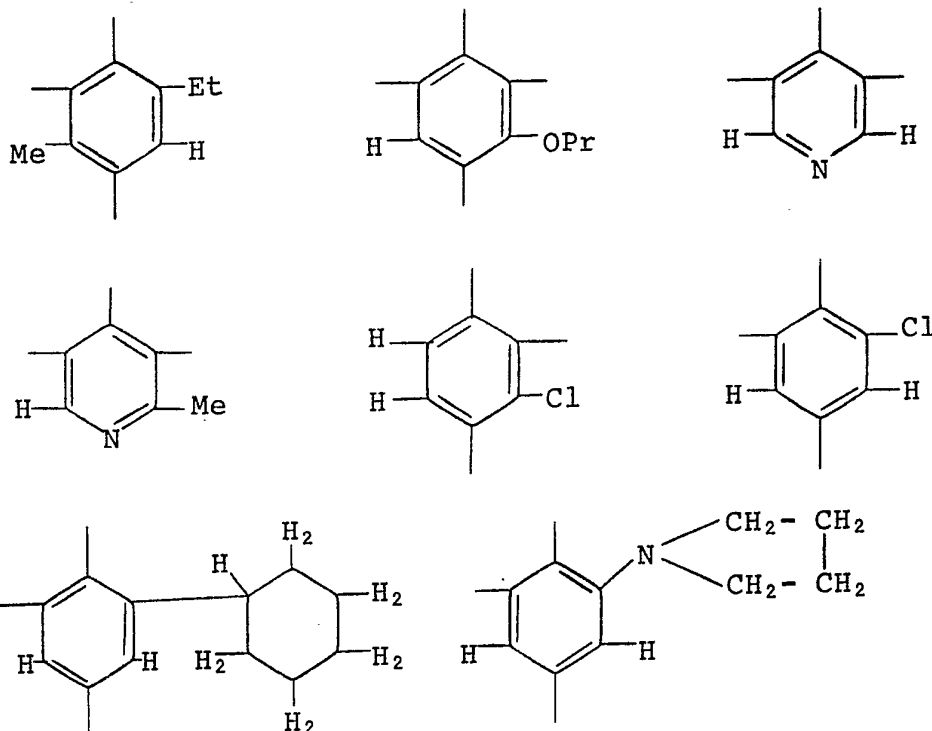
Den enkeltringede aromatiske kerne, som kan være Ar-delen, kan betegnes med den almene formel:



hvor i ar betegner en enkeltringet aromatisk kerne (f.eks. benzen, pyridin eller thiophen) med 4 til 6 carbonatomer, hvert Q uafhængigt af hinanden betegner en lavere alkylgruppe, en lavere alkoxygruppe eller et halogenatom, og m er 0 til 3. Med betegnelsen "lavere" menes i nærværende beskrivelse og krav grupper med 7 eller færre carbonatomer, såsom lavere alkyl og lavere alkoxygrupper. Halogenatomer indbefatter fluor-, chlor-, brom- og iodatomer, idet halogenatomerne sædvanligvis er brom- og chloratomer.

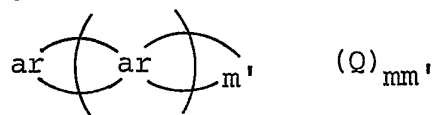
Som specifikke eksempler på sådanne enkeltringede Ar-dele kan nævnes:






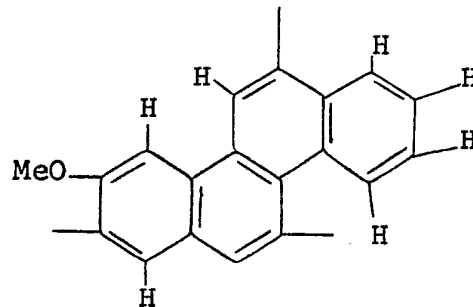
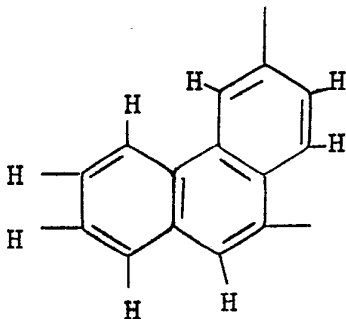
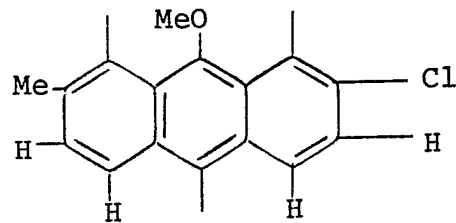
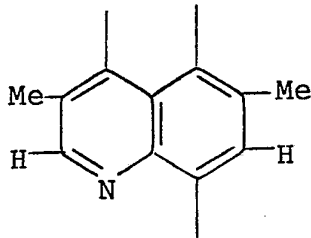
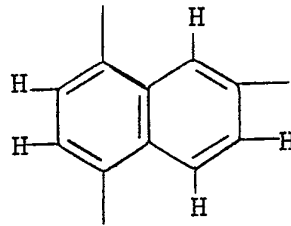
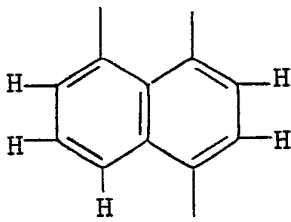
etc., hvori Me betegner methyl, Et betegner ethyl, og Pr betegner n-propyl.

Når Ar betegner en aromatisk del med polynukleær kondenseret ring, kan den betegnes med den almene formel:



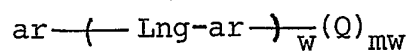
hvori ar, Q og m har de ovenfor definerede betydninger, m' er fra 1 til 4,

og  betegner et par sammensmeltende bindinger, som kondenserer to ringe, således at to carbonatomer gøres til del af ringene for hver af to sammenstødende ringe. Specifikke eksempler på aromatiske Ar-dele med kondenserede ringe er:



etc.

Når den aromatiske del Ar er en sammenkædet polynukleær aromatisk del, kan den betegnes ved den almene formel:



hvori w er et helt tal fra 1 til ca. 20, ar har den ovenfor beskrevne betydning, med den betingelse, at der er mindst tre uopfyldte (dvs. frie) valenser på det samlede antal ar-grupper, Q og m har de ovenfor definerede betydninger, og hvert Lng betegner en brobyggende binding individuelt udvalgt blandt carbon-til-carbon enkeltbindinger, etherbindinger (f.eks. -O-), ketobindinger (f.eks.

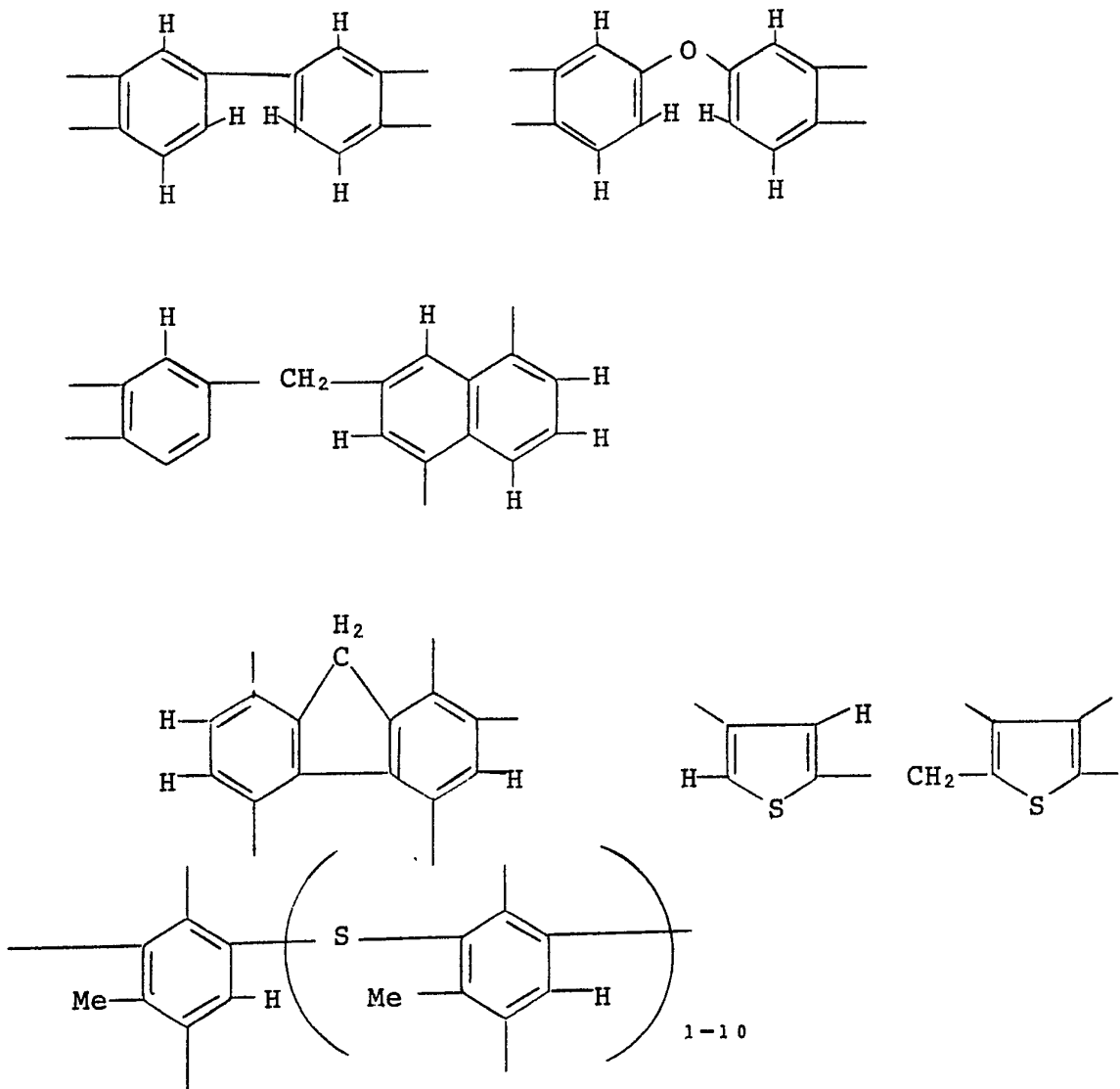
$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{-C-} \end{array}$), sulfidbindinger (f.eks. -S-), polysulfidbindinger med 2 til 6 svovlatomer (f.eks. -S₂₋₆-), sulfinylbindinger (f.eks. -S(O)-), sulfonylbindinger (f.eks. -S(O)₂), alkylenbindinger (f.eks. -CH₂, -CH₂-CH₂-, $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \\ \text{R}^{\text{O}} \end{array}$, etc.)

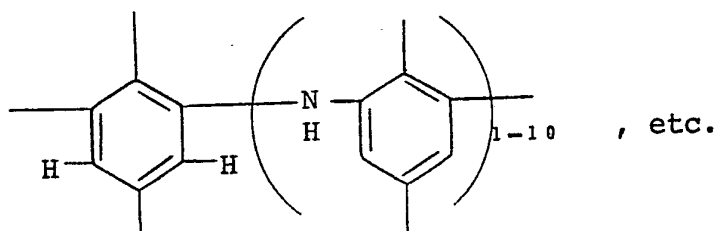
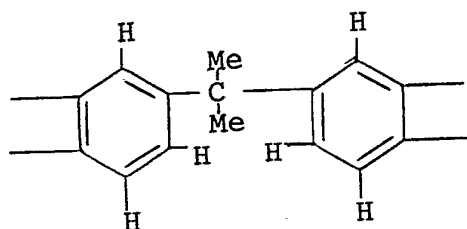
alkylidenbindinger (f.eks. -CR₂^O-), alkylenether-bindinger (f.eks.

(f.eks. $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}-$, $-\text{CH}_2\text{CHOCHCH}_2-$, etc.),
 $\begin{array}{c} | \\ \text{R}^\circ \\ | \\ \text{R}^\circ \end{array}$

alkylenketobindinger (f.eks. $-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$, $-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2-$), alkylensulfid-
 bindinger (f.eks. hvori en eller flere $-\text{O}-$ grupper i alkylenether-
 bindingerne er erstattet med en $-\text{S}-$ gruppe), alkylenpolysulfidbindinger
 (f.eks hvori en eller flere $-\text{O}-$ grupper er erstattet med en
 $-\text{S}_{2-6}$ -gruppe), aminobindinger (f.eks. $-\text{N}-$, $-\text{CH}_2\text{N}-$, $-\text{CH}_2\text{NCH}_2-$, $-\text{alk-N}$, hvori
 alk betegner alkylen, etc.), og polyaminbindinger (f.eks.
 $-\text{N}(\text{alkN})_{1-10}$, hvori de uopfyldte ^{frie} N-valenser optages af H-atomer eller
 R° -grupper), idet hvert R° betegner en lavere alkylgruppe.

Specifikke eksempler på Ar, når denne er en sammenkædet poly-
 nukleær aromatisk del, indbefatter:





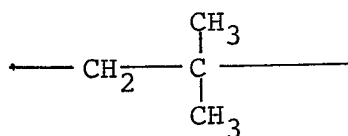
Sædvanligvis er alle disse Ar-dele usubstituerede, bortset fra R, -OH og -NO₂-grupperne (og eventuelle brobyggende grupper).

Af sådanne årsager som omkostninger, tilgængelighed, ydeevne, etc. er Ar-delen sædvanligvis en benzenkerne, en benzenkerne med lavere alkylenbro eller en naphthalenkerne. En typisk Ar-del er således en benzen- eller naphthalenkerne med 3 til 5 uopfyldte valenser, således at en eller to af valenserne kan opfyldes med en hydroxylgruppe, mens de resterende uopfyldte valenser, såvidt det er muligt, befinder sig i ortho- eller para-stilling til en hydroxylgruppe. Sædvanligvis er Ar en benzenkerne med 3 til 4 uopfyldte valenser, således at den ene kan opfyldes med en hydroxylgruppe, mens de resterende 2 eller 3 befinder sig i enten ortho- eller para-stilling til hydroxylgruppen.

Nitrophenolerne, som anvendes ifølge opfindelsen, indeholder direkte bundet til den aromatiske del Ar en substituent, R, med 30-700 alifatiske carbonatomer. Denne R-gruppe er sædvanligvis af alifatisk natur, men kan i visse tilfælde være i det væsentlige alifatisk og indeholde 1 carbocyklisk gruppe (f.eks. aromatisk eller alicyklisk gruppe) for hver 10 alifatiske carbonatomer, som er til stede. Typisk er R-gruppen imidlertid rent alifatisk. Der kan være mere end én sådan gruppe til stede, men sædvanligvis er der ikke mere end 2 eller 3 sådanne grupper til stede for hver aromatisk kerne i den aromatiske del Ar. Ofte, men ikke nødvendigvis, er der én R-gruppe for hver aromatisk del. Det samlede antal R-grupper, som er til stede,

er angivet ved værdien for "a" i formel I. Sædvanligvis har R-grupperne fra 30 carbonatomer og op til ca. 500, mere typisk fra ca. 50 til ca. 500 alifatiske carbonatomer. Når der kun er én R-gruppe og -OH-substituent pr. aromatisk del Ar, befinder R-gruppen sig typisk i ortho- eller para-stilling til -OH-substituenten. Sædvanligvis er den alifatiske substituent R af carbonhydridnatur, men den kan imidlertid være af carbonhydrid-baseret natur, og ud over carbon og hydrogen indeholde op til ca. 10 vægtprocent andre grundstoffer, såsom oxygen (sædvanligvis i form af ether- eller hydroxylgrupper), svovl (sædvanligvis i form af sulfid- eller thiolgrupper) og halogener (især chlor og brom). R-gruppen er i det væsentlige mættet, hvilket betyder, at den kan indeholde op til 1 carbon-til-carbon dobbeltbinding for hver 10 carbon-til-carbon enkeltbindinger. Det foretrækkes imidlertid, at R er fuldstændig mættet og ikke indeholder nogen dobbeltbindinger.

De alifatiske R-substituent er sædvanligvis dannet ud fra homo- eller interpolymere (f.eks. copolymere og terpolymere) af mono- og di-olefiner med 2-10 carbonatomer, såsom ethylen, propylen, buten-1, isobuten, butadien, isopren, 1-hexen, 1-octen, etc.. Typisk er disse olefiner alifatiske 1-monoolefiner af carbonhydridtype. En foretrukket kilde for R-substituenten er poly(buten) fremkommet ved polymerisation af en C₄-raffinaderistrøm med et samlet butenindhold på 30-75 vægtprocent og et isobutenindhold på 20-60 vægtprocent i nærværelse af en Lewissyre katalysator, såsom aluminiumtrichlorid eller bortrifluorid. Disse polybutener indeholder hovedsagelig (mere end 80% af de samlede gentagelsesenheder) isobutengentagelsesenheder med konfigurationen

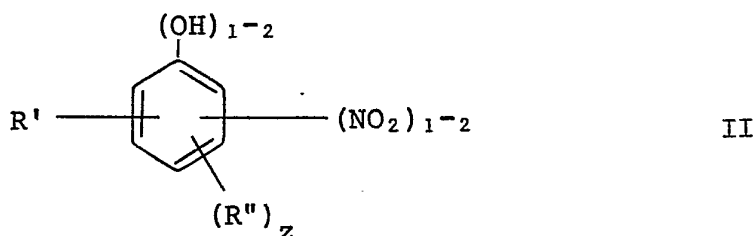


Knytningen af den alifatiske R-substituent til den aromatiske del Ar i nitrophenolerne, som anvendes ifølge opfindelsen, kan gennemføres ved flere teknikker, som er velkendte for fagmanden. En særligt egnet teknik er Friedel-Crafts reaktionen, ved hvilken en olefin (f.eks. en polymer indeholdende en olefinbinding) eller en halogeneret eller hydrohalogeneret analog deraf omsættes med en phenol. Omsætningen indtræffer i nærværelse af en Lewis-syre katalysator (f.eks. bortrifluorid og dets komplekser med ethere, phenoler, hydrogenfluorid, etc.; aluminiumchlorid, aluminiumbromid, zinkdichlorid, etc.). Fremgangsmåder og betingelser for gennemførelse af disse omsætninger er velkendte. Der

henvises f.eks. til diskussionen i artiklen "Alkylation of Phenols" i Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2. udgave, bind 1, siderne 894-895, Interscience Publishers, en afdeling af John Wiley and Company, N.Y., 1963. Andre ligeledes hensigtsmæssige og bekvemme teknikker til knytning af den alifatiske R-substituent til den aromatiske del Ar vil være indlysende for fagmanden.

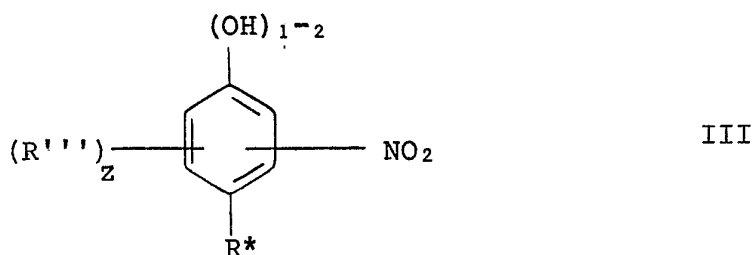
Som det vil fremgå ved iagttagelse af formel I, indeholder nitrophenolerne, som anvendes ifølge opfindelsen, mindst én af hver af de efterfølgende substituentter: en hydroxylgruppe, en R-gruppe som defineret ovenfor, og en nitrogruppe, $-\text{NO}_2$. Hver af de foregående grupper skal være knyttet til et carbonatom, som er en del af en aromatisk kerne i Ar-delen. De behøver imidlertid ikke at være knyttet til samme aromatiske ring, hvis der er mere end én aromatisk kerne til stede i Ar-delen.

I en foretrukket udførelsesform indeholder nitrophenolerne, som anvendes ifølge opfindelsen, 1 eller 2 af hver af de foranstående substituentter og kun en enkelt aromatisk ring, særligt foretrukket en benzenring. Denne foretrukne kategori af nitrophenoler kan betegnes ved den almene formel II



hvor R' betegner en alifatisk substituent med i gennemsnit fra 30 til 700, sædvanligvis fra ca. 50 til ca. 500 carbonatomer, som befinder sig i ortho- eller parastilling til en hydroxylgruppe; R'' er udvalgt blandt lavere alkyl, lavere alkoxy og halogen; og z er 0 eller 1. En yderligere foretrukket kategori af nitrophenoler med den almene formel II indeholder kun en hydroxylgruppe. Substituenten R' er af samme generelle karakter som R , og diskussionen af karakteren af R gælder ligeledes for R' . Sædvanligvis er R' en alkyl- eller alkenylsubstituent, og z er 0.

I en endnu mere foretrukket udførelsesform af opfindelsen har den anvendte nitrophenol den almene formel III



hvor R^* betegner en alkyl- eller alkenylgruppe afledt af homo-polymeriserede eller interpolymeriserede C_{2-10} 1-olefiner, som befinder sig i para-stilling til en -OH-gruppe og i gennemsnit har fra ca. 50 til ca. 500 carbonatomer; R''' er udvalgt blandt lavere alkyl, lavere alkoxy, nitro og halogen; og z er 0 eller 1.

Sædvanligvis er R^* afledt af polymeriseret ethylen, propylen, butylen og blandinger deraf. Den er typisk afledt af polymeriseret propylen eller butylen. I en udførelsesform er z 0; i en anden udførelsesform er z 1, R''' er nitro, der er kun én -OH-gruppe til stede, og nitrogruppen, R''' , befinder sig i ortho-stilling dertil.

Nitrophenolerne, som anvendes ifølge opfindelsen, kan fremstilles ad forskellige synteseruter. Disse ruter kan variere med hensyn til typen af omsætninger, som anvendes, og rækkefølgen, hvori de anvendes. F.eks. kan et aromatisk carbonhydrid, såsom benzen, alkyleres med et alkyleringsmiddel, såsom en polymer olefin, til dannelsen af et alkyleret aromatisk mellemprodukt. Dette mellemprodukt kan dernæst nitreres, f.eks. til dannelsen af polynitromellemprodukt, og en af nitrogrupperne i dette mellemprodukt omdannes til en hydroxylgruppe ved smeltning med alkali til frembringelse af den ønskede nitrophenol.

En anden nyttig reaktionsvej til nitrophenolerne, som anvendes ifølge opfindelsen, omfatter alkylering af en phenol med et olefinisk alkyleringsmiddel til dannelsen af en alkyleret phenol. Denne alkylerede phenol kan så nitreres til dannelsen af en nitrophenol.

Teknikker til alkylering af phenoler er, som det fremgår af ovennævnte artikel i Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, velkendte for fagmanden. Også teknikker til nitrering af phenoler er velkendte. Der henvises f.eks. til artiklen i Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2. udgave, bind 13 med titlen "Nitrophenols", side 888 et seq., såvel som afhandlingerne "Aromatic Substitution; Nitration and Halogenation" af P.B.D. De La Mare og J.H. Ridd, N.Y., Academic Press, 1959; "Nitration and Aromatic Reactivity" af J.G. Hogget, London, Cambridge University Press, 1961; og "The Chemistry of the Nitro

and Nitroso Groups", Henry Feuer, redaktør, Interscience Publishers, N.Y., 1969.

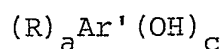
Aromatiske hydroxyforbindelser kan nitreres med salpetersyre, blandinger af salpetersyre med syrer, såsom svovlsyre eller bortrifluorid, NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , NO_2Cl , NO_2Br , blandinger af alkali- og jordalkalimetallnitrater og mineralsyrer (f.eks. H_2SO_4), alkanoylnitrater (f.eks. acetylnitrat) og blandinger af to eller flere af disse nitreringsmidler. Almindeligvis er salpetersyre i en koncentration på f.eks. 30-90% et bekvemt nitreringsmiddel. I det væsentlige inerte flydende fortyndingsmidler, såsom eddikesyre eller smørsyre, kan hjælpe ved gennemførelsen af omsætningen ved at forbedre reagenskontakten og varmeoverførselsegenskaberne.

Betingelser og fremgangsmåder til nitrering af hydroxyaromatiske forbindelser er velkendte indenfor området. F.eks. kan omsætningen gennemføres ved temperaturer på ca. -15°C til ca. 150°C . Sædvanligvis gennemføres nitrering af alkylphenoler bekvemt mellem ca. 25 og 75°C .

Almindeligvis anvendes, afhængigt af det særlige nitreringsmiddel, ca. 0,5 - 4 mol nitreringsmiddel for hvert mol aromatisk kerne, som er til stede i det hydroxyaromatiske mellemprodukt, som skal nitreres. Hvis der er mere end én aromatisk kerne til stede i Ar-delen, kan mængden af nitreringsmidlet forøges proportionalt i forhold til antallet af sådanne kerner, som er til stede. F.eks. er et mol naphthalen-baseret aromatisk mellemprodukt til det heri beskrevne formål ækvivalent med 2 "enkeltringede" aromatiske kerner, således at der almindeligvis vil blive anvendt ca. 1 - 4 mol nitreringsmiddel. Når salpetersyre anvendes som nitreringsmiddel, anvendes der sædvanligvis ca. 1,0 til ca. 3,0 mol pr. mol aromatisk kerne. Der kan anvendes op til ca. et 5-molært overskud af nitreringsmiddel (pr. "enkeltringet" aromatisk kerne), når det ønskes at drive omsætningen fremad eller gennemføre den hurtigt.

Nitrering af en phenol varer sædvanligvis 0,25 - 24 timer, skønt det kan være bekvemt at omsætte nitreringsblandingen i længere tidsrum, såsom 96 timer.

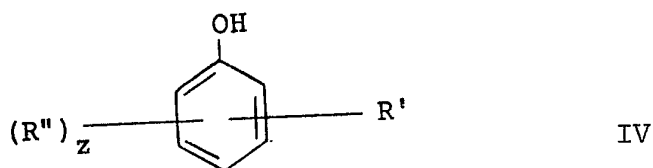
Den netop beskrevne typiske reaktionsvej til nitrophenoleme, der anvendes ifølge opfindelsen, kan sammenfattes som nitrering med mindst ét nitreringsmiddel af mindst én phenol med formlen



hvor i hvert R betegner en alifatisk substituent med 30-700 carbonatomer; mindst én R-substituent befinder sig i ortho- eller para-

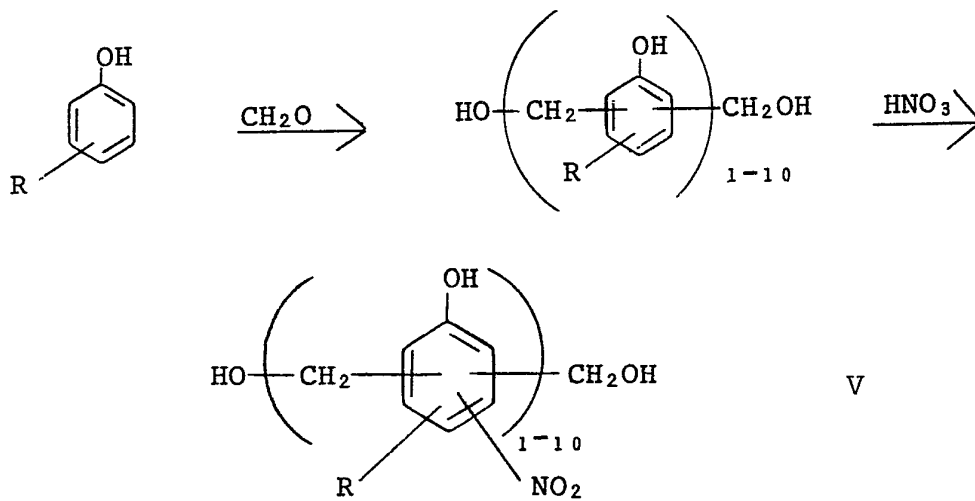
stilling til mindst én -OH-substituent, som er bundet direkte til Ar'; a og c hver uafhængigt af hinanden er hele tal fra 1 op til 3 gange antallet af aromatiske kerner i Ar', idet deres sum ikke overstiger antallet af uopfyldte valenser i Ar', og Ar' betegner en aromatisk del med mindst ét hydrogenatom bundet til et carbonatom i en aromatisk ring og fra 0 til 3 valgfrie substituentter udvalgt blandt lavere alkyl, lavere alkoxy, halogen, nitro og kombinationer af de valgfrie substituentter. I andre henseender er Ar' den samme som Ar, og den ovenfor givne beskrivelse af sidstnævnte gælder ligeledes for Ar'. Sædvanligvis betegner Ar' en benzenkerne, og R har i gennemsnit ca. 50 til ca. 500 carbonatomer og er typisk afledt af homopolymeriserede eller interpolymeriserede C₂₋₁₀ olefiner og blandinger deraf.

Sådanne nitrerede phenoler fremstilles typisk ved nitrering med et nitreringsmiddel af mindst én forbindelse med den almene formel IV

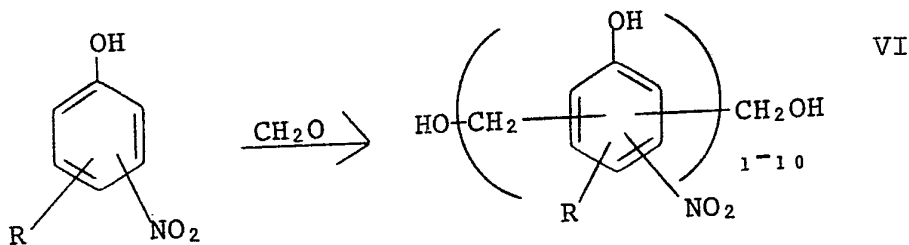


hvor R' og R'' har de ovenfor definerede betydninger, og R' sædvanligvis befinder sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylgruppen; og z er 0 eller 1. Typisk befinder R' sig i para-stilling til hydroxylgruppen, og z er 0.

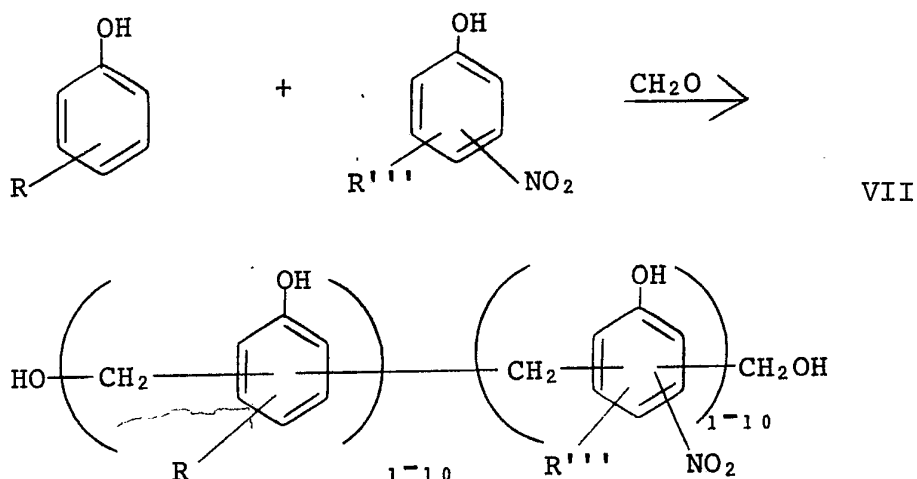
Visse nitrophenoler med sammenkædede aromatiske kerner, som anvendes ifølge opfindelsen, kan fremstilles ved flere alternative syntese-sekvenser. F.eks. kan en carbonhydridsubstitueret phenolisk forbindelse, såsom de ovenfor beskrevne, først omsættes med et sammenkædningsreagens, såsom et aldehyd eller en keton (f.eks. formaldehyd) til dannelse af et sammenkædet produkt med f.eks. methylenbindinger mellem aromatiske kerner. Disse sammenkædede mellemprodukter kan dernæst nitreres ved de ovenfor beskrevne fremgangsmåder til frembringelser af den ønskede sammenkædede nitrophenol. En sådan sekvens kan illustreres ved følgende skema:



Alternativt kan en nitrophenol med en enkeltringet eller kondenseret flerringet aromatisk del, fremstillet f.eks. som beskrevet ovenfor, omsættes med det sammenkædende middel, såsom aldehyd, formaldehyd, til frembringelse af den ønskede sammenkædede nitrophenol. Denne sekvens kan illustreres ved følgende skema:



Endnu en reaktionsvej til fremstilling af sammenkædede nitrophenoler med sammenkædede aromatiske kerner, som kan anvendes ifølge opfindelsen, er gennem kondensationen af en carbonhydridsubstitueret phenol og en nitrophenol, som eventuelt kan være carbonhydridsubstitueret ved hjælp af et sammenkædningsmiddel, såsom svovl, formaldehyd, etc. Denne sekvens kan illustreres ved følgende skema:



R og R''' i formlerne V-VII har de ovenfor definerede betydninger.

Hydrazinkilden, som anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, er en forbindelse eller en blanding af forbindelser, som er i stand til at frembringe hydrazin under betingelserne for omsætningen af (A) med (B) i tilstrækkelig mængde til at reagere med den tilstedeværende nitrophenol (A). Mange sådanne hydrazinkilder er kendte for fagmanden. Der henvises f.eks. til bogen med titlen "Hydrazine" af Charles C. Clark, udgivet af Mathieson Chemical Corporation, Baltimore, Maryland, (1953), især siderne 31-71 og 120-124, og bogen med titlen "The Chemistry of Hydrazine" af L.F. Audrieth og B.A. Ogg, udgivet af John Wiley and Son, New York (1951), især siderne 209-223.

Blandt de mere almindelige og derfor foretrukne hydrazinkilder er hydrazin selv, hydrazinhydrat og opløsninger af hydrazin og vand, såvel som hydrazinsalte af f.eks. svovlsyre og saltsyre, semicarbazider og thiosemicarbazider og analoge salte dertil; hydrazindicarboxylater af lavere alkanoler (f.eks. ROOCNHNHCOOR) og dimere deraf, samt amino-guanidiner og deres -NHNH- svovlsyre- og -saltsyresalte og benzensulfonylhydrazider og bisoxyanalogue dertil. Også blandinger af hydrazinkilder kan anvendes. Denne opremsning skal på ingen måde betragtes som udtømmende eller på nogen måde være begrænsende for opfindelsen, og fagmanden vil kunne nævne mange nyttige hydrazinkilder lig de ovenfor anførte.

Af sådanne årsager som økonomi og håndteringslethed foretrækkes hydrazin og især dets opløsninger med vand og andre opløsnings-/fortyndingsmidler. En typisk hydrazinkilde er en blanding af vand og

hydrazin indeholdende ca. 64% hydrazin, skønt lignende blandinger indeholdende mere eller mindre hydrazin (ca. 20-80%, hyppigere ca. 30-70% hydrazin) kan anvendes.

Teknikker til anvendelse af sådanne hydrazinkilder ved kemiske reaktioner er velkendte for fagmanden, som det f.eks. vises i de ovenfor refererede bøger, og artiklen "Hydrazine" i Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2. udgave, bind 11, siderne 164-196, Interscience Publishers, New York, N.Y. (1966). Indholdet af disse inkorpores heri ved henvisning for såvidt angår det relevante indhold med hensyn til teknikker til anvendelse af hydrazinkilder.

Ved fremgangsmåden, som anvendes til fremstilling af de nitrogenholdige organiske produkter ifølge opfindelsen, er der ca. 1,5 til ca. 5 mol af hydrazinkilden (B) til stede for hvert ækvivalent nitrophenol (A), som er til stede. Et mol hydrazinkilde er den mængde hydrazinkilde som beskrevet ovenfor, som tilvejebringer et mol hydrazin (NH_2NH_2) under reaktionsbetingelserne. Et ækvivalent nitrophenol er den mængde nitrophenol, som indeholder 1 mol nitrogrupper. F.eks. indeholder et mol mononitrophenol 1 mol nitrogrupper, mens 1 mol dinitrophenol indeholder 2 mol nitrogrupper. Et ækvivalent af dinitrophenolen vil derfor være et halvt mol phenol.

Det foretrækkes, at der for hvert ækvivalent nitrophenol (A) er ca. 1,5 til ca. 2,5 mol til stede af hydrazinkilden. Hele mængden af hydrazinkilden behøver ikke at være til stede ved indledningen af omsætningen af (A) med (B), men den kan tilsættes kontinuerligt eller portionsvis, efterhånden som omsætningen skrider frem. Det eneste krav er, at de heri specificerede mængder er blevet indført i reaktionsmassen ved afslutningen af omsætningen.

Af hensyn til økonomi og bekvemmelighed er det ønskeligt, at den støkiometriske mængde af hydrazinkilden reagerer med nitrophenolen. Som det er velkendt for fagmanden fortsætter organiske reaktioner imidlertid ofte ikke, indtil en støkiometrisk mængde af reaktanter er blevet forbrugt, og ved den foreliggende opfindelse er det tilstrækkeligt, at ca. 50 molprocent af nitrogrupperne, som er til stede i nitrophenolen (A) har reageret med hydrazinkilden.

Omsætningen af (A) med (B) indtræffer sædvanligvis ved temperaturer over ca. 50°C . Sædvanligvis finder omsætningen sted ved en temperatur over ca. 100°C , men under ca. 350°C .

Omsætningen af (A) med (B) finder almindeligvis sted i løbet af et tidsrum på ca. 2 til ca. 24 timer; men længere tidsrum, såsom ca. 96 timer, kan anvendes. Typisk indtræffer omsætningen indenfor et tids-

rum på ca. 4-8 timer, ofte ca. 6 timer.

De nitrogenholdige organiske produkter kan udvindes ved teknikker til isolering og rensning, såsom destillation, ekstraktion, krystallisation, centrifugering, etc., som er velkendte for fagmanden. Sædvanligvis er det imidlertid muligt at anvende de nitrogenholdige produkter til den påtænkte brug uden yderligere rensning eller isolering fra blandingerne, hvori de er dannede. Af og til er af årsager som udseende og/eller lagringsstabilitet simple rensningsteknikker, såsom filtrering af reaktionsmassen ved hjælp af velkendte filtreringshjælpemidler, såsom diatoméjord, pulveriseret trækul, etc., alt hvad der anvendes til behandling af reaktionsmassen. Udvalgelsen af passende teknikker og lejligheder, hvorved de anvendes, er kendte for fagmanden indenfor det berørte område.

Som nævnt ovenfor kan omsætningen af (A) med (B) eventuelt finde sted i nærværelse af mindst én metalholdig hydrazindekompone-
ringskatalysator. Flere sådanne katalysatorer er kendte for fagmanden, og den efterfølgende diskussion af dem skal blot tjene til eksempel og ikke til begrænsning. For en generel diskussion af omsætningen af hydrazin og hydrazinkilder med sådanne katalysatorer henvises der til bogen med titlen "Hydrazine" og "The Chemistry of Hydrazine", samt artiklen "Hydrazine" i Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Katalysatoren, som kan anvendes i forbindelse med den foreliggende opfindelse, er metaller udvalgt blandt platin, palladium, nikkel, kobber, jern, ruthenium, kobolt, rhodium, osmium og blandinger af to eller flere af vilkårlige af disse. Katalysatoren kan være et elementært metal, legeringer af forskellige metaller, metalforbindelser, såsom uorganiske salte, oxider, etc.; salte af metaller med organiske syrer, såsom carboxylater og sulfonater; og coordinationskomplekser med passende ligander. Katalysatorer kan anvendes i en hvilken som helst af deres velkendte former, såsom findelte bærerfri metaller, tynde metalfilm aflejret på aktive eller inaktive substrater eller elektroder, og i de forskellige konformationer, såsom perler, spiraler, etc., som er almindeligt anvendt i procesudstyr i stor målestok. Særligt foretrukket er findelt metal, som er almindeligt kendt som hydrogeneringskatalysatorer, og omfatter palladium, platin og nikkel. Metaller, som er blevet behandlet kemisk og/eller fysisk til modificering af deres aktivitet (f.eks. Raney-nikkel), anvendes ofte. Der henvises f.eks. til den i "Chemical Reviews"-artiklen med benævnelsen "Hydrazine as a Reducing Agent for Organic Compounds" citerede reference.

For nærværende menes det, at omsætningen af nitrophenolerne (A) og hydrazinkilden (B) hovedsagelig frembringer aminophenoler, hvori en aminogruppe erstatter en eller flere af nitrogrupperne i (A). Det er kendt, at (i) hydrazinkilden forbruges ved omsætningen, (ii) de infrarøde absorptionsbånd, som er forbundet med nitrogrupperne i spektret af (A), formindskes eller forsvinder, (iii) nitrogen er til stede i slutprodukterne, og (iv) vand sædvanligvis dannes ved omsætningen. Alle disse iagttagelser stemmer overens med det postulat, at hydrazinkilden reducerer nitrogrupperne på (A), antageligvis til aminogruyper. Opfindelsen er imidlertid ikke begrænset af dette postulat, men derimod defineret af det heri beskrevne.

De efterfølgende eksempler viser udøvelsen af den foreliggende opfindelse i nogle af dens aspekter. Alle dele og procentvise indhold i disse eksempler og andre steder i beskrivelsen og kravene er på vægtbasis, og alle temperaturer er i °C, med mindre andet udtrykkeligt er angivet.

Eksempel 1

En alkyleret phenol fremstilles ved omsætning af phenol med polybuten med en antalsmiddelmolekylvægt på ca. 1000 (dampfaseosmometri) i nærværelse af en bortrifluorid/phenolkatalysator. Katalysatoren neutraliseres og fjernes ved filtrering. Stripning af produktfiltratet først til 230°/760 tor (damptemperatur), derefter til 205°/50 tor (damptemperatur) giver rensat alkyleret phenol i form af en remanens.

Til en blanding af 265 dele rensat alkylphenol, 176 dele blandingsmineralolie og 42 dele petroleumnaphtha med et kogepunkt på omkring 20° sættes langsomt blanding af 18,4 dele koncentreret salpetersyre (69-70%) og 35 dele vand. Reaktionsblandingen omrøres i 3 timer ved ca. 30-45°, stripes til 120°/20 tor (damptemperatur) og filtreres til frembringelse af en olieopløsning af det ønskede nitrophenolmellemprodukt.

Eksempel 2

En mineralolieopløsning (1900 dele) af en alkyleret nitreret phenol som beskrevet i eksempel 1 indeholdende 43% mineralolie opvarmes under nitrogenatmosfære til 145°. 70 dele hydrazinhydrat sættes dernæst langsomt til blandingen i løbet af 5 timer, mens blandingens temperatur holdes ved ca. 145°. Blandingen opvarmes dernæst til 160° i 1 time, mens 56 dele vandigt destillat opsamles. Yderligere 7 dele hydrazinhydrat tilsættes, og blandingen holdes ved 140° i yderligere 1 time. Filtrering ved 130° giver en olieopløsning af det ønskede produkt indeholdende 0,5% nitrogen.

Eksempel 3

Til en blanding af 800 dele polybuten-substitueret phenol fremstillet i det væsentlige som beskrevet i eksempel 1 og 944 dele mineraloliefortyndingsmiddel ved 59° sættes 72 dele koncentreret salpetersyre. Reaktionen styres således, at reaktionstemperaturen holdes mellem 59 og 68° . Reaktionsblandingen omrøres i 2 timer ved $69-73^{\circ}$ og opvarmes dernæst til 140° , mens nitrogen langsomt ledes igennem den, og vand fjernes ved destillation. Hydrazinhydrat (90 dele) sættes dernæst langsomt til blandingen ved $130 - 137^{\circ}$ i løbet af 3 timer. Blandingen omrøres i 1/2 time ved denne temperatur, og opvarmes dernæst til 160° , mens nitrogen langsomt ledes derigennem, og der træffes foranstaltninger til opsamling af det vandige destillat. Remanensen er en olieopløsning af det ønskede produkt.

Eksempel 4

En blanding af 609 dele polybuten-substitueret phenol fremstillet i det væsentlige som beskrevet i eksempel 1 og 454 dele mineralsk fortyndingsolie blandes ved 57° . Til denne blanding sættes i løbet af 8 timer 46,5 dele salpetersyre (66,3%). Blandingen omrøres i 1/2 time ved $58-63^{\circ}$ og opvarmes dernæst til 142° i 1,7 time, mens nitrogen langsomt ledes derigennem. Blandingen holdes ved $143-145^{\circ}$ i 1/2 time, og afkøles dernæst til 114° . Under reaktionen opsamles 23 dele destillat. Filtrering af blandingen ved $113-126^{\circ}$ giver en olieopløsning af det ønskede nitromellemprodukt med et nitrogenindhold på 0,64%.

Eksempel 5

Til 320 dele af olieopløsningen af den polybuten-substituerede nitrerede phenol beskrevet i eksempel 4 sættes 12 dele vandig hydrazin (64% hydrazin) i løbet af 6 1/4 time ved en temperatur på 160° . Filtrering giver en olieopløsning af det ønskede produkt med et nitrogenindhold på 0,59%.

Eksempel 6

Til en blanding af 3000 dele af en alkyleret phenol, fremstillet i det væsentlige som beskrevet i eksempel 1, med en polubuten substituent på ca. 70 carbonatomer og 3000 dele iseddikesyre ved 51° sættes 540 dele koncentreret salpetersyre i løbet af 3 timer. Under tilsætningen holdes blandingen ved $51-63^{\circ}$. Blandingen opbevares ved stuetemperatur i 18 timer og opvarmes dernæst til 120° i 6 timer, mens nitrogen langsomt ledes gennem den. Der træffes foranstaltninger til opsamling

af det vandige destillat. Reaktionsblandingen strippest dernæst til $140^{\circ}/28$ tor (damptemperatur), og remanensen filtreres ved 120° til frembringelse af det ønskede slutprodukt med et nitrogenindhold på 2,55%. På denne basis beregnes det, at produktet indeholder i gennemsnit to nitrogrupper pr. alkyleret phenol.

Eksempel 7

Til en blanding af 545 dele af den alkylerede dinitrophenol beskrevet i eksempel 6 og 340 dele mineraloliefortyndingsmiddel ved 125° sættes 100 dele hydrazinhydrat. Denne tilsætning gennemføres under nitrogenatmosfære i et tidsrum på 2 1/2 time, mens temperaturen holdes ved $122-125^{\circ}$. Reaktionsblandingen refluxes dernæst ved 123° i 2 1/2 time og opvarmes i yderligere 2 timer til 155° , mens der træffes foranstaltninger til opsamling af vandigt destillat. En langsom nitrogenstrøm ledes gennem reaktionsblandingen ved $150-155^{\circ}$ i yderligere 2 timer, og remanensen filtreres til frembringelse af en olieopløsning af det ønskede produkt med et nitrogenindhold på 1,16%.

Eksempel 8

Til en blanding af 361 dele tetrapropenyl-substitueret phenol og 271 dele iseddikesyre ved $7-17^{\circ}$ sættes en blanding af 90 dele salpetersyre (70% HNO_3) og 90 dele iseddikesyre. Tilsætningen gennemføres i løbet af et tidsrum på 1/2 time, mens reaktionsblandingen afkøles eksternt til $7-17^{\circ}$. Kølebadet fjernes, og reaktionsblandingen omrøres i 2 timer ved stuetemperatur. Stripning til $134^{\circ}/35$ tor (damptemperatur) og filtrering giver i form af en remanens det ønskede nitrerede mellemprodukt med et nitrogenindhold på 65%.

Eksempel 9

Til 303 dele af det i eksempel 8 beskrevne nitrerede mellemprodukt sættes ved 125° under nitrogenatmosfære 100 dele hydrazinhydrat i løbet af et tidsrum på 2,4 timer. Blandingen refluxes i 2 1/2 time og destilleres dernæst til en damptemperatur på 155° . En langsom nitrogenstrøm ledes gennem reaktionsblandingen, mens den holdes ved en temperatur på $155-190^{\circ}$. Filtrering af remanensen giver det ønskede slutprodukt, som har et nitrogenindhold på 4,89%.

Som tidligere omtalt er de nitrogenholdige reaktionsprodukter ifølge opfindelsen nyttige som additiver til smøremiddelpræparater baseret på olier med smørende viskositet. Disse smøremiddelpræparater finder anvendelse indenfor forskellige områder, såsom smøringen af

forbrændingsmotor. Additiverne virker som detergenter og dispergeringsmidler for motorslam, som akkumuleres i olien under dens brug. De er særligt nyttige i olier underkastet høj temperatur eller periodiske driftsbetingelser, såsom de der forefindes ved on-off motordrift eller motordrift med stærk belastning.

Som eksempler på smøremiddelpræparater indeholdende reaktionsproduktet ifølge opfindelsen kan nævnes kruntaphusmøreolier til kompressionstændte og gnisttændte forbrændingsmotorer, såsom diesel-, Otto- og 2-cyklus (2-takt) bil- og truckmotorer, marine- og jernbanemotorer og lignende. I denne forbindelse betragtes også Wankel-motorer som 2-cyklus motorer. Også motorer, som anvendes til motordrevet haveudstyr, save og lignende anvendelsesområder, kan benytte smøremiddelpræparater indeholdende reaktionsproduktet ifølge opfindelsen. Automatisk transmissionsfluider, transakselsmøreidler, gearsnøreidler, industrielle olier, såsom metal-forarbejdningssnøreidler, hydrauliske fluider og andre olie- og smørelsespræparater kan drage nytte af de nitrogenholdige produkter ifølge opfindelsen.

Smøremiddelpræparaterne indeholdende reaktionsproduktet ifølge opfindelsen kan være baseret på naturlige olier, syntetiske olier, blandinger af naturlige olier, blandinger af syntetiske olier og blandinger af naturlige olier og syntetiske olier. Naturlige olier omfatter såvel animalske olier og vegetabiliske olier (f.eks. ricinusolie, spækolie) som mineralske snøreolier, såsom flydende jordolier og opløsningsmiddelbehandlede eller syrebehandlede mineralske snøreolier af paraffinsk, naphthenisk eller blandet paraffinsk-naphthenisk type. Også olier med smørende viskositet hidrørende fra kul eller skiffer er nyttige basisolier. Syntetiske snøreolier indbefatter carbonhydridolier og halogensubstituerede carbonhydridolier, såsom homopolymeriserede og interpolymeriserede olefiner (f.eks. polybutylener, polypropylener, propylenisobutylencopolymerer, chlorerede polybutylener, etc.); poly(1-hexener), poly(1-octener), poly(1-decener), etc., samt blandinger deraf: alkylbenzener (f.eks. dodecylbenzener, tetradecylbenzener, dinonylbenzener, di-(2-ethylhexyl)-benzener, etc.); polyphenyler (f.eks. biphenyler, terphenyler, alkylerede polyphenyler, etc.); alkylerede diphenylethere og alkylerede diphenylsulfider samt derivater, analoge og homologe deraf og lignende.

Alkylenoxidhomopolymere og interpolymere samt derivater deraf, hvor de endestillede hydroxylgrupper er blevet modificeret ved esterificering, etherificering, etc., udgør en anden kategori af kendte syntetiske snøreolier. Disse eksemplificeres ved olierne, som fremstilles ved polymerisation af ethylenoxid eller propylenoxid, alkyl- og arylethere af disse polyoxyalkylenpolymere (f.eks. methylpolyisopropylen-

glycolether med en gennemsnitlig molekylvægt på 1000, diphenylether af polyethylenglycol med en molekylvægt på 500-1000, diethylether af propylenglycol med en molekylvægt på 1000-1500, etc.) eller mono- eller polycarboxylsyreestere deraf, f.eks. eddikesyreestere, blandede C_{3-8} fedtsyreestere eller C_3 oxosyrediesteren af tetraethylenglycol.

En anden egnet kategori af syntetiske smøreolier indbefatter estrene af dicarboxylsyrer (f.eks. phthalsyre, ravsyre, alkylravsyrer, alkenylravsyrer, maleinsyre, azelainsyre, suberinsyre, sebacinsyre, fumarsyre, adipinsyre, linolsyredimer, malonsyre, alkylmalonsyrer, alkenylmalonsyrer, etc.) med forskellige alkoholer (f.eks. butylalkohol, hexylalkohol, dodecylalkohol, 2-ethylhexylalkohol, ethylenglycol, diethylenglycolmonoether, propylenglycol, etc.). Specifikke eksempler på disse estere indbefatter dibutyladipat, di(2-ethylhexyl)sebacat, di-n-hexylfumarat, dioctylsebacat, diisooctylazelat, diisodecylazelat, dioctylphthalat, didecylphthalat, dieicosylsebacat, 2-ethylhexyldiesteren af linolsyredimer, den komplekse ester dannet ved omsætning af et mol sebacinsyre med to mol tetraethylenglycol og to mol 2-ethylhexansyre og lignende.

Estere, som er nyttige som syntetiske olier, indbefatter estrene dannet ud fra C_{5-12} monocarboxylsyrer og polyoler og polyolethere, såsom neopentylglycol, trimethylolpropan, pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, etc..

De siliconebaserede olier, såsom polyalkyl-, polyaryl-, polyalkoxy- eller polyaryloxy-siloxanolierne og silicatolierne udgør en anden nyttig kategori af syntetiske smøremidler (f.eks. tetraethylsilicat, tetraisopropylsilicat, tetra-(2-ethylhexyl)silicat, tetra-(4-methylhexyl)silicat, tetra(p-tert-butylphenyl)silicat, hexyl-(4-methyl-2-pentoxy)disiloxan, poly(methyl)siloxaner, poly(methylphenyl)siloxaner, etc.). Andre syntetiske smøreolier indbefatter flydende estere af phosphorholdige syrer (f.eks. tricresylphosphat, trioctylphosphat, diethylester af decanphosphonsyre, etc.), polymere tetrahydrofuraner og lignende.

Uraffinerede, raffinerede og omraffinerede olier, enten naturlige eller syntetiske (såvel som blandinger af to eller flere af vilkårlige af disse) af den ovenfor beskrevne type, kan anvendes i smøremiddelpræparater indeholdende reaktionsproduktet ifølge den foreliggende opfindelse. Uraffinerede olier er olier, som fås direkte fra en naturlig eller syntetisk kilde uden videre rensningsbehandling. F.eks. ville en skifferolie fået direkte fra retortoperationer, en jordolie fået direkte fra primær destillation eller en esterolie fået direkte fra en esterificeringsproces og anvendt

uden yderligere behandling være en uraffineret olie. De raffinerede olier ligner de uraffinerede olier, bortset fra at de er blevet behandlet yderligere i et eller flere rensningstrin til forbedring af en eller flere egenskaber. Mange sådanne rensningsteknikker, såsom opløsningsmiddelestraktion, sekundær destillation, syre- eller baseekstraktion, filtrering, perkolering, etc. er kendte for fagmanden. Omraffinerede olier fås ved fremgangsmåder, lig fremgangsmåderne der anvendes til frembringelse af raffinerede olier, anvendt på raffinerede olier, som allerede har været anvendt under drift. Sådanne omraffinerede olier kendes også som genvundne eller genbehandlede olier og behandles ofte yderligere ved hjælp af teknikker, som er rettet på fjernelse af brugte additiver og olienedbrydningsprodukter.

Almindeligvis opløses eller dispergeres stabilt ca. 0,05-30, sædvanligvis ca. 0,1-15 dele (på vægtbasis) af i det mindste ét nitrogenholdigt reaktionsprodukt ifølge opfindelsen i 100 dele olie til frembringelse af et tilfredsstillende smøremiddel. Opfindelsen muliggør også brugen af andre additiver i kombination med reaktionsproduktet ifølge opfindelsen. Sådanne additiver indbefatter f.eks. hjælpedetegener og dispergeringsmidler af den askefrembringende eller askefri type, oxidationsinhibitorer, flydepunktssænkingsmidler, ekstremt tryk midler, farvestabilisatorer og anti-skummidler.

Med betegnelsen "stabilt dispergeret" menes i den foreliggende sammenhæng et præparat (f.eks. et enkelt additiv eller en enkelt forbindelse, en blanding af to eller flere additiver eller forbindelser, etc.), som dispergeres i et givet medium i en sådan udstrækning, at det tillades at fungere på den påtænkte måde. Når f.eks. et reaktionsprodukt ifølge opfindelsen anvendes i olie, er det således tilstrækkeligt at reaktionsproduktet suspenderes i en olie i en mængde, som er tilstrækkelig til at muliggøre, at olien har en eller flere af de ønskede egenskaber, som tildeles den af det suspenderede reaktionsprodukt. En sådan suspension kan opnås på forskellige konventionelle måder, såsom konstant cirkulering af olie eller sprøjtning af den i forskellige typer smøresystemer. Konventionelle dispergeringsmidler (såsom de acylerede nitrogendispergeringsmidler omhandlet i U.S.A. patent nr. 3.219.666), som ofte findes i smørende olier og brændstoffer, kan anvendes til fremme af den stabile dispersion eller suspension af reaktionsproduktet. I alle tilfælde er reaktionsproduktet ifølge opfindelsen "opløselige" eller "stabilt dispergerbare" i de normale flydende medier, hvori de anvendes, i det mindste i de minimumkoncentrationer, som er anført andetsteds heri. Terminologien "opløselig" og "stabilt dispergerbar" anvendes således på en konventionel måde, og den vil forstås af fagmanden indenfor området.

Med betegnelsen "i det væsentlige inert" menes, når den anvendes i forbindelse med opløsningsmidler, fortyndingsmidler, basisolier og lignende, at opløsningsmidlet, fortyndingsmidlet, etc. er inert overfor kemisk eller fysisk ændring under betingelserne, hvorved det anvendes, således at det ikke på ugunstig måde indvirker på fremstillingen, lagringen, blandingen og/eller funktionen af de nitrogenholdige reaktionsprodukter, olier, brændstoffer eller koncentratet ifølge opfindelsen, i sammenhæng med deres påtænkte brug. F.eks. kan små mængder af et opløsningsmiddel, fortyndingsmiddel, etc. undergå minimal reaktion eller nedbrydning, uden at hindre fremstillingen af reaktionsproduktet eller anvendelsen af reaktionsproduktet ifølge opfindelsen, som beskrevet heri. En sådan reaktion eller nedbrydning ville med andre ord, skønt den kunne skelnes teknisk, ikke være tilstrækkelig til at afskrække udøveren indenfor området fra at fremstille reaktionsproduktet eller anvende opfindelsen efter dens påtænkte formål. Betegnelsen "i det væsentlige inert", som den anvendes heri, forstås således let af fagmanden.

De nitrogenholdige reaktionsprodukter ifølge opfindelsen kan også anvendes i brændstoffer, hvor de virker som motorslamdetergenter/dispergeringsmidler, karburatordetergenter og deemulgatorer. Brændstofpræparaterne indeholder sædvanligvis en større del af et sædvanligvis flydende brændstof, såsom et carbonhydridjordoliedestillat-brændstof (f.eks. motorbenzin som defineret ved ASTM specifikation D-439-73 og dieselbrændstof eller brændselolie som defineret ved ASTM specifikation D-396). Sædvanligvis flydende brændstofpræparater omfattende ikke-carbonhydridmaterialer, såsom alkoholer, ethere, organiske nitroforbindelser og lignende (f.eks. methanol, ethanol, diethylether, methylethylether, nitromethan), såvel som flydende brændstoffer hidrørende fra vegetabilsk eller mineralsk kilde, såsom majs, lucerne, skiffer og kul vil også kunne anvendes. Sædvanligvis flydende brændstoffer, som er blandinger af et eller flere carbonhydridbrændstoffer, og et eller flere ikke-carbonhydridmaterialer kan også komme på tale. Eksempler på sådanne blandinger er kombinationer af benzin og ethanol, dieselbrændstoffer og ether, benzin og nitromethan, etc. Særligt foretrukket er benzin, d.v.s. en blanding af carbonhydrider med et ASTM kogepunkt på 60°C ved 10% destillationspunktet til ca. 205°C ved 90% destillationspunktet.

Almindeligvis indeholder disse brændstofpræparater en mængde af i det mindste ét nitrogenholdigt reaktionsprodukt ifølge opfindelsen, som er tilstrækkeligt til at tildele brændstoffet dispergerings-, detergent- eller emulsionsbrydende egenskaber; sædvanligvis er denne mængde ca. 1

til ca. 10.000, fortrinsvis 4 til 1000 vægtdele af det nitrogenholdige produkt pr. million vægtdele brændstof. Foretrukne benzinbaserede brændstofpræparater, som udviser motorslamsdispergerende og-rensende egenskaber, samt karburatorrensende egenskaber.

Brændstofpræparater kan ud over reaktionsprodukterne ifølge opfindelsen indeholde andre additiver, som er velkendte for fagmanden. De kan indeholde anti-bankemidler, såsom tetra-alkylblyforbindelser, blyuddrivningsmidler, såsom halogen-alkaner (f.eks. ethylen-dichlorid og ethylendibromid), aflejringsforebyggende eller -modificerende midler, såsom triarylphosphater, farvestoffer, cetantalforbedringsmidler, antioxidant, såsom 2,6-di-tertiær-butyl-4-methylphenol, rustinhibitorer, såsom alkylerede ravsyrer og anhydrider, bakteriostatisk midler, gummiinhibitorer, metaldeaktivatorer, emulsionsbrydende midler, antiisdannelsesmidler og lignende. Raffinerede mineralolier, specielt de såkaldte "bright stocks" og olieagtige homo- og interpolymeriserede lavere olefiner, såsom ethylen/propylencopolymere, polypropylen og polybutener, etc. anvendes ofte i brændstofsammensætninger (især benziner) til reduktion af aflejringsdannelsen i indsugnings-systemet af motorer, som anvender sådanne brændstoffer.

I visse foretrukne brændstofpræparater indeholdende reaktionsprodukterne ifølge opfindelsen kombineres de ovenfor beskrevne præparater med andre askefrie dispergeringsmidler i benzin. Sådanne askefrie dispergeringsmidler er fortrinsvis estere af mono- eller polyol og et mono- eller polycarboxylsyreacyleringsmiddel med høj molekylvægt og indeholdende i det mindste 30 carbonatomer i acyldelen. Sådanne estere er velkendte for fagmanden. Der henvises f.eks. til fransk patentskrift nr. 1.396.645, britiske patentskrifter nr. 981.950 og 1.055.337, samt U.S.A. patentskrifter nr. 3.255.108, 3.311.558, 3.331.776, 3.346.354, 3.522.179, 3.579.450, 3.542.680, 3.381.022, 3.639.242, 3.697.428, 3.708.522, og britisk patentbeskrivelse nr. 1.306.529. Disse patentskrifter inkorporeres heri som reference for såvidt angår deres omtale af passende estere og metoder til deres fremstilling. Sædvanligvis er vægtforholdet mellem reaktionsprodukterne ifølge opfindelsen og de førnævnte askefrie dispergeringsmidler ca. 0,1 til ca. 10,0, fortrinsvis ca. 1 til ca. 10 dele af reaktionsproduktet ifølge opfindelsen for hver del askefrit dispergeringsmiddel.

I endnu en udførelsesform kan de omhandlede nitrogenholdige reaktionsprodukter kombineres med Mannich-kondensationsprodukter dannet ud fra substituerede phenoler, aldehyder, polyaminer og aminopyridiner til dannelse af smøremidler og/eller brændstofadditiver.

Sådanne kondensationsprodukter er beskrevet i U.S.A.patentskrifterne nr. 3.649.659, 3.558.743, 3.539.633, 3.704.308 og 3.724.277.

De nitrogenholdige reaktionsprodukter ifølge opfindelsen kan sættes direkte til brændstoffet eller smøreolien til dannelselse af brændstof- og smøremiddelpræparater, eller de kan fortyndes med i det mindste ét i det væsentlige inert, sædvanligvis flydende, organisk opløsningsmiddel/fortyndingsmiddel, såsom mineralolie, xylene, alkohol, nitro (lavere) alkan, chlor (lavere) alkan eller et sædvanligvis flydende brændstof som beskrevet ovenfor til dannelselse af et additiv-koncentrat, som dernæst sættes til brændstoffet eller smøreolien i mængder, som er tilstrækkelige til at danne det omhandlede brændstof- og smøremiddelpræparat. Disse koncentrat indeholder sædvanligvis ca. 30 til ca. 90% af det nitrogenholdige reaktionsprodukt ifølge opfindelsen og kan yderligere indeholde et hvilket som helst af de ovenfor beskrevne konventionelle additiver, især de førbeskrevne askefrie dispergeringsmidler i de førbeskrevne mængder. Den resterende del af koncentratet udgøres af opløsningsmidlet/fortyndingsmidlet.

De nitrogenholdige reaktionsprodukter ifølge opfindelsen kan ligeledes anvendes i 2-cyklus motor smøreolier. Almindeligvis indeholder disse 2-cyklus motorsmøreoliepræparater ca. 98 til ca. 55% olie eller blanding af olier med smørende viskositet. Typiske præparater indeholder ca. 90 til ca. 70% olie. De for nærværende foretrukne olier er mineralolier og mineralolie-syntetisk polymer-og/eller esterolieblandinger. Olieagtige polybutenfraktioner med molekylvægte på ca. 250 til ca. 1000 (målt ved dampfaseosmometri) og fedtsyreesterolier af polyoler, såsom pentaerythritol og trimethylolpropan er typiske nyttige syntetiske olier.

Disse oliepræparater indeholder ca. 2 til ca. 30%, typisk ca. 5 til ca. 20% af mindst ét nitrogenholdigt reaktionsprodukt ifølge opfindelsen. Også andre additiver, såsom hjælpedetergenter og dispergeringsmidler af askefrembringende eller askefri type, antioxidanter, koblingsmidler, flydepunktsænkingsmidler, ekstremt tryk midler, farvestabilisatorer og antiskummidler kan være til stede.

Detergent-dispergeringsmidler af askefri type og askefrembringende metallisk type anvendes til bekæmpelse af stempelringsfasthængning og til almindelig motorrenholdelse. 2-cyklus smøremidler til stærk belastning kræver brug af passende askefri dispergeringsmidler, fordi aske-dannende detergenter har tendens til at danne aflejringer i forbrændingskammeret, som inducerer for tidlig tænding. Andre sammensætninger til brug under mildere betingelser kan indeholde calcium-, barium- eller

magnesiumsulfonater eller -phenater, enten enkeltvis eller i kombination med hinanden eller i kombination med askefri dispergeringsmidler. Antioxidanter kan tilsættes til fremme af den termiske stabilitet af smøremidlet.

Polymere VI forbedringsmidler er blevet anvendt og anvendes stadigvæk i 2-cyklus olier til forbedring af smøremiddelfilmstyrken og motorrenholdelsen. Farvestoffer kan anvendes til identifikationsformål og til angivelse af, om en 2-cyklus brændstofblanding indeholder smøremiddel. Koblingsmidler inkorporeres i nogle produkter for at give bedre komponentopløselighed og forbedret vandtolerance af brændstof/smøremiddelblandingen.

Antislid- og smøreevneforbedringsmidler, især sulfuriseret spermacetolie og sulfuriserede spermacetoliesubstituentter, samt andre fedtsyre- og vegetabiliske olier, såsom ricinusolie, anvendes i 2-cyklus motorolier til specielle anvendelsesområder, såsom racerløb og ved meget høje brændstof/smøremiddelforhold. Uddrivningsmidler eller forbrændingskammeraflejringsmodifikationsmidler anvendes af og til til fremme af bedre tændrørslevetid og til fjernelse af carbonaflejringer. Halogenerede forbindelser og/eller phosphorholdige materialer kan anvendes til dette formål.

Rust- og korrosionsinhibitorer af alle typer inkorporeres og kan inkorporeres i 2-cyklus oliesammensætningerne. Odoranter eller deodoranter anvendes af og til af æstetiske grunde.

Også smøreevnebidler, såsom syntetiske polymere (f.eks. polyisobuten med en antalsmiddelmolekylvægt i området fra ca. 750 til ca. 15000, målt ved dampfase osmometri eller gelkromatografi), polyolether (f.eks. poly(oxyethylen-oxypropylen)ethere) og -esterolier (f.eks. de ovenfor beskrevne esterolier) kan anvendes i 2-cyklus motoroliepræparater indeholdende reaktionsprodukter ifølge opfindelsen. Naturlige oliefraktioner, såsom "bright stocks" (de relativt viskose produkter, som dannes under konventionel smøreoliefremstilling ud fra jordolie) kan også anvendes til dette formål. De er sædvanligvis til stede i 2-cyklus olie i en mængde på ca. 3 til ca. 20% af det samlede oliepræparat.

2-cyklus motorolier indeholdende reaktionsprodukter ifølge opfindelsen kan også indeholde hjælpedetergent-dispergeringsmidler. Typiske eksempler er amid-, aminsalt- og/eller amidinprodukterne dannet ved omsætning af fedtsyrer med 5 til ca. 22 carbonatomer (f.eks. isostearinsyre og blandinger af isostearin- og stearinsyre) med en alkylpolyamin på 2 til ca. 10 aminogruupper og 2 til ca. 20 carbonatomer, såsom ethylendiamin, diethylentriamin, triethyltetramin, tetraethylenpentamin, etc., inklusive kommercielt til-

gængelige blandinger af sådanne alkylpolyaminer. Repræsentative for sådanne hjælpedetergent-dispergeringsmidler er de i beskrivelsen til U.S.A. patent nr. 3.169.980 omhandlede, som inkorporeres heri som reference.

Fortyndingsmidler, såsom petroleumnaphthaer, der koger i området fra ca. 38-90° (f.eks. "Stoddard Solvent"), kan også indeholdes i oliepræparaterne ifølge opfindelsen, typisk i en mængde på 5 til 25%.

Et illustrerende 2-cyklus motoroliesmøremiddelpræparat indeholdende 2-10% af en eller flere af de tidligere beskrevne nitrogenholdige præparater, såsom det i eksempel 2 beskrevne og en basisolie, sammensat af ca. 70-80 volumendele 650 neutralolie, 8-12 volumendele "bright stock" og 10-20 volumendele "Stoddard Solvent".

Som det er velkendt for fagmanden kan 2-cyklus motorsmøreolierne sættes direkte til brændstoffet til dannelse af en blanding af olie og brændstof, som dernæst indføres i motorcylinderen. Sådanne smøremiddelbrændstofolieblandinger ligger indenfor opfindelsens rammer. Disse smøremiddelbrændstofblandinger indeholder sædvanligvis for hver del olie ca. 15 til 250 dele brændstof, og de indeholder typisk 1 del olie til ca. 50-100 dele brændstof.

Endnu et typisk eksempel på 2-cyklus motorsmøreolier indeholdende reaktionsproduktet ifølge opfindelsen er følgende:

<u>Komponent</u>	<u>Vægtprocent</u>
Basisolie ¹	60,0
"Bright Stock" ²	10,0
"Stoddard Solvent"	15,0
Nitrogenholdigt phenoladditiv ³	15,0

¹ En opløsningsmiddelraffineret neutral olie med en viskositet på 650 SUS ved 98,8°C.

² Med en viskositet på 150 SUS ved 98,8°C.

³ En mineralolieopløsning indeholdende et nitrogenholdigt reaktionsprodukt som er beskrevet i eksempel 7

Den overraskende virkning af produktet ifølge opfindelsen dokumenteres ved følgende sammenlignende test.

Et reaktionsprodukt ifølge den foreliggende opfindelse (molekylvægt:1000) undersøgtes ved en Chrysler West Bend-test. Formålet med denne test er, at vurdere en olies evne til at modvirke fremkomsten af belægnings eller afsætninger på stempler og slideridser i stempler samt at modvirke fastsiddende stempelringe, tilstoppede udblæsningsåbninger og lejeslid.

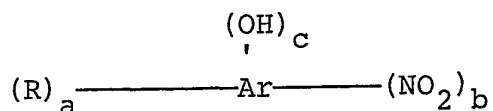
En basisolie med den i nedenstående tabel anførte sammensætning afprøvedes dels med og dels uden reaktionsproduktet ifølge den foreliggende opfindelse. De nedenfor ved Chrysler West Bend-testen opnåede resultater dokumenterer, at anvendelsen af et reaktionsprodukt ifølge opfindelsen som additiv i en 2-taktsolie sammenblandet med en blyholdig benzin bevirker mindre belægnings på stemplet, samt at stempelringene viser mindre tilbøjelighed til at sidde fast.

Chrysler West Bend-testresultater

<u>Brændstof</u>	<u>Olie</u>	Vurdering (10=bedst)		
		<u>Belægnings</u>	<u>Ring 1</u>	<u>Ring 2</u>
Blyholdigt	650N mineralolie 9 vol% "bright stock" 20 vol% jordoliedestillat og 14,7 vol% reaktions- produkt ifølge opfindel- sen (molekylvægt 1000)	8,4	6,2	9,5
Blyholdigt	650N mineralolie 9 vol% "bright stock" og 20 vol% jordoliedestillat	3,5	2,5	3,2

P a t e n t k r a v

1. Reaktionsprodukt til anvendelse som brændsels- eller smøremiddeladditiv, k e n d e t e g n e t ved, at det er opnået ved omsætning af
(A) mindst én nitrophenol med den almene formel



hvori R betegner en carbonhydridbaseret substituent med 30-700 alifatiske carbonatomer; a, b og c hver uafhængigt af hinanden er et helt tal fra 1 op til 3 gange antallet af aromatiske kerner, som er til stede i Ar, med den betingelse, at summen af a, b og c ikke overstiger antallet af uopfyldte valenser på Ar; og Ar betegner en aromatisk del med fra 0 til 3 valgfrie substituenten udvalgt blandt lavere alkyl, lavere alkoxy og halogen samt kombinationer af to eller flere af disse valgfrie substituenten, med

(B) mindst én hydrazinkilde, eventuelt i nærværelse af mindst én metalholdig hydrazindekomponeringskatalysator.

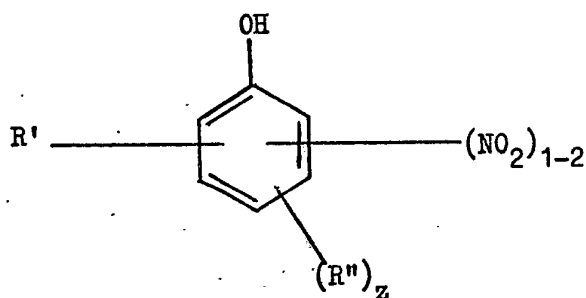
2. Reaktionsprodukt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen af (A) med (B) er udført i fravær af den metalliske katalysator.

3. Reaktionsprodukt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen af (A) med (B) er udført i nærværelse af en metalholdig hydrazindekomponeringskatalysator, hvori metallet er platin, palladium, nikkel, kobber, jern, ruthenium, kobolt, rhodium eller en blanding af to eller flere af vilkårlige af disse metaller.

4. Reaktionsprodukt ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at hydrazinkilden er hydrazin, et semicarbazid, et hydrazindicarboxylat af en lavere alkanol, en blanding af to eller flere af disse eller en blanding af en eller flere af disse med vand.

5. Reaktionsprodukt ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at Ar betegner en benzenkerne, a, b og c hver uafhængigt af hinanden er 1 eller 2, og i det mindste én R-gruppe befinder sig i ortho- eller para-stilling til i det mindste én -OH-gruppe, som er direkte bundet til benzenkernen, Ar.

6. Reaktionsprodukt ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at nitrophenolen har den almene formel:



hvor R' har den i krav 1 angivne betydning af R og befinder sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylgruppen; R'' betegner lavere alkyl, lavere alkoxy eller halogen; og z er 0 eller 1.

7. Reaktionsprodukt ifølge krav 6, kendt ved, at z er 0, og at R' betegner en alkyl- eller alkenylgruppe.

8. Reaktionsprodukt ifølge krav 6 eller 7, kendt ved, at R' i gennemsnit indeholder ca. 50 til ca. 500 carbonatomer.

9. Reaktionsprodukt ifølge et hvilket som helst af kravene 6-8, kendt ved, at R' betegner en af polybuten afledt gruppe, som befinder sig i para-stilling til $-\text{OH}$ -gruppen.

10. Reaktionsprodukt ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, kendt ved, at der er ca. 1,5 til ca. 5 mol af hydrazinkilden (B) til stede for hvert ækvivalent af nitrophenolen (A), og at reaktionstemperaturen er over ca. 50°C .

11. Anvendelse som additiv til sædvanligvis flydende brændstoffer eller smøremidler baseret på olier med smørende viskositet af et reaktionsprodukt ifølge et hvilket som helst af kravene 1-10.