

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 930344 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **930344**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C10M169/04
C10M133/00
C10M163/00
C10M167/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.05.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **27.01.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.01.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **26.05.1992 PCT/US1992/004410**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.05.1991 US 707724

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092-2298, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Chamberlin, III, William B., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kaksitahtimoottorin voiteluaine ja sen käyttömenetelmä

Smörjmedel för tvåtaktsmotor och förfarande för användning av detsamma

Kaksitahtimoottorin voiteluaine ja sen käyttömenetelmä**Keksinnön ala**

5 Tämä keksintö liittyy kaksitahtimoottoreissa käyt-
tökelpoisiin voiteluaineseoksiin ja polttoaine-voiteluai-
neseoksiin. Keksintö sisältää myös menetelmän mäntien ku-
lumisen estämiseksi.

Keksinnön esittely

10 Muutaman viimeisen vuosikymmenen aikana kipinäsy-
tytteisten kaksitahtisten polttomoottorien käyttäminen on
lisääntynyt tasaisesti. Nykyään niitä käytetään moottori-
käyttöisissä ruohonleikkureissa ja muissa moottorikäyttöi-
sissä puutarhanhoitolaitteissa, moottorisahoissa, pumpuis-
sa, sähkögeneraattoreissa, veneiden perämoottoreissa,
15 moottorikelkoissa, moottoripyörissä ja niiden kaltaisissa.

Kaksitahtimoottorien lisääntynyt käyttö yhdistetty-
nä niiden käyttöolosuhteiden lisääntyneeseen ankaruuteen
on johtanut lisääntyneisiin vaatimuksiin tällaisia mootto-
reita kunnollisesti voitelevien öljyjen saamiseksi. Kaksi-
20 tahtimoottoreihin liittyvien ongelmien joukossa ovat män-
tien voitelemisen, kulumisen ja urautumisen. Tämä ongelma
hallitaan yleensä lisäämällä suhteellisen korkean viskosi-
teetin öljyjä (yli tai vähintään 100 senttiStokesia (cSt)
40 °C:n lämpötilassa, tai suodatettua sylinteriöljyä. Kor-
25 keamman viskositeetin öljyt tai suodatettu sylinteriöljy
toimivat viskositeettia kasvattavasti ja estävät mäntien
kiinnileikkautumisen. Näiden materiaalien käyttöön liitty-
vä ongelma on polttokammiossa tapahtuva saostuminen tai
hartsinmuodostuminen, mikä voi johtaa ennenaikaiseen syty-
30 tykseen. Suuren molekyylipainon polymeerejä voidaan käyt-
tää kaksitahtimoottoreissa korvaamaan suodatettu sylinte-
riöljy osittain tai kokonaan. Polymeeri toimii viskosi-
teettia kasvattavasti ja estää mäntien kiinnileikkautumi-
sen. Suodatetun sylinteriöljyn tai korkean viskositeetin
35 öljyjen tai suuren molekyylipainon polymeerien käyttöön

liittyvä ongelma on se, että tuotteilla on taipumus aiheuttaa kaksitahtimoottorissa sytytystulpan likaantumista.

Aminofenolit ovat käyttökelpoisia kaksitahtimoottoreissa. US-patenttijulkaisut 4 320 020 ja 4 320 021, Lange, liittyvät aminofenoleihin ja niiden käyttöön voiteluaineissa. Aminofenoleja on käytetty yhdessä dispergointiaineiden ja puhdistavien aineiden kanssa. US-patenttijulkaisut 4 100 082 ja 4 200 545 liittyvät yhdessä neutraalien tai emäksisten metallisuolojen ja amiinisten puhdistusaineiden kanssa kaksitahtimoottoreissa voiteluaineina käytettäviin aminofenoleihin. US-patenttijulkaisu 4 379 065, Lange, liittyy yhdessä tuhkattomien esteristen dispergointiaineiden kanssa käytettäviin aminofenoleihin. US-patenttijulkaisu 4 425 138 liittyy kaksitahtimoottoreiden voiteluaine-polttoaineseoksissa käytettäviin aminofenoleihin.

US-patenttijulkaisut 4 663 063 ja 4 472 091, Davis, liittyvät alkyylifenolin ja aminoyhdisteen yhdistelmään kaksitahtimoottoreissa. Edellinen liittyy alkyylifenoliin yhdessä muun aminoyhdisteen kuin aminofenolin kanssa. Jälkimmäinen liittyy alkyylifenoliin yhdessä aminofenolin kanssa.

Kaksitahtimoottorien voiteluun liittyvät ainutlaatuiset ongelmat ja menetelmät ovat johtaneet kaksitahtimoottorien voiteluaineiden taitajat tunnustamaan selvästi erotettavan voiteluainetyypin. Katso esimerkiksi US-patenttijulkaisut 3 085 975; 3 004 837; ja 3 753 905.

Esiteltävän keksinnön seokset ovat tehokkaita estämään mäntien kulumista. Nämä edut saavutetaan tarvitsematta käyttää suuren molekyyllipainon polymeerejä, suodatettua sylinteriöljyä tai korkean viskositeetin öljyä.

Keksinnön yhteenveto

Tämä keksintö liittyy kaksitahtimoottorien voiteluaineseokseen käsittäen:

pääosin vähintään yhtä voitelevan viskositeetin öljyä, joka on vapaata öljyistä, joiden viskositeetti on yli tai vähintään 100 cSt 40 °C:n lämpötilassa,

riittävän määrän vähentämään tai estämään mäntien kulumista seosta (A) sisältäen vähintään yhtä fenolia vallittuna (A-1) aminofenolista ja (A-2) nitrofenolin ja aminofenolin reaktiotuotteesta, ja (B) vähintään yhtä tuhkatonta dispergointiainetta. Seokset voivat sisältää myös jopa 10 paino-% (C) vähintään yhtä polyalkeenia, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on noin 400 - noin 2 500.

Koska kaksitahtimoottorien voiteluaineseokset sekoitetaan usein polttoaineisiin ennen polttamista tai sen aikana, patentin hakijoiden keksintö käsittää myös polttoaine-voiteluaineseokset. Patentin hakijat ovat keksineet, että esiteltävän keksinnön yllä olevat seokset toimivat mäntien kulumista estävästi samalla avustaen mäntien voitelussa, saostumisen estämisessä, männänrenkaiden suojaamisessa, pakoaukon tukkeutumisen vähentämisessä ja näkyvän savun päästöjen vähentämisessä. Nämä voiteluaineseokset käyttävät öljyjä, joilla on oleellisesti matalampi viskositeetti kuin perinteisesti käytetyillä öljyillä. Keksinnön toisessa suoritusmuodossa voiteluaineseokset ovat vapaita isosteariinihaposta tai sen johdannaisista.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Termi "hydrokarbyyli" sisältää hiilivedyt samoin kuin oleellisesti hiilivetyryhmät. Oleellisesti hiilivety kuvaa ryhmiä, jotka sisältävät ei-hiilivetysubstituentteja, jotka eivät muuta ryhmän vallitsevaa hiilivetyluonnetta.

Esimerkkejä hydrokarbyyliryhmistä ovat seuraavat:

(1) hiilivetysubstituentit, eli alifaattiset (esimerkiksi alkyyli- tai alkenyyli-), alisykliset (esimerkiksi sykloalkyyli- tai sykloalkenyyli-) substituentit, aromaattisesti, alifaattisesti ja alisyklisesti substituoidut aromaattiset substituentit ja niiden kaltaiset samoin kuin

sykliset substituentit, joissa rengas on sulkeutunut molekyylin toisella osalla (eli esimerkiksi mitkä tahansa kaksi esitettyä substituenttia voivat yhdessä muodostaa alisyklisen radikaalin);

5 (2) substituoidut hiilivetysubstituentit, eli ne ei-hiilivetyryhmiä sisältävät substituentit, jotka, tämän keksinnön yhteydessä, eivät muuta vallitsevaa hiilivetyluonnetta; alan taitajat ovat tietoisia tällaisista ryhmistä (esimerkiksi, halo (erityisesti kloori ja fluori),
10 hydroksi, alkoksi, merkapto, alkyylimerkapto, nitro, nitroso, sulfoksi, jne.);

 (3) heterosubstituentit, eli substituentit, jotka, vaikkakin omaavat tämän keksinnön yhteydessä vallitsevan hiilivetyluonteen, sisältävät muita kuin hiiliä renkaassa
15 tai ketjussa, joka muuten on muodostunut hiiliatomeista. Sopivat heteroatomit ovat ilmeisiä alan taitajille ja sisältävät esimerkiksi rikkiä, happea, typpeä ja muita substituentteja, kuten esimerkiksi pyridyyli, furyyli, tienyyli, imidatsolyyli jne. Yleensä ei enempää kuin noin 2,
20 edullisesti ei enempää kuin yksi, ei-hiilivetysubstituenttia ole läsnä jokaista hydrokarbyyliryhmän kymmentä hiiliatomia kohti. Tyypillisesti hydrokarbyyliryhmässä ei ole läsnä yhtään tällaista ei-hiilivetysubstituenttia. Näin ollen hydrokarbyyliryhmä on puhtaasti hiilivety.

25 Kun substituentilla on määriteltä olevan keskimääräinen hiiliatomien lukumäärä, tämä keskimääräinen hiiliatomien lukumäärä perustuu lukukeskimääräiseen moolimassaan. Kuitenkin substituentin hiiliatomien lukumäärän ei tarvitse olla keskimääräinen hiiliatomien lukumäärä. Substituentilla voi olla tietty yksittäinen määrä hiiliatomeja,
30 esimerkiksi 18 hiiliatomia.

(A) Fenolit

 Esiteltävän keksinnön seokset sisältävät aminofenolin tai nitrofenolin ja aminoyhdisteen reaktiotuotteen.
35 Termiä "fenoli" käytetään tässä selityksessä alalla hyväk-

sytyssä yleisessä merkityksessä viittaamaan hydroksi-
 maattisiin yhdisteisiin, joissa vähintään yksi hydroksyy-
 liryhmä on sitoutunut suoraan aromaattisen renkaan hii-
 leen. Tässä keksinnössä käytettävät aminofenolit sisältä-
 5 vät vähintään yhden molemmista seuraavista substituentteis-
 ta: hydroksyyliryhmä ja R-ryhmä, kuten tässä on määritel-
 ty. Kunkin edeltävistä ryhmistä on oltava kiinnittyneenä
 hiiliatomiin, joka on osa aromaattista ydintä Ar-osassa.
 Niiden ei kuitenkaan tarvitse kaikkien olla kiinnittyneitä
 10 samaan aromaattiseen renkaaseen, jos Ar-osassa on enemmän
 kuin yksi aromaattinen ydin.

Aminofenolien ja nitrofenolien aromaattinen osa,
 Ar, voi olla yksittäinen aromaattinen ydin, kuten bentsee-
 niydin, pyridiiniydin, tiofeeniydin, 1,2,3,4-tetrahydro-
 15 naftaleeniydin jne., tai moniytiminen aromaattinen osa.
 Tällaiset moniytimiset aromaattiset osat voivat olla kon-
 densoitua tyyppiä, eli missä vähintään kaksi aromaattista
 ydintä on kondensoitunut kahdesta kohdasta toiseen yti-
 meen, kuten huomataan naftaleenissa, antraseenissa, atsa-
 20 naftaleeneissa jne. Tällaiset moniytimiset aromaattiset
 osat voivat olla myös sitoutunutta tyyppiä, missä vähin-
 tään kaksi ydintä (joko yksi- tai moniytimisiä) ovat si-
 toutuneet silloittuneilla sidoksilla toisiinsa. Tällaiset
 silloittuneet sidokset voidaan valita ryhmästä, jonka muo-
 25 dostavat hiili-hiili-yksöissidokset, eetterisidokset, ke-
 tosidokset, sulfidisidokset, 2 - 6 rikkiatomin polysulfi-
 disidokset, sulfinyylisidokset, sulfonyylisidokset, metee-
 nisidokset, alkeenisidokset, di(alempi alkyyli)meteenisi-
 dokset, alempi alkeeni-eetterisidokset, alkeeni-ketosidok-
 30 set, alempi alkeeni-rikkisidokset, alempi alkeeni-2 - 6
 rikkiatomin polysulfidisidokset, aminosidokset, polyamino-
 sidokset ja tällaisten kaksiarvoisten silloittuneiden si-
 dosten seokset. Tietyissä tapauksissa Ar:ssä voi olla
 useampi kuin yksi silloittunut sidos aromaattisten ryhmien
 35 välillä. Esimerkiksi fluoreeniytimessä on kaksi sekä me-

teenisidoksilla että kovalenttisilla sidoksilla sitoutunutta bentseeniydintä. Tällaista ydintä voidaan pitää 3-ytimisenä, mutta vain kaksi niistä on aromaattisia. Tavallisesti Ar pitää sisällään vain hiiliatomeja aromaattisessa ytimessä per se.

Yksirenkaista aromaattista ydintä, joka voi olla Ar-osa, voidaan kuvata yleisellä kaavalla: $ar(Q)_m$, jossa ar esittää 4 - 10 hiiliatomin yksirenkaista aromaattista ydintä (esimerkiksi bentseeni), jokainen Q esittää itsenäisesti alempaa alkyyliryhmää, alempaa alkoksyyliiryhmää, metyloolia tai alempi hiilivety -pohjaista substituoitua metyloolia tai halogeeniatomia, ja m on 0 - 3, edullisesti 2. Tässä selityksessä ja liitetyissä vaatimuksissa "alempi" viittaa ryhmiin, joissa on 7 tai vähemmän, edullisesti 1 - noin 3 hiiliatomia, kuten alempi alkyyli- tai alempi alkoksiryhmät. Halogeeniatomit käsittävät fluori-, kloori-, bromi- ja jodiatomit; tavallisesti halogeeniatomit ovat fluori- ja klooriatomit.

Esimerkkejä yksirenkaisesta Ar-osasta ovat bentseeniosat, kuten 1,2,4-bentseenitriyyli; 1,2,3-bentseenitriyyli; 3-metyyli-1,2,4-bentseenitriyyli; 2-metyyli-5-etyyli-1,3,4-bentseenitriyyli; 3-propoksi-1,2,4,5-bentseenitetrayyli; 3-kloori-1,2,4-bentseenitriyyli; 1,2,3,5-bentseenitetrayyli; 3-sykloheksyyli-1,2,4-bentseenitriyyli; ja 3-atsosyklopentyyli-1,2,5-bentseenitriyyli, ja pyridiini-
 osat, kuten 3,4,5-atsabentseeni; ja 6-metyyli-3,4,5-atsabentseeni.

Kun Ar on moniytiminen kondensoitu rengas-aromaattinen osa, sitä voidaan kuvata yleisellä kaavalla: $ar \neq ar_{m'}(Q)_{mm'}$, jossa ar, Q ja m ovat, kuten yllä on määritelty, m' on 1 - 4 ja kukin $\neq$ kuvaa kahta yhdistävää sidosparia, jotka yhdistävät kahta rengasta kahden hiiliatomin tekemiseksi osaksi molemmista kahdesta viereisestä renkaasta ja mm' on m:n ja m':n summa. Erityisiä esimerkkejä kondensoitu rengas-aromaattisista ytimistä Ar ovat:

1,4,8-naftyleeni; 1,5,8-naftyleeni; 3,6-dimetyyli-4,5,8-(1-atsonaftaleeni); 7-metyyli-9-metoksi-1,2,5,9-antraseenitetrayyli; 3,10-fenatryleeni; ja 9-metoksi-bents(a)fenantreeni-5,6,8,12-yyli.

5 Kun aromaattinen osa on sitoutunut moniytiminen aromaattinen osa, sitä voidaan kuvata yleisellä kaavalla: $ar(Lng-ar)_w(Q)_{mw}$, jossa w on kokonaisluku välillä 1 - noin 20, ar on, kuten yllä on määritelty, sillä ehdolla, että yhteensä kaikissa ar-ryhmissä on vähintään 3 tyydyttymätöntä (eli vapaata) valenssia, Q ja m ovat, kuten yllä on määritelty, mw on m:n ja m:n summa, ja kukin Lng on yksi tai useampi yllä olevista sidoksista.

15 Erityisiä esimerkkejä Ar:stä, kun se on sitoutunut moniytiminen aromaattinen osa, ovat: 3,3',4,4',5-bibentseenitetrayyli; di(3,4-fenyleeni)eetteri; 2,3-fenyleeni-2,6-naftyleenimetaani; ja 3-metyyli,9H-fluoreeni-1,2,4,5,8-yyli; 2,2-di(3,4-fenyleeni)propani; rikki-kytkeytynyt 3-metyyli-1,2,4-bentsatriyyli (jossa on 1 - noin 10 tiometyylifenyleeniryhmää); ja amino-kytkeytynyt 3-metyyli-20 1,2,4-bentsatriyyli (jossa on 1 - noin 10 aminometyylifenyleeniryhmää).

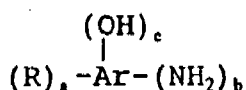
Yleensä kaikki nämä Ar-osat ovat tyydyttymättömiä, paitsi R- ja -OH-ryhmät (ja mitkä tahansa sillan muodostavat ryhmät).

25 Sellaisista syistä kuin kustannukset, saatavuus, suorituskyky jne. Ar-osa on tavallisesti bentseeniydin, alempi alkeeni-silloittunut bentseeniydin, tai naftaleeniydin. Täten tyypillinen Ar-osa on bentseeni- tai naftaleeniydin, jossa on 3 - 5 tyydyttymätöntä valenssia, niin
30 että yksi tai kaksi mainituista valensseista voidaan tyydyttää hydroksyyli ryhmällä jäljelle jäävien valenssien ollessa, mikäli mahdollista, joko orto- tai para-asemassa hydroksyyli ryhmän suhteen. Edullisesti Ar on bentseeniydin, jossa on 3 - 4 tyydyttymätöntä valenssia, niin että
35 yksi voidaan tyydyttää hydroksyyli ryhmällä jäljelle jää-

vien 2:n tai 3:n ollessa joko orto- tai para-asemassa hydroksyylliryhmän suhteen.

(A-1) Aminofenoli

Kuten yllä on mainittu, esiteltävän keksinnön keksintö sisältää aminofenolin. Edullisesti, aminofenolia kuvaa kaava



missä R on hydrokarbyylisubstituentti, jossa on keskimäärin noin 10 - noin 400 hiiliatomia; (a), (b) ja (c) ovat kukin itsenäisesti kokonaisluku välillä 1 - 3 kertaa Ar:ssä olevien aromaattisten ydinten lukumäärä sillä ehdolla, että summa (a) plus (b) plus (c) ei ylitä Ar:n tyydyttymättömien valenssien määrää; ja Ar on aromaattinen osa, joka on substituoitu 0 - 3:lla substituentilla valittuna ryhmästä, jonka muodostavat alempi alkyyli, alkoksyyli, nitro, halo tai kahden tai useamman näistä yhdistelmät. Aromaattisten ydinten lukumäärä, kondensoituneena, sitoutuneena tai molempia, yllä kuvatussa Ar:ssä voi vaikuttaa määrätessä kokonaislukuarvoja a, b ja c. Esimerkiksi, kun Ar sisältää yhden aromaattisen ytimen, a, b ja c ovat kukin itsenäisesti 1 - 4. Kun Ar sisältää kaksi aromaattista ydintä, a, b ja c voivat kukin olla kokonaisluku välillä 1 - 8, eli jopa kolme kertaa aromaattisten ydinten lukumäärä (naftaleenissa, 2). Kolmeytimisellä aromaattisella osalla (Ar) a, b ja c voivat kukin olla kokonaisluku välillä 1 - 12. Esimerkiksi kun Ar on bifenyylitai nafthyyliosa, a, b ja c voivat kukin itsenäisesti olla kokonaisluku välillä 1 - 8. Arvoja a, b ja c rajoittaa se tosiasia, että niiden summa ei voi ylittää Ar:n tyydyttymättömien valenssien kokonaismäärää.

Esiteltävässä keksinnössä käytettävät fenolikomponentit sisältävät suoraan aromaattiseen osaan Ar sitoutuneena vähintään noin 10 alifaattisen hiiliatomin hydrokar-

byyliryhmän (R). Yleensä hydrokarbyyliryhmässä on vähintään 30, tyypillisemmin vähintään 50, alifaattista hiiliatomia ja jopa 400, tyypillisemmin jopa 300, alifaattista hiiliatomia. Eräässä suoritusmuodossa hydrokarbyyliryhmän lukukeskimääräinen moolimassa on noin 400 - noin 3 000, edullisesti noin 500 - noin 2 500, edullisemmin noin 700 - 1 500.

Kuvaavia vähintään kymmenen hiiliatomia sisältäviä hydrokarbyyliryhmiä ovat n-dekyyli, n-dodekyyli, tetrapropenyli, n-oktadekyyli, oleyyli, kloorioktadekyyli, triikontanyyli jne. Yleensä hydrokarbyyliryhmät R ovat polyalkeenijohdannaisia. Polyalkeenit ovat 2 - 10 hiiliatomin mono- ja diolefiinien homo- ja interpolymeerejä (esimerkiksi sekapolymeerejä, terpolymeerejä), kuten eteeni, propeni, buteeni-1, isobuteeni, butadieeni, isopreeni, 1-hekseeni, 1-okteeni jne. Tyypillisesti nämä olefiinit ovat 1-mono-olefiineja. Ryhmät R voivat olla myös johdettuja tällaisten polyalkeenien halogenoiduista (esimerkiksi klooratuista tai bromatuista) analogeista. Ryhmät R voivat kuitenkin olla johdettuja lähtöaineista, kuten monomeerisistä suuren molekyyllipainon alkeeneista (esimerkiksi 1-tetrakonteeni) ja niiden klooratuista analogeista ja hydroklooratuista analogeista, alifaattisista petrolija-keista, erityisesti parafiineista ja niiden krakatuista ja klooratuista analogeista ja hydroklooratuista analogeista, valkoöljyistä, synteettisistä alkeeneista, kuten Ziegler-Natta-menetelmällä tuotetut (esimerkiksi poly(eteeni)rasvat) ja muista alan taitajien tuntemista lähtöaineista. Ryhmissä r olevia tyydyttymättömyyksiä voidaan vähentää tai poistaa hydrauksella alalla tunnettujen menetelmien mukaisesti.

Ominaisia esimerkkejä keskimäärin enemmän kuin noin 30 hiiliatomin hydrokarbyyliryhmistä (R) ovat seuraavat: noin 35 - noin 70 hiiliatomin poly(eteeni/propeeni)ryhmien seokset; noin 35 - noin 70 hiiliatomin hapettavasti tai

mekaanisesti hajotetut poly(eteeni/propeeni)ryhmien seokset; noin 80 - noin 150 hiiliatomin poly(propeeni/1-hekseeni)ryhmien seokset; ja keskimäärin 50 - 70 hiiliatomin polybuteeniryhmien seokset. Edullinen ryhmien R lähde ovat

5 polybuteenit, jotka on saatu polymerisoimalla C_4 -virtaa, jonka buteenipitoisuus on 35 - 75 paino-% ja isobuteenipitoisuus on 30 - 60 paino-% Lewis-happokatalyytin, kuten alumiinitrikloridin tai booritrifluoridin, läsnä ollessa.

Hydrokarbyyliryhmän R kiinnittäminen tässä keksinnössä käytettävien aminofenolien aromaattiseen osaan Ar voidaan suorittaa useilla alan taitajien hyvin tuntemilla menetelmillä. Eräs erityisen sopiva menetelmä on Friedel-Crafts-reaktio, missä olefiini (esimerkiksi olefiinisidoksen sisältävä polymeeri tai sen halogenoitu tai vetyhalogenoitu analogi) reagoi fenolin kanssa. Reaktio tapahtuu

15 Lewis-happokatalyytin (esimerkiksi booritrifluoridi ja sen kompleksit eetterien, fenolien, vetyfluoridin jne. kanssa, alumiinikloridi, alumiinibromidi, sinkkidikloridi jne.) läsnä ollessa. Tällaisten reaktioiden suorittamismenetelmät ja -olosuhteet ovat tunnettuja alan taitajille. Katso esimerkiksi pohdintaa artikkelissa nimeltään "Alkylation of Phenols", Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Second Edition, Vol. 1, sivut 894 - 895, Interscience Publishers, John Wiley and Company, N.Y., 1963.

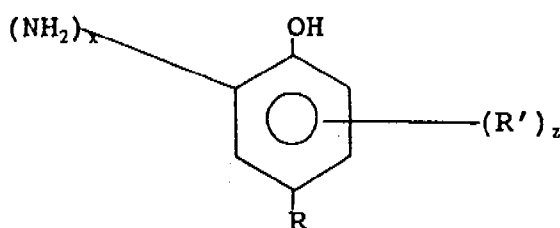
25 Muita yhtä hyvin tunnettuja sopivia ja käyttökelpoisia menetelmiä hiilivety pohjaisen ryhmän R kiinnittämiseksi aromaattiseen osaan Ar tulee alan taitajille helposti mieleen.

Kuten mainittiin, aromaattinen osa (Ar) voi sisältää jopa 3 valinnaista substituenttia, jotka ovat alempi alkyyli, alempi alkoksyyli, karboalkoksimetyloli tai alempi hiilivety -pohjainen substituoitu metyloli, nitro, nitroso, halo, amino, tai kahden tai useamman näiden valinnaisen substituentin yhdistelmä. Nämä substituentit voidaan kiinnittää hiiliatomiin, joka on osa aromaattista

35

osaa Ar. Niiden ei kuitenkaan tarvitse olla kiinnittyneitä samaan aromaattiseen renkaaseen, jos Ar:ssä on enemmän kuin yksi rengas.

Edullisessa suoritusmuodossa tässä keksinnössä käytettävät aminofenolit sisältävät yhden kustakin edellä mainituista substituentaista (eli a, b ja c ovat kukin yksi) ja Ar on yksittäinen aromaattinen rengas, edullisesti bentseeni. Tätä aminofenolien edullista luokkaa voidaan kuvata kaavalla



missä R on määritetty yllä; R' on valittu ryhmästä alempi alkyyli, alempi alkoksyyli, karboalkoksinitro, nitroso ja halo; x on 0 tai 1; ja z on 0 tai 1. Yleensä ryhmä R sijaitsee orto- tai para-asemassa hydroksyyli-ryhmän suhteen, ja z on tavallisesti 0. Useimmiten keksinnössä käytettävässä aminofenolissa on vain yksi aminoryhmä, eli x on 0.

Esiteltävän keksinnön aminofenolit voivat olla valmistettu usealla synteesipolulla. Esimerkiksi aromaattinen hiilivety tai fenoli voidaan alkyloida ja sitten nitrata muodostamaan välituotteen. Tämä välituote voidaan pelkistää millä tahansa alalla tunnetulla tavalla. Alkyloitu aromaattinen hiilivety-nitro-välituote voidaan saattaa reagoimaan veden kanssa muodostamaan hydroksyyli-nitro-alkyloituja aromaatteja, jotka voidaan sitten pelkistää aminofenoleiksi, kuten alan taitajat tietävät.

Fenolien nitrausmenetelmät ovat tunnettuja. Katso esimerkiksi Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Second Edition, Vol. 13, artikkeli nimeltään "Nitrofenolit", sivu 888 et seq., samoin kuin kirjoitukset "Aromatic Substitution; Nitration and Halogenation",

P.B.D. De La Mare and J.H. Ridd, N.Y., Academic Press, 1959; "Nitration and Aromatic Reactivity", J.G. Hogget, London, Cambridge University Press, 1961; ja "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups", Henry Feuer, Editor, Interscience Publishers, N.Y. 1969.

Aromaattisten nitroyhdisteiden pelkistys vastaaviksi amiineiksi on myös hyvin tunnettua. Katso esimerkiksi artikkeli nimeltään "Amination by Reduction", Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Second Edition, Vol. 2, sivut 76 - 99. Yleensä tällaiset pelkistykset voidaan suorittaa esimerkiksi vedyllä, hiilimonoksidilla tai hydratsiinilla (tai niiden seoksilla) metallikatalyyttien, kuten palladiumin, platinan ja sen oksidien, nikkelin, kuparikromiitin jne., läsnä ollessa. Apukatalyyttejä, kuten alkali- tai alkalisia maametallihydroksideja tai -amiineja (sisältäen aminofenolit), voidaan käyttää näissä katalyyttisissä pelkistyksissä.

Nitroryhmät voidaan pelkistää myös Zinin-reaktiolla, mitä on pohdittu teoksessa "Organic Reactions", Vol. 20, John Wiley & Sons, N.Y. 1973, sivu 455 et seq. Yleensä Zinin-reaktio käsittää nitroryhmän pelkistyksen kaksiarvoisilla negatiivisilla rikkiyhdisteillä, kuten alkalimetallisulfideilla, polysulfideilla ja vetysulfideilla.

Nitroryhmä voidaan pelkistää elektrolyyttisesti; katso esimerkiksi artikkeli "Amination by Reduction", viittaus yllä.

Tyypillisesti tässä keksinnössä käytettävät aminofenolit saadaan pelkistämällä nitrofenoleja hydratsiinilla tai vedyllä yllä kuvatun kaltaisen metallikatalyytin läsnä ollessa. Tämä pelkistys suoritetaan yleensä noin 15 - 250 °C:n, tyypillisesti noin 50 - 150 °C:n lämpötilassa. Käytettäessä vetyä vetypaineet ovat noin 0 - 13 800 kPa, tyypillisesti noin 340 - 1 700 kPa. Reaktioaika pelkistykselle vaihtelee tavallisesti välillä noin 0,5 - 50 tuntia. Oleellisen inerttejä ohenteita ja liuottimia, kuten etano-

lia, sykloheksaania jne., voidaan käyttää reaktion helpottamiseksi. Aminofenolituote saadaan talteen tunnetuilla menetelmillä, kuten tislauksella, suodatuksella, uutolla ja niin edelleen.

- 5 Pelkistystä jatketaan, kunnes vähintään noin 50 %, tavallisesti noin 80 %, nitro-välituoteseoksessa läsnä olevista nitroryhmistä on muutettu aminoryhmiksi. Tämän keksinnön aminofenoleille tyypillinen juuri kuvattu polku voidaan esittää pääkohdittain seuraavasti: (1) nitrataan
- 10 vähintään yhdellä nitrausaineella vähintään yksi yhdiste kaavasta: $(R)_a-Ar-(OH)_c$, jossa a, c, R ja Ar ovat, kuten yllä on määritelty ja Ar:llä on 0 - 3 valinnaista substituenttia (R'), kuten yllä on määritelty ja (2) pelkistetään vähintään 50 % mainitun ensimmäisen reaktioseoksen
- 15 nitroryhmistä aminoryhmiksi.

- Seuraavat tarkat kuvaavat esimerkit kuvaavat tämän keksinnön seoksissa käyttökelpoisten aminofenolien valmistusta. Seuraavissa esimerkeissä, samoin kuin patenttiväitimuksissa ja selityksessä, osat ovat paino-osia, lämpötila on celsiusasteina ja paine on normaalipaine, ellei toisin ole osoitettu.
- 20

Esimerkki A-1

- Seos sisältäen 4 578 osaa polybuteenisubstituoitua fenolia, joka on valmistettu booritrifluoridifenoli-katalysoidulla fenolin alkyloinnilla polybuteenilla, jonka
- 25 lukukeskimääräinen moolimassa on noin 1 000 (kaasufaasiosmetria), 3 052 osaa 100 neutraalia mineraaliöljyä ja 725 osaa kangasöljyä, kuumennetaan 60 °C:seen homogeenisuuden saavuttamiseksi. 30 °C:seen jäädyttämisen jälkeen 319,5
- 30 osaa 16-molaarista typpihappoa 600 osassa vettä lisätään seokseen. Jäähdytys on välttämätön seoksen lämpötilan pitämiseksi alle 40 °C:ssa. Kun reaktioseosta on sekoitettu vielä kaksi tuntia, 3 710 osan alikvootti siirretään toiseen reaktioastiaan. Tämä toinen osa käsitellään lisäksi
- 35 127,8 osalla 16-molaarista typpihappoa 130 osassa vettä

25 - 30 °C:n lämpötilassa. Reaktioseosta sekoitetaan 1,5 tuntia ja sitten stripataan 220 °C/4 000 Pa:ssa. Suodatuksella saadaan halutun välituotteen öljyliuos.

Seos sisältäen 810 osaa yllä valmistetun välituotteen öljyliuosta, 405 osaa isopropyylialkoholia ja 405 osaa tolueenia ladataan sopivan kokoiseen autoklaaviin. Lisätään platinaoksidikatalyyttiä (0,81 osaa) ja autoklaavista poistetaan kaasua ja typetetään neljä kertaa kaiken jäännösilman poistamiseksi. Vetyä syötetään autoklaaviin paineella 200 - 380 kPa, samalla kun sen sisältöä sekoitetaan ja kuumennetaan 27 - 92 °C:ssa kaikkiaan 13 tuntia. Ylimääräinen jäännösvety poistetaan reaktioseoksesta kaasu-
 10 sunpoistolla ja typetetään neljä kertaa. Sitten reaktioseos suodatetaan piimaan läpi ja suodos stripataan halutun
 15 aminofenolin öljyliuoksen saamiseksi. Tämä liuos sisältää 0,58 % typpeä.

Esimerkki A-2

Seokseen sisältäen 361,2 osaa deka(propeeni)substituoitua fenolia ja 270,9 osaa jääetikkaa, lämpötilassa 7 -
 20 17 °C, lisätään seos sisältäen 90,3 osaa typpihappoa (70 - 71 % HNO₃) ja 90,3 osaa jääetikkaa. Lisäys suoritetaan 1,5 tunnin aikana jäähdyttäen samalla reaktioseosta ulkoisesti sen pitämiseksi 7 - 17 °C:n lämpötilassa. Jäähdytys-
 25 haude poistetaan ja reaktiota sekoitetaan kaksi tuntia huoneenlämpötilassa. Sitten reaktio stripataan 134 °C/4 670 Pa:ssa ja suodatetaan halutun nitrattun välituotteen saamiseksi suodoksena, jonka typpipitoisuus on 4,65 %.

Seos sisältäen 150 osaa yllä olevaa välituotetta ja 50 osaa etanolia lisätään autoklaaviin. Tästä seoksesta
 30 poistetaan kaasua typettämällä ja lisätään 0,75 osaa palladiumia hiilikatalyytillä. Autoklaavista poistetaan kaasua ja se paineistetaan typellä useita kertoja ja sitten asetetaan 690 kPa:n vetypaineeseen. Reaktioseosta pidetään
 35 95 - 100 °C:n lämpötilassa 2,5 tuntia, jolloin vetypaine vaihtelee välillä 690 - 140 kPa. Kun vetypaine laskee alle

200 kPa:n, se säädetään takaisin 690 kPa:iin. Reaktiota jatketaan 20,5 tuntia, missä vaiheessa autoklaavi avataan ja lisätään 0,5 osaa palladiumia hiilikatalyytillä. Toistuvan typetyksen (3 kertaa) jälkeen autoklaavi paineistetaan taas 690 kPa:iin vedyllä ja reaktiota jatketaan vielä 16,5 tuntia. Autoklaaviin syötetään kokonaismäärältään 2,0 moolia vetyä. Reaktioseos suodatetaan ja stripataan 130 °C/2 130 Pa:ssa. Toinen suodatus antaa aminofenolituotteen suodoksena, joka on pääasiassa monoamiinituote, jonka aminoryhmä on orto-asemassa hydroksyyli-ryhmän suhteen ja deka(propeen)substituentti on para-asemassa hydroksyyli-ryhmän suhteen.

Esimerkki A-3

Seokseen sisältäen 3 685 osaa polybuteenisubstituoitua fenolia (missä polybuteenisubstituentti sisältää 40 - 45 hiiliatomia) ja 1 400 osaa kangasöljyä lisätään 790 osaa typpihappoa (70 %). Reaktiolämpötila pidetään alle 50 °C:ssa. 0,7 tunnin sekoituksen jälkeen reaktioseos kaadetaan 5 000 osaan jäätä ja varastoidaan 16 tunnin ajan. Orgaaninen kerros, joka erottuu, pestään kahdesti vedellä ja sitten liitetään 1 000 osaan bentseeniä. Tämä liuos stripataan 170 °C:ssa ja jäännös suodatetaan halutun välituotteen saamiseksi suodoksena.

Seos sisältäen 130 osaa yllä olevaa välituotetta, 130 osaa etanolia ja 0,2 osaa platinaoksidia (86,4 % PtO₂) ladataan vetypommiin. Astia puhdistetaan useita kertoja vedyllä ja sitten ladataan 370 kPa:iin vedyllä. Sekoittamista jatketaan vielä 98 tuntia. Tuloksena olevan reaktioseoksen strippaus 145 °C/101 kPa:ssa antaa halutun aminofenolituotteen puolikiinteänä jäännöksenä.

Esimerkki A-4

Seos sisältäen 105 osaa esimerkin A-3 välituotetta, 303 osaa sykloheksaania ja 4 osaa kaupallista Raney-nikkelikatalyyttiä ladataan sopivan kokoiseen vetypommiin. Pommi paineistetaan 6 900 kPa:iin vedyllä ja sekoitetaan noin

50 °C:ssa 16 tuntia. Pommi paineistetaan uudelleen 7 580 kPa:iin ja sekoitetaan vielä 24 tuntia. Sitten pommi avataan ja reaktioseos suodatetaan ja ladataan uudelleen pommiin tuoreen 4 osan Raney-nikkelikatalyyttiä kanssa. Pommi
 5 paineistetaan 7 580 kPa:iin ja sekoitetaan 24 tuntia. Saatua reaktioseos stripataan 95 °C/3 730 Pa:ssa aminofenolituohteen saamiseksi puolikiinteänä jäännöksenä.

Esimerkki A-5

Seokseen sisältäen 400 osaa polybuteenisubstituotua fenolia (missä polybuteenisubstituentti sisältää noin
 10 100 hiiliatomia), 125 osaa kangasöljyä ja 266 osaa mineraaliöljyohennetta 28 °C:n lämpötilassa lisätään hitaasti 22,8 osaa typpihappoa (70 %) 50 osassa vettä 0,33 tunnin aikana. Seosta sekoitetaan 28 - 34 °C:n lämpötilassa kaksi
 15 tuntia ja stripataan 158 °C/4 000 Pa:ssa, suodatus antaa typpipitoisuudeltaan 0,88-%:isen halutun nitrofenoliväli-
 tuotteen öljyliuoksen (40 %).

Seos sisältäen 93 osaa yllä mainittua välituotetta ja 93 osaa tolueenin ja isopropanolin seosta (50/50 paino-%) ladataan sopivan kokoiseen hydrausastiaan. Seoksesta
 20 poistetaan kaasu ja se typetetään; lisätään 0,31 osaa kaupallista platinaoksidikatalyyttiä (86,4 % PtO₂). Reaktioastia paineistetaan 390 kPa:iin ja pidetään 50 - 60 °C:n lämpötilassa 21 tuntia. Reaktioastiaan syötetään kokonaisu-
 25 määraltaan 0,6 moolia vetyä. Reaktioseos suodatetaan ja suodos stripataan antamaan halutun aminofenolituohteen öljyliuoksena sisältäen 0,44 % typpeä.

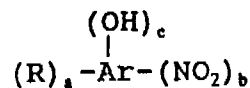
Esimerkki A-6

Reaktioastia ladataan 750 osalla 100 neutraalia mineraaliöljyä ja 1 000 osalla polybuteenista (lukukeskimääräinen moolimassa 940) johdettua polybutenyylisubstituotua fenolia. Seos kuumennetaan 45 - 65 °C:n lämpötilaan ja
 30 89,5 osaa 62-%:ista typpihappoliuosta lisätään reaktioseokseen. Reaktion lämpötila pidetään 60 - 65 °C:ssa kaksi
 35 tuntia. Reaktioseos kuumennetaan 155 - 165 °C:n lämpöti-

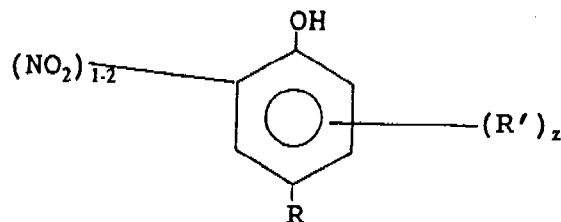
laan typen alla. Hydratsiinihydraattia (71 osaa) lisätään reaktioseokseen 6,5 tunnin aikana. Reaktio suodatetaan piimaan läpi typen alla. Suodos on haluttu tuote ja siinä on kokonaisemäsluku (TBN) 23, 0,55 % typpeä ja 40 % 100 neutraalia mineraaliöljyä.

(A-2) Nitrofenolin ja aminofenoliyhdisteen reaktio-
tuotteet

Toisessa suoritusmuodossa esiteltävän keksinnön seokset sisältävät nitrofenolin ja aminoyhdisteen reaktio-
10 tuotteet. Nitrofenolia voidaan kuvata seuraavalla kaavalla:



missä a, b, c, r ja Ar ovat, kuten yllä on määritelty. Edullisessa suoritusmuodossa tässä keksinnössä käytettävät nitrofenolit sisältävät yhden aromaattisen renkaan, edullisimmin bentseenirenkaan. Tätä edullista nitrofenolien luokkaa voidaan kuvata kaavalla:



missä R, R' ja z ovat, kuten yllä on määritelty.

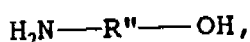
Tässä keksinnössä käytettävät nitrofenolit voivat olla valmistettu usealla tunnetulla synteesipolulla. Eri-
laisia polkuja nitrofenolien valmistamiseksi on kuvattu
30 yllä.

Esiteltävän keksinnön nitrofenolit saatetaan reagoimaan aminoyhdisteen kanssa. Aminoyhdiste voi olla mono- tai polyamiini, käsittäen hydroksimonoamiinit, hydroksi-polyamiinit, amiinikondensaattit, alkoksyloidut alkaliset

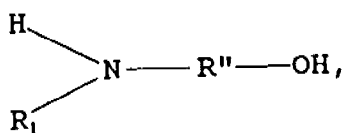
polyamiinit, heterosykliset polyamiinit, ja dispergointi-
aineet.

Monoamiinit sisältävät yleensä 1 - noin 24 hiili-
atomia, edullisesti 1 - noin 12 ja edullisemmin 1 - noin
5 6. Esimerkkejä esiteltävässä keksinnössä käyttökelpoisista
monoamiineista ovat metyyliamiini, etyyliamiini, propyyli-
amiini, butyyliamiini, oktyyliamiini ja dodekyyliamiini.
Esimerkkejä sekundaarisista amiineista ovat dimetyyliamii-
ni, dietyyliamiini, dipropyyliamiini, dibutyliamiini, me-
10 tyylibutyliamiini, etyyliheksyyliamiini, jne. Tertiaari-
sia amiineja ovat trimetyyliamiini, tributyyliamiini, me-
tyylidietyyliamiini, ettylidibutyliamiini jne.

Toisessa suoritusmuodossa aminoyhdiste voi olla
hydroksiamiini. Tyypillisesti hydroksiamiinit ovat primaari-
15 risia, sekundaarisia tai tertiaarisia alkanoliamiineja tai
niiden seoksia. Tällaisia amiineja voidaan kuvata kaavoil-
la:

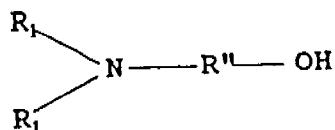


20



ja

25



missä kukin R_1 on itsenäisesti yhden - noin kahdeksan hii-
30 liatomin hydrokarbyyliryhmä tai kahden - noin kahdeksan
hiiliatomin hydrokarbyyliryhmä, edullisesti yhden - noin
neljän, ja R'' on noin kahden - noin 18 hiiliatomin kaksi-
arvoinen hydrokarbyyliryhmä, edullisesti kahden - noin
neljän. Ryhmä $-\text{R}''-\text{OH}$ tällaisessa kaavassa kuvaa hydroksi-
35 hydrokarbyyliryhmää. R'' voi olla asyklinen, alisyklinen

tai aromaattinen ryhmä. Tyypillisesti R'' on asyklinen suorakettjuinen tai haarautunut alkeeniryhmä, kuten eteeni-, 1,2-propeeni-, 1,2-buteeni-, 1,2-oktadekeeni- jne. -ryhmä. Milloin samassa molekyylissä on läsnä kaksi R_1 -ryhmää, ne

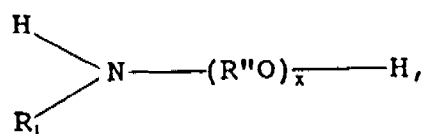
 5 voivat liittyä suoralla hiili-hiilisiidoksella tai heteroatomin kautta muodostaen 5-, 6-, 7- tai 8-osaisen rengasrakenteen. Esimerkkejä tällaisista heterosyklisistä amiineista ovat N-(hydroksyyli-alempi alkyyli)morfoliinit, -tiomorfoliinit, -piperidiinit, -oksatsolidiinit, -tiat-

 10 solidiinit ja niiden kaltaiset. Tyypillisesti kuitenkin kukin R_1 on itsenäisesti metyyli-, etyyli-, propyyli-, butyyli-, pentyyli- tai heksyyli-ryhmä. Esimerkkejä näistä alkanoliamiineista ovat mono-, di- ja trietanoliamiini, dietyylietanoliamiini, etyylietanoliamiini, butyyli-dieta-

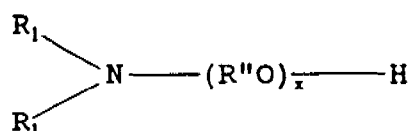
 15 noliamiini jne.

Hydroksiamiinit voivat olla myös eetteri-N-(hydroksihydrokarbyyli)amiineja. Nämä ovat yllä kuvattujen hydroksiamiinien hydroksipoly(hydrokarbyylioksi)analogeja (nämä analogit sisältävät myös hydroksyyli-substituoidut

 20 oksialkeenianalogit). Tällaiset N-(hydroksihydrokarbyyli)-amiinit voidaan sopivasti valmistaa epoksidien reaktiolla yllä kuvattujen amiinien kanssa ja niitä voidaan kuvata kaavoilla:



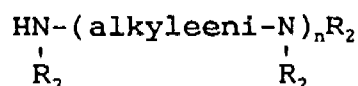
30 ja



missä x on luku väliltä noin 2 - noin 15 ja R_1 ja R'' ovat, kuten yllä on kuvattu. R_1 voi olla myös hydroksipoly(hydrokarbyylioksi)ryhmä.

5 Aminoyhdiste voi olla myös polyamiinista johdettu ammoniumkationi. Polyamiini voi olla alifaattinen, sykloalifaattinen, heterosyklinen tai aromaattinen. Esimerkkejä polyamiineista ovat alkeenipolyamiinit, hydroksipitoiset polyamiinit, aryylipolyamiinit ja heterosykliset polyamiinit.

10 Alkeenipolyamiineja kuvataan kaavalla



15 missä n on keskimäärin välillä noin 1 - noin 10, edullisesti noin 2 - noin 7, edullisemmin noin 2 - noin 5, ja "alkeeni"-ryhmässä on 1 - noin 10 hiiliatomia, edullisesti noin 2 - noin 6, edullisemmin noin 2 - noin 4. R_2 on itsenäisesti edullisesti vety; tai alifaattinen tai jopa 30 hiiliatomin hydroksisubstituoitu alifaattinen ryhmä. Edullisesti R_2 on määritetty samaksi kuin R_1 .

Tällaisia alkeenipolyamiineja ovat meteenipolyamiinit, eteenipolyamiinit, buteenipolyamiinit, propeenipolyamiinit, penteenipolyamiinit jne. Korkeammat homologit ja
25 vastaavat heterosykliset amiinit, kuten piperatsiinit ja N-aminoalkyyli-substituoidut piperatsiinit ovat myös sisällytettyjä. Erityisiä esimerkkejä tällaisista polyamiineista ovat eteenidiamiini, trieteenidiamiini, tetramiini, tris(2-aminoetyyli)amiini, propeenidiamiini, trimeteenidiamiini, tripropeenitetramiini, tetraeteenipentamiini, heksaeteeniheptamiini, pentaeteeniheksamiini jne.
30

Kahta tai useampaa yllä mainittua alkeeniamiinia kondensoimalla saadut korkeammat homologit ovat samalla tavoin käyttökelpoisia kuin kahden tai useamman yllä kuvattun polyamiinin seoksetkin.
35

Eteenipolyamiinit, kuten jotkut yllä mainituista, ovat käyttökelpoisia. Tällaisia polyamiineja on kuvattu yksityiskohtaisesti otsikolla "Ethylene Amines", teoksessa Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd Edition, Vol. 7, sivut 22 - 37, Interscience Publishers, N.Y., 1963. Tällaiset polyamiinit on sopivimmin valmistettu eteenidikloridin reaktiolla ammoniakin kanssa tai eteeni-iminin reaktiolla renkaan avaavan reagenssin, kuten veden, ammoniakin jne., kanssa. Näiden reaktioiden tuloksena syntyvä tuote on monimutkainen polyalkeenipolyamiinien seos sisältäen syklisiä kondensaatiotuotteita, kuten yllä kuvattuja piperatsiineja. Eteenipolyamiiniseokset ovat käyttökelpoisia.

Muita käyttökelpoisia polyamiiniseostyypppejä ovat ne, jotka ovat tuloksena yllä kuvattujen polyamiiniseosten strippauksesta antamaan jäännös, jota usein kutsutaan "polyamiinipohjaöljyiksi". Yleisesti alkeenipolyamiinipohjaöljyjen voidaan kuvata sisältävän alle kaksi, tavallisesti alle 1 paino-%, alle noin 200 °C:n lämpötilassa kiehuvaa materiaalia. Tyypillinen näyte tällaisesta eteenipolyamiinipohjaöljystä saatiin Dow Chemical Company'ltä, Freeport, Texas, nimellä "E-100", jonka ominaistiheys lämpötilassa 15,6 °C on 1,0168, typpipitoisuus 33,15 paino-% ja viskositeetti lämpötilassa 40 °C 121 cSt. Tällaisen näytteen kaasukromatografianalyysi sisälsi noin 0,93 paino-% kevyitä jakeita (todennäköisimmin DETA), 0,72 paino-% TETA:a, 21,74 paino-% tetraeteenipentamiinia ja 76,61 paino-% pentaeteeniheksamiinia ja korkeampia. Nämä alkeenipolyamiinipohjaöljyt sisältävät syklisiä kondensaatiotuotteita, kuten piperatsiinia ja dieteenitriamiinin, trieteenitetramiinin ja niiden kaltaisten korkeampia analogeja.

Nämä alkeenipolyamiinipohjaöljyt voidaan saattaa reagoimaan pelkästään nitrofenolin kanssa tai niitä voidaan käyttää muiden amiinien, polyamiinien tai niiden seoksen kanssa.

Toinen käyttökelpoinen polyamiini on vähintään yhden hydroksiyhdisteen kondensaatioreaktio vähintään yhden polyamiinilähtöaineen, sisältäen vähintään yhden primaarisen tai sekundaarisen aminoryhmän, kanssa. Hydroksiyhdisteet ovat edullisesti polyhydriä alkoholeja ja amiineja. Polyhydriä alkoholeja on kuvattu alla. Edullisesti hydroksiyhdisteet ovat polyhydriä amiineja. Polyhydriet amiinit ovat alkeenioksidin (esimerkiksi eteenioksidi, propeenioksidi, buteenioksidi jne.) kanssa reagoineita yllä kuvattuja monoamiineja, joissa on kaksi - noin 20 hiiliatomia, edullisesti kaksi - noin neljä. Esimerkkejä polyhydridiamiineista ovat tri(hydroksipropyli)amiini, tris(hydroksimetyyli)aminometaani, 2-amino-2-metyyli-1,3-propaanididioli, N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroksipropyli)eteenidiamiini ja N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroksimetyyli)eteenidiamiini, edullisesti tris(hydroksimetyyli)aminometaani (THAM).

Polyamiinilähtöaineita, jotka reagoivat polyhydristen alkoholien tai amiinien kanssa muodostaen kondensaatiotuotteita tai kondensoituneita amiineja, on kuvattu yllä. Edullisia polyamiinilähtöaineita ovat trieteenitetramiini (TETA), tetraeteenipentamiini (TEPA), pentaeteeniheksamiini (PEHA), ja polyamiinien, kuten yllä mainittujen "polyamiinipohjaöljyjen" seokset.

Polyamiinilähtöaineiden kondensaatioreaktio hydroksyyliyhdisteen kanssa suoritetaan kohotetussa lämpötilassa, yleensä noin 60 °C - noin 265 °C, (edullisesti noin 220 °C - noin 250 °C) happokatalyytin läsnä ollessa.

Amiinikondensaatteja ja niiden valmistusmenetelmiä on kuvattu PCT-julkaisussa WO86/05 501, joka on liitetty viitteenä sen kondensaattien ja niiden valmistusmenetelmän osoittamisen vuoksi. Tällaisten polyamiinikondensaattien valmistaminen voi tapahtua seuraavasti: 4-kaulaiseen kolmen litran pyöreäpohjaiseen lasisekoittajalla, lämpölähteellä, pinnanalaisella N₂-yhteellä, Dean-Stark-erottimella

ja Friedrich-lauhduttimella varustettuun kolviin ladataan:
 1 299 grammaa HPA Taft Aminesia (amiinipohjaöljyjä kauppalisestisesti saatavana Union Carbide Co.:lta sisältäen tyypillisestisesti 34,1 paino-% typpeä ja typpijakauman ollessa 12,3
 5 paino-% primaarisia amiineja, 14,4 paino-% sekundaarisia amiineja ja 7,4 paino-% tertiaarisia amiineja), ja 727 g 40-%:ista tris(hydroksimetyyli)aminometaania (THAM). Tämä seos kuumennetaan 60 °C:seen ja lisätään 23 g 85-%:ista H_3PO_4 :a. Sitten seos kuumennetaan 120 °C:seen 0,6 tunnissa.
 10 Huuhdellen typellä seos kuumennetaan 150 °C:seen 1,25 tunnissa, sitten 235 °C:seen 1 tunnissa, sitten pidetään 230 - 235 °C:ssa 5 tuntia, sitten kuumennetaan 240 °C:seen 0,75 tunnissa ja sitten pidetään 240 - 245 °C:ssa 5 tuntia. Tuote jäähdytetään 150 °C:seen ja suodatetaan piimaa-
 15 ta apuna käyttäen. Saanto: 84 % (1 221 g).

Toisessa suoritustavassa aminoyhdisteet ovat hydroksipitoisia polyamiineja. Hydroksimonoamiinien, erityisesti alkoksyloitujen alkeenipolyamiinien (esimerkiksi N,N-(dietanoli)eteenidiamiini), hydroksipitoisia polyamii-
 20 nianalogeja voidaan myös käyttää. Tällaisia polyamiineja voidaan valmistaa antamalla yllä kuvattujen alkeeniamiinien reagoida yhden tai useamman yllä kuvatun alkeenioksidin kanssa. Samanlaisia alkeenioksidi-alkanoliamiini-reaktiotuotteita voidaan myös käyttää, kuten tuotteita, jotka
 25 on valmistettu antamalla edellä kuvattujen primaaristen, sekundaaristen tai tertiaaristen alkanoliamiinien reagoida eteenin, propeenin tai korkeampien epoksidien kanssa moolisuhteella 1,1 - 1,2. Lähtöaineiden suhteet ja reaktioi-
 den suorittamislämpötilat ovat alan taitajien tuntemia.

30 Erityisiä esimerkkejä alkoksyloiduista alkeenipolyamiineista ovat N-(2-hydroksietyyli)eteenidiamiini, N,N-bis(2-hydroksietyyli)eteenidiamiini, 1-(2-hydroksietyyli)-piperatsiini, mono(hydroksipropyli)substituoitu tetraeteenipentamiini, N-(3-hydroksibutyyli)tetrameteenidiamiini
 35 jne. Yllä kuvattujen hydroksipitoisten polyamiinien

aminoryhmien tai hydroksiryhmien kondensaatiolla saadut korkeammat homologit ovat samoin käyttökelpoisia. Aminoryhmien kondensaatio antaa korkeampia amiineja ja poistaa ammoniakkia, kun taas hydroksiryhmien kondensaatio antaa

5 kaksi eetterisidosta sisältäviä tuotteita ja poistaa vettä. Kahden tai useamman yllä mainituista polyamiineista seokset ovat myös käyttökelpoisia.

Toisessa suoritusmuodossa aminoyhdiste voi olla heterosyklisen polyamiinin kationijohdannainen. Heterosykliset polyamiinit ovat atsiridiinit, atsetidiinit, atsolidiinit, tetra- ja dihydropyridiinit, pyrrolit, indolit, piperidiinit, imidatsolit, di- ja tetrahydroimidatsolit, piperatsiinit, isoindolit, puriinit, morfoliinit, tiomorfoliinit, N-aminoalkyyli-morfoliinit, N-aminoalkyyli-tiomorfoliinit, N-aminoalkyyli-piperatsiinit, N,N'-diaminoalkyyli-piperatsiinit, atsepiinit, atsosiinit, atsoniinit, atsesiinit ja kaikkien yllä olevien tetra-, di- ja perhydrojohdannaiset ja kahden tai useamman näistä heterosyklisistä amiineista seokset. Edullisia heterosyklisiä amiineja

10 ovat tyydyttyneet 5- ja 6-osaiset heterosykliset amiinit sisältäen heterorenkaassa vain typpeä, happea ja/tai rikkiä, erityisesti piperidiinit, piperatsiinit, tiomorfoliinit, morfoliinit, pyrrolidiinit ja niiden kaltaiset. Piperidiini, aminoalkyyli-substituoidut piperidiinit, piperatsiini, aminoalkyyli-substituoidut piperatsiinit, morfoliini, aminoalkyyli-substituoidut morfoliinit, pyrrolidiini ja aminoalkyyli-substituoidut pyrrolidiinit ovat erityisen edullisia. Yleensä aminoalkyyli-substituentit ovat substituoituja typpi-atomilla, joka muodostaa osan heterorenkaasta. Erityisiä esimerkkejä tällaisista heterosyklisistä

15 amiineista ovat N-aminopropyyli-morfoliini, N-aminoetyyli-piperatsiini ja N,N'-diaminoetyyli-piperatsiini. Heterosykliset hydroksipolyamiinit ovat myös käyttökelpoisia. Esimerkkejä ovat N-(2-hydroksietyyli)sykloheksyyliamiini,

20

25

30

3-hydroksisyyklopentyyliamiini, parahydroksianiliini, N-hydroksietyyliipiperatsiini ja niiden kaltaiset.

Toisessa suoritussuodossa aminoyhdiste voi olla peräisin dispergointiaineesta. Dispergointiaineita ovat:
 5 tyypipitoiset karboksyyli-dispergointiaineet; amiinidispergointiaineet; tyypipitoiset esteridispergointiaineet; Mannichin dispergointiaineet; ja viskositeettia parantavat dispergointiaineet ja niiden seokset. Dispergointiaineita selitetään alempana.

10 Nitrofenolin ja aminoyhdisteen reaktiotuotteen valmistamiseksi vähintään yksi nitrofenoli kondensoidaan vähintään yhden yllä kuvatun amiinin kanssa. Reaktio on kondensaatioreaktio, jota jatketaan, kunnes reaktiotuote on oleellisen vapaata nitrorryhmistä. Reaktio suoritetaan
 15 yleensä lämpötilassa 25 °C - yksittäisten komponenttien reaktioseosten hajoamislämpötila. Yleensä tämä lämpötila on alle 250 °C, edullisesti välillä 50 - 175 °C.

Kun nitrofenoli sisältää vähemmän kuin 15 hiiliatomia molekyylin nitrorryhmää kohden, on haluttua suorittaa
 20 kondensaation alkuvaihe alemmassa lämpötilassa (esimerkiksi 0 - 50 °C) ja varovasti, koska voimakas reaktio on mahdollinen. Yleensä kutakin aminoyhdiste-ekvivalenttia kohti käytetään vähintään puolet vastaavasta nitrofenoliekvivalentista. Yleensä ei ole edullista käyttää enemmän kuin
 25 kolme ekvivalenttia nitrofenolia aminoyhdiste-ekvivalenttia kohti tai kahdeksan ekvivalenttia aminoyhdistettä nitrofenoliekvivalenttia kohti.

Tyypillisessä suoritussuodossa kondensaatiossa käytettyjen nitrofenolin ja aminoyhdisteen kokonaismäärät
 30 ovat suhteessa noin 0,5 - 10 aminoyhdiste-ekvivalenttia nitrofenolimoolia kohti, edullisesti 1,0 - 5.

Seuraavat esimerkit liittyvät nitrofenolin reaktiotuotteisiin aminoyhdisteen kanssa.

Esimerkki A-7

35 Alkyloitu fenoli valmistetaan fenolin reaktiolla lukukeskimääräiseltä moolimassaltaan noin 1 000 (vpo) ole-

van polybuteenin kanssa booritrifluoridi-fenolikompleksi-katalyytin läsnä ollessa. Muodostunut tuote stripataan tyhjiössä 230 °C:ssa ja 101 kPa:ssa ja sitten 205 °C/6 670 Pa:ssa polybuteenisubstituoidun fenolin saamiseksi.

5 Polybuteenisubstituotua fenolia (4 578 osaa),
3 052 osaa 100 neutraalia mineraaliöljyä ja 725 osaa kan-
gasöljyä kuumennetaan sekoittaen 60 °C:seen. 30 °C:seen
jähdyttämisen jälkeen seos sisältäen 319,5 osaa 16-molaa-
10 rista typpihappoa ja 600 osaa vettä lisätään seokseen,
jota pidetään alle 40 °C:ssa ulkoisella jäähdytyksellä.
Kun reaktioseosta on sekoitettu vielä kaksi tuntia, 3 710
osaa siirretään toiseen reaktioastiaan. Jäljelle jäänyt
aine stripataan 150 °C/5 730 Pa:ssa, jäähdytetään
110 °C:seen ja suodatetaan piimaan läpi halutun nitrofenoi-
15 lin saamiseksi suodoksena. Tämän materiaalin typpipitoi-
suus on 0,53 %.

Yllä oleva nitrofenoli (1 353 osaa) lisätään 61,5
osaan kaupallista polyeteenipolyamiiniseosta sisältäen
33,5 % typpeä ja vastaten oleellisesti tetraeteenipen-
20 tamiinin empiiristä kaavaa. Reaktioseos kuumennetaan
80 °C:seen 1,5 tunniksi ja sitten varastoidaan 25 °C:ssa
16 tuntia. Sitten se kuumennetaan 130 - 160 °C:seen kaik-
kiaan 15 tunniksi ja lopulta stripataan 160 °C/4 000
Pa:ssa. Jäännös suodatetaan piimaan läpi antamaan tuote,
25 joka sisältää 1,5 % typpeä.

Esimerkki A-8

Seos sisältäen 1 600 osaa polybuteenisubstituotua
fenolia, valmistettu esimerkissä A kuvatulla tavalla poly-
buteenista, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on 1 400
30 (geelikromatografia), 10 osaa suolahapon vesiliuosta ja 33
osaa paraformaldehydiä kuumennetaan 90 °C:seen typessä 20
tunniksi ja säilytetään jaksoittain huoneenlämpötilassa.
Sitten lisätään 500 osaa kangasöljyä, ja lisätään 91,3
osaa väkevää typpihappoa ja 100 osaa vettä. Typpihappoli-
35 säyksen aikana reaktiolämpötila pidetään 130 - 138 °C:ssa

ulkoisella jäähdytyksellä. Sitten reaktioseosta sekoitetaan kaksi tuntia huoneenlämpötilassa ja 61,5 osaa esimerkissä A kuvattua polyeteenipolyamiinia lisätään hitaasti. Reaktioseos kuumennetaan 160 °C:seen seitsemäksi tunniksi ja sitten stripataan 160 °C/4 000 Pa:ssa. Jäännös suodatetaan piimaan läpi antamaan tuote, jonka typpipitoisuus on 0,88 %.

Esimerkki A-9

Esimerkissä A kuvatulla tavalla valmistetun ja 60 paino-% öljyliuoksesta käsittävän nitropolybuteenisubstituoidun fenolin öljyliuos (679 osaa) lisätään 134 osaa trietanoliamiinia sisältävään reaktioastiaan. Lisäys suoritetaan 1,5 tunnin aikana. Reaktioseosta pidetään 12 tuntia 200 °C:ssa. Seos stripataan 200 °C/2 670 Pa:ssa ja jäähdytetään 100 °C:seen. Reaktioseos suodatetaan piimaan läpi antamaan tuote sisältäen 0,97 % typpeä.

(B) Tuhkattomat dispergointiaineet

Esiteltävän keksinnön seos sisältää myös tuhkatto-
man dispergointiaineen. Dispergointiaineita ovat typpipitoiset karboksyylidispergointiaineet, amiinidispergointiaineet, esteridispergointiaineet ja Mannichin dispergointiaineet. Eräessä suoritusmuodossa dispergointiaineita voidaan jälkikäsitellä sellaisilla reagensseilla, kuten urea, tiourea, hiilidisulfidi, aldehydit, ketonit, karboksyylihapot, hiilivetysubstituoidut meripihkahappoanhydridit, nitriilit, epoksidit, booriyhdisteet, fosforiyhdisteet jne.

Typpipitoiset karboksyylidispergointiaineet

Typpipitoiset karboksyylidispergointiaineet ovat hydrokarbyylisubstituoitujen karboksyyliasylointiaineiden, kuten substituoitujen karboksyylihappojen ja niiden johdannaisten reaktiotuotteita. Amiineja on kuvattu yllä, tyypillisesti amiinit ovat polyamiineja, edullisesti amiinit ovat eteeniamiineja, amiinipohjaöljyjä tai amiinikondensaatteja.

Vetysubstituoidut karboksyyliasylointiaineet voidaan johtaa monokarboksyylihapoista tai polykarboksyylihapoista. Polykarboksyylihapot ovat yleensä edullisia. Asylointiaineet voivat olla karboksyylihappoja tai karboksyylihapojen johdannaisia, kuten halidit, esterit, anhydrit jne., edullisesti happoja, estereitä tai anhydridejä, edullisemmin anhydridejä. Edullisesti karboksyyliasylointiaine on sukkiiniasylointiaine.

Hydrokarbyylisubstituoidut karboksyyliasylointiaineet ovat aineita, joissa on polyalkeenista johdettu hydrokarbyyliryhmä. Polyalkeenin luonnehditaan sisältävän vähintään noin 8 hiiliatomia, edullisesti noin 30, edullisemmin noin 35 - noin 300 hiiliatomia, edullisesti 200, edullisemmin 100.

Eräässä suoritussuodossa hydrokarbyyliryhmät on johdettu polyalkeeneista, joiden $\overline{M}_n$ -arvo on vähintään noin 1 300 - jopa noin 5 000, ja $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ -arvo on noin 1,5 - 4, edullisesti noin 1,8 - noin 3,6, edullisemmin noin 2,5 - noin 3,2. Substituoitujen sukkiiniasylointiaineiden valmistusta ja käyttöä, kun substituentti on johdettu tällaisista polyolefiineista, on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 234 435, joka julkaisu on täten liitetty viitteenä.

Polyalkeenit ovat homopolymeerejä ja 2 - noin 16; yleensä 2 - noin 6, edullisesti 2 - noin 4, edullisemmin 4 hiiliatomia sisältävien polymerisoituvien olefiinimonomeerien sekapolymeerejä. Olefiinit voivat olla mono-olefiineja, kuten eteeni, propeni, 1-buteeni, isobuteeni ja 1-okteeni; tai polyolefiinimonomeerejä, edullisesti diolefiinimonomeerejä, kuten 1,3-butadieeni ja isopreeni. Edullisesti sekapolymeeri on homopolymeeri. Esimerkki edullisesta homopolymeeristä on polybuteeni, edullisesti polybuteeni, jossa noin 50 % polymeeristä on johdettu isobuteenista. Polyalkeenit on valmistettu tavanomaisilla menetelmillä.

Hydrokarbyylisubstituoidut karboksyyliasylointiaineet on valmistettu yhden tai useamman polyalkeenin reaktiolla yhden tai useamman tyydyttymättömän karboksyylireagenssin kanssa. Tyydyttymätön karboksyylireagenssi sisältää yleensä alfa-beeta-olefiinisen tyydyttymättömyyden. Karboksyylireagenssit voivat olla karboksyylihappoja per se ja niiden funktionaalisia johdannaisia, kuten anhydridejä, estereitä, amideja, imideja, suoloja, asyylihalideja ja nitriilejä. Nämä karboksyylihapporeagenssit voivat olla luonteeltaan joko yksiarvoisia tai moniarvoisia happoja. Kun ne ovat moniarvoisia happoja, ne ovat edullisesti dikarboksyylihappoja, vaikkakin tri- ja tetrakarboksyylihappoja voidaan käyttää. Erityisiä esimerkkejä käyttökelpoisista yksiarvoisista tyydyttymättömistä karboksyylihapoista ovat akryylihappo, metakryylihappo, kanelihappo, krotonhappo, 2-fenyylipropenihappo jne. Esimerkillisiä moniarvoisia happoja ovat maleiinihappo, fumaarihappo, mesakonihappo, itakonihappo ja sitrakonihappo. Yleisesti tyydyttymätön karboksyylihappo tai sen johdannainen on maleiinihappoanhydridi tai maleiini- tai fumaarihappo tai esteri, edullisesti maleiinihappo tai -anhydridi, edullisemmin maleiinihappoanhydridi.

Polyalkeeni voidaan saattaa reagoimaan karboksyylireagenssin kanssa siten, että kutakin polyalkeenimoolia kohti on vähintään yksi mooli reagenssia. Edullisesti käytetään reagenssin ylimäärää. Tämä ylimäärä on yleensä välillä noin 5 - noin 25 %.

Toisessa suoritustavassa asylointiaineet on valmistettu antamalla yllä kuvattujen polyalkeenien reagoida maleiinihappoanhydridiylimäärän kanssa substituoitujen sukkiiniasylointiaineiden saamiseksi, missä sukkiiniryhmien lukumäärä kutakin substituenttiryhmän ekvivalenttipainoa kohti on vähintään 1,3. Maksimilukumäärä ei ole yli 4,5. Sopiva alue on noin 1,4 - 3,5 ja erityisemmin noin 1,4 - noin 2,5 sukkiiniryhmää substituenttiryhmien ekviva-

lenttipainoa kohti. Tässä suoritusmuodossa polyalkeenin $\bar{M}_n$ -arvo on noin 1 300 - noin 5 000 ja $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -arvo vähintään 1,5, kuten yllä on kuvattu. Edullisempi alue $\bar{M}_n$ -arvolle on noin 1 500 - noin 2 800 ja edullisin alue $\bar{M}_n$ -arvolle on
 5 noin 1 500 - noin 2 400.

Olosuhteet, eli lämpötila, sekoitus, liuottimet, ja niiden kaltaiset, happoreagenssin reagoimiseksi polyalkeenien kanssa ovat alalla oleville tunnettuja. Esimerkkejä käyttökelpoisten asylointiaineiden erilaisia valmistusmenetelmiä kuvaavista patenttijulkaisuista ovat US-patenttijulkaisut 3 215 707 (Rense); 3 219 666 (Norman et al); 3 231 587 (Rense); 3 912 764 (Palmer); 4 110 349 (Cohen); ja 4 234 435 (Meinhardt et al); ja GB-patenttijulkaisu 1 440 219. Näiden patenttijulkaisujen esitykset on liitetty viitteinä.
 15

Amiinidispergointiaineet

Dispergointiaineet voivat olla myös amiinidispergointiaineita. Amiinidispergointiaineet ovat hydrokarbyylisubstituoituja amiineja. Nämä hydrokarbyylisubstituodut amiinit ovat tunnettuja alan taitajille. Näitä amiineja on esitetty US-patenttijulkaisuissa 3 275 554; 3 438 757; 3 454 555; 3 565 804; 3 755 433; ja 3 822 289. Nämä patenttijulkaisut on liitetty viitteenä niiden esittämien hydrokarbyyliamiinien ja niiden valmistusmenetelmien vuoksi.
 20
 25

Tyypillisesti amiinidispergointiaineet on valmistettu antamalla olefiinien ja olefiinipolymeerien (polyalkeenit) reagoida amiinien (mono- tai polyamiinien) kanssa. Polyalkeenit voi olla mikä tahansa yllä kuvatuista polyalkeeneista. Amiinit voivat olla mitä tahansa yllä kuvatuista amiineista. Esimerkkejä amiinidispergointiaineista ovat poly(propreeni)amiini; N,N-dimetyyli-N-poly(eteeni/propeen)amiini, (monomeerien moolisuhde 50:50); polybuteeni-amiini; N,N-di(hydroksietyyli)-N-polybuteeni-amiini; N-(2-hydroksipropyli)-N-polybuteeni-amiini; N-polybuteeni-amiini-
 30
 35

liini; N-polybuteenimorfoliini; N-poly(buteeni)eteenidi-
amiini; N-poly(propeeni)trimeteenidiamiini; N-poly(butee-
ni)dieteenitriamiini; N',N'-poly(buteeni)tetraeteenipenta-
miini; N,N-dimetyyli-N'-poly(propeeni)-1,3-propeenidiamii-
ni ja niiden kaltaiset.

Esteridispergointiaineet

Toisessa suoritusmuodossa dispergointiaine voi olla
myös esteridispergointiaine. Esteridispergointiaine on
valmistettu antamalla vähintään yhden yllä olevista hydro-
karbyylisubstituoiduista karboksyyliasylointiaineista rea-
goida vähintään yhden orgaanisen hydroksiyhdisteen ja va-
linnaisesti amiinin kanssa. Toisessa suoritusmuodossa es-
teridispergointiaine on valmistettu antamalla asylointiai-
neen reagoida yllä kuvatun hydroksiamiinin kanssa.

Orgaaninen hydroksiyhdiste käsittää yleiseltä kaa-
valtaan $R^4(OH)_m$ olevia yhdisteitä, missä R^4 on yksiarvoi-
nen tai moniarvoinen -OH-ryhmään hiilisiidoksella liittynyt
orgaaninen ryhmä ja m on kokonaisluku välillä 1 - noin 10,
missä hydrokarbyyliryhmä sisältää vähintään 8 alifaattista
hiiliatomia. Hydroksiyhdisteet voivat olla alifaattisia
yhdisteitä, kuten monohydrisiä tai polyhydrisiä alkohole-
ja, tai aromaattisia yhdisteitä, kuten fenoleita ja nafto-
leita. Aromaattisia hydroksiyhdisteitä, joista esterit
voidaan johtaa, kuvataan seuraavilla erityisillä esimer-
keillä: fenoli, beeta-naftoli, alfa-naftoli, kresoli, re-
sorsinoli, katekoli, p,p'-dihydroksibifenyyli, 2-kloorife-
noli, 2,4-dibutyylifenoli jne.

Alkoholit, joista esterit voidaan johtaa, sisältä-
vät edullisesti jopa noin 40 alifaattista hiiliatomia,
edullisesti 2 - noin 30, edullisemmin 2 - noin 10. Ne voi-
vat olla monohydrisiä alkoholeja, kuten metanoli, etanoli,
iso-oktanoli, dodekanoli, sykloheksanoli jne. Eräässä suo-
ritusmuodossa hydroksiyhdisteet ovat polyhydrisiä alkoho-
leja, kuten alkeenipolyoleja. Edullisesti polyhydriset al-
koholit sisältävät 2 - noin 40 hiiliatomia, edullisemmin

2 - noin 20; ja 2 - noin 10 hydroksyyli ryhmää, edullisemmin 2 - noin 6. Polyhydrisiä alkoholeja ovat eteeniglykolit, sisältäen di-, tri- ja tetraeteeniglykolit; propeeniglykolit, sisältäen di-, tri- ja tetrapropeeniglykolit; glyseroli; butaanidioli; heksaanidioli; sorbitoli; arabitolit; mannitolit; sukroosi; fruktoosi; glukoosi; sykloheksaanidioli; erytritoli; ja pentaerytritolit, sisältäen di- ja tripentaerytritolin; edullisesti dieteeniglykoli, trieteeniglykoli, glyseroli, sorbitoli, pentaerytritoli ja dipentaerytritoli.

Polyhydriset alkoholit voidaan esteröidä 2 - noin 30, edullisesti 8 - noin 18 hiiliatomin monokarboksylihappojen kanssa, edellyttäen että vähintään yksi hydroksyyli ryhmä säilyy esteröimättömänä. Esimerkkejä monokarboksylihapoista ovat etikka-, propioni-, voi- ja karboksyyli rasvahapot. Monokarboksyli rasvahapoissa on noin 8 - noin 30 hiiliatomia ja niitä ovat oktaani-, oleiini-, steariini-, linoleiini-, dodekaani- ja mäntyöljyhapot. Erityisiä esimerkkejä näistä esteröidyistä polyhydrisistä alkoholeista ovat sorbitolioleaatti, sisältäen mono- ja dioleaatin, sorbitolistearaatti, sisältäen mono- ja distearaatin, glyserolioleaatti, sisältäen mono-, di- ja trioleaatin ja erytritolioktanoaatti.

Karboksyyliset esteridispergointiaineet voidaan valmistaa millä tahansa useista tunnetuista menetelmistä. Menetelmä, joka on edullinen mukavuuden ja tuottamiensa esterien ylivoimaisten ominaisuuksien johdosta, käsittää yllä kuvatun karboksyyliasylointiaineen reaktion yhden tai useamman alkoholin tai fenolin kanssa suhteessa noin 0,5 ekvivalenttia - noin 4 ekvivalenttia hydroksiyhdistettä asylointiaineen ekvivalenttia kohti. Esteröinti suoritetaan yleensä yli noin 100 °C:n lämpötilassa, edullisesti välillä 150 - 300 °C. Sivutuotteena muodostunut vesi poistetaan tislauksella ja esteröinti jatkuu. Käyttökelpoisten

karboksyylisten esteridispergointiaineiden valmistusta on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 3 522 179 ja 4 234 435.

Karboksyylliset esteridispergointiaineet voivat reagoida edelleen vähintään yhden yllä kuvatuista amiineista ja edullisesti vähintään yhden yllä kuvatuista polyamiineista kanssa. Eräässä suoritusmuodossa reagoivan amiinin määrä on riittävä määrä neutraloimaan kaikki esteröitymättömät karboksyylihapporyhmät. Eräässä edullisessa suoritusmuodossa typpipitoiset karboksyylliset esteridis-

5 pergointiaineet valmistetaan antamalla noin 1,0 - 2,0 ekvivalentin, edullisesti noin 1,0 - 1,8 ekvivalentin, hydroksiyhdistettä ja jopa noin 0,3 ekvivalentin, edullisesti noin 0,02 - 0,25 ekvivalentin, polyamiinia asylointiaineen ekvivalenttia kohti reagoida keskenään.

10

Toisessa suoritusmuodossa karboksyylihappoasylointiaineen voidaan antaa reagoida samanaikaisesti sekä alkoholin että amiinin kanssa. Yleensä käytetään vähintään 0,01 ekvivalenttia alkoholia ja vähintään 0,01 ekvivalenttia amiinia, vaikka seoksen ekvivalenttien kokonaismäärän pitäisi olla vähintään 0,5 ekvivalenttia asylointiaineen ekvivalenttia kohti. Nämä typpipitoiset karboksyylliset esteridispergointiaineseokset ovat alalla tunnettuja, ja useiden näiden johdannaisten valmistusta kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3 957 854 ja 4 234 435, jotka on aiemmin liitetty viitteenä.

15

20

25

Karboksyylliset esteridispergointiaineet ja niiden valmistusmenetelmät ovat alalla tunnettuja ja niitä on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 3 219 666, 3 381 022, 3 522 179 ja 4 234 435, jotka on liitetty viitteenä niiden esittämien karboksyylisten esteridispergointiaineiden valmistusmenetelmien vuoksi.

30

Mannichin dispergointiaineet

Dispergointiaine voi olla myös Mannichin dispergointiaine. Mannichin dispergointiaineet muodostetaan vähintään yhden aldehydin, vähintään yhden yllä mainituista

35

amiineista ja vähintään yhden hydroksiaromaattisen yhdisteen reaktiolla. Reaktio voi tapahtua huoneenlämpötilassa - 225 °C:ssa, yleensä 50 - 200 °C:ssa (edullisimmin 75 - 125 °C:ssa), reagenssien määrien ollessa sellaiset, että moolisuhde hydroksiaromaattinen yhdiste : formaldehydi : amiini on välillä noin (1:1:1) - (1:3:3).

Ensimmäinen reagenssi on hydroksiaromaattinen yhdiste, jota on kuvattu yllä. Tämä termi sisältää fenolit (jotka ovat edullisia), hiili-, happi-, rikki- ja typpisilloittuneet fenolit ja niiden kaltaiset samoin kuin suoraan kovalenttisilla sidoksilla kiinnittyneet fenolit (esimerkiksi 4,4'-bis(hydroksi)bifenyyli), kondensoidun renkaan omaavista hiilivedyistä johdetut hydroksiyhdisteet (esimerkiksi naftolit ja niiden kaltaiset); ja polyhydroksiyhdisteet, kuten katekoli, resorsinoli ja hydrokinoni. Yhden tai useamman hydroksiaromaattisen yhdisteen seoksia voidaan käyttää ensimmäisenä reagenssina.

Hydroksiaromaattiset yhdisteet ovat niitä, jotka on substituoitu vähintään yhdellä, ja edullisesti korkeintaan kahdella, alifaattisella tai alisyklisellä ryhmällä, jossa on vähintään noin 6 (yleensä vähintään noin 30, edullisesti vähintään 50) hiiliatomia ja jopa noin 400 hiiliatomia, edullisesti 300, edullisemmin 200. Nämä ryhmät voivat olla johdettuja yllä kuvatuista polyalkeeneista. Eräässä suoritussuodossa hydroksiaromaattinen yhdiste on alifaattisella tai alisyklisellä hiilivetyypohjaisella ryhmällä substituoitu fenoli, jonka $\bar{M}_n$ -arvo on noin 1 300 - noin 10 000.

Toinen reagenssi on hiilivetyypohjainen aldehydi, edullisesti alempi alifaattinen aldehydi. Sopivia aldehydejä ovat formaldehydi, bentsaldehydi, asetaldehydi, butyyli-aldehydit, hydroksibutyyli-aldehydit ja heptanaalit, samoin kuin aldehydien esiasteet, jotka reagoivat, kuten aldehydit, reaktion olosuhteissa, kuten paraformaldehydi, para-aldehydi, formaliini ja metaali. Formaldehydi ja sen esiasteet (esimerkiksi paraformaldehydi, trioksaani) ovat

edullisia. Aldehydien seoksia voidaan käyttää toisena reagenssina.

5 Kolmas reagenssi on mikä tahansa yllä kuvattu amiini. Edullisesti amiini on polyamiini, kuten yllä on kuvattu.

Mannichin dispergointiaineita on kuvattu seuraavissa patenttijulkaisuissa: US-patenttijulkaisu 3 980 569; US-patenttijulkaisu 3 877 899; US-patenttijulkaisu 4 454 059 (liitetty viitteenä niiden esittämien Mannichin
10 dispergointiaineiden vuoksi.

Seuraavat erityiset kuvaavat esimerkit kuvaavat tämän keksinnön seoksissa käyttökelpoisten esimerkillisten dispergointiaineiden (B) valmistamista.

Esimerkki B-1

15 Seos sisältäen 1 500 osaa kloorattua poly(isobuteenia) (jonka molekyylipaino on noin 950 ja klooripitoisuus 5,6 %), 285 osaa alkeenipolyamiinia, jonka keskimääräinen koostumus vastaa stoikiometrisesti tetraeteenipentamiinia, ja 1 200 osaa bentseeniä kuumennetaan palautusjäähdyttäen.
20 Sitten seoksen lämpötila nostetaan hitaasti 4 tunnin aikana 170 °C:seen poistaen bentseeniä. Jäähdytetty seos laimennetaan yhtä suurella tilavuudella heksaanin ja absoluuttisen etanolin seosta (1:1). Tämä seos kuumennetaan palautusjäähdyttäen ja 1/3 tilavuus natriumkarbonaatin
25 10-%:ista vesiliuosta lisätään siihen. Sekoittamisen jälkeen liuoksen annetaan jäähtyä ja faasit erotetaan. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja stripataan antamaan haluttu polyisobutenyyliipolyamiini, jonka typpipitoisuus on 4,5 %.

Esimerkki B-2

30 Seos sisältäen 140 osaa tolueenia ja 400 osaa polyisobutenyyliisukkiinianhydridiä (valmistettu poly(isobuteeni)sta, jonka molekyylipaino on noin 850 (kaasufaasi-osmometria) ja saippuoitumisluku 109, ja 63,6 osaa eteeniamiiniseosta, jonka keskimääräinen koostumus vastaa
35 stoikiometrialtaan tetraeteenipentamiinia, kuumennetaan

150 °C:seen poistaen vesi/tolueeniatseotrooppia. Sitten reaktioseos kuumennetaan 150 °C:seen alipaineessa, kunnes tolueeni ei tislaudu. Jäännöksenä saatavan asyloidun polyamiinin typpipitoisuus on 4,7 %.

5 **Esimerkki B-3**

Reaktioastiaan ladataan 820 osaa 100 neutraalia mineraaliöljyä ja 1 000 osaa polybuteenista (lukukeskimääräinen moolimassa 960) polybutenyylisubstituoitua meripihkahappoanhydridiä. Seos kuumennetaan 110 °C:seen, jolloin 10 85,0 osaa eteeniamiiniseosta, jonka keskimääräinen koostumus vastaa stoikiometrialtaan tetraeteenipentamiinia, lisätään reaktioseokseen. Reaktioseos kuumennetaan 150 - 160 °C:seen ja pidetään siinä neljä tuntia. Reaktioseos jäähdytetään ja suodatetaan piimaan läpi. Suodoksessa on 15 kokonaisemäsluku 35, typpeä 1,56 % ja 40 % 100 neutraalia mineraaliöljyä.

Esimerkki B-4

Reaktioastiaan ladataan 400 osaa 100 neutraalia mineraaliöljyä ja 1 000 osaa esimerkissä B-3 kuvattua polybutenyylisubstituoitua meripihkahappoanhydridiä. Seos kuumennetaan 88 °C:seen, jolloin 152 osaa kondensoitua amiinia (valmistettu Union Carbide'ltä saatavan HPA Taft amiinien reaktiolla tris(hydroksimetyyli)aminometaanin (THAM) kanssa) lisätään reaktioseokseen. Reaktiolämpötila nostetaan 152 °C:seen ja pidetään siinä 5,5 tuntia. Reaktioseos 25 jäähdytetään 145 °C:seen ja suodatetaan piimaan läpi. Suodos sisältää 40 % 100 neutraalia mineraaliöljyä ja 2,15 % typpeä.

Esimerkki B-5

30 Seokseen sisältäen 50 osaa polypropyyllisubstituoitua fenolia (molekyyllipaino noin 900, kaasufaasiosmometria), 500 osaa mineraaliöljyä (liuotinvapaa parafiininen öljy, jonka viskositeetti on 100 SUS lämpötilassa 38 °C) ja 130 osaa 9,5-%:ista dimetyyliamiinin vesiliuosta (vastaa 12 osaa amiinia) 35 lisätään tipoittain tunnin aikana

22 osaa 37-%:ista formaldehydin vesiliuosta (vastaa 8 osaa aldehydiä). Lisäyksen aikana reaktiolämpötila nostetaan hitaasti 100 °C:seen ja pidetään siinä kolme tuntia puhaltuen samalla seosta tyypellä. Jäähdytettyyn reaktioseokseen lisätään 100 osaa tolueenia ja 40 osaa sekalaisia butyyli-alkoholeja. Orgaaninen faasi pestään kolme kertaa vedellä, kunnes se on neutraalia lakmuspaperilla ja orgaaninen faasi suodatetaan ja stripataan 200 °C/665 - 1 330 Pa:ssa. Jäännös on lopullisen tuotteen öljyliuos sisältäen 0,5 % typpeä.

Esimerkki B-6

Oleellisesti hiilivetysubstituoitu meripihkahappoanhydridi valmistetaan klooraamalla polybuteenia, jonka molekyylipaino on 1 000, klooripitoisuuteen 4,5 % ja sitten kuumentamalla kloorattu polybuteeni maleiinihappoanhydridillä moolisuhteella 1,2 lämpötilassa 150 - 220 °C. Näin saadulla meripihkahappoanhydridillä on happoluku 130. Seos sisältäen 874 grammaa (1 mooli) meripihkahappoanhydridiä ja 104 grammaa (1 mooli) neopentyyliglykolia sekoitetaan 240 - 250 °C/30 mm 12 tunnin ajan. Jäännös on yhden tai molempien glykolin hydroksiradikaalien esteröinnin tuloksena saatavien esterien seos. Sen saippuoitumisluku on 101 ja alkoholihydroksyyliipitoisuus 0,2 %.

Esimerkki B-7

Valmistetaan esteri kuumentamalla 658 osaa karboksyylihappoa, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 1 018 (valmistettu klooratun polybuteenin reaktiolla akryylihapon kanssa), 22 osan pentaerytritolia kanssa pitämällä samalla lämpötila noin 180 - 205 °C:ssa 18 tuntia, jona aikana typpeä puhalletaan seoksen läpi. Sitten seos suodatetaan ja suodos on haluttu esteri.

(C) Polyalkeenit

Esiteltävän keksinnön seokset voivat valinnaisesti sisältää jopa 10 paino-% polyalkeenia, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on alkaen noin 400, edullisesti noin

500, edullisemmin noin 600, ja jopa noin 2 500, edullisesti noin 1 500, edullisemmin noin 1 300. Tätä polyalkeenia on kuvattu yllä ja se on edullisesti polybuteeni. Tätä polyalkeenia on läsnä jopa noin 10 paino-%, edullisesti jopa 7 paino-%, edullisemmin noin 5 paino-%, edullisemmin jopa noin 3 paino-%. Eräässä suoritusmuodossa polyalkeenia (C) on läsnä jopa noin 3 paino-%, edullisesti noin 0,5 - 1,5 paino-%. Polyalkeeni toimii voiteluaineen voitelukykyä ja kulumisenestoaktiivisuutta parantavasti.

10 Esiteltävän keksinnön voitelevat seokset voivat sisältää myös jopa noin 25 paino-% vähintään yhtä oleellisen inerttiä, tavallisesti nestemäistä orgaanista liuotinta. Liuotin toimii yleensä parantaen aminofenolin, dispergointiaineen ja valinnaisesti polyalkeenin sekoittuvuutta polttoaineiden voitelevissa seoksissa. Liuotin voi olla itse polttoaine, Stoddardin liuotin, kerosiini, polttoöljy, suihkumoottoripolttoaine tai niiden kaltainen. Orgaanista liuotinta on yleensä läsnä noin 5 - noin 25 paino-%, edullisesti noin 10 - noin 20 paino-%.

20 Kuten yllä on mainittu, esiteltävä keksintö tarjoaa kaksitahtimoottoreiden polttoaine-voiteluaineseoksien voiteluaineita, jotka parantavat mäntien kulumisen ja hankautumisen suojausta. Esiteltävän keksinnön voitelevat seokset voivat sisältää jopa 3 paino-% suodatettua sylinteriöljyä tai suuren molekyylipainon polymeerejä. Edullisesti seokset sisältävät jopa 1,5 paino-%, edullisesti 1 paino-%, edullisemmin jopa 0,5 paino-%, suodatettua sylinteriöljyä tai suuren molekyylipainon polymeerejä. Toisessa suoritusmuodossa voitelevat seokset ovat valinnaisesti vapaita suodatetusta sylinteriöljystä tai suuren molekyylipainon polymeereistä, jotka aiheuttaisivat pakoaukkojen ja sytytystulppien sotkeutumista ja moottorin likaantumista. Termi "vapaita", käytettynä tässä patenttiselityksessä ja patenttivaatimuksissa, määrittää aineen poissa olevaksi, paitsi siltä osin, mikä on läsnä epäpuhtauksina, esi-

merkiksi hyvin pieni määrä. Tyypillisesti tässä suoritusmuodossa läsnä oleva määrä on vähemmän kuin 0,1 %, edullisesti vähemmän kuin 0,01 paino-% seoksesta. Esiteltävän keksinnön voitelevat seokset voivat olla myös vapaita iso-

5 steariinihaposta tai sen johdannaisista.

Esiteltävä keksintö liittyy kaksitahtimoottoreissa käyttökelpoisiin voiteluaineseoksiin ja polttoaine-voiteluaineseoksiin. Kaksitahtimoottoreissa käyttökelpoiset voiteluaineseokset sisältävät pääosin painoprosentteina

10 vähintään yhtä voitelevan viskositeetin öljyä pienen määrän, riittävän määrän estämään männänrenkaiden juuttumista, vähentämään ruosteen muodostumista ja edistämään moottorin yleistä puhtautta.

Tämän keksinnön voitelevat seokset ja menetelmät

15 käyttävät voitelevan viskositeetin öljyä, sisältäen luonnon tai synteettisiä voiteluöljyjä tai niiden seoksia. Luonnon öljyjä ovat eläinöljyt, kasviöljyt, voitelevat mineraaliöljyt, liuottimella tai hapolla käsiteltyt mineraaliöljyt, ja hiilestä tai liuskeesta johdetut öljyt.

20 Synteettisiä voiteluöljyjä ovat hiilivetyöljyt, halogeenisubstituoidut hiilivetyöljyt, alkeenioksidipolymeerit, dikarboksyylihappojen ja polyolien esterit, fosforipitoisten happojen esterit, polymeeriset tetrahydrofuraanit ja silikonipohjaiset öljyt.

25 Erityisiä esimerkkejä voitelevan viskositeetin öljyistä on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 326 972 ja EP-patenttijulkaisussa 107 282, molemmat liitetty viitteinä niiden voiteluöljyihin liittyvien esitysten vuoksi. Perusteet esittävä, lyhyt kuvaus voiteluaineiden pohjaöljyistä esiintyy D. V. Brock'n artikkelissa "Lubricant Engineering", osa 43, sivut 184 - 185, Marchv, 1987. Tämä artikkeli on liitetty viitteenä sen voiteluöljyihin liittyvien esitysten vuoksi. Kuvaus voitelevan viskositeetin öljyistä

30 löytyy US-patenttijulkaisusta 4 582 618 (sarake 2, rivi

37 - sarake 3, rivi 63), liitetty tähän sen voitelevan viskositeetin öljyihin liittyvän esityksen vuoksi.

Yleisesti esiteltävän keksinnön voiteluaineet sisältävät riittävän määrän tämän keksinnön seoksia estämään männänrenkaiden juuttumista, vähentämään ruosteen muodostumista ja edistämään moottorin yleistä puhtautta. Tavallisesti käytettävän (A) fenolin ja (B) tuhkattoman dispergointiaineen seoksen määrä on noin 0,1 - noin 30 paino-%, edullisesti noin 5 - noin 20 paino-% voitelevan seoksen kokonaispainosta.

Yleisesti fenoleita (A) ja tuhkattomia dispergointiaineita (B) on läsnä kumpaakin alkaen noin 0,05, edullisesti noin 1, edullisemmin noin 2,5 paino-% ja jopa 30, edullisesti 20, edullisemmin 15 paino-% voitelevan seoksen kokonaispainosta.

Keksintö tarkastelee myös muiden lisäaineiden käyttöä tämän keksinnön seosten yhteydessä. Tällaisia lisäaineita ovat esimerkiksi korroosion- ja hapettumisenestoaineet, jähmepistettä laskevat aineet, suurpainevoiteluaineet, kulumisenestoaineet, värin stabilointiaineet ja vaahdonestoaineet.

Lisättävistä suurpainevoiteluaineista ja korroosion- ja hapettumisenestoaineista, joita voidaan sisällyttää keksinnön voiteluaineisiin, ovat esimerkkejä klooratut alifaattiset hiilivedyt, kuten klooratut parafiini- ja klooratut aromaattiset yhdisteet; orgaaniset sulfidit ja polysulfidit; sulfuroidut alkyylifenolit; fosforisulfuroidut hiilivedyt; fosforiesterit, sisältäen pääasiallisesti dihiilivety- ja trihiilivetyfosfaatit; ja metallitiokarbaamatit.

Monet yllä mainituista suurpainevoiteluaineista ja korroosion- ja hapettumisenestoaineista toimivat myös kulumisenestoaineina. Sinkkidialkyylifosforiditiaatit ovat tunnettu esimerkki.

Jähmepistettä laskevat aineet ovat erityisen käyttökelpoisen tyyppisiä lisäaineita, joita usein sisällytetään tässä kuvattuihin voiteluöljyihin. Tällaisten jähmepistettä laskevien aineiden käyttäminen öljypohjaisissa seoksissa öljypohjaisten seosten matalan lämpötilan ominaisuuksien parantamiseksi on alalla tunnettua. Katso esimerkiksi, sivu 8 teoksesta "Lubricant Additives", C. V. Smalheer ja R. Kennedy Smith (Lezius-Hiles Co. publishers, Cleveland, Ohio, 1967).

Esimerkkejä käyttökelpoisista jähmepistettä laskevista aineista ovat polymetakrylaatit; polyakrylaatit; polyakryyliamidit; halogeeniparafiinien ja aromaattisten yhdisteiden kondensaatiotuotteet; vinyylkarboksylaattipolymeerit; ja dialkyyllifumaraattien, rasvahappojen vinyylisterien ja alkyylivinyylieetterien terpolymeerit. Tässä keksinnössä käyttökelpoisia jähmepistettä laskevia aineita, niiden valmistusmenetelmiä ja niiden käyttöä on kuvattu 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 on liitetty viitteinä niiden asiaan kuuluvien esitysten vuoksi.

Vaahdonestoaineita käytetään vähentämään tai estämään pysyvän vaahdon muodostumista. Tyypillisiä vaahdonestoaineita ovat silikonit ja orgaaniset polymeerit. Lisäaineina käytettäviä vaahdonestoseoksia on kuvattu teoksessa "Foam Control Agents", Henry T. Kerner (Noyes Data Corporation, 1976), sivut 125 - 162.

Kulumiskestävyyden ja voitelevuuden parantajia, erityisesti sulfuroituja substituoituja valaanpääöljyjä ja muita rasvahappoja ja kasviöljyjä, kuten risiiniöljyä, käytetään erikoissovelluksissa, kuten ajettaessa kilpaa ja hyvin korkeilla polttoaine/voiteluainesuhteilla. Puhdistusaineita tai polttokammion karstanpoistajia käytetään joskus sytytystulppien käyttöiän pidentämiseksi ja hiili-peräisen karstan poistamiseksi. Halogenoituja yhdisteitä

ja fosforipitoisia aineita voidaan käyttää tässä sovelluksessa.

Tämän keksinnön seokset voidaan lisätä suoraan voiteluaineeseen. Edullisesti ne kuitenkin liuotetaan oleellisen inerttiin, tavallisesti nestemäiseen orgaaniseen liuottimeen, kuten mineraaliöljyyn, polttoöljyyn, bentseeniin, tolueeniin tai ksyleeniin lisäainetiivisteen muodostamiseksi. Yleensä nämä tiivistet sisältyvät noin 30 - noin 90 paino-% tämän keksinnön seoksia ja voivat lisäksi sisältää yhtä tai useampaa muuta alalla tunnettua tai yllä kuvattua lisäainetta. Loppuosa konsentraatista on oleellisen inerttiä tavallisesti nestemäistä liuotinta.

Kuten alan taitajat hyvin tietävät, kaksitahtimoottorien voiteluöljyt lisätään usein suoraan polttoaineeseen voiteluaineen ja polttoaineen seoksen muodostamiseksi, joka sitten syötetään moottorin sylinteriin. Tällaiset voiteluaine-polttoaineseokset ovat tämän keksinnön piirissä. Tällaiset voiteluaine-polttoaineseokset sisältävät yleensä noin 10, edullisesti noin 15, edullisemmin noin 20 ja jopa noin 100, edullisesti jopa noin 50 osaa polttoainetta yhtä osaa voiteluainetta kohti.

Kaksitahtimoottoreissa käytettävät polttoaineet ovat tuttuja alan taitajille ja sisältävät yleensä pääosaltaan tavallista nestemäistä hiilivetyä, kuten hiilivetyistä raakaöljytisile-polttoainetta (esimerkiksi ASTM D-439-73-määritelmän mukaan määriteltyä moottoribensiiniä). Tällaiset polttoaineet voivat sisältää myös ei-hiilivetyistä materiaalia, kuten alkoholeja, eettereitä, orgaanisia nitroyhdisteitä ja niiden kaltaisia (esimerkiksi metanoli, etanoli, dietyylieetteri, metyylietyylieetteri, nitrometaani), jotka ovat myös tämän keksinnön piirissä, kuten ovat nestemäiset polttoaineet, jotka on johdettu kasvi- tai mineraalilähteistä, kuten vilja, alfalfa, liuske ja hiili. Esimerkkejä tällaisista polttoaineseoksista ovat bensiinin ja etanolin, dieselöljyn ja eetterin,

bensiinin ja nitrometaanin jne. seokset. Erityisen edullinen on bensini, eli hiilivetyjen seos, jonka ASTM-kiehumispiste on 60 °C 10 %:n tislautumispisteessä ja noin 205 °C 90 %:n tislautumispisteessä.

5 Kaksitahtimoottorien polttoaineet sisältävät myös muita lisäaineita, jotka ovat tunnettuja alan taitajille. Nämä voivat olla eettereitä, kuten etyyli-t-butyylieetteri, metyyli-t-butyylieetteri ja niiden kaltaiset, alkoholit, kuten etanoli ja metanoli, lyijyn poistajia, kuten
10 halogeenialkaanit (esimerkiksi eteenidikloridi ja eteenidibromidi), väriaineita, setaanin parantajia, antioksidantteja, kuten 2,6-di-tert-butyli-4-metyylifenoli, ruosteenestoaineita, kuten alkyloidut meripihkahapot ja -anhydridit, bakteriostaattisia aineita, hartsiutumista estäviä
15 aineita, metalleja deaktivoivia aineita, emulsioitumista estäviä aineita, sylinterin yläosan voiteluaineita, jäänestoaineita ja niiden kaltaisia. Keksintö on käyttökelpoinen lyijyttömien yhtä hyvin kuin lyijypitoisten polttoaineiden yhteydessä.

20 Tämän keksinnön seoksia sisältävät tiivisteet ovat myös tämän keksinnön piirissä. Nämä tiivisteet sisältävät yleensä yhtä tai useampaa yllä kuvattua öljyä ja noin 50 - noin 90 % keksinnön seosta käsittäen (A) vähintään yhden fenolin, (B) tuhkattoman dispergointiaineen ja valinnaisesti
25 sesti (C) polyalkeenin seoksen.

Seuraavat esimerkit liittyvät esiteltävän keksinnön voiteleviin seoksiin. Komponenttien määrä on painoprosentteina. Kunkin komponentin määrä sisältää tuotteessa olevan liuottimen.

Tuote esimerkistä	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C*</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>
A-2					11					
A-3		8								
A-6	10		9,5	9,5		8	9,9	9,9	9,9	
A-8										12
B-1		11			12					
B-3	10			9,5			10,2	10,1	12,1	
B-4			9,5			12				
B-5										8
B-7										
Polybuteeni ($\overline{Mn}=960$)	3			3		5	3,1			4
Stoddardin										
linotin		15	18	20	17	19	17,8	16	17,8	17
350 neutraali mineraaliöljy	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

* sisältää myös 0,2 paino-% esteröityä styreeni/maleiinihappoanhydridi-sekapolymeeriä

Bal. = Seoksen tasapaino

Vaikka keksintö on selitetty liittyen sen edullisiin suorituserityyihin, on ymmärrettävä, että sen monet muunnokset tulevat ilmeisiksi alan taitajille patenttiselitystä lukiessa. Siksi on ymmärrettävä, että tässä esitetyn keksinnön on tarkoitus kattaa tällaiset muunnokset, 5 mikäli ne ovat liitettyjen patenttivaatimusten piirissä.

Patenttivaatimukset:

1. Voiteluaineseos kaksitahtimoottoreihin, t u n -
n e t t u siitä, että se sisältää:

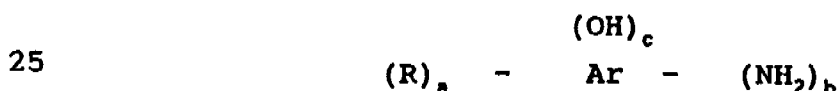
5 pääosin vähintään yhtä voitelevan viskositeetin
öljyä, joka on vapaata öljyistä, joiden viskositeetti on
yli tai vähintään 100 cSt 40 °C:n lämpötilassa,
riittävän määrän vähentämään tai estämään mäntien
kulumista seosta (A) sisältäen vähintään yhtä fenolia va-
10 littuna (A-1) aminofenolista ja (A-2) nitrofenolin ja ami-
nofenolin reaktiotuotteesta, ja (B) vähintään yhtä tuhka-
tonta dispergointiainetta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi

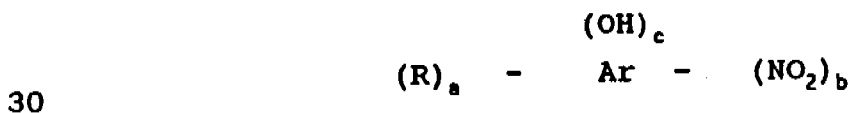
15 (C) jopa 10 paino-% polyalkeenia, jonka lukukeski-
määräinen moolimassa on noin 400 - noin 2 500.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että seos lisäksi sisältää jopa 25 pai-
no-% vähintään yhtä oleellisen inerttiä, tavallisesti nes-
20 temäistä orgaanista liuotinta.

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 3 mukai-
nen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aminofenolia
(A-1) kuvataan kaavalla:



ja nitrofenolia kuvataan kaavalla



missä kukin R itsenäisesti on hydrokarbyyliryhmä, jossa on
keskimäärin noin 10 - noin 400 hiiliatomia; (a), (b) ja
(c) ovat kukin itsenäisesti kokonaislukuja välillä 1 - 3
kertaa Ar:ssä olevien aromaattisten ydinten lukumäärä sil-
35 lällä ehdolla, että a:n, b:n ja c:n summa ei ylitä Ar:n tyy-

OK

dyttymättömien valenssien määrää; ja Ar on aromaattinen osa, joka on substituoitu 0 - 3:lla substituentilla valittuna ryhmästä, jonka muodostavat alempi alkyyli, alkoksyyli, nitro, halo tai kahden tai useamman näistä yhdistelmät.

5

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen seos, t u n - n e t t u siitä, että R on johdettu vähintään yhdestä polyalkeenista, jonka molekyyllipaino on noin 500 - noin 2 500.

10

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen seos, t u n - n e t t u siitä, että Ar on naftaleeniydin, bentseeniydin tai niiden seos.

7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen seos, t u n - n e t t u siitä, että a, b ja c ovat kukin 1.

15

8. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että aminoyhdiste on polyamiini tai hydroksimonoamiini.

20

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että tuhkaton dispergointiaine on Mannichin dispergointiaine, amiinidispergointiaine, typpipitoinen karboksyylidispergointiaine tai esteridispergointiaine, missä tuhkaton dispergointiaine sisältää hydrokarbyyliryhmän, joka on johdettu polyalkeenista, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on noin 500 -
noin 1 500.

25

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen seos, t u n - n e t t u siitä, että dispergointiaine (B) on amiinin ja hydrokarbyylisubstituoidun karboksyyliasylointiaineen reaktiolla valmistettu typpipitoinen karboksyylidispergointiaine, missä amiini on polyamiini ja asylointiaine on sukkiiniasylointiaine.

30

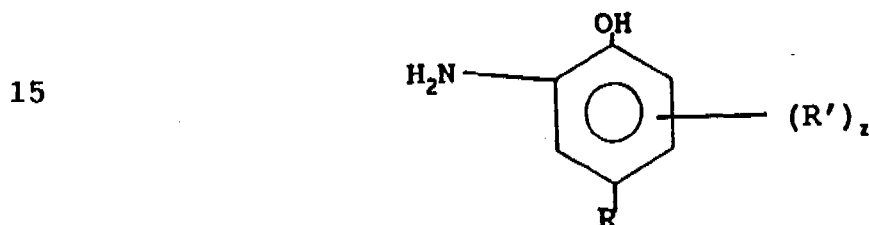
11. Patenttivaatimuksen 2 mukainen seos, t u n - n e t t u siitä, että polyalkeenin (C) lukukeskimääräinen moolimassa on noin 500 - noin 1 500.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että polyalkeeni (C) on polybuteeni.

13. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 12 mu-
kainen seos, t u n n e t t u siitä, että seos on vapaa
5 suodatetusta sylinteriöljystä tai sisältää jopa 3 paino-%
suodatettua sylinteriöljyä.

14. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 13 mu-
kainen seos, t u n n e t t u siitä, että seos on vapaa
isosteariinihaposta tai sen johdannaisista.

10 15. Patenttivaatimuksen 4 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että fenoli (A) on aminofenoli, jota
kuvataan kaavalla:



missä R on hydrokarbyyliryhmä, jossa on keskimäärin noin
20 30 - noin 400 hiiliatomia; R' on valittu ryhmästä alempi
alkyyli, alempi alkoksi, nitro ja halo; ja z on 0 tai 1.

16. Voiteluaine-polttoaineseos, t u n n e t t u
siitä, että se koostuu pääosin vähintään yhdestä polttoai-
neesta ja pieneltä osin minkä tahansa patenttivaatimuksis-
25 ta 1 - 15 mukaisesta seoksesta.

17. Menetelmä kaksitahtimoottorien mäntien kulumis-
sen vähentämiseksi tai estämiseksi, t u n n e t t u sii-
tä, että moottoria käytetään patenttivaatimuksen 16 mukai-
sella polttoaine-voiteluaineseoksella.

Patentkrav:

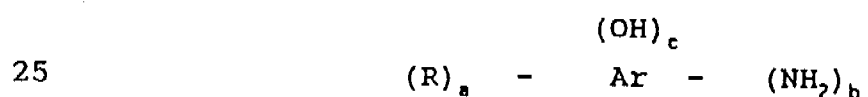
1. Smörjmedelkomposition för tvåtaktsmotorer, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en över-
 5 vägande del av åtminstone en olja med smörjande viskositet, varvid den är fri från oljor med en viskositet som överstiger eller är lika med 100 cSt vid 40 °C,

en tillräckligt stor mängd för reducering eller förhindrande av kolvslitage av en blandning av (A) åtmin-
 10 stone en fenol, vilken valts bland (A-1) en aminofenol och (A-2) en reaktionsprodukt av en nitrofenol och en aminoförening, och (B) åtminstone ett askfritt dispergermedel.

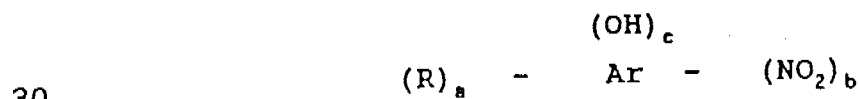
2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare omfattar (C) upp
 15 till ca. 10 vikt-% av ett polyalken med en talbaserad medelmolekylvikt från ca. 400 till ca. 2 500.

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare omfattar upp
 20 till ca. 25 vikt-% av åtminstone ett väsentligen inert, normalt flytande, organiskt utspädningsmedel.

4. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att aminofenolen (A-1) har formeln



och nitrofenolen har formeln



vari vart och ett R självständigt är en hydrokarbylgrupp med ca. 10 till ca. 400 kolatomer; a, b och c är vardera självständigt heltal från 1 upp till 3 gånger antalet när-
 35 varande aromatiska kärnor i Ar, med villkor att summan av a, b och c ej överstiger de omättade valenserna hos Ar;

och varje Ar är självständigt en aromatisk del, vilken substituerats med 0 - 3 substituenten, som valts bland lägre alkyl, alkoxyl, nitro, halogen eller kombinationer av två eller flera av dessa.

5 5. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att R deriverats från åtminstone ett polyalken med en molekyylvikt från ca. 500 till ca. 2 500.

6. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att Ar är en naftalenkärna, en ben-
10 senkärna eller blandningar av dessa.

7. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att a, b och c vardera är 1.

8. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 3,
k ä n n e t e c k n a d därav, att aminoföreningen är en
15 polyamin eller en hydroximonoamin.

9. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 3,
k ä n n e t e c k n a d därav, att det askfria disperger-
medlet (B) är en dispergerande Mannich-förening, ett ami-
nodispergermedel, ett kvävehaltigt karbonsyradispergerme-
20 del eller ett esterdispergermedel, varvid det askfria dis-
pergermedlet innehåller en hydrokarbylgrupp som deriverats
från ett polyalken med en talbaserad medelmolekylvikt från
ca. 500 till ca. 1 500.

10. Komposition enligt patentkravet 9, k ä n n e -
25 t e c k n a d därav, att dispergermedlet (B) är ett kvä-
vehaltigt karbonsyradispergermedel, vilket framställts
genom reagerande av en amin och ett hydrokarbylsubstitue-
rat karbonsyraacyleringsmedel, varvid aminen är en poly-
amin och acyleringsmedlet är ett succiniskt acyleringsme-
30 del.

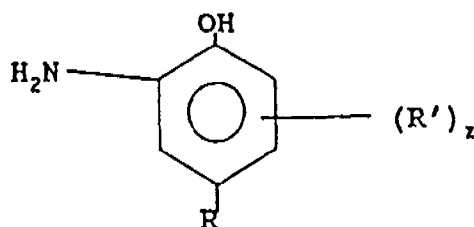
11. Komposition enligt patentkravet 2, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att polyalkenet (C) har en talbase-
rad medelmolekylvikt från ca. 500 till ca. 1 500.

12. Komposition enligt patentkravet 11, k ä n -
35 n e t e c k n a d därav, att polyalkenet (C) är polybu-
ten.

13. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 12, k ä n n e t e c k n a d därav, att kompositionen är fri från filtrerad cylinderolja eller innehåller upp till ca. 3 vikt-% filtrerad cylinderolja.

5 14. Komposition enligt något av patentkraven 1 - 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att kompositionen är fri från isostearinsyra eller derivat därav.

10 15. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att fenolen (A) är en aminofenol med formeln



15

20 vari R är en hydrokarbylgrupp med ett medeltal av ca. 30 till ca. 400 alifatiska kolatomer; R' har valts bland lägre alkyl, lägre alkoxi, nitro och halogen; och z är 0 eller 1.

16. Smörjmedel-bränsleblandning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en övervägande del av åtminstone ett bränsle och en mindre mängd av kompositionen enligt något av patentkraven 1 - 15.

25 17. Förfarande för reducering eller förhindrande av kolvslitage i en tvåtaktsmotor, k ä n n e t e c k n a t därav, att motorn drivs med bränsle/smörjmedel-blandningen enligt patentkrevet 16.