

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 951237 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 951237

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G 63/00
C08G 63/685
C10L 1/22

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 16.09.1993

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 16.03.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 16.03.1995

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 16.09.1993 PCT/US1993/008768
Internationell ansökan - International
application

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

17.09.1992 US 946222

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Mobil Oil Corporation, 3225 Gallows Road, Fairfax, WI 22037, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Baillargeon, David Joseph, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Cardis, Angeline Baird, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Heck, Dale Barry, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

4 • Johnson, Susan Wilkins, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

**Oligomeerisia/polymeerisia multifunktionaalisia lisäaineita tislepoltt oaineiden alhaisen lämpötilan ominaisuuksien
parantamiseksi**

Oligomeriska/polymeriska multifunktionella tillsattsämnen för att förb ättra lågtemperaturregenskaperna hos distillatbränslen

Oligomeerisia/polymeerisia multifunktionaalisia lisäaineita tislepoltttoaineiden alhaisen lämpötilan ominaisuuksien parantamiseksi - Oligomeriska/polymeriska multifunktionella till-sattsämnen för att förbättra lågtemperaturregenskaperna hos distillatbränslen

10 Tämä hakemus kohdistuu oligomeerisiin/polymeerisiin multifunktionaalisisiin lisäaineisiin, jotka on valmistettu yhdistämällä epoksideja ja anhydridejä sopivaan reaktiiviseen materiaaliin tuotteiden aikaansaamiseksi, jotka ovat hyödyllisiä tislepoltttoaineiden alhaisen lämpötilan ominaisuuksien parantamisessa, ja niitä sisältäviin polttoainekoostumuksiin.

15 Perinteisesti tislepoltttoaineiden alhaisen lämpötilan ominaisuuksia on parannettu lisäämällä kerosiinia, toisinaan hyvin suuria määriä (5 - 70 paino-%). Kerosiini laimentaa polttoaineessa olevaa vahaa, ts. pienentää vahan kokonaispainojaetta ja alentaa siten samenumispistettä, suodatettavuuslämpötilaa ja jähmettymispistettä samanaikaisesti.

25 Muita alalla tunnettuja lisäaineita on käytetty kerosiinin sijasta parantamaan tislepoltttoaineiden alhaisen lämpötilan ominaisuuksia. Monet näistä lisäaineista ovat polyolefiinimateriaaleja, joissa on riippuvia rasvahiilivetyryhmiä. Näillä lisäaineilla on rajoitettu aktiivisuusalue; useimmat kuitenkin parantavat polttoaineen ominaisuuksia alentamalla jähmettymispistettä ja/tai suodatettavuuslämpötilaa. Näillä samoilla lisäaineilla on vain vähän tai ei lainkaan vaikutusta polttoaineen samenumispisteeseen.

35 Tämän keksinnön lisäaineet alentavat tehokkaasti tislepoltttoaineen samenumispistettä ja kylmän suodattimen tukkeutumispistettä (CFPP) ja saavat näin ollen aikaan parannetut alhaisen lämpötilan polttoaineominaisuudet ja tarjoavat ainutlaa-

tuisen ja hyödyllisen edun verrattuna tunnettuihin tislepolttoaineen lisäaineisiin.

Uusia polyesteri- ja modifioituja polyesterioligomeereja/polymeereja on valmistettu ja niiden on havaittu olevan yllättävän aktiivisia vahakiteen modifiointilisäaineita tislepolttoaineille. Tislepolttoainekoostumuksilla, jotka sisältävät $\leq 0,1$ paino-% tällaisia lisäaineita, on merkittävästi parannettu alhaisen lämpötilan virtausominaisuudet, ts. alhaisempi samenumismipiste ja alhaisempi CFPP-suodatettavuuslämpötila. Esillä olevan keksinnön mukaiset lisäaineet valmistetaan anhydridistä tai vastaavasta haposta, epoksidista tai vastaavasta diolista ja valinnaisesti uretaanin edeltäjäyhdisteestä, kuten isosyanaatista tai aktivoidusta karbamaatista tai sopivasta reaktiivisesta materiaalista, alkyylihalidista, diepoksidista, dianhydridistä, polyoleista jne.

Nämä lisäaineet ovat oligomeerisia ja/tai polymeerisia esteri-rituotteita, joissa on pitkäketjuisia ja/tai lineaarisia riippuvia hydrokarbyyliryhmiä, jotka ovat toisistaan riippumatta ja säännönmukaisesti kiinnittyneet oligomeeri/polymeerirakenteen perusrunkoon. Hydrokarbyyliryhmä sisältää koko tässä hakemuksessa käytettynä alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, aralkyyli-, alkaryyliryhmät ja valinnaisesti siihen voivat kuulua 1 - noin 300 hiiliatomia sisältävät sykliset ja polysykliset R-ryhmät, kuten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 jne. Nämä esterit ovat peräisin sellaisten monomeerien sopivan yhdistelmän polymeroinnista, joihin kuuluu (1) yksi tai useampia epoksideja, joista ainakin yksi on pitkäketjuinen (vähintään C_{12}), (2) yksi tai useampia anhydridejä ja valinnaisesti (3) uretaanin edeltäjäyhdiste, kuten isosyanaatti, di-isosyanaatti tai aktivoidut karbamaatit, (4) reaktiivinen materiaali, esim. epoksihalidit, diepoksidit, karbamaatit, dianhydridi, polyolit jne, jotka saattavat toimia ketjunsiiirtoaineena, ketjunpäättäjänä, ketjunpidentäjänä ja/tai ketjunsilloitusaineena. Vaihtoehtoi-

sesti voidaan käyttää kondensaatioreaktiota, jossa poistuu vettä tai muuta sivutuotetta, samojen oligomeeri/polymeeriestereiden valmistukseen monomeeriseoksesta, joka voi sisältää (1) yhtä tai useampia dioleja, (2) yhtä tai useampia dihapon vastineita (anhydridiä, dihapoa, dihapokloridia jne) ja valinnaisesti (3) samoja reaktiivisia materiaaleja kuin edellä lueteltiin.

Lisäksi oligomeeristen ja/tai polymeeristen esterituotteiden, jotka on johdettu edellä kuvatulla tavalla, voidaan antaa edelleen reagoida lisäreagenssien kanssa toisessa synteettisessä vaiheessa niiden reaktiivisten pääteryhmien tai muiden riippuvien ryhmien derivoimiseksi, sulkemiseksi tai modifioimiseksi muulla tavoin, jotka on liitetty pitkin alkuperäisen oligomeerisen/polymeerisen esterin runkoa. Näitä lisäreagensseja voivat olla esimerkiksi amiinit tai alkoholit, jotka toimisivat konvertoiden oligomeerisessä/polymeerisessä esterituotteessa olevat jäännöshapot ja -anhydridit vaihtoehdoiksi karboksyyli johdannaisiksi, kuten amideiksi, imideiksi, suoloiksi, estereiksi jne. Samoin jäännösepoksidit konvertoitaisiin amiini- ja eetteriaddukteiksi. Nämä esimerkit kuvaavat, mutta eivät rajoita ajatusta alkuperäisen oligomeerisen/polymeerisen esterituotteen saattamisesta jälkireaktioon sen alkuperäisen kemiallisen funktionaalisuuden modifioimiseksi.

Nämä oligomeeriset/polymeeriset esterit ovat rakenteellisesti hyvin erilaisia kuin tunnetut polymeerit vahakiteen modifiointiaineiden luokat. Tunnetut polymeeriset vahakiteen modifiointiaineet ovat yleensä olefiinimonomeerien radikaali-ketjureaktiotuotteita, jolloin saadulla polymeerillä on täyshiilirunko. Tämän keksinnön materiaalit ovat epoksidien (tai diolien) ja anhydridien (tai vastaavien happojen) kondensatiotuotteita, jotka antavat polymeerisia rakenteita, joissa esterifunktiot ovat jakautuneet tasaisesti pitkin polymeeri-

runkoa.

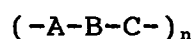
5 Nämä uudet lisäaineet ovat erityisen tehokkaita tislepoltto-
aineiden samenemispisteen alentamisessa ja ne parantavat näin
ollen tällaisten polttoaineiden alhaisen lämpötilan vir-
tausominaisuuksia käyttämättä mitään kevyttä hiilivetylaimen-
ninta, kuten kerosiinia. Lisäksi suodatettavuusominaisuudet
paranevat, mitä osoittavat alhaisemmat CFPP-lämpötilat. Näin
10 ollen tämän keksinnön lisäaineet osoittavat multifunktionaa-
lista aktiivisuutta tislepolttoaineissa.

Näiden lisäaineiden koostumukset ovat ainutlaatuiset. Myös
lisäainekonsentraatit ja tällaisia lisäaineita sisältävät
polttoainekoostumukset ovat ainutlaatuisia. Samoin menetelmät
15 näiden lisäaineiden, lisäainekonsentraattien ja poltto-
ainekoostumusten valmistamiseksi ovat ainutlaatuisia.

Tämän keksinnön päätavoitteena on parantaa tislepolttoainei-
den alhaisen lämpötilan virtausominaisuuksia. Nämä uudet li-
20 säaineet ovat erityisen tehokkaita alentamaan tislepolttoai-
neiden samenemispistettä ja parantamaan näiden tällaisten pol-
ttoaineiden alhaisen lämpötilan virtausominaisuuksia käyttä-
mättä mitään kevyttä hiilivetylaimenninta, kuten kerosiinia.
Lisäksi suodatettavuusominaisuudet paranevat, mitä osoittavat
25 alhaisemmat CFPP-lämpötilat. Näin ollen tämän keksinnön lisä-
aineissa on multifunktionaalista aktiivisuutta tislepolttoai-
neissa.

Yleisesti esillä olevan keksinnön reaktiotuotteita voidaan
30 käyttää mikä tahansa tehokas määrä halutun aktiivisuusasteen
aikaansaamiseen tislepolttoaineiden alhaisen lämpötilan omi-
naisuuksien parantamiseksi. Monissa sovellutuksissa tuotteita
käytetään tehokkaasti noin 0,001-10 painoprosentin määrät ja
edullisesti alle 0,01 %:sta noin 5 %:iin koostumuksen koko-
35 naispainosta.

Tämän keksinnön lisäaineilla on kampamaiset rakenteet, joissa kriittinen lukumäärä lineaarisia hydrokarbyyliiryhmiä on kiinnittynyt oligomeerisen/polymeerisen polyesterin runkoon. Nämä lisäaineet ovat reaktiotuotteita, jotka on saatu yhdistämällä kaksi tai valinnaisesti useampia monomeereja eri suhteissa käyttäen kondensaatiopolymerointiin tarkoitettua standarditekniikkaa. Näille vahakiteen modifiointiaineille, jotka ovat tehokkaita alentamaan samenumismipistettä, ovat tunnusomaisia vaihtelevat ko-oligomeerit/kopolymeerit (tai valinnaisesti terpolymeerit jne), jotka ovat seuraavaa tyyppiä:



jossa $n \geq 1$.

Eräs monomeerien yhdistelmä voi sisältää (A) yhtä tai useampia anhydridejä, (B) yhtä tai useampia epoksideja, joista yksi on pitkäketjuinen epoksidi (C_{12}), (C) uretaanin edeltäjäyhdistettä, kuten isosyanaattia, di-isosyanaattia tai aktivoitua karbamaattia ja valinnaisesti (D) reaktiivista materiaalia, esim. alkyylialalidia, diepoksidia, dianhydridiä jne, jotka voivat toimia ketjunsiiirtoaineena, ketjunpäättäjänä, ketjunpidentäjänä ja/tai ketjun silloitusaineena. Vaihtoehtoisesti toinen monomeerien yhdistelmä, jossa alhaisen moolimassan sivutuotteiden poisto liittyy kondensaatioreaktioon, voi sisältää (A) yhtä tai useampia dihapppoa vastaavia aineita (anhydridiä, dihapppoa, dihapppokloridia jne), (B) yhtä tai useampia dioleja ja valinnaisesti (C) samoja reaktiivisia materiaaleja kuin edellä lueteltiin. Komonomeeristökiömetria voi vaihdella laajasti siten, että $A:B=1:1-2:1$ tai edullisesti $A:B = 1:1,5-1,5:1$ tai kaikkein edullisimmin $A:B = 1:1,1 - 1,1:1$. Komonomeeri C korvaa jonkin osan komonomeerista A, yleensä $\leq 50\%$ A:n moolimäärästä koko monomeeriseoksessa. Valinnaiset termonomeerit, komponentti D, voivat korvata jonkin osan A:sta tai B:stä edellä mainituilla stökiömetrisillä

alueilla.

Vähintään yksi ja valinnaisesti useampi kuin yksi monomeereista sisältää riippuvia, lineaarisia hydrokarbyyliryhmiä. Nämä kriittiset, lineaariset riippuvat hydrokarbyyliryhmät ovat yleensä pituudeltaan C_{12} tai yli sen.

Tämän keksinnön lisäaineet voidaan ryhmitellä luokkiin perustuen selviin rakenne- ja koostumuseroihin, joita kuvataan seuraavassa. Valittujen lisäaineiden valmistus esitetään esimerkeissä 1 ja 2. Lisäainekoostumukset ja niiden vastaava suorituskyky samenessijapisteiden ja CFPP-arvon suhteen esitetään taulukossa 1.

Luokka A: Epoksidin, anhydridin ja isosyanaatin seokset (taulukko 1)

Menestykselliset lisäaineet voivat olla ABC-tyyppisiä oligomeereja/polymeereja, jotka voidaan valmistaa anhydridistä (monomeeri A), pitkäketjuisesta epoksidista (monomeeri B) ja isosyanaatista (monomeeri C). Tällaisesta reagenssien seoksesta peräisin olevat reaktiotuotteet ovat modifioituja oligomeerisia/polymeerisia estereitä, jotka sisältävät funktionaalisia uretaaniryhmiä. Isosyanaattimonomeerikomponenttiin ei kohdistu mitään rakenteellisia rajoituksia. Isosyanaatti on yleensä pienehkö komponentti anhydridiin verrattuna ja sitä voi olla läsnä 0,001 paino-% tai enemmän. Reagenssiseokset voivat sisältää esimerkiksi aromaattisia isosyanaatteja, esim. fenyyli-isosyanattia, tyypit 75 - 76, tai alkyyli-isosyanaatteja, esim. oktadekyyli-isosyanaattia, tyypit 78 - 79. Vertailun vuoksi koostumuksella, josta anhydridi on jätetty pois (kts. tyyppi 77), on alhainen lisäaineaktiivisuus. Näin ollen täydellä epoksidi/anhydridi/isosyanaattiseoksella on todistettava etu verrattuna koostumuksiin, joista yksi komponenteista puuttuu.

Tyypillistä synteesiä kuvaavat esimerkin 1 tyyppin 78 alkyylisisosyanaattimodifioidut oligomeerit/polymeerit.

Luokka B: Epoksidin, anhydridin ja isatoiinihappoanhydridin seokset (taulukko 1)

Menestyksellisiä lisäaineita voivat olla ABC-tyyppiset oligomeerit/polymeerit, jotka voidaan valmistaa anhydridistä (monomeeri A), pitkäketjuisesta epoksidista (monomeeri B) ja isatoiinihappoanhydridistä (monomeeri C). Tällaisesta reagenssien seoksesta peräisin olevat reaktiotuotteet ovat modifioituja oligomeerisia/polymeerisia estereitä, jotka sisältävät funktionaalisia uretaaniryhmiä (samantapaisia kuin luokassa A). Isatoiinihappoanhydridi on kuitenkin ainutlaatuisella tavalla funktionaalisen uretaani- tai karbamaattiryhmän reaktiivinen lähde, joka lopulta liitetään reaktiotuotteen. Isatoiinihappoanhydridi on yleensä pienehkö komponentti verrattuna anhydridiin ja sitä voi olla läsnä 0,001 paino-% tai enemmän. Reagenssiseokset voivat sisältää esimerkiksi erityyppisiä anhydridejä, esim. aromaattisia anhydridejä; tai alkyylimieripihkahappoanhydridejä. Vertailun vuoksi koostumuksella, jossa käytetään pelkästään isatoiinihappoanhydridiä ja epoksidia ilman niihin liittyvää anhydridiä, on alhainen lisäaineaktiivisuus (kts. kohta 80).

Tyypillistä synteesiä kuvaavat esimerkin 2 tyyppin 83 isatoiinihappoanhydridimodifioidut oligomeerit/polymeerit.

Reaktiot voidaan suorittaa laajasti vaihtelevissa olosuhteissa, joiden ei uskota olevan kriittisiä. Reaktiolämpötilat voivat vaihdella välillä noin 100 - 225 °C, edullisesti välillä 110 - 180 °C ympäristön tai itsekehittyvässä paineessa. Hieman korkeampia paineita voidaan kuitenkin haluttaessa käyttää. Valitut lämpötilat riippuvat suurimmaksi osaksi kulloistakin reagensseista ja siitä käytetäänkö liuotinta vai ei.

Reaktiot voidaan myös suorittaa ilman mitään liuottimia. Kuitenkin jos liuotinta käytetään, se on tyypillisesti hiilivetyliuotin kuten ksyleeni, mutta mitä tahansa polaaritonta, reagoimatonta liuotinta voidaan käyttää mukaanluettuna bentseeni ja tolueeni ja/tai niiden seokset.

Reagensseja voidaan käyttää molaarisissa suhteissa, alle molaaristen suhteiden tai yli molaaristen suhteiden.

Reaktioaikojen ei myöskään uskota olevan kriittisiä. Prosessi suoritetaan yleensä noin 1 - 24 tunnin tai pitemmän ajan aikana.

Yleisesti esillä olevan keksinnön reaktiotuotteita voidaan käyttää mikä tahansa määrä, joka on tehokas aikaansaamaan halutun aktiivisuusasteen tislepolttoaineiden alhaisen lämpötilan ominaisuuksien parantamiseksi. Monissa sovellutuksissa tuotteita käytetään tehokkaasti noin 0,001 - 10 painoprosentin määrät ja edullisesti alle 0,01 %:sta noin 5 %:iin koostumuksen kokonaispainosta.

Näitä lisäaineita voidaan käyttää yhdessä muiden tunnettujen alhaisen lämpötilan polttoainelisiäineiden (dispergointiaineiden jne) kanssa, joita käytetään niiden aiottuun tarkoitukseen.

Tarkasteltavat polttoaineet ovat nestemäisiä hiilivetypolttoaineita mukaanluettuna tislepolttoaineet ja polttoöljyt. Näin ollen polttoöljyt, joita voidaan parantaa esillä olevan keksinnön mukaisesti, ovat hiilivetyjakeita, joiden alkukiehumispiste on vähintään noin 121,1 °C ja loppukiehumispiste korkeintaan noin 398,9 °C ja jotka kiehuvat oleellisesti jatkuvasti läpi koko tislausalueensa. Tällaiset polttoöljyt tunnetaan yleisesti tislepolttoöljyinä. On kuitenkin ymmärrettävä, ettei tämä termi rajoitu suoratislejakaisiin. Tislepolt-

toöljyt voivat olla suoratislepolttoöljyjä, katalyyttisesti tai termisesti krakattuja (mukaanluettuna hydrokrakatut) tislepolttoöljyjä tai suoratislepolttoöljyjen, naftojen yms. seoksia suoratisleraaka-aineiden kanssa. Lisäksi tällaisia polttoöljyjä voidaan käsitellä hyvin tunnettujen kaupallisten menetelmien, kuten happo- tai emäskäsittelyn, hydrauksen, liuotinpuhdistuksen, savikäsittelyn jne mukaisesti.

Tislepolttoöljyille ovat tunnusomaisia niiden suhteellisen alhaiset viskositeetit, jähmettymispisteet yms. Pääasiallinen ominaisuus, jonka karakterisoi tarkasteltavat hiilivedyt, on kuitenkin tislausalue. Kuten edellä mainittiin tämä alue on välillä noin 121,1 - 398,9 °C. On selvää, että jokaisen yksittäisen polttoöljyn tislausalue kattaa kapeamman kiehumisalueen, joka joka tapauksessa osuu edellä määriteltuihin rajoihin. Niinikään jokainen polttoöljy kiehuu oleellisesti jatkuvasti läpi koko tislausalueensa.

Polttoöljyjen joukosta tarkastellaan polttoöljyjä nrot 1, 2 ja 3, joita käytetään lämmityksessä, diesel-polttoöljyinä ja suihkumoottoripolttoaineina. Kotitalouden polttoöljyt noudattavat yleensä spesifikaatiota, joka on esitetty ASTM-normissa D396-48T. Diesel-polttoaineiden spesifikaatiot määritellään ASTM-normissa D975-48T. Tyypilliset suihkumoottoripolttoaineet määritellään normissa Military Specification MIL-F-5624B.

Seuraavat esimerkit ovat ainoastaan valaisevia, eikä niiden ole tarkoitettu rajoittavan tämän keksinnön suojaapiiriä.

Esimerkki 1

Lisäainetyypin 78 valmistus

Ftaalihappoanhydridiä (26,7 g, 0,18 mol; esim. yhtiöltä Aldrich Chemical Co.), oktadekyyli-isosyanaattia (6,11 g, 0,02 mol; esim. yhtiöltä Aldrich Chemical Co.), 1,2-epoksioktade-

kaania (57,0 g, 0,20 mol; esim. Vikolox 18, valmistaja Viking Chemical), trietyyliamiinia (0,61 g, 0,006 mol; esim. yhtiöltä Aldrich Chemical Co.) ja 4-dimetyyliaminopyridiiniä (0,12 g, 0,0010 mol; esim. DMAP, valmistaja Nepera, Inc.) yhdistettiin ja kuumennettiin 110 °C:ssa 26 tuntia ja 140 °C:ssa 20 tuntia. Reaktioseos kuumasuodatettiin alumiinioksidin (noin 20 %) ja Celite-valmisteen sekakerroksen läpi, jolloin saatiin 80,2 g lopullista tuotetta.

10 Esimerkki 2

Lisäainetyypin 83 valmistus

C₁₈₋₂₄-alkyyliimeripihkahappoanhydridiä (56,8 g, 0,112 mol), isatoiinihappoanhydridiä (2,12 g, 0,0125 ml; esim. yhtiöltä PMC, Inc.), 1,2-epoksioktadekaania (35,6 g, 0,125 mol; esim. Vikolox 18, valmistaja Viking Chemical), trietyyliamiinia (0,25 g, 0,0025 mol; esim. yhtiöltä Aldrich Chemical Co.) ja 4-dimetyyliaminopyridiiniä (0,08 g, 0,0006 mol; esim. DMAP, valmistaja Nepera, Inc.) yhdistettiin ja kuumennettiin 110 °C:ssa 5 tuntia ja 140 °C:ssa 17 tuntia. Reaktioseos kuumasuodatettiin sitten alumiinioksidin (noin 20 %) ja Celite-valmisteen sekakerroksen läpi, jolloin saatiin 84,8 g lopullista tuotetta.

Lisäainekonsentraatin valmistus

Valmistettiin kokonaistilavuudeltaan 100 ml:n konsentraattiliuos liuottamalla 10 g lisäainetta sekaksyleeniliuottimeen. Kaikki lisäainekonsentraatissa olevat liukenemattomat hiukasmaiset aineet poistettiin suodattamalla ennen käyttöä.

30 Koepolttoaine

Seuraavaa koepolttoainetta käytettiin lisäsaineaktiivisuuden seulontaan:

API-ominaispaino	31,5
Samenemispiste (°C)	-5,9
35 CFPP (°C)	-10,0

Jähmettymispiste (°C)	-12,2
Tislautuminen (°C; D86) alku-kp.	171,1
10 %	226,1
50 %	278,9
90 %	337,8
loppu-kp.	367,2

Koemenettelyt

Lisäaineella käsitellyn tislepolttoaineen samenenemispiste määriteltiin käyttäen automaattista samenenemispistekoetta, joka perustuu kaupallisesti saatavaan Herzogin samenenemispisteen määrittäislaitteeseen; kokeen jäähtytysnopeus on noin 1 °C/min. Tämän koepöytäkirjan tulokset korreloivat hyvin ASTM D2500-menetelmien kanssa. Kokeen nimitys (seuraavassa) on "Herzog".

Alhaisen lämpötilan suodatettavuus määritettiin käyttäen kylmän suodattimen tukkeutumispistekoetta (CFPP). Tätä koemenettelyä on kuvattu julkaisussa "Journal of the Institute of Petroleum", Vol. 52, nro 510, kesäkuu 1966, sivut 173 - 185.

Koetulokset on merkitty taulukkoon 1.

Tämän keksinnön tuotteet edustavat merkittävää vahakiteen modifiointilisäaineiden uutta sukupolvea, jotka aineet ovat huomattavasti tehokkaampia kuin aikaisemmin tunnetut lisäaineet. Ne edustavat elinkykyistä vaihtoehtoa keraasiinin käytölle parannettaessa diesel-polttoaineen alhaisen lämpötilan suorituskykyä.

**Taulukko 1: Funktionaalisia uretaaniryhmiä sisältäviä modifioituja polyestereitä
Luokat A & B**

Tyyppi	Epoksidi	Uretaanin edeltäjäyhdiste	Anhydridi	Moolisuhde	Samenenemispiste (Herzog)	CFPP	Suorituskyvyn parannus (F)
Luokka A: Isosyanaatti/anhydridiseokset							
Polttoaine B; 500 ppm lisäainetta							
75	Vikolox 18	Fenyyl-i-isosyanaatti	Ftaalihappoanhydridi	1/0, 1/0,9	3,5	6	
76	Vikolox 18	Fenyyl-i-isosyanaatti	Ftaalihappoanhydridi	1/0,25/0,75	3,5	7	
77	Vikolox 18	C18-isosyanaatti		1/1	1,1	2	
78	Vikolox 18	C18-isosyanaatti	Ftaalihappoanhydridi	1/0,1/0,9	3,6	6	
79	Vikolox 18	C18-isosyanaatti	Ftaalihappoanhydridi	1/0,25/0,75	3,1	6	
Luokka B: Seka-anhydridit							
Polttoaine B; 500 ppm lisäainetta							
80	Vikolox 18	Isatoiniihappoanhydridi		1/1	0,7	0	
81	Vikolox 18	Isatoiniihappoanhydridi	Ftaalihappoanhydridi	1/0,1/0,9	3,1	4	
82	Vikolox 18	Isatoiniihappoanhydridi	Ftaalihappoanhydridi	1/0,02/0,98	3,6	5	
83	Vikolox 18	Isatoiniihappoanhydridi	C18-24-meripihka- happoanhydridi	1/0,1/0,9	3,6	4	
84	Vikolox 18	Isatoiniihappoanhydridi	C18-24-meripihka- happoanhydridi	1/0,25/0,75	3,2	4	

Liite 1. Selitykset

	CFPP:	kylmän suodattimen tukkeutumis piste
	DMAP:	4-dimetyyliaminopyridiini
5	Herzog:	samenemispistekoe; Herzog-menetelmä
	Isatoiinihappo- anhydridi:	2H-3,1-bentsoksatsiini-2,4-dioni (2-amino- bentsoehapon sisäinen karbonyyliaddukti).
	Ftaalihappo- anhydridi:	1,2-bentseenidikarboksyylianhydridi
10	Vikolox "N":	Lineaarinen 1,2-epoksialkaani, jossa N = alkyyliketjun hiilten lukumäärä; N = 12, 14, 16, 18, 20, 20 - 24, 24 - 28, 30+.

Patenttivaatimukset

1. Multifunktionaalinen alhaisen lämpötilan ominaisuuksia modifioiva tislepolttoaineen lisäaine, t u n n e t t u siitä, että se koostuu sellaisesta polymeerisesta ja/tai oligomeerisesta ester/uretaanilisäainereaktiotuotteesta, joka on valmistettu polymeroimalla tai oligomeroimalla sellaisten monomeerien sopivaa yhdistelmää, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluu (1) yksi tai useampia pitkäketjuisia epoksidadeja tai vastaavia dioleja, (2) yksi tai useampia anhydridejä tai vastaavia dihapvoja, (3) uretaanin edeltäjäyhdiste, joka on valittu isosyanaateista, di-isosyanaateista tai aktivoitusta karbamaatista tai yhdisteiden (1), (2) tai (3) seokset, ja (4) valinnaisesti sopiva reaktiivinen materiaali, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat epoksihalidit, diepoksidit, dianhydridit tai polyolit vaihtelevissa moolisuhteissa sopivissa ajan, lämpötilan ja paineen olosuhteissa, jotka tuottavat haluttuja ester/uretaanilisäainetuotteita, jotka tuotteet sisältävät polymeerisia rakenteita, joissa on ester- ja uretaanifunktioita ja pitkäketjuisia hydrokarbyyliryhmiä ja kautuneena toisistaan riippumatta ja säännönmukaisesti pitkin polymeerirunkoa ja että hydrokarbyyliryhmä on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, alkanyyli-, aralkyyli-ryhmät, jotka voivat olla syklisiä tai polysyklisiä, ja että mainitun esterilisäainetuotteen on (5) annettu valinnaisesti jälkireagoida sopivien reaktiivisten amiinien, alkohalien tai tällaisten amiinien ja alkohalien seoksen kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lisäainereaktiotuote, t u n n e t t u siitä, että mainittu lisäaine on valmistettu monomeereista, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat (1) epoksidit, joista ainakin yksi on pitkäketjuinen, anhydridit ja isosyanaattiseokset, (2) epoksidit, joista ainakin yksi on pitkäketjuinen (C_{12}), anhydridit ja isatoliinihapoanhydridiseokset.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen lisäainereaktiotuote,
t u n n e t t u siitä, että mainitut tuotteet, jotka on sii-
nä kuvattu valmistetuksi mainituista monomeereista tai niiden
jälkireagoineiksi oligomeeri- tai polymeeriestereiksi, ovat
5 taulukossa 1 esitetyn mukaisia.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lisäainetuote,
t u n n e t t u siitä, että ainakin yhdessä mainituista mo-
nomeereista ja valinnaisesti useammassa kuin yhdessä on riip-
10 puva hydrokarbyyliryhmä, jonka pituus on vähintään C_{12} tai
suurempi.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lisäainetuote,
t u n n e t t u siitä, että monomeerit ovat ftaalihappoan-
15 hydridi, oktadekyyli-isosyanaatti ja 1,2-epoksioktadekaani.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lisäainetuote,
t u n n e t t u siitä, että monomeerit ovat C_{18-24} -alkyylime-
ripihkahappoanhydridi, isatoiinihappoanhydridi ja 1,2-epok-
20 sioktadekaani.

7. Menetelmä multifunktionaalisen, alhaisen lämpötilan omi-
naisuuksia modifioivan tislepolttoaineen polymeerisen ja/tai
oligomeerisen esteriuuretaanireaktiotuotteen valmistamiseksi,
25 t u n n e t t u siitä, että polymeroidaan tai oligomeroidaan
sellaisten monomeerien sopivaa yhdistelmää, jotka on valittu
ryhmästä, johon kuuluu (1) yksi tai useampia pitkäketjuisia
epoksideja tai vastaavia dioleja, (2) yksi tai useampia an-
hydridejä tai vastaavia dihapvoja tai yhdisteiden (1) ja (2)
30 seoksia ja (3) uretaanin edeltäjäyhdiste, joka on valittu
ryhmästä, johon kuuluvat isosyanaatit, di-isosyanaatit, isa-
toiinihappoanhydridi tai aktivoituneet karbamaatit ja (4) valin-
naisesti yhdessä sopivan reaktiivisen materiaalin kanssa,
joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat epoksihalidit, di-
35 epoksidit, dianhydritit tai polyolit, vaihtelevissa moo-

- lisuhteissa sopivissa ajan, lämpötilan ja paineen olosuhteissa, ja että reagenssien moolisuhteet vaihtelevat ekvimolaarisesta yli molaariseen tai alle molaariseen suhteeseen, lämpötiloissa, jotka vaihtelevat välillä noin 50 - 250 °C ja paineissa, jotka vaihtelevat ilmakehän paineesta hieman korkeampiin paineisiin, aikoja, jotka vaihtelevat välillä 1 - 48 tuntia ja pitempään, jolloin saadaan haluttu ester/uretaanilisäainetuote, joka sisältää polymeerisia rakenteita, joissa on ester- ja uretaanifunktioita ja pitkäketjuisia hydrokarbyyliryhmiä jakautuneena toisistaan riippumatta ja säännönmukaisesti pitkin polymeerirunkoa, ja että hiilivetyryhmä on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyyl-, alkenyyli-, aryyli-, aralkyyli- ja alkaryyliryhmät, jotka voivat olla syklistä tai polysyklisiä, ja että mainitun esterilisäainereaktiotuotteen (5) annetaan valinnaisesti jälkireagoida sopivan reagenssin kanssa, joka on valittu sopivista reaktiivisista amiineista ja alkoholeista tai tällaisten amiinien ja alkoholien seoksista.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin yhdessä mainituista monomeereista ja valinnaisesti useammassa kuin yhdessä on riippuva hydrokarbyyliryhmä, jonka pituus on vähintään C₁₂ tai suurempi.
9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeerit ovat ftaalihappoanhydridi, 1,2-epoksioktadekaani ja oktadekyyli-isosyanaatti.
10. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeerit ovat isatoliinihappoanhydridi, C₁₈₋₂₄-alkyyliimeripihkahappoanhydridien seos ja 1,2-epoksioktadekaani.
11. Polttoaineen lisäainekonsentraatti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää sopivan suurehkon määrän nestemäistä

hiilivetyliuotinta, johon on liuotettu pienehkö määrä patenttivaatimuksen 1 mukaista alhaisen lämpötilan ominaisuuksia modifioivaa polttoaineen lisäainereaktiotuotetta.

- 5 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen polttoaineen lisäainekonsentraatti, t u n n e t t u siitä, että konsentraatti, jonka kokonaistilavuus on noin 100 ml, sisältää noin 10 g mainittua lisäainereaktiotuotetta liuotettuna siihen.
- 10 13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen polttoaineen lisäainekonsentraatti, t u n n e t t u siitä, että mainittu liuotin on valittu ryhmästä, johon kuuluvat ksyleeni, sekaksyleenit ja tolueeni.
- 15 14. Nestemäinen hiilivetypoltttoainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pääosin mainittua polttoainetta ja pienehkön määrän multifunktionaalisia, alhaisen lämpötilan ominaisuuksia modifioivia tislepoltttoaineen lisäaineita, jotka sisältävät polymeerista ja/tai oligomeerista esteri/ure-
- 20 taanilisäainereaktiotuotetta, joka on valmistettu polymeroimalla tai oligomeroimalla sellaisten monomeerien sopivaa yhdistelmää, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluu (1) yksi tai useampia pitkäketjuisia epoksideja tai vastaavia dioleja, (2) yksi tai useampia anhydridejä tai vastaavia dihappoja ja
- 25 (3) uretaanin edeltäjäyhdiste, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat isosyanaatit, di-isosyanaatit tai aktivoidut karbamaatit tai isatoiinihappoanhydridi ja (4) valinnaisesti sopiva reaktiivinen materiaali, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat epoksihalidit, diepoksidit, dianhydridit tai
- 30 polyolit, vaihtelevissa molaarisissa suhteissa sopivissa ajan, lämpötilan ja paineen olosuhteissa, mikä tuottaa haluttua esteri/uretaanilisäainetuotetta, joka tuote sisältää polymeerirakenteita, joissa on esteri/uretaanifunktioita ja pitkäketjuisia hydrokarbyyliryhmiä jakautuneena toisistaan
- 35 riippumatta ja säännönmukaisesti pitkin polymeerirunkoa, ja

että hydrokarbyyliryhmä on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, alkaryyli- ja aralkyyli-ryhmät ja se voi olla syklinen tai polysyklinen, ja että mainitun esterin/uretaanilisäainereaktiotuotteen on annettu (5) jälki-
5 reagoida sopivan reagenssin kanssa, joka on valittu sopivista amiineista ja alkoholeista tai tällaisten amiinien ja alkoholi-
lien seoksesta.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen polttoainekoostumus,
10 t u n n e t t u siitä, että lisäainereaktiotuote on valmistettu monomeereista, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat (1) anhydritit ja epoksidit komonomeereina, (2) sekä epoksidit ja anhydritit komonomeereina, (3) sekä anhydritit ja epoksidit komonomeereina tai ne ovat (5) jälkireagoineita
15 oligomeerisia tai polymeerisia estereitä.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen polttoainekoostumus,
t u n n e t t u siitä, että lisäainereaktiotuotteet, jotka on siinä kuvattu valmistetuksi (1) anhydrideistä, isosyanaateista ja epoksidikomonomereista, (2) epoksidadeista, anhydrideistä ja isatoliinihappoanhydrideistä tai jotka ovat jälkireagoineita oligomeerisia tai polymeerisia estereitä, ovat
20 taulukossa 1 esitetyn mukaisia.

17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen polttoainekoostumus,
25 t u n n e t t u siitä, että vähintään yhdessä mainituista monomeereista ja valinnaisesti useammassa kuin yhdessä on riippuva hydrokarbyyliryhmä, jonka pituus on vähintään C_{12} tai suurempi.

18. Patenttivaatimuksen 15 mukainen polttoainekoostumus,
30 t u n n e t t u siitä, että monomeerit ovat ftaalihappoanhydridi, 1,2-epoksioktadekaani ja oktadekyyli-isosyanaatti.

19. Patenttivaatimuksen 15 mukainen polttoainekoostumus,
35

t u n n e t t u siitä, että monomeerit ovat C_{18-24} -alkyylime-
ripihkahappoanhydridien seos, isatoiinihappoanhydridi ja 1,2-
epoksioktadekaani.

- 5 20. Patenttivaatimuksen 15 mukainen polttoainekoostumus,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 0,001 - 10 pai-
no-% koostumuksen kokonaispainosta laskettuna esterilisäaine-
reaktiotuotetta.