(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 944607 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 944607

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C10L 1/22

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **02.04.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.10.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.10.1994**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **02.04.1993 PCT/GB1993/000698**

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

03.04.1992 GB 9207383

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **The Associated Octel Company Limited,** 23 Berkeley Square London W1X 6DT, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Russell, Trevor John,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 • **Papachristos, Miltiades James,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 • **Burton, Jeremy,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
4 • **Cooney, Antony,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Multifunktionella bensindetergentsammansättningar

Monitoimiset bensiini-detergenttikoostumukset - Multifunktionella bensindetergentsammansättningar

Tämä keksintö koskee monitoimisia detergenttiä sisältäviä lisäainekoostumuksia hiilivetypolttoaineisiin, erityisemmin bensiiniin. Tarkemmin, keksintö koskee alkenyylimeripihkahappoimidi-pohjaisia detergenttikoostuksia hiilivetypolttoaineisiin ja erityisesti bensiiniin.

Monitoimisia detergenttiä sisältävien bensiinin lisäainekoostumusten täytyy täyttää suuri määrä kriteerejä, joiden joukosta ovat tärkeimmät:

i) kaasuttimen ja ruiskuventtiilin likaantumisen eliminointi;

ii) hyvä pinta-aktiivisuus koneen imusolan ja imuventtiilin alueilla;

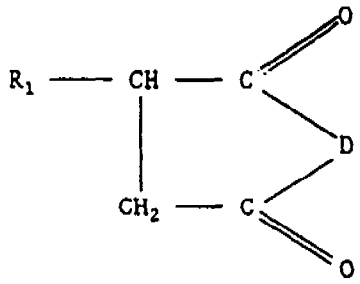
iii) venttiilin juuttumisen eliminointi, ongelma, joka usein liitetään suurimolekyylipainoisten detergenttien käyttöön;

iv) korroosion suojaus;

v) hyvät emulsion pysyvyysominaisuudet; ja

vi) vähän tai ei lainkaan vaikutusta modernien koneiden oktaanivaatimuksen kasvuun (ORI).

Tehokkaimpien tuhkattomien detergenttien joukossa voitelemaan öljy- ja polttoainekoostumuksia sisäisiin polttomoottoreihin, sekä kipinäsytytys että painesytytys, ovat alkyyli- tai alkenyyli-substituoidut kaavan I mukaiset meripihkahappoimidit:

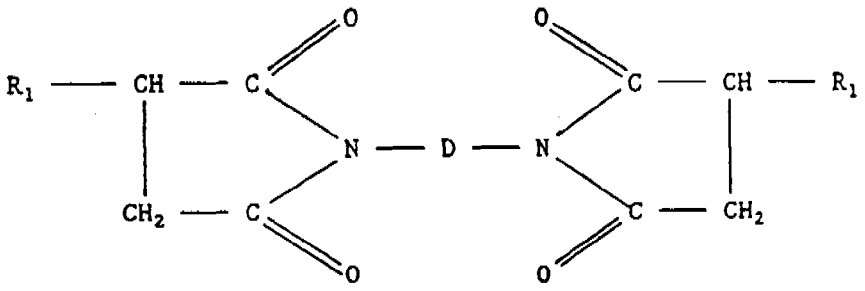


I

missä R_1 on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, etenkin pitkäketjuinen polyalkenyyliryhmä, esim. polyisobutenyyli ja D on polyalkenyylipolyamiinin jäännös ja suunnaton määrä tekniikan

tasoa on saatavilla, joka kuvaa näiden yhdisteiden valmistusta ja käyttöä polttoaineiden ja voiteluöljyjen detergentteinä. Seuraava tekniikan taso on pelkästään tyypillinen valinta kokonaistekniikantasosta, jota on saatavilla tältä alueelta ja kattaa sen, mitä tämän hakija uskoo olevan lähinnä tätä keksintöä.

Kaikkein ensimmäiseksi tehdään lyhyt viittaus seuraaviin patentin määrityksiin, mitkä valaisevat erilaisia saatavilla olevia reittejä valmistaa alkenyylisubstituoituja meripihkahappoimidejä, joita on käytetty tässä keksinnössä, ja jotka toimivat valaisemaan erilaisia mukana olevia periaatteita ja jotka täytyy ottaa huomioon, kun otetaan huomioon, mitä tarkoitetaan "alkyylillä tai alkenyyli-substituoidulla meripihkahappoimididetergentillä". Ensimmäinen ja paras näistä menetelmistä on todellisen luonteen mukaan käytetty valmistettaessa näitä yhdisteitä, s.o. ensimmäinen alkylaatiovaihe, mihin sisältyy (useimmissa tapauksissa, mutta ei kaikissa) polyolefiinin reaktio maleiinianhydridin kanssa, tai sen jälkeinen kondensaatioreaktio tuloksena olevan alkyylin tai alkenyyli-substituoidun meripihkahappoanhydridin ja polyamiinin välillä tuottamaan meripihkahappoimidiä, tuotteet jotka tuotetaan jokaisessa vaiheessa, ovat tavallisesti yhdisteiden seos ja käytetään yleensä sellaisenaan, joko sen jälkeisessä reaktiossa polyamiinin kanssa tai tuotedetergenttinä, s.o. ilman mitään puhdistusmuotoa. Toisin sanoen, milloin viitataan, kuten edellä, kaavan I mukaiseen alkyyli- tai alkenyyli-substituoituun meripihkahappoimididetergenttiin, on tämä detergentti tavallisesti (ellei ole erityisiä vaiheita tuottamaan puhdasta tuotetta) yhdisteiden kompleksi seos lähestyen tuota kaavaa ja sisältäen erityisesti joitakin kaavan II mukaisia bis-kondensaatteja:



II

riippuen anhydridin moolisuhteesta kondensaatioreaktiossa käytettyyn amiiniin.

Kun tämä on sanottu, on kaksi pääreittiä valmistaa alkyyli- tai alkenyyli-substituoituja meripihkahappoimidi-bensiinidetergenttejä: lämpöreitti ja kloorausreitti. Nämä on kuvattu muun muassa US patenteissa 3 018 250 ja 3 361 673, UK patentissa 949 981 ja EP-A-0355895:ssä. Vaihtoehtoinen reitti, jossa käytetään kloorattua polyolefiinireagenssia, on esitetty US patentissa 3 172 892.

Muuttamalla nyt alkyyli- alkenyyli-substituoitujen meripihkahappoimidien käyttöön bensiinidetergentteinä, viitataan seuraavaan:

US patentti 3 658 494 (1972), mikä esittää bensiinin ja muita polttoainekoostumuksia, joissa on dispergoivan aineen ja happiyhisteen yhdistelmä, mikä happiyhdiste voi olla monoeetteriglykoli tai monoeetteripolyglykoli, s.o. glykoli- tai polyglykolipää, joka on suojattu yhdestä päästä eetteriryhmällä. Dispergoituvien aineiden sarja, jotka patentti kattaa ja esittelee, on valtava ja yleensä ilmoitetaan olevan esteri, amidi, imidiini, amidiini tai karboksyylihapon amiini, jossa on vähintään 30 hiiliatomia, mutta tuossa laajassa sarjassa alkenyylimeripihkahappoimidit ovat edullinen alaryhmä. Samalla lailla esitetään laaja sarja monoeetteriglykoleja ja polyglykoleja kantajaöljyksi, polypropyleenimonoeetterit mukaanluettuna, vaikka ilman mitään erityistä viitettä niihin edullisena ryhmänä; patentin esimerkit todella perustuvat joko etyleeniglykolimono-n-butyylieetteriin tai trietyleeniglykolimonoetyylieetteriin kantajaöljynä, tämä

tarkoittaa, että ainakin niin kauan kuin on kyse bensiinin detergenttilisäaineyhdistelmistä. Pääasiassa tuo patentti puuttuu lietedispersioon, todisteena että, dispergoivan aineen ja happiyhdisteen yhdistelmä johtaa synergistiseen vaikutukseen johtaen lisääntyneeseen lietteen pelkistykseen, so. vähentynyt lietteen muodostus bensiinissä. Samalla kun lietteen pelkistys bensiinissä on itsessään hyödyllistä vähentäen kerrostumaa sisäisen polttomoottorin polttoaineen jakelusysteemissä ja jossakin määrin auttaa eliminoimaan kerrostumat modernin sisäisen polttomoottorin imuventtiileissä ja ruiskuventtiileissä ja niiden ympärillä, nuo saostumat ovat pääpiirteittäin korkean lämpötilan saostumia, joilla on hyvin erilainen luonne verrattuna lietekerrostumiin polttoainesäiliössä itsessään, ja joka saattaa joutua kulkemaan polttoaineen jakelusysteemin läpi ja synnyttää blokattuja ruiskuventtiilejä, jne. lietteen eliminointi tai vähentäminen ei ole millään muotoa koko vastaus ongelmalle eliminoida korkean lämpötilan saostumat modernin koneen polttoaineen imusysteemeissä ja niiden ympärillä ja joilla on hyvin erilainen luonne ja alkuperä.

UK patentti 1 269 774 (1972), joka esittää lisäaineyhdistelmän, joka parantaa bensiinin ja muiden tislattujen polttoaineiden veden sietokykyä, tuon yhdistelmän koostuessa 1) öljy-liukoisesta tuhkattomasta detergentistä, muun muassa alkyyli- tai alkenyyli-substituoitu meripihkahappoimidi, 2) öljy-liukoinen amiini tai sulfonihapon ammoniumsuola ja 3) öljy-liukoinen polyeetteri, edullisesti polyoksialkyleenipolyoli. Estereitä, joita saadaan polyoksialkyleenipolyolireaktiolla hapon kanssa, voidaan käyttää, mutta näyttävät olevan ei-edullinen vaihtoehto. Kuten osoitettiin, patentti on pääasiallisesti kiinnostunut parantamaan bensiinin vedensietokykyä, mieluummin kuin vähentämään kerostumia sisäisten polttomoottorien polttoaineen imusolissa ja niiden ympärillä.

UK patentti 1 287 443 (1972), joka esittää bensiinien jäätymistä estäviä lisäaineita, ja mikä koostuu (A):n, polykar-

boksyylihappo tai sen anhydridi tai johdannainen ja sisältäen muun muassa imidijohdannaiset, kuten alkyyli- tai alkenyylisubstituoitu meripihkahappoimidi ja (B):n, ei-aromaattinen alkoholi, glykoli tai polyoli ja edullisesti polyetyleeniglykoli tai polypropyleeniglykoli, yhdistelmästä, tämän yhdistelmän jälleen tarjotessa niin kutsutusti synergistisen jäänestovaikutuksen bensiineihin, ongelma joka on melko kaukana eliminoimaan saostumat sisäisten polttokoneiden imuventtiileissä ja ruiskutusventtiileissä ja niiden ympärillä synnyttämättä venttiilin juuttumista tai lisääntynyttä ORI:a.

UK patentti 1 310 847 (1973), joka kuten edellä viitattu '494 patentti, puuttuu lietteen vähenemiseen bensiinissä ja siinä tarkoituksessa tarjoaa lisäaineyhdistelmän (1), joka koostuu ainakin yhdestä happi-yhdisteestä, joka on valittu polygykoleista ja glykolien, polyglykolien, monoeetteriglykolien ja monoeetteripolyglykolien estereistä monokarboksyylihapoista, joissa on jopa 20 hiiliatomia ja (2) polttoaine-liukoisesta dispergoivasta aineesta, joka on valittu estereistä, amideista, imideistä, amidiineista ja tyydytettyjen karboksyylihappojen amiinisuoloista, joissa on jopa 30 alifaattista hiiliatomia, so. olennaisesti sama sarja dispergoivia aineita kuin esitettiin edellä viitatussa '494 patentissa. Todellakin, koko esitys on samanlainen paitsi kantajaöljyjen sarja on hieman erilainen, so. glykolit ja glykoliesterit, mieluummin kuin monoeetteriglykolit ja polyglykolit.

US patentti 3 676 089, joka kuvaa moottoripolttoainekoostumusta, jossa on alkenyylimeripihkahappoimidi yhdistelmänä C_2-C_6 tyydyttymättömän hiilivedyn polymeerin tai kopolymeerin kanssa. Patentissa vaaditaan, että meripihkahappoimidillä itsessään ei ole vaikutusta estämään imuventtiilin ja imusolan kerrostumia.

UK patentti 1 439 567 (1976), mikä esittää polyalkyleenimeripihkahappoimidien käytön, missä 1-olefiinit polymerisoi-

daan muodostamaan detergentin hiilivetyryhmä. Patentissa väitetään, että nämä polyalkenyylimeripihkahappoimidit ovat tekniikan tasoa parempia detergenttejä, eivät jätä viskoose- ja tahmeita kerrostumia imusarjan päälle ja imuventtiileihin.

UK patentti 1 486 144 (1977), joka esittää alkenyylimeripihkahappoimidin käytön, polymeerinen yhdiste, joka on C_2-C_6 tyydyttymättömän hiilivedyn ja parafiini- tai nafteeniöljyn polymeeri, jossa on viskositeetti SUS 38°C:ssa 350-3000.

US patentti 4 340 803 (1980), joka esittää alkenyylimeripihkahappoimidin käytön, missä alkenyyliryhmä johdetaan C_{16}-C_{28}-olefiinien seoksesta käytettäväksi bensiinissä vähentämään koneen laskeumia.

US patentti 4 968 321 (1989), mikä esittää moottoripolttoainekoostumuksen, joka inhiboi ORI:n ja imuventtiilin kerrostuman muodostumisen ja juuttumisen, mihin sisältyy (1) hydrokarbonyylimeripihkahappoanhydridin ja polyoksialkenyylidiamiinin reaktiotuote; (2) polymeerinen komponentti, joka on polyolefiinipolymeeri; (3) polyalkyleeniglykoli, jonka molekyylipaino on alueella 500-2000 (4) voiteleva öljy.

EP-A-0374461 (1990), joka esittää tunnettujen detergenttien, joissa on amino- tai amidoryhmiä, käytön ylläpitämään imusysteemin puhtautta, käytön kantajaöljynä
A. polyeetterien, joka perustuu propyleenioksidiin ja/tai butyleenioksidin, jonka moolimassa on vähintään 500, seoksen; ja
B. monokarboksyylihappojen tai polykarboksyylihappojen ja alkanolien tai polyolien seos, jolloin näillä estereillä on minimaalinen viskositeetti 2 mm^2/s 100°C:ssa.

EP-A-0349369 (1990), mikä esittää bensiinidetergenttikoostumukset, joissa on detergenttinä alkenyylimeripihkahapon tai anhydridin kondensaatiotuote (1) 1-(2-hydroksietyyli)-imidatsoliinin kanssa, joka on edelleen substituoitu 2-asemaan

alkyyli- tai alkenyyliryhmällä, jossa on 1-25 hiiliatomia ja (2) polyamiinin kanssa, joka voi olla joko polyalkenyylipolyamiini tai polyalkyleenioksipolyamiini. Lisäksi bensiinilisäainekoostumuksissa on kantajaöljynä polyalkyleeniglykoli, jonka molekyylipaino on alueella 480-2100, kantajaöljyn ollessa edullisesti polypropyleeniglykoli. Lisäksi noissa koostumuksissa voi olla myös tavallisia pienempiä komponentteja, esim. antioksidantit, korroosion inhibiittorit, jne. ja tavallinen aromaattinen hiilivetyliuotin, esim. ksyleeni.

EP-A-0353116 (1990), missä esitetään samanlaisia bensiinidetergenttikoostumuksia kuin EP-A-0349369:ssä. Pääasiallisesti nämä ovat (poissulkien liuottimen ja pienemmät, tavanomaiset ainesosat, so. antioksidantit, korroosion inhibiittorit, jne.) kolmen komponentin seoksia, joissa on:
A. polyalkyleenipolyamiinin tai polyalkyleenioksipolyamiinin alkenyyli (polyalkenyyli mukaanluettuna) meripihkahappoimidi;
B. alkenyyli- (polyalkenyyli mukaanluettuna) meripihkahapon tai anhydridin reaktiotuote (1) 1-(2-hydroksietyyli)-imidatsoliinin kanssa, joka on edelleen substituoitu 2-asemaan alkyyli- tai alkenyylisubstituentilla, jossa on 1-25 hiiliatomia; ja
C. polyalkyleeniglykoli (MW 480-2100), edullisesti polypropyleeniglykoli.

Komponentin A spesifinen esimerkki on polyisobutenyylimeripihkahappoimidi, joka saadaan antamalla polyisobutenyylimeripihkahappoanhydridin (PIBSA) reagoida tetraetyleenipentamiinin kanssa. Tämän esityksen opetusten mukaisesti, että polyisobutenyylimeripihkahappoimidi yhdistetään vastaavan PIBSA-kondensaatin kanssa, jossa on substituoituna imidatsoliini ja polyglykoli, edullisesti polypropyleeniglykoli, muodostamaan pääpiirteittäin (liuotinta ja pienempiä ainesosia ei lasketa) kolme-komponentti, monitoimisen detergenttikoostumuksen bensiinille ja muille polttoaineille.

EP-A-0376578 (1990), mikä esittää kolme-komponenttisia saostumaa kontrolloivia bensiinien lisäaineita ja mikä sisältää polyalkyleenimeripihkahappoimidin, pienimolekyylipainoinen nestemäinen polyalkyleeni, joka on edullisesti joko polyetyleeni, polypropyleeni tai polyisobutyleeni, jossa jopa 500 hiiliatomia, mineraaliöljyn, jonka viskositeetti on 100-800 SUS 38°C:ssa ja minimaalinen viskositeetti-indeksi 91, seoksen.

Lopuksi WO 91/13949, joka esittää moni-komponenttisen polttoainelisäainekoostumuksen, joka on erityisesti suunniteltu voittamaan koneen oktaanivaatimuksen kasvun (ORI), joka liittyy moniin tekniikan tason bensiini-detergenttikoostumuksiin. WO91/13949:n kanssa yhdenmukaisesti ORI-ongelman kimppuun hyökätään käyttämällä lisäainekaavaa, jossa on detergentin lisäksi polttoaineen tilan parantava komponentti, joka koostuu sekä poolisesta hapettuneesta hiilivedystä että hapettuneesta seostuvasta aineestaa, edullisesti alifaattinen alkoholi, jossa on 6-14 hiiliatomia. Olotilan parantavan mahdollisia komponentteja ovat hydrofiilinen erotin, kantajaöljy ja aromaattinen liuotinkomponentti.

Kuten edellä olevasta on selvää, on olennainen tekniikan tason perusosa, joka koskee bensiinien detergenttikoostumuksia ja perustuu alkyyli- ja alkenyyli-substituoituihin meripihkahappoimideihin detergenttikomponenttina. Jotkut myöhemmät edellä keskustelluista tiedoista yrittävät käsitellä paljon samaa ongelmaa kuin tämä keksintö, nimittäin tehokkaan, monitoiminnallisen detergenttikoostumuksen muodostaminen sisäisille polttomoottoreille, ja erityisesti sellainen, joka eliminoi korkean lämpötilan kerrostumat polttoaineen imuventtiilien ja ruiskuventtiilien ympärillä, ja toisaalta ilman että samaan aikaan myötävaikutetaan venttiilin juuttumiseen tai lisääntyneeseen ORI:iin, vaan pääasiassa yritetään käsitellä ongelmaa eri tavoin. Esimerkiksi liuoksiin, kuten ne, joita ehdotetaan US 4 968 321:ssä, EP-A-0349369:ssä, EP-A-0353116:ssa ja EP-A-0376578:ssa, sisältyy lisäksi tulevia komponentteja (s.o. dispergoivan aineen lisäksi kan-

tajaöljy tai liuotin) johtaen mahdolliseen ylimääräiseen kustannukseen. Kolmen komponentin koostumukset (so. detergentti/kantajaöljy/liuotin) on olennaisesti esitetty tekniikan tason aikaisemmissa erissä, etenkin ne patentit, jotka julkaistiin jaksolla 1972-1973, mutta pääasiallisesti lietteen dispergoivina koostumuksina, mikä kuten jo osoitettiin, on melko erilainen ongelma verrattuna nyt kohdattuun modernissa sisäisessä polttomoottoritekniikassa. Täten, samalla kun nuo patentit, kuten US 3 658 494 ja UK 1 310 847 esittävät kolmen komponentin lisäksi tulevat koostumukset hyvin samanlaisiksi kuin tässä keksinnössä, niillä on tosiasiassa vähän opetettavaa ammattimiehelle, kun tullaan korkean lämpötilan kerrostumien eliminoimiseen sisäisten polttomoottorien polttoaineen imu- ja ruiskutussysteemeistä ilman että samaan aikaan myötävaikutetaan venttiilin juuttumiseen tai lisääntyneeseen ORI:iin, kuten jotkut noista yhdistelmistä epäilemättä tekee. Samoin ei ammattimies saa paljoa apua patenteista, kuten UK 1 269 744 tai 1 287 443, jotka taas koskevat erilaista ongelmaa, noissa tapauksissa veden sietokyky ja jäänesto, vastaavasti.

Täten kuten edellä jo osoitettiin, ongelma joka on ammattimiestä vastassa, on edullisen, silti tehokaan, monitoimisen detergenttikoostumuksen muodostaminen bensiinejä varten, joissa on toivottujen ominaisuuksien yhdistelmä, joka on jo mainittu, nimittäin

i) eliminoidaan kaasuttimen ja ruiskuventtiilin likaantuminen;

ii) hyvä detergensisyys koneen imuaukon ja imuventtiilin alueilla;

iii) venttiilin juuttumisen eliminointi, ongelma joka usein liitetään suurimolekyylisten detergenttien käyttöön;

iv) korroosionsuojaus;

v) hyvät emulsion pysymisominaisuudet; ja

vi) vähän tai ei lainkaan vaikutusta modernien koneiden oktaanivaatimuksen (ORI) kasvuun.

Tämä keksintö perustuu havaintoon, että edullisia, silti tehokkaita moni-toimisia detergenttikoostumuksia voidaan saada polyisobutenyylimeripihkahappoimidin detergenttinä, mono-päästä suljetun polypropyleeniglykolin, edullisesti polypropyleeniglykolimonoeetterin tai sellaisen lopusta suljetun polypropyleeniglykolin, kantajaöljynä, ja hiilivetyliuottimen, esim. ksyleeni, yhdistelmästä. Sellaisen yhdistelmän on havaittu olevan yllättävän tehokas sekä eliminoimaan kerrostumia sisäisten polttomoottorien polttoaineen imu- systeemeistä ja niiden ympäriltä ja eliminoimaan kaasuttajan juuttumisen, jopa vaikeimmissa testiolosuhteissa ja vain vähän tai ei lainkaan ORI:n kasvua.

Sen tähden, laajemmassa näkökulmassa tämä keksintö tarjoaa moni-toimisen detergenttikoostumuksen bensiinille, sisältäen sen pääasiallisina komponentteina.

1) 10-30 paino-%, perustuen kokonaiskoostumukseen, polyisobutenyylimeripihkahappoimididetergenttiä, missä meripihkahappoiimidin polyisobutenyylisubstituentin keskimääräinen molekyylipainoluku (Mn) on alueella 500-5000;

ii) kantajaöljykomponentti, joka antaa 10-30 paino-% perustuen monopolypropyleeniglykolikoostumuksen, joka on päästä suojattu, jonka molekyylipaino on alueella 500-5000 tai sen esterin; ja

iii) 20-80 % (w/v) hiilivetyliuotinta, joka kiehumispiste on alueella 66-270°C.

Tämän keksinnön piiriin kuuluvat myös bensiinikoostumukset, joissa on monitoiminen detergenttikoostumus, kuten edellä on kuvattu.

Kuten tässä on kuvattu, "bensiini" viittaa moottoriöljyihin, jotka täyttävät ASTM Standard D-439-vaatimukset ja sisältää hiilivetypolttoaineiden tisleen seokset hapettuneiden polttoaineiden kanssa, kuten etanoli, yhtä hyvin kuin tislepolttoaineet itsessään. Polttoaineet voivat olla lyijytettyjä tai lyijyttömiä ja voivat sisältää tämän keksinnön lisäainekoostumusten lisäksi mitä tahansa toisia lisäaineita, joita

lisätään tavanomaisesti bensiineihin, kuten esimerkiksi puhdistavat lisäaineet, jäänestolisäaineet, oktaanivaatimuksen parantajat, jne.

Kuten osoitettiin, tämän keksinnön monitoimisten bensiinin lisäainekoostumusten pääasialliset ainesosat ovat meripihkahappoimididetergentti, kantajaöljy, so. monopolypropyleeniglykoli tai sen esteri, joka on päästä suojattu, ja hiilivetyliuotin. Kumpaakin kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin:

Meripihkahappoimidi-detergentti

Kuten osoitettiin, detergenttikomponentti tämän keksinnön koostumuksissa on polyisobutenyylimeripihkahappoimidi, joka on saatu antamalla polyisobutenyylillä substituoidun meripihkahapon tai anhydridin reagoida polyalkyleenipolyamiinin kanssa.

Meripihkahappo-imidin polyisobutenyylisusbtituentilla on keskimääräinen molekyylipainoluku alueella 500-5000, edullisesti 800-1300, kuten on määritetty höyryfaasiosmometrillä tai geelin läpäisykromatografialla alkuperäiseen polymeeriin.

Sellaisten polyisobutyleeni-substituoitujen meripihkahappoanhydridien valmistus on alalla hyvin dokumentoitu. Sopiviin prosesseihin kuuluvat antaa polyisobuteenien reagoida termisesti maleiinihapon anhydridin kanssa (katso esimerkiksi US patentit 3 361 673 ja US patentti 3 018 250) ja antamalla halogenoidun, erityisesti kloorattu, polyisobuteenin reagoida maleiinihappoanhydridin kanssa (katso esimerkiksi US patentti 3 172 892). Vaihtoehtoisesti voidaan polyisobutenyylimeripihka-anhydridi valmistaa sekoittamalla polyolefiini maleiinianhydridin kanssa ja antamalla kloorin kulkea seoksen läpi (katso esimerkiksi GB patentti 949 981).

Kaikissa tapauksissa näiden prosessien reaktiotuote on reagoimattoman polymeerin kompleksi seos, samoin kuin tuote

polyisobutenyylimeripihkahappoanhydridi, polyisobutenyylisubstituentin ollessa yhdistetty meripihkahapporyhmän joko yhteen tai molempiin alfahiiliatomiin.

Reaktion toisessa vaiheessa polyisobutenyylillä substituoitu meripihkahappo tai anhydridi, tavallisesti karkean reaktiotuotteen muodossa, annetaan sitten reagoida kaavan mukaisen polyalkyleenipolyamiinin kanssa:

$H_2N - (RNH)_n - R - NH_2$

missä R on alkyleeniradikaali, jossa on 1-5 hiiliatomia; n on kokonaisluku, jonka arvot tai keskiarvo on 1-10, edullisesti 1-6.

Edullisia polyalkyleenipolyamiineja ovat kaavan mukaiset polyetyleenipolyamiinit:

$H_2N(CH_2CH_2NH)_xH$

missä x on 1-6, esim. etyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, trietyleenitetra-amiini, tetraetyleenipentamiini ja pentaetyleeniheksamiini, edullisimmin tetraetyleenipentamiini.

Jälleen on ymmärrettävää, että kaupallisesti saatavilla olevat materiaalit sisältävät kompleksin polyalkyleenipolyamiinien seoksen, jossa on vähäinen määrä syklisiä tuotteita, kuten piperatsiinit. Siksi tämän keksinnön detergenttikomponentti on tavallisesti karkea reaktiotuote, joka koostuu pääasiallisesti polyisobutenyylisubstituoidusta meripihkahappoimidistä, mutta mahdollisesti ja todennäköisesti sisältää myös reagoimatonta polyolefiinia, reaktioliuotinta ja vähäisiä määriä muita reaktion sivutuotteita, kaikkien sellaisten seosten kuuluessa kuten tavallisesti termiin "alkenyylimeripihkahappoimididetergentti". Tavallisesti polyisobutenyyli-substituoitu meripihkahapon tai anhydridin annetaan reagoida polyalkyleenipolyamiinin kanssa moolisena suhteena 0,2:-5:1, edullisesti 0,2:1-2,5:1 ja edullisimmin

1:1-2:1. Reaktio suoritetaan tavallisesti alle 80°C:een lämpötilassa ja edullisesti lämpötila-alueella 125-250°C.

Tavallisesti detergenttikomponentti lisätään tämän keksinnön lisäainekoostumuksiin seoksena aromaattisen liuottimen kanssa ja jossa on 20-70 paino-%, tai enemmän aktiivista detergenttiä.

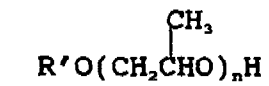
Kantajaöljy

Tämän keksinnön kantajaöljykomponentin koostumuksia on polypropyleeniglykoli, jonka mono-pää on suojattu, molekyylipainon ollessa alueella 500-5000 tai sen esteri. Loppupään suoja sisältää edullisesti hydrokarbonyyliryhmän, jossa on 1-30 hiiliatomia, edullisesti alkyyliryhmä, jossa on 4-20 hiiliatomia, aivan erityisesti 12-18, ja edullisimmin suoraketjuinen ryhmä. Vaihtoehtoisia loppupään peittäviä hydrokarbonyyliryhmiä ovat alkyylisubstituoitu fenyyli, erityisesti milloin alkyylisubstituentti (-substituentit) on tai ovat alkyyliryhmiä, joissa on 4-20 hiiliatomia, edullisesti 8-12, edullisesti suoraketjuinen.

Sellaiset loppupään suojaavat hydrokarbonyyliryhmät voivat olla kiinnittyneet polyoksialkyleeniketjuun eetteri-happiatomin (-O-), amiiniryhmän (-NH-), amidiryhmän (-CONH-)

tai karbonyyliryhmän () kautta.

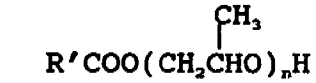
Kaikkein edullisimpia kantajaöljyjä ovat polypropyleeniglykolimonoeetterit, joita kaava edustaa:



missä R' on hydrokarbonyyli, jossa on jopa 30 hiiliatomia, edullisesti suoraketjuinen C_1-C_{30}-alkyyli, edullisemmin suoraketjuinen C_4-C_{20}-alkyyli ja kaikkein edullisemmin C_{12}-C_{18}-alkyyli ja n on kokonaisluku, jonka arvo tai keskimääräinen arvo on alueella 10-50, edullisesti 12-20. Kuten tiedetään,

sellaisia alkyylipolypropyleeniglykolimonoeettereitä saadaan polymerisoimalla propyleenioksidi käyttämällä alifaattista alkoholia, edullisesti suoraketjuista primääristä alkoholia, jossa on 4-20 hiiliatomia, käynnistimenä. Jos toivotaan, voidaan osa, jopa 25 %:iin asti, propyleenioksiyksiköistä korvata yksiköillä, jotka on johdettu muista C_2-C_6-alkyleenioksideista, esim. etyleenioksidi tai isobutyleenioksidi, ja on tarkoitus liittää termiin "polypropyleeniglykoli". Vaihtoehtoisesti sytytin voi olla kaavan R'OH mukainen fenoli tai alkyylifenoli, tai hydrokarbyyliamiini tai kaavan $R'NH_2$ tai R'CONH mukainen hydrokarbyyliamiini tai amidi, vastaavasti, missä R' on C_1-C_{30} hydrokarbyyliryhmä, edullisesti kyllästetty alifaattinen tai aromaattinen hydrokarbyyliryhmä, kuten alkyyli, fenyyli tai fenalkyyli, jne. Edullisia aloittajia ovat tietenkin pitkäketjuiset alkanolit, jotka synnyttävät pitkäketjuiset polypropyleeniglykolimonoalkyylieetterit, jotka jo on tunnistettu edullisiksi kantajaöljyiksi.

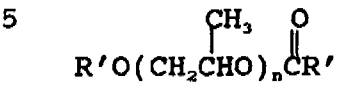
Vaihtoehdossa loppupään suoja polypropyleeniglykolille voi olla esteri (R'COO)-ryhmä, missä R' on kuten edellä kuvattiin, s.o. kantajaöljy voi olla kaavan mukainen polypropyleeniglykolimonoesteri



missä R' ja n ovat kuten edellä kuvattiin.

Vielä eräässä vaihtoehdossa kantajaöljykomponentti, jota on käytetty keksinnön koostumuksissa, voi olla polypropyleeniglykolien, jotka on suojattu mono-päästä, esteri, jotka on kuvattu edellä C_1-C_{30}-monokarboksyylihapon kanssa, edullisesti alifaattinen monokarboksyylihappo ja jossa on edullisesti 2-10 hiiliatomia, esim. etikka-, propioni-, voi-, 2-etyyliheksaanihappo, jne. Tapauksessa, jossa pään suojaus itsessään on esteriryhmä, silloin tietenkin kantajaöljy on polypropyleeniglykolidiesteri, kaksi esteriryhmää ei välttämättä

samoja. Mutta silti edullisia ovat polypropyleeniglykolimonoeetterien esterit, tämä tarkoittaa kaavan mukaisia kantajaöljyjä



missä R' ja n ovat kuten edellä kuvattiin; ja
R'' on C_1-C_{30}-hydrokarbyyliryhmä, edullisesti alifaattinen hydrokarbyyliryhmä ja edullisemmin C_1-C_{10}-alkyyli.

Laimennin

Kolmas pääasiallinen tämän keksinnön monitoimisten bensiinidetergenttikoostumusten komponentti on laimennin tai liuotin lisättynä pääasiassa vähentämään seoksen viskositeettia, täten parantaen sen käsittelyominaisuuksia ja helpottamaan lisäaineen sekoittumista bensiinin kanssa. Liuotin on yleisesti aromaattinen hiilivety, jonka kiehumispiste on alueella 66-270°C, esim. tolueeni tai ksyleeni tai aivan erityisesti aromaattiset liuotinseokset, joita myydään tavaramerkeillä Shellsol AB, Shellsol R ja Solvesso 150 ja kiehumispiste alueella 180-270°C. Mukaanliitettävän liuottimen määrä riippuu toivotusta lopullisesta viskositeetista, mutta on tavallisesti 20-70 % lopullisesta koostumuksesta painopohjalta.

Pienemmät ainesosat

Kuten osoitettiin, tämän keksinnön koostumusket sisältävät tavallisesti lukuisia pienempiä ainesosia, usein lisätty täyttämään erityisiä asiakkaan vaatimuksia. Näihin kuuluvat sameuden poistajat, tavallisesti alkoksiloitu fenoliformaldehydihartsi, jota lisätään minimoimaan veden adsorptiota ja estämään himmeää tai sameaa ulkomuotoa ja korroosion estäjä, tavallisesti tyyppiä, jossa on yhden tai useamman rasvahapon tai amiinien seos. Toinen tai molemmat ovat tavallisesti

läsnä tämän keksinnön koostumuksissa määrinä, jotka ovat alueella 1-5 %, tavallisesti 1-3 % kumpaakin, perustuen koostumuksen kokonaispainoon.

Muihin erityistarkoituksen pienimpiin ainesosiin, joita voidaan lisätä, kuuluvat antioksidantit, jäänestoaineet, vaahdonestoaineet, metallin aktiivisuuden poistajat, värit ja sen kaltaisaet. Näitä kaikkia voidaan lisätä määrinä, jotka ovat alueella muutamasta miljoonasosasta jopa 2 tai 3 paino-%:iin, tavanomaisen käytännön mukaisesti.

Ylimalkaisesti sellaisten vähäisten toiminnallisten ainesosien kokonaismäärä koostumuksessa ei ylitä noin 10 paino-%, tavallisemmin ei ylitä noin 5 paino-%.

Sellaiset vähäiset lisäaineet ovat tavanomaisia alalla. Kaikissa tämän keksinnön lisäainekoostumuksissa on tavallisesti painopohjalta:
10-30 %, edullisesti 15-20 % aktiivista detergenttiä,
10-30 %, edullisesti 15-20 % kantajaöljyä,
20-80 %, edullisesti 30-70 % (w/v) liuotinta,
0-10 % antioksidanttia, korroosion estäjiä, sameudenpoistajia, jne.

Aktiivisen detergentin painosuhde kantajaöljyyn on edullisesti lisäainekoostumuksessa alueella 0,2:1-5:1, tavallisesti noin 1:1.

<u>Bensiinikoostumus</u>

Tämän keksinnön monitoimiset bensiinidetergenttikoostumukset sekoitetaan bensiiniin määrinä, jotka ovat riittäviä antamaan 10-2000 ppm (painoperuste) aktiivista detergenttiä bensiiniin. Edulliset määrät vaihtelevat 30-800 ppm, tavallisimmin ja edullisimmin 50-500 ppm.

Bensiiniin liitetyn kantajaöljyn määrä on tavallisesti alueella 10-1500 ppm (painoperuste), edullisesti 10-1000 ppm, tavallisimmin ja edullisimmin 30-500 ppm.

Keksinnön koostumukset ovat erinomaisia monitoimisia bensiinidetergenttejä. Käyttö kuvatulla tavalla tarjoaa erinomaisen detergenttisuorituksen koneen systeemin kautta ja etenkin missä kaasuttimessa eniten tarvitaan, ja erityisesti ruiskutusventtiileissä ja niiden ympärillä ja polttoaineen imusolissa ja imuventtiileissä ja niiden ympärillä. Ne johtavat lisäksi venttiilin juuttumisen eliminointiin eivätkä vaikuta haitallisesti koneen oktaanivaatimuksiin. Niillä on hyvät " puhdistavat"-ominaisuudet, samoin kuin "pidä-puhtaana"-ominaisuudet.

Tyypillisiä keksinnön mukaisia monitoimisia bensiinin detergenttikoostumuksia on kuvattu seuraavissa esimerkeissä yhdessä niiden bensiinin detergenttien suorituskyvyn arvionnin kanssa.

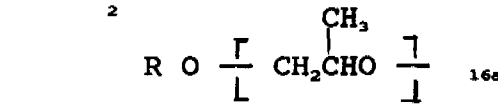
Esimerkki 1

Monitoiminen bensiinidetergenttikoostumus tehdään seuraavasti, paino-%:

Meripihkahappo-imididetergentti[1] (60 % aktiivinen)	30,0 %
Polypropyleeniglykolimonoeetteri[2]	18,0 %
Rasvahappo/amiinikorroosion inhibiittori (DuPont: DCI 11)	2,8 %
Polyoksialkyloitu sameuden poistaja (Rechem:ER20)	1,0 %
Aromaattinen liuotin (Shellsol R)	48,2 %

[1] Tetraetyleenipentamiinin polyisobutenyylimeripihkahappoimidin johdannainen, joka saadaan alunperin klooraamalla polyisobuteeni (keskimääräinen molekyylipainoluku kaasufaasin osmometrilla noin 1000) yhdellä ekvivalentilla klooria tuottamaan polyisobutenyylikloridia, antamalla polyisobutenyylikloridin reagoida yhden mooliekvivalentin kanssa maleiiniha-

pon anhydridiä tuottamaan polyisobutenyyli(1000)meripihkahappoanhydridi (PIBSA). Karkean PIBSA reaktiotuotteen, so. yhä sisältäen reagoimatonta polyisobuteenia, annetaan sitten reagoida 1,4:1 moolisessa suhteessa tetraetyleenipentamiinin kanssa (TEPA) ja tuote laimennetaan lopuksi aromaattisella liuottimella (Shellsol AB) antamaan polyisobutenyylimeripihkahappoimidi (PIBSI) detergenttikoostumus, jossa on 60 % aktiivista materiaalia, tuon aktiivisen materiaalin koostuessa PIBSA/TEPA-mono- ja bis-kondensaatiotuotteiden seoksesta, moolisena suhteena 1,4:1.



$_{16av.}$ H molekyylipaino noin 1200, missä R on pitkäketjuinen alkyyli, jossa on 12-18 hiiliatomia.

Esimerkki 2

	paino-%
Polyisobutenyyli (MW 1300) meripihkahappoimidi kuten esimerkissä 1; PIBSA:TEPA moolisuhde 1,4:1,0	26,05
Polypropyleeniglykolimono suoraketjuinen C_{12}-C_{18}-alkyylieetteri (MW 700)	15,63
Polyoksialkyloitu fenoliformaldehydi sameudenpoistaja (NALCO:7d06)	0,53
Aromaattinen liuotin (Shellsol AB)	55,00
Rasvahappo/amiinikorroosion inhibiittori	2,79

Esimerkki 3

	paino-%
Polyisobutenyyli (MW 780) meripihkahappoimidi syntetisoitu kuten esimerkissä 1, paitsi että käytetään trietyleenitetraamiinia (TETA) TEPA:n sijasta; PIBSA:TEPA	

moolisuhde 1,8:1,0	30,18
Polypropyleeniglykolimonoeetteri (sama kuin esimerkissä 1)	18,00
Polyoksialkyloitu fenoliformaldehydi sameuden-poistaja (Rechem:ER20)	1,00
Aromaattinen liuotin (Shellsol R)	48,20
Rasvahappo/amiinikorroosion inhibiittori (DuPont:DCI 11)	2,62

Esimerkki 4

	paino-%
Polyisobutenyyli (MW 1000) meripihkahappo-imidi syntetisoitu kuten esimerkissä 1, mutta käytetään TETA:aa TEPA:n sijasta ja PIBSA:TETA moolisuhde 1,8:1,0	26,05
Polypropyleeniglykoli (MW 1200) pitkäketjuinen (C15)-alkyylimonoeetteri	31,26
Polyoksialkyloitu fenoliformaldehydi sameuden-poistaja (NALCO:7D06)	0,52
Aromaattinen liuotin (Shellsol AB)	39,37
Rasvahappo/amiinikorroosion inhibiittori (DuPont:DCI 11)	2,80

Esimerkki 5

	paino-%
Polyisobutenyyli (MW 1300) meripihkahappo-imidi syntetisoitu kuten esimerkissä 1, mutta käytetään TETA:aa TEPA:n sijasta ja PIBSA:TETA moolisuhde 1,4:1,0	30,18

Polypropyleeniglykolimonoeetteri (sama kuin esimerkki 1)	32,50
Polyoksialkyloitu fenoliformaldehydi sameudenpoistaja (Rechem:ER20)	1,00
Aromaattinen liuotin (Shellsol R)	33,52
Rasvahappo/amiinikorroosion inhibiittori (DuPont:DCI 11)	2,80

Esimerkki 6

	paino-%
Polyisobutenyyli (MW 1000) meripihkahappoimidi PIBSA:TEPA moolisuhde 2,0:1,0	26,05
Polypropyleeniglykolin (MW 1200) pitkäketjuisen (C15) alkyylimonoeetterin asetaattiesteri	32,50
Liuotin (Solvesso 150)	38,50
Sameudenpoistaja, polyoksialkyloitu fenoliformaldehydihartsi	0,52
Rasvahappokorroosion inhibiittori (DuPont:DCI6a))	2,43

Testitiedot

Tarkoitusta varten arvioida keksinnön mukaisten detergenttikoostumusten suoriotuskykyä, esitettiin erilaisia testikoostumuksia, kuten taulukossa 1 esitettiin. Jokaisessa tapauksessa detergentti/kantajaöljy oli läsnä testikoostumuksessa noin 36 paino-% pitoisuutena.

Taulukko 1

Testi-koostumus	Detergentti	Kantajaöljy	Laimennin
A (kontrolli)	Nil	Polypropyleeni-glykoli (MW 1200) pitkä ketju (C15) monoalkyylieetteri	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
B (keksintö)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,69:1)	Polypropyleeni-glykoli (MW 1200) pitkä ketju (C15) monoalkyylieetteri	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
C (keksintö)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,55:1)	Polypropyleeni-glykoli (MW 1200) pitkä ketju (C15)	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
D (kontrolli)	PIBSI[1]	Nil	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
E (keksintö)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,39:1)	Polypropyleeni-glykoli (MW 700) pitkä ketju (C16-C18)-alkyylimonoeetteri	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
F (tekniikan taso, UK 1287443 ja 1310847)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,29:1)	Polypropyleeni-glykoli (MW 1000)	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C

G (tekniikan taso, UK 1287443 ja 1310847)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,55:1)	Polybutyleeni-glykoli (MW 1000)	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
H (tekniikan taso, UK 1287443 ja 1310847)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,83:1)	Polybutyleeni-glykoli (MW 1500)	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
I (tekniikan taso, UK 1287443 ja 1310847)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,52:1)	Polybutyleeni-glykoli (MW 1500)	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
K (tekniikan taso, US 3676089 ja 1486144)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,23:1)	Polyisobutyleeni-glykoli (MW 400), kinemaattinen viskosi-siteetti 10mm^2/s, 100°C	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
L (kontrolli)	Nil	Polypropyleeni-glykoli (MW 1000)	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
M (kontrolli)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,12:1)	Liuotin neutraali öljy (MW 500)	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C

N (keksintö)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,33:1)	Polypropyleeni-glykoli (MW 700) pitkä ketju (C16-C18)-alkyylimonoeetteri	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
O (tekniikan taso, UK 1287443 ja 1310847)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,48:1)	Polypropyleeni-glykoli (MW 1000)	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
P (tekniikan taso, US 3658494 Koostumus A	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,69:1)	Etyleeniglykoli-mono-n-butyyli-eetteri	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
Q (keksintö)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,69:1)	Polypropyleeni-glykolin (MW 1200) pitkä ketju (C15 alkyylimonoeetterin etikkahappoesteri	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
R (tekniikan taso, UK patentti 1310847 Koostumus A	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,69:1)	Etyleeniglykoli-mono-n-butyyli-eetterin etikkahappo-esteri	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C
S (keksintö)	PIBSI[2] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,69:1)	Polypropyleeni-glykoli (MW 1200) pitkä ketjuinen (C15) monoalkyylieetteri	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C

W (keksintö)	PIBSI[1] (moolisuhde kantajaöljyyn 0,69:1,00)	Nonyylifenoli-etyleenioksidi/ propyleenioksidi-kondensaatti (MW1000) EtO:PrO moolisuhde 1:4	Aromaattinen hiilivetyliuotin-seos kp. n. 268°C

Alaviitteet:
PIBSI[1] = polyisobutenyyli (MW 1000) esimerkin 1 meripihkahappodetergentti. PIBSA:TEPA suhde 1,4:1.
PIBSI[2] = polyisobutenyyli (MW 1000) meripihkahappodetergentti; polyisobutenyylimeripihkahappoanhydridin (PIBSA) ja tetraetyleenipentamiinin (TEPA) kondensaatti 1,8:1 moolisuhteella.

Vertailukokeet osoittamaan synergistinen vaikutus

Taulukossa 1 luetteloidut detergentti/kantajaöljyyhdistelmien osoittamat imuventtiilin detergenttiominaisuudet mitattiin käyttämällä erityisen vaikeaa CEC-F-05-T91 testimenetelmää penkkikoneessa. Testikone oli Mercedes-Benz M 102.982 nelisylinterinen, nelitahti 2,3 litran bensiiniruiskukone, jossa on standardi KE-Jetronic ruiskutussysteemi. Suoritettuun testiin sisältyi syklinen menetelmä, jokaiseen sykliin sisältyen seuraavat neljä toimintatilaa:

Tila	Aika (min)	Nopeus (min^{-1})	Vääntömomentti (Nm)	Voima (kW)
1	0,5	800	0	0
2	1,0	1300	28,4	4
3	2,0	1850	32,5	6,3
4	1,0	3000	35,0	11,0

Jokaisen testin kesto oli noin 60 h. Jokaisen testin alussa koneeseen sovitettiin uudet imuventtiilit, jotka punnittiin ennen sovittamista. Jokaisen testin lopussa ja ennen näköarviointia ja ennen käytettyjen imuventtiilien punnitsemista, jäännökset puhdistettiin huolellisesti venttiilin pinnalta, joka oli palotilaa vastapäätä. Sitten venttiilit upotettiin n-heptaaniin 10 sek:ksi ja heilutettiin kuivaksi. 10 min kuivauksen jälkeen venttiilit punnittiin ja kerrostumien aiheuttama painon lisäys venttiilissä mitattiin mg:na. Imuventtiilien näköarvostelu suoritettiin sitten CEC F-05-T-91-menetelmässä kuvatun arviointisysteemin mukaisesti; tulokset on ilmaistu alla (taulukko 2) keksiarvo/venttiili-muodossa, merkin 10 vastatessa puhdasta venttiiliä, kun taas merkki 1 epäpuhdasta venttiiliä. Purettaessa venttiilejä arvioitiin myös tulppaaniventtiilin päälle muodostuneiden kerrostumien

tahmea tai ei-tahmea esiintyminen ja venttiilihöyry arvioitiin myös. Taipumus muodostaa kerrostumia, joilla oli tahmea ulkonäkö, voisi tarkoittaa, viime kädessä, taipumusta venttiilin juuttumis-ilmiön ilmaantumiseen, mitä on toivottavaa välttää.

Testimenetelmässä käytetty polttoaine oli CEC lainsäädännöllistä suositus, korkeaoktaanista, lyijytöntä, bensiiniä, kooditettu RF-08-A-85.

Testiyhdistelmät lisättiin polttoaineeseen siten, että saatiin aktiivisen aineen pitoisuus (detergentti ja kantajaöljy) polttoaineessa osoitettuna määrinä.

Taulukko 2

Sarja nro	Testikoostumus	Pitoisuus ppm	Laskeumien keskiarvo mg	Näköluokitus	Laskeumien ulkonäkö
1		0	274	7,8	ei tahmea
2	A	500	167	9,09	ei tahmea
3	B	500	0	10	ei tahmea
4	C	275	17	9,5	ei tahmea
5	D	275	45	9,2	tahmea
6	E	250	25	9,5	ei tahmea
7	F	375	7	9,9	tahmea
8	G	250	153	8,9	ei tahmea
9	H	250	52	9,2	ei tahmea
10	I	325	45	9,3	ei tahmea
11	K	500	10	9,7	tahmea
12	M	372	30	9,6	tahmea
13	B	250	5	9,8	ei tahmea
14	P	250	188	8,29	ei tahmea
15	Q	250	21	9,39	ei tahmea
16	R	250	190	8,3	ei tahmea
17	S	250	13,1	9,72	ei tahmea
18	W	250	59,7	9,36	ei tahmea

* Detergentin ja/tai kantajaöljyn kokonaiskäsittelynopeus.

Taulukko 2 osoittaa, että kun käytetään puhdasta detergenttiä (sarjanumero 5, koostumus D), vähintään 250 ppm:n annokset ovat tarpeellisia, jotta vähennetään laskeumat alle 50 mg/venttiili, mutta että saadulla laskeumalla on tahmea luonne.

Kun käytetään kantajaöljyjä yksin polttoaineen lisäaineena detergentin puuttuessa (sarjanumero 2, koostumus A), saadaan suuria kerrostumatasoja (167 mg/venttiili tässä esimerkissä), jopa annosnopeuksilla 500 ppm.

Sarjoissa 2-16 saatujen tulosten analyysi osoittaa, että tämän keksinnön mukaiset koostumukset (koostumukset B, C, E, Q ja S, sarjat 3, 4, 6, 13, 15 ja 17), joissa on meripihkahappoimididetergentin ja polypropyleeniglykolimonoeetterin tai sen esterin (Q) yhdistelmien ainesosat kantajaöljynä, tekee mahdolliseksi vähentää imuventtiilien päälle muodostuneiden kerrostumien määrää, ja ei vain tätä, vaan myös muodostuneet kerrostumat ovat ei-tahmeita luonteeltaan, mieluummin kuin tahmeita, täten vähentäen tai eliminoimalla venttiilin juuttumisen riskiä. Täten kun taas koostumukset D, F, K ja M, esimerkiksi sarjat 5, 7, 11 ja 12 antavat hyväksyttävän alhaiset kerrostumat, ovat nuo kerrostumat tahmeita ja täten myötävaikuttavat venttiilin juuttumiseen.

Edellä olleista tuloksista on ilmeistä, että kantajaöljyn, jota käytetään polyalkyleenimeripihkahappoimididetergentin yhteydessä, kemia ja kahden suhde vaikuttavat merkitsevästi kerrostumien ulkonäköön, so. ovatko ne tahmeita vai eivät, ja määrään. Täten kun mineraaliöljyjä (koostumus M, sarja 12), polyisobuteenit (koostumus K, sarja 11) tai polypropyleeniglykoleja (koostumus F, sarja 7) käytetään kantajaöljyinä, ovat jäännöskerrostumat tahmeita. Sitä vastoin butyleenioksidipohjaisten tuotteiden käyttö (koostumus G ja H, sarjat 8 ja 9) johtaa kerrostumiin, jotka todellakaan eivät ole tahmeita, mutta niitä on ei-hyväksyytävän suuret määrät. Samalla lailla etyleeniglykoli-pohjaisten kantajaöljyjen kanssa (koostumukset P ja R, sarjat 14 ja 16).

Suoritettiin myös testien sarjat arvioimaan erilaisten kaavojen todelliset venttiilin juuttumisominaisuudet. Testiajot suoritettiin yhden rullan matkan pituutta mittaamalla dynamometrillä, jota valmistaa Labeco. Testikone on säännöllinen Volkswagen Transporter 1,9 litraa, 44 kW vesijäähdytetty vastasylinterimoottorityyppinen Otto 2 sarjan hydraulisella venttiilisuodattimella. Se on litteä 4-sylinterinen kone, joka on asennettu taakse kolminopeuksisen automaattisen vaihteiston kanssa. Sylinterin kannet puretaan osiinsa jokaisen testin jälkeen (yksi testi = 3 ajoa samalla polttoaineella) ja puhdistetaan sopivalla puhdistusaineella, kunnes on metallin puhdasta. Venttiilinohjaimet ja venttiilinvarret mitataan ennen jokaista testiä.

Näissä testeissä käytetty polttoaine oli CEC lainsäädännöllistä suositus, korkeaoktaanista, lyijytöntä, bensiiniä, kooditettu RF-08-A-85.

Käytettiin kahta testimenetelmää, nimittäin DKA:n (Deutscher Koordinierungs Ausschuess) kuvaamaan menetelmää ja hyvin vaikeaa, hakijoiden kehittämää testiä, tässä viitattu Octel-testinä, mihin sisältyy lopulliset mittaamiset tehtynä -20°C:ssa. Molemmat ovat syklisiä menetelmiä, jokaiseen sykliin sisältyen seuraavat toimintatilat:

DKA-menetelmä	Octel-menetelmä
Ajo 130 km tasaisella tiellä, joka on kuormattu seuraavasti:	
- 5 km 50 km/h	- 5 km 50 km/h
- 5 km 60 km/h	- 5 km 60 km/h
- pysäytä kone 10 min tauko	- pysäytä kone 10 min tauko
Suorita yhteensä 13 kertaa pitäen toiminnassa 4 h 33 min.	Suorita yhteensä 13 kertaa pitäen toiminnassa 4 h 33 min.

Sammuta moottori ja pidä vaaditussa lämpötilassa 15 h.	Sammuta moottori ja pidä vaaditussa lämpötilassa 15 h.
Suorita 3 kierrosta +5°C vaaditussa lämpötilassa.	Suorita 3 kierrosta +15°C vaaditussa lämpötilassa ja lopullinen 5. kierros -20°C:ssa.

Jokaisen koneen vaaditun lämpötilafaasin lopussa suoritetaan koneen puristustesti tuomaan esiin mikä tahansa venttiili, joka ei toimi oikein. Täten jos puristus yhdessä tai useammassa sylinterissä on nolla tai hyvin alhainen, juuttuu imuventtiili. Puutteellinen tila on ja näyttää yhä olevan vain kun kirjataan 3 peräkkäistä alhaista puristusta.

Testikoostumukset lisätään polttoaineeseen siten, että saadaan aktiivisen aineen pitoisuus polttoaineessa, jossa on lisäaineita, mikä on spesifinen jokaiselle esimerkille alla olevassa taulukossa 3, mikä antaa saadut tulokset.

Taulukko 3 osoittaa edellä kuvatun Volkswagenin venttiilin juuttumistestin tulokset.

Taulukko 3

Sarja-nro	Menetelmä	Lisäaine	Määrä mg/l	Venttiilin varren luokitus	Kerrostumien luonne	Huomautukset	Kierros-nro. venttiilin juuttuminen	Testi-lämpöt. °C
13	OCTEL		ei l.a.	7,80	ei-tahmea	onnistunut		-20
14	DKA		ei l.a.	8,50	ei-tahmea	onnistunut		+5
15	OCTEL	D	125	5,25	tahmea	epäonmnist.	5	-20
16	OCTEL	D	250	4,53	tahmea	epäonnist.	1	-20
17	OCTEL -20	E	250	7,53	ei-tahmea	onnistunut		
18	OCTEL	F	250	7,75	ei-tahmea	onnistumut		-20
19	OCTEL	N	275	7,55	ei-tahmea	onnistunut		-20
20	OCTEL	B	250	7,54	ei-tahmea	onnistunut		-20
21	OCTEL	B	500	7,25	ei-tahmea	onnistunut		-20
22	OCTEL	L	250	7,88	ei-tahmea	onnistunut		-20
23	DKA	F	375	7,33	tahmea	onnistunut		+5
24	OCTEL	F	375	6,13	tahmea	epäonnist.	5	-20
25	OCTEL	O	275	7,73	tahmea	onnistunut		-20
26	OCTEL	O	825	5,20	tahmea	epäonnist.	1	-20
27	DKA	M	372	6,98	tahmea	onnistunut		+5
28	DKA	K	500	7,00	tahmea	epäonnist.	1	+5

ei l.a. = ei lisäainetta

Octel-testin mukaiset venttiilin varren luokitukset ja taulukko 3 mukaanluettuna viittaavat pinnan prosenttiosuuteen, jonka kerrostumat ovat peittäneet venttiilin varren alueilla samoin kuin niiden ulkomuoto, so. tiheys. Seuraavat päätelmät voidaan vetää taulukossa 3 esitettyjn tulosten analyysistä:

1. Octel-kierros on vaikeampi kuin standardi DKA-kierros. Tämä nähdään ajoissa 13-14 ja selvemmin ajoissa 23-24, missä koostumus F kulkee DKA-kierroksen läpi, mutta epäonnistuu Octel-kierroksessa.
2. Ajot 15 ja 16 valaisevat polyisobutenyylimeripihkahappoimidien venttiilin varren juuttumistaipumusta, kun niitä käytetään puhtaina detergentteinä polttoaineessa.
3. Edut, kun käytetään keksinnön mukaisia polypropyleeniglykolimonoeettereitä polyisobutenyylimeripihkahappoimidien yhteydessä, ovat ilmeiset ajoista 17-21.
4. Polyisobutenyylimeripihkahappoimidi- ja polyalkyleeniglykolien formulaatiot (koostumus F) vähentävät puhtaiden polyolefiini-pohjaisten meripihkahappoimidien (ajo 23) venttiilin juuttumistaipumusta, mutta erittäin vaikeissa olosuhteissa (testilämpötila -20°C) samat formulaatiot aiheuttavat todennäköisesti venttiilin juuttumisen (ajo 24).
5. Venttiilin varren juuttuminen tapahtuu todennäköisesti, kun käytetään detergenttien yliannosta, mikä on taipuvainen jättämään tahmeat kerrostumat venttiilin varren alueeseen (ajot 15-16 ja 25-26).
6. Kun neutraaleja liuotinöljyjä tai polyisobutyleenejä käytetään olefiini-pohjaisten meripihkahappoimidien yhteydessä (koostumukset M ja K), ne antavat hyvät venttiilin detergenttiominaisuudet (katso taulukko 2), mutta jättävät tahmeat kerrostumat (ajot 27 ja 28), mikä voisi aiheuttaa venttiilin juuttumisongelmia, etenkin suurissa annosnopeuksissa (ajo 28).

Näiden tulosten analyysi valaisee siksi selvästi, että tämän keksinnön koostumukset, joissa on polyisobutenyylimeripihka-

happoimidin ja päästä suojatun polypropyleeniglykolin yhdistelmä, tekee mahdolliseksi eliminoida venttiilin juuttumisongelma, mitä tapahtuu jopa vaikeimmissa olosuhteissa (-20°C), parhaiten tulosten ollessa saatavilla, milloin kantajaöljy on monopäästä suojattu polypropyleeniglykolimonoeetteri.

Suoritettiin myös sarja testejä arvioimaan tämän keksinnön monitoimisen lisäaineen vaikutukset (perustuen polyalkenyylimeripihkahappoimididetergentteihin polypropyleeniglykolieettereiden yhdistelmänä) oktaanivaatimuksen kasvuun. Tätä tarkoitusta varten käytettiin peruspolttoaineena korkeaoktaanista lyijytöntä bensiiniä, jossa oli seuraavat tarkat määrittelyt:

Taulukko 4

Lyijyttömän bensiinin ominaisuuksia

Tiheys, kg/l	0,7450
Tislaus	
IBP @ °C	27
2 % til. @ °C	32
5 % til. @ °C	37
10 % til. @ °C	43
20 % til. @ °C	56
30 % til. @ °C	70
40 % til. @ °C	86
50 % til. @ °C	99
60 % til. @ °C	113
70 % til. @ °C	126
80 % til. @ °C	140
90 % til. @ °C	166
95 % til. @ °C	-
FBP @ °C	194
RON	96,9
MON	86,0

Herkkyys	10,9
% til. kerätty	94,2
% til. jäännös	1,3
% til. menetetty	4,5
% til. tyydyttyneet	49,4
% til. aromaattiset	40,6
% til. olefiinit	10,0

Renault F2N-moottoria käytettiin kerrostuman kerääntymiskierrokseen, joka oli mukailtu British Technical Council of the Motor and Petroleum Industries:lta (BTC). Kierros on suunniteltu simuloimaan tyypillisiä eurooppalaisia ajo-olosuhteita, minä aikana kone luokitetaan jaksottain käyttämällä suosituspolttoaineita ja mittaamalla Knock Limited Spark Advance arvioimaan ORI-taso.

Kierrokseen sisältyy lyhyesti seuraava viidennen vaihteen tasaisen tien olosuhteiden simulaatio:
50 km/h = 1590 rpm 17 Nm:ssä
90 km/h = 2860 rpm 35 Nm:ssä
120 km/h = 3816 rpm 54 Nm:ssä

Kierroksen kesto on 3 h todellista ajoaikaa lisäksi 30 min tuuletinjäähdytys kahdessa välivaiheessa.

Oktaaniluokitukset suoritettiin ennen kuin kerrostuma alkoi kerääntyä ja ennen kerrostuman loppumista. Ekvivalentti etäisyys oli 20 000 km. Testit suoritettiin säännöllisin välein vakioissa nopeusolosuhteissa, 1500-4500 rpm, 500 rpm lisäyksillä. Käytettiin kahta sarjaa tarkkailemaan koneen oktaanivaatimusta:
i) Primäärisiä suosituspolttoaineita alueella 85-95 RON
ii) Täyden kiehumisalueen lyijyttömiä polttoaineita, joilla oli alhainen, keskimääräinen ja korkea herkkyys.

Kokonaisoktaanivaatimuksen ollessa maksimiarvo, joka saavutettiin läpi nopeusalueen.

Polttoaineet luokiteltiin Co-operative Octane Requirement Committee (CORC)-menetelmien mukaisesti. Tällöin konetta ajetaan vuorotellen polttoaineilla, joissa oli laskeva oktaaniluku ja konenut teknikko arvioi selvästi vetohihnan nakutuksen. Vetohihnan nakutusolosuhde antaa koneen oktaanivaatimuksen annetussa nopeudessa ja kaasuasennossa ja täydentää yksittäisen tehon.

Taulukko 5 esittää edellä kuvatun F2N-koneen ORI-testin tulokset.

Taulukko 5

Polttoainekoostumus	Oktaanikasvun lisääntyminen δKLSA	PRF
ULG 95	10	5
ULG 95 + F @ 375 ppm (w/v)	7	3
ULG 95 + B @ 250 ppm (w/v)	6	5

Tulokset osoittavat, että edellä kuvatut polyalkenyylimeripihkahappoimididetergentin ja suojatun polypropyleeniglykolien yhdistelmät eivät myötävaikuta ORI:iin.

Patenttivaatimukset

1. Monitoiminen detergenttikoostumus bensiiniä varten, jossa on sen pääasiallisina ainesosina:
1) 10-30 paino-%, perustuen kokonaiskoostumukseen, polyisobutenyylimeripihkahappoimididetergenttiä, missä meripihkahappoimidin polyisobutenyylisubstituentin keskimäärinen molekyylipainoluku (Mn) on alueella 500-5000;
ii) kantajaöljykomponentti, jossa on 10-30 paino-% perustuen mono-päästä suojatun polypropyleeniglykolin kokonaiskoostumukseen, minkä molekyylipaino on alueella 500-5000, tai sen esteriin; ja
iii) 20-80 % (w/v) hiilivetyliuotinta, jonka kiehumispiste on alueella 66-270°C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen detergenttikoostumus, jossa on lisäksi yksi tai useampi pieni toiminnallisia komponentti, jotka on valittu: antioksidanteista, korroosion inhibiittoreista, sameuden poistajista, vaahdonestoaineista, metallin deaktivaattoreista, jäänestoaineista tai väreistä, sellaisia pieniä toiminnallisia komponentteja ollen läsnä kokonaismäärässä siten, ettei ylitetä yhteensä 10 paino-%:a, perustuen koostumuksen kokonaispainoon.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että aktiivisen detergentin suhde kantajaöljyyn on alueella 0,2:1-5:1.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että meripihkahapon polyisobutenyylisubstituentti on johdettu polyisobutyleenistä, jonka keskimääräinen molekyylipaino (Mn) on alueella 800-1300.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-4 mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että meripihkahappoimididetergentti johdetaan kaavan mukaisesta polyalkyleenipolyamiinista.

$H_2N - (RNH)_n - R - NH_2$

missä R on C_1-C_5-alkyleeni;
n on kokonaisluku, jonka arvo tai keskimääräinen arvo on 1-10.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu polyalkyleenipolyamiini on kaavan mukainen polyetyleenipolyamiini:

$H_2N(CH_2CH_2N)_xH$

missä x on 1-6.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu polyetyleenipolyamiini on tetraetyleenipentamiini.

8. Patenttivaatimuksen 5, 6 tai 7 mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että meripihkahappoimididetergentti on reaktiotuote, joka saadaan antamalla polyisobutenyylimeripihkahapon tai anhydridin reagoida polyalkyleenipolyamiinin kanssa moolisena suhteena 0,2:1-5:1.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu suhde on 0,5:1-2:1.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-9 mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että kantajaöljykomponentti on monopäästä suojattu polypropyleeniglykoli, jossa on pään suojana ryhmä, joka koostuu tai sisältää hydrokarbyyliryhmän, jossa on jopa 30 hiiliatomia.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että pään suojaus koostuu alkyyliryhmästä, jossa on 4-20 hiiliatomia.

14. Patenttivaatimuksen 11 mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että kantajaöljykomponentti on kaavan mukainen polypropyleeniglykolimonoeetteri:

$$RO(CH_2CHO)_nH$$
$$CH_3$$

missä R on suoraketjuinen C_{12}-C_{18}-alkyyli; ja
n on kokonaisluku, jonka arvo on tai keskimääräinen arvo on alueella 10-30.

13. Minkä tahansa edellä olleen patenttivaatimuksen mukainen detergenttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että liuotin on ksyleeni, tolueeni tai aromaattisten liuottimien, jotka kiehuvat alueella 180-270°C, seos.

14. Bensiini, jossa on monitoimisena detergenttikoostumuksena koostumus, kuten missä tahansa patenttivaatimuksessa 1-14 vaaditaan.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen bensiini, t u n n e t t u siitä, että detergenttikoostumus lisätään bensiiniin määränä, joka on riittävä antamaan painopohjalta 50-500 ppm detergenttiä ja 30-500 ppm kantajaöljyä.