



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63054

C Patentti myönnetty 11 04 1983
(45) Patentti julkaistiin

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 10 M 1/32 // C 10 L 1/22

(21) Patenttihakemus — Patentansöknin	762916
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	13.10.76
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	13.10.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivt offentlig	15.04.77
(44) Nähtävöskäytön ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.12.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	14.10.75
12.04.76 USA(US) 622358, 676172	

(71) The Lubrizol Corporation, P.O. Box 17100, Euclid Station, Cleveland,
Ohio 44117, USA(US)

(72) Richard Michael Lange, Euclid, Ohio, USA(US)

(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Poltto- tai voiteluaineen lisäaineena käyttökelpoinen aminofenoli -
Aminofenol användbar såsom bränsle- eller smörjmedelstillsats

Tämä keksintö koskee lisäainekoostumuksia, joita voidaan käyttää voiteluviskositeetin omaaviin öljyihin perustuvissa voiteluaineissa ja normaaleissa nestemäisissä polttoaineissa. Keksintö koskee erityisesti aminofenoleja, joissa on vähintään yksi hiilivetyperustainen, ainakin noin 10 alifaattista hiiliatomia sisältävä ryhmä.

US-patentissa 2 197 835 on selitetty aromaattisten amiinien metallisuolojen valmistus, jotka amiinit muodostetaan nitraamalla ja sen jälkeen pelkistämällä parafiini-substituoituja hydroksi-aromaattisia hiilivetyjä. Näitä metallisuoloja voidaan lisätä mineraaliöljyihin niiden jähmepisteen alentamiseksi ja niiden viskositeettindeksien nostamiseksi.

US-patenteissa 2 502 708 ja 2 571 092 on selitetty nitraus ja sen jälkeen hydraus kardanoli-amiinin valmistamiseksi. Tätä aminokardanolia on pidetty käyttökelpoisena mineraaliöljyjen, rasvojen ja raakaöljytuotteiden hapetusta estävänä aineena. Kardanolin, joka myös tunnetaan anakardolina, on sanottu olevan 3-pentadekyylifenolin, 3-(8'-pentadekenyyli)-fenolin, 3-(8':11'-pentadekadienyyli)-fenolin ja 3-(8:11:14'-pentadekatrienyyli)-fenolin seos. Patentissa 2 502 708 ja 2 571 092 esitetyt kaavat sekä kemiallinen kirjallisuus (vrt. Dictionary of Organic Compounds, Vol. 1, Oxford University Press, N.Y., 1965, s. 229) osoittavat että kardanolin C₁₅-substituentti on

63054

meta-asemassa hydroksiryhmään nähden.

US-patentissa 2 859 251 on selitetty orto-, para- ja meta-aminofenolien alkylointi olefiinipolymeereillä, joissa on 6-18 hiiliatomeja molekyylissä, sellaisen katalyyttisen kompleksin läsnäollessa, joka saadaan sekoittamalla fluorivetyä booritrifluoridin ja rautaryhmän metallifluoridin kanssa. US-patentissa 2 859 251 ei ole mainittu ovatko tuotteessa olevat alkyyliryhmät sitoutuneet hiili-, typpi- ja/tai happiatomiin.

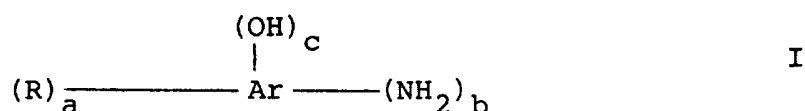
Useita vuosikymmeniä on tiedetty että voiteluviskositeetin omaaviin öljyihin perustuvien voiteluaineiden (esim. öljyjen ja rasvojen) ja normaalien nestemäisten polttoaineiden käyttöominaisuuksia voidaan parantaa käyttämällä niissä lisäaineita. Johtuen kuitenkin raaka-aineiden niukkuudesta ja yhä kasvavista laite-, polttoaine- ja voiteluainekustannuksista sekä tietoisuudesta ympäristöongelmista ovat tutkimustyöt uusien, tehokkaiden, vaihtoehtoisten voitelu- ja polttoaineiden löytämiseksi jatkuneet heikentymättä.

Tämän keksinnön kohteena on näin ollen uusien lisäainekoostumusten aikaansaaminen jotka antavat käyttökelpoisia ja edullisia ominaisuuksia mainittuja lisäainekoostumuksia sisältäville öljyperustaisille voiteluaineille ja normaaleille nestemäisille polttoaineille.

Keksinnön kohteena ovat myös uudet konsentraatit ja voiteluaineet ja polttoaineet, jotka sisältävät tämän keksinnön mukaisia aminofenoleja.

Muut keksinnön päämäärät ilmenevät jäljempänä seuraavasta selityksestä.

Tämä keksintö koskee aminofenoleja, joiden kaava on



jossa R on pääasiassa tyydytetty hiillivetyperustainen substituentti, jossa on 30-750 alifaattista hiiliatomia; a, b ja c ovat kukin ja toisistaan riippumatta kokonaisluku, joka on 1-3 kertaa ryhmässä Ar olevien aromaattisten ydinten lukumäärä, edellyttäen, että lukujen a, b ja c summa ei ylitä ryhmän Ar tyydyttämättömien valenssien lukumäärää; ja Ar on aromaattinen ryhmä, jossa on 0-3 mahdollista substituenttia, jotka ovat alempialkyyli, alempialkoksyyli, nitro, halogeeni, tai kahden tai useamman mainitun mahdollisen substituentin kombinaatio; edellyttäen, että kun Ar on bentseeniydin, jossa on vain yksi hydroksyyli- ja vain yksi R-substituentti, R-substituentti on orto- tai

63054

para-asemassa hydroksyyli-substituenttiin nähden.

Sanontaa "fenoli" käytetään tässä selityksessä tällä alalla yleisesti vallitsevaa käytöntöä vastaavasti tarkoittamaan hydroksi-aromaattisia yhdisteitä joissa on ainakin yksi hydroksyyli-ryhmä joka on sitoutunut suoraan aromaattisen renkaan hiileen.

Tämän keksinnön puitteisiin kuuluvat myös voiteluviskositeetin omaaviin öljyihin perustuvat voiteluaineet, normaalit polttoaineet ja lisäainekonsentraatit jotka sisältävät edellä mainittuja aminofenoleja.

Aromaattinen ryhmä Ar voi olla yksinkertainen aromaattinen ydin, kuten bentseeniyhdin, pyridiiniydin, tiofeeniydin, 1,2,3,4-tetrahydra-ronaftaleeniydin jne., tai polynukleaarinen aromaattinen ryhmä. Nämä polynukleaariset ryhmät voivat olla fuusioitunutta tyyppiä, ts. sellaisia, joissa ainakin kaksi aromaattista ydintä on kahdesta pisteestä fuusioitunut toiseen ytimeen, kuten naftaleenissa, antraseenissa, atsonaftaleeneissa jne. Nämä polynukleaariset aromaattiset ryhmät voivat myös olla siltakytkettyä tyyppiä, jossa ainakin kaksi ydintä (joko mono- tai polynukleaarista) siltasidoksilla ovat kytkeytyt keskenään. Tällaiset siltasidokset voivat olla yksinkertaisia hiili-hiili-sidoksia, eetterisidoksia, ketosidoksia, sulfidisidoksia, 2-6 rikkiatomia sisältäviä polysulfidisidoksia, sulfinyylisidoksia, sulfonyylisidoksia, metyleenisidoksia, alkyleenisidoksia, di-(alempi-alkyyli)-metyleenisidoksia, alempialkyleeni-eetterisidoksia, alkyleeniketosidoksia, alempialkyleenirikkisidoksia, 2-6 hiiliatomia sisältäviä alempialkyleenipolysulfidisidoksia, aminosidoksia, polyaminosidoksia ja tällaisten divalenttisten siltasidosten kombinaatioita. Joissakin tapauksissa voi ryhmässä Ar olla läsnä enemmän kuin yksi siltasidos aromaattisten ydinten välillä. Esimerkiksi fluoreeniytimessä on kaksi bentseeniydintä jotka ovat sitoutuneet sekä metyleenisidoksella että kovalenttisella sidoksella. Tällaisen ryhmän voidaan katsoa sisältävän kolme ydintä, mutta vain kaksi niistä ovat aromaattisia. Normaalisti Ar sisältää vain hiiliatomeja aromaattisissa ytimissä per se.

Aromaattisten ydinten lukumäärä ryhmässä Ar, olivatpa ne sitten fuusioituneet, siltasitoutuneet tai yhdistetyt keskenään molemmilla tavoilla, voi vaikuttaa lukuarvoihin a, b ja c kaavassa I. Kun Ar sisältää esimerkiksi yksinkertaisen aromaattisen ytimen, a, b ja c ovat kukin toisistaan riippumatta 1-3. Kun Ar sisältää kaksi aromaattista ydintä, a, b ja c voivat kukin olla kokonaisluku 1-6, toisin sanoen luvusta 1 aina lukuun, joka on 3 kertaa läsnäolevien aromaattisten

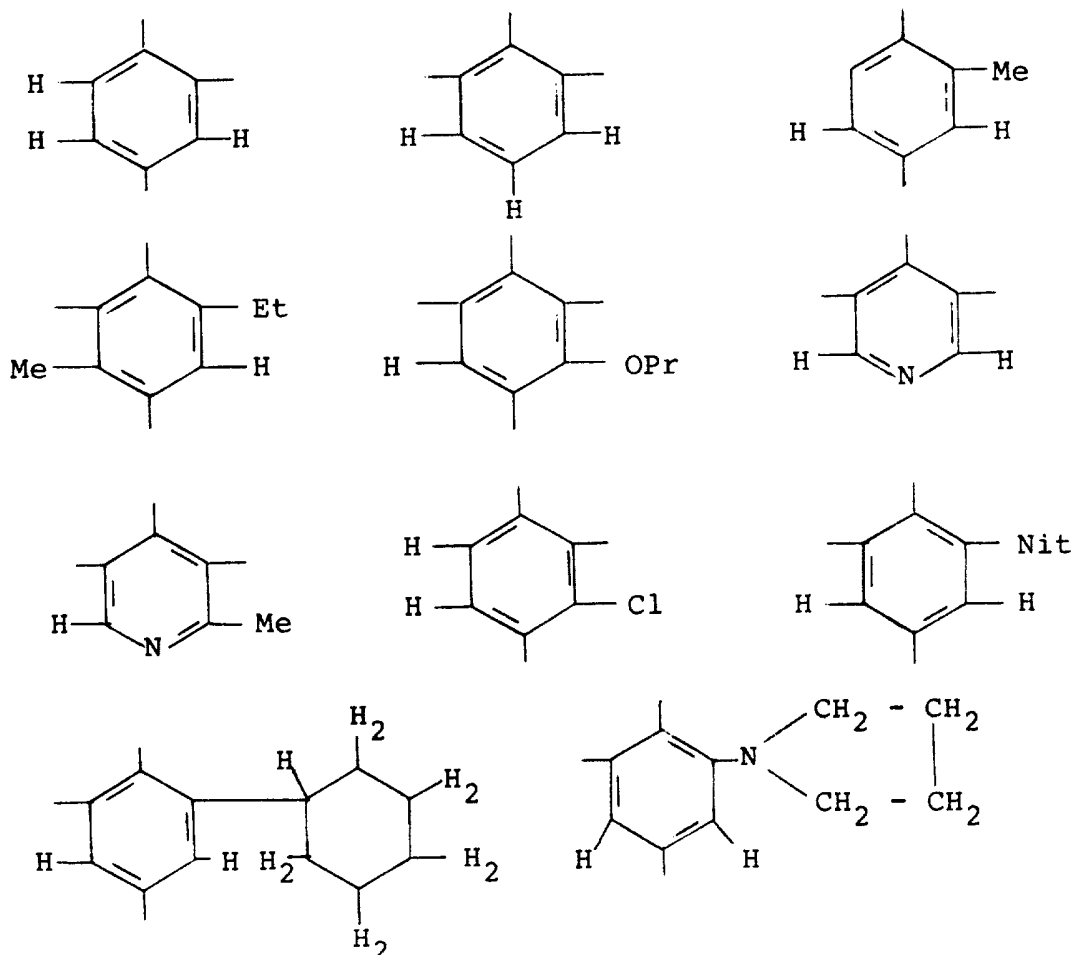
tisten ydinten lukumäärä (esim. naftaleenissa 2 ydintä). Kun ryhmässä Ar taas on kolme ydintä, a, b ja c voivat olla kokonaisluku 1-9. Niinpä kun Ar on esimerkiksi bifenyyli-ryhmä, a, b ja c voivat toisistaan riippumatta olla kokonaisluku 1-6. Arvoja a, b ja c rajoittavat luonnollisesti se tosiasia että niiden summa ei voi olla suurempi kuin ryhmän Ar tyydyttämättömien valenssien summa.

Yksirenkaista aromaattista ydintä, joka voi muodostaa ryhmän Ar, voidaan havainnollistaa yleisellä kaavalla

$$\text{ar}(Q)_m$$

jossa ar tarkoittaa yksirenkaista aromaattista ydintä (esim. bentseeniä), jossa on 4-10 hiiliatomia, jolloin kukin ryhmä Q muista riippumatta tarkoittaa alempialkyyli-ryhmää, alempialkoksiryhmää, nitro-ryhmää tai halogeeniatomia, ja m on 0-3. Tässä selityksessä ja vaatimuksissa käytettynä "alempi" tarkoittaa enintään 7 hiiliatomia sisältäviä ryhmiä, kuten alempialkyyli- ja alempialkoksyyli-ryhmiä. Halogeeniatomeja ovat fluori-, kloori-, bromi- ja jodiatomit; halogeeniatomit ovat yleensä fluori- ja klooriatomeja.

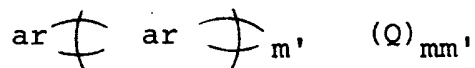
Esimerkkejä tällaisista yksirenkaisista Ar-ryhmistä ovat seuraavat:



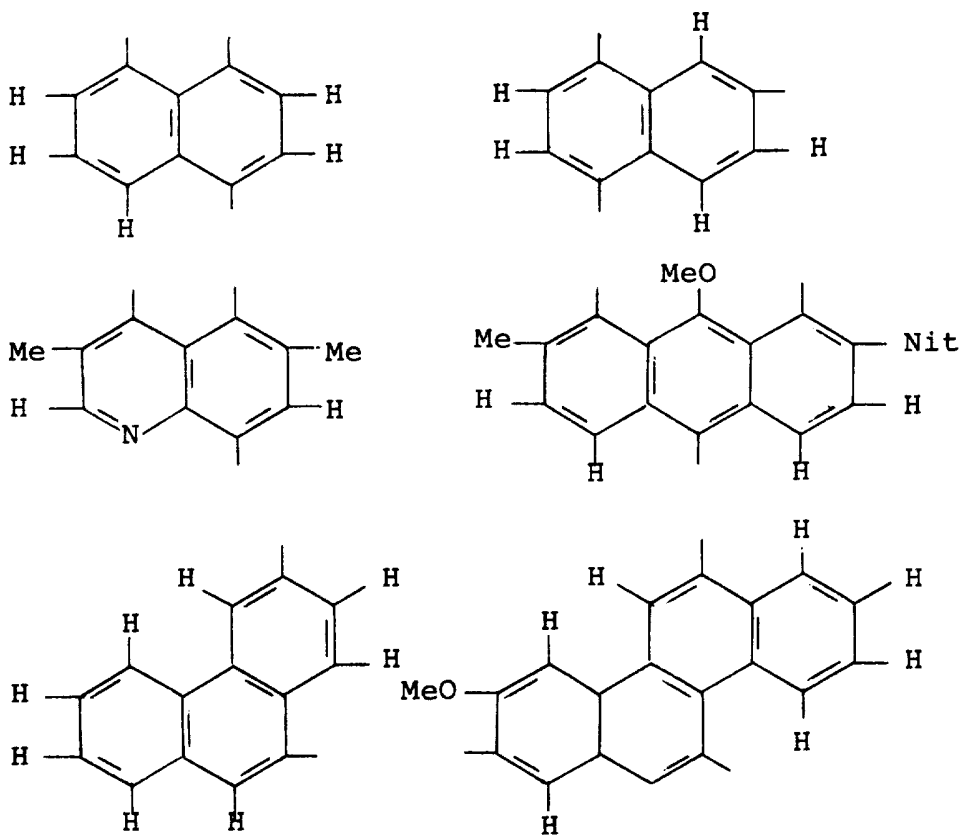
jne., jossa

Me on metyyli, Et on etyyli, Pr on n-propyyli ja Nit on nitro.

Kun Ar on polynukleaarinen aromaattinen fuusioitunut rengasryh-
nä, sillä voi olla yleinen kaava

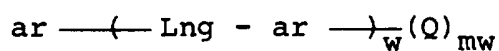


jossa ar, Q ja m tarkoittavat samaa kuin edellä, m' on 1-4 ja $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ tarkoittaa fuusioivaa sidosparia joka fuusioi kaksi rengasta niin et-
tä kaksi hiiliatomia kuuluu kumpaankin kahdesta vierekkäisestä ren-
kaasta. Erikoisesimerkkejä fuusioituneista rengasaromaattisista ryh-
mistä Ar ovat:



jne.

Aromaattisen ryhmän Ar ollessa siltakytketty polynukleaarinen
aromaattinen ryhmä, se voidaan havainnollistaa yleisellä kaavalla



jossa w on kokonaisluku 1 - noin 20, ar tarkoittaa samaa kuin edellä,
edellyttäen että siinä on ainakin 3 tyydyttämätöntä (ts. vapaata) va-
lenssia yhteensä kaikissa ar-ryhmissä, Q ja m tarkoittavat samaa kuin

edellä, ja kukin Lng on siltasidos, joka muista riippumatta voi olla yksinkertainen hiili-hiili-sidos, eetterisidos (esim. -O-), ketosidos

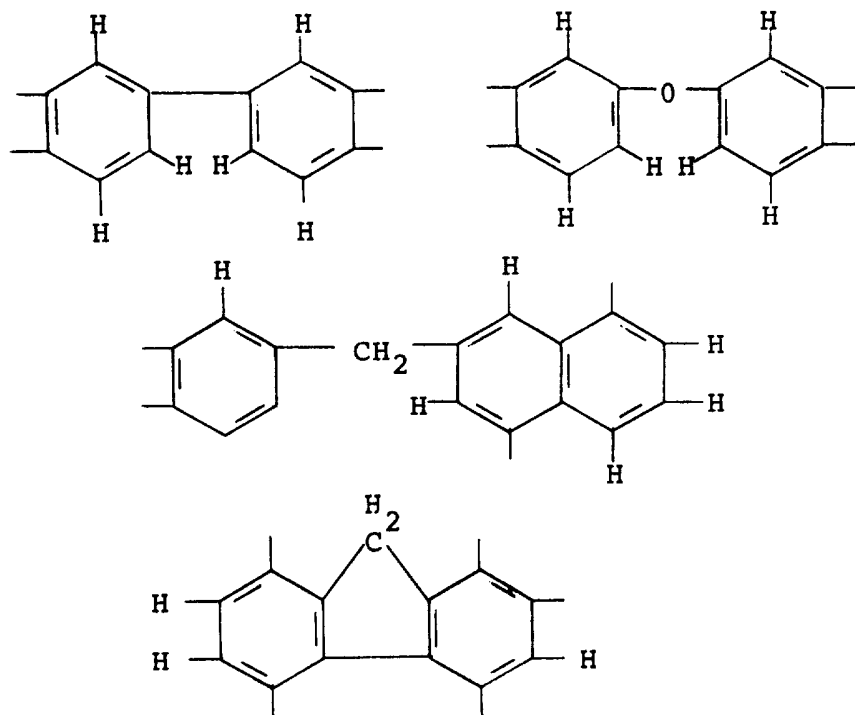
(esim. $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-}$), sulfidisidos (esim. -S-), 2-6 rikkisidosta sisältävä polysulfidisidos (esim. $\text{-S}_2\text{-}_6\text{-}$), sulfinyylisidos (esim. -S(O)-), sulfonyylisidos (esim. $\text{-S(O)}_2\text{-}$), alempialkyleenisidos (esim. $\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, -CH-CH- jne.), di-(alempialkyyli)-metyleenisidos (esim.

$\text{-CR}_2^{\text{O}}\text{-}$), alempialkyleenieetterisidos (esim. $\text{-CH}_2\text{-O-}$, $\text{-CH}_2\text{O-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{O-}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\overset{\text{R}^{\text{O}}}{\text{CHOCH}_2\text{CH-}}$, $\text{-CH}_2\overset{\text{O}}{\text{CHOCHCH}_2\text{-}}$, jne.),

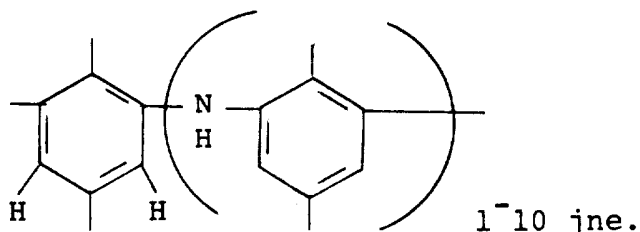
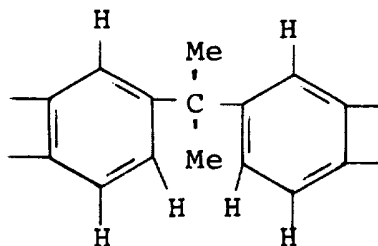
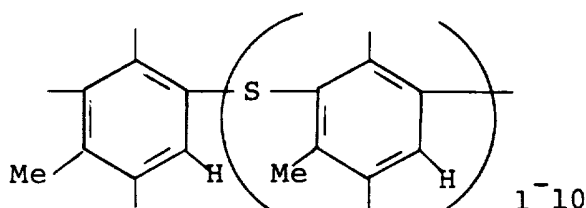
alempialkyleeniketosidos (esim. $\text{-CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C-}}$, $\text{-CH}_2\overset{\text{O}}{\text{CCH}_2\text{-}}$), alempialkyleenisulfidisidos (esim. jossa yksi tai useampi -O- alempialkyleenieetterisidoksessa on korvattu -S-atomilla), alempialkyleenipolysulfidisidos (esim. jossa yksi tai useampi -O- on korjattu $\text{-S}_2\text{-}_6\text{-}$ ryhmällä), aminosidos (esim. -N- , -N- , $\text{-CH}_2\text{N-}$, $\text{-CH}_2\text{NCH}_2\text{-}$, -alk-N- , jossa alk

on alempialkyleeni, jne.), polyaminosidos (esim. $\text{-N(alkN)}_1\text{-}_{10}$, jossa tyydyttämättömät vapaat N-valenssit sisältävät H-atomeja tai R^{O} -ryhmiä) ja tällaisten siltasidoksien kombinaatiot (kuten R^{O} on alempialkyyli-ryhmä).

Esimerkkejä, joissa Ar on siltasidottu polynukleaarinen aromaattinen ryhmä, ovat seuraavat:



63054



Kaikki nämä Ar-ryhmät ovat yleensä substituoimattomia lukuunottamatta R, -OH ja -NH₂-ryhmiä (ja siltaryhmiä).

Kustannus-, hankinta- ja käyttökelpoisuussyistä ryhmä Ar on normaalisti bentseeniydin, alempialkyleenisillastettu bentseeniydin, tai naftaleeniydin. Niinpä tyypillinen Ar-ryhmä on bentseeni- tai naftaleeniydin, jossa on 3-5 tyydyttämätöntä valenssia, niin että yksi tai kaksi näistä valensseista voi olla tyydytetty hydroksyyli ryhmällä, jolloin jäljellä olevat tyydyttämättömät valenssit ovat, mikäli mahdollista, joko orto- tai para-asemassa hydroksyyli ryhmään nähden. Ar on mieluummin bentseeniydin, jossa on 3-4 tyydyttämätöntä valenssia, jolloin yksi voi olla tyydytetty hydroksyyli ryhmällä ja jäljellä olevat kaksi tai kolme ovat joko orto- tai para-asemassa hydroksyyli ryhmään nähden.

Tämän keksinnön mukaiset aminofenolit sisältävät suoraan sitoutuneena aromaattisen ryhmän Ar pääasiassa tyydytetyn monovalenttisen hiilivetyperustaisen ryhmän R, jossa on 30-750 alifaattista hiiliatomia. Läsä voi olla enemmän kuin yksi tällainen ryhmä, mutta yleensä enintään kaksi tai kolme tällaista ryhmää on läsnä kutakin aromaattista ydintä kohti aromaattisessa ryhmässä Ar. Luku "a" tar-

koittaa läsnäolevien R-ryhmien kokonaismäärää kaavassa I. Hiilivetyperustaisessa ryhmässä on erityisesti ainakin noin 50 alifaattista hiiliatomia ja erityisesti aina noin 400, ja yleensä noin 300 alifaattista hiiliatomia. Nämä R-ryhmät ovat tyypillisesti alkyyli- tai alkenyyli-ryhmiä.

Hiilivetyperustaiset ryhmät R valmistetaan yleensä 2-10 hiiliatomia sisältävien mono- ja di-olefiinien, kuten etyleenin, propyleenin, buteenin-1, isobuteenin, butadieenin, isopreenin, 1-hekseenin, 1-okteenin jne. homo- tai interpolymeereistä (esim. kopolymeereistä, terpolymeereistä). Nämä olefiinit ovat yleensä 1-mono-olefiineja. R-ryhmät voivat myös olla peräisin tällaisten homo- tai interpolymeerien halogenoiduista (esim. klooratuista tai bromatuista) analogeista. R-ryhmät voivat kuitenkin olla peräisin muista lähteistä, kuten monomeerisistä korkeamolekulaarisista alkeeneista (esim. 1-tetrakonteeneista) ja sen klooratuista ja hydroklooratuista analogeista, alifaattisista maaöljyfraktioista, erityisesti parafiiniva- hoista ja sen krakatuista ja klooratuista ja hydroklooratuista analogeista, valkoöljyistä, synteettisistä alkeeneista, kuten sellaisista, jotka valmistetaan Ziegler-Natta-prosessin mukaan (esim. polyetyleenirasvat) ja muista, asiantuntijoille tunnetuista lähteistä. R-ryhmissä oleva tyydyttämätön osa voidaan pelkistää tai eliminoida hydroamalla alalla tunnettujen menetelmien mukaan ennen jäljempänä selitettyä nitrausvaihetta.

Tässä sanonta "hiilivetyperustainen" tarkoittaa ryhmää jonka hiiliatomi on suoraan sitoutunut molekyylin loppuosaan ja jolla on pääasiassa hiilivetyluonne. Niinpä hiilivetyperustaiset ryhmät voivat sisältää aina yhden radikaalin, jolla ei ole hiilivetyluonnetta, kutakin 10 hiiliatomia kohti edellyttäen ettei tämä radikaali oleellisesti muuta ryhmän pääasiallista hiilivetyluonnetta. Asiantuntijoille on selvää että tällaisia radikaaleja ovat esim. hydroksyyli, halogeeni (erityisesti kloori ja fluori), alkoksyyli, alkyylimerkapto, alkyylisulfoksi jne. Nämä hiilivetyperustaiset ryhmät R ovat kuitenkin yleensä puhtaita hydrokarbyyleja, eivätkä sisällä lainkaan ei-hydrokarbyyli-radikaaleja.

Hiilivetyperustaiset ryhmät R ovat pääasiassa tyydytetyjä, ts. ne sisältävät korkeintaan yhden tyydyttämättömän hiili-hiili-sidoksen kutakin kymmentä yksinkertaista hiili-hiili-sidosta kohti. Yleensä ne sisältävät korkeintaan yhden ei-aromaattisen tyydyttämättömän hiili-hiili-sidoksen kutakin 50 läsnäolevaa hiili-hiili-sidosta kohti.

Tämän keksinnön mukaisten aminofenolien hiilivety-perustaiset ryhmät ovat myös pääasiassa alifaattisia, ts. ne sisältävät korkeintaan yhden ei-alifaattisen ryhmän (sykloalkyyli-, sykloalkenyyl- tai aromaattisen) ryhmän, jossa on enintään 6 hiiliatomia kutakin 10 hiiliatomia kohti ryhmässä R. Nämä R-ryhmät sisältävät kuitenkin yleensä enintään yhden tällaisen ei-alifaattisen ryhmän kutakin 50 hiiliatomia kohti, ja monessa tapauksessa ne eivät sisällä lainkaan tällaisia ei-alifaattisia ryhmiä; ts. tyypilliset R-ryhmät ovat puhtaasti alifaattisia. Nämä puhtaasti alifaattiset ryhmät R ovat mieluummin alkyyli- tai alkenyyli-ryhmiä.

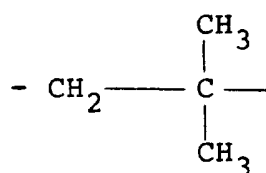
Esimerkkejä pääasiassa tyydytetyistä hiilivety-perustaisista R-ryhmistä ovat seuraavat:

deka(propyleeni)-ryhmä,
tetrakontanyyli-ryhmä,
henpentakontanyyliryhmä,
noin 35 - noin 70 hiiliatomia sisältävien poly(etyleeni/propyleeni)-ryhmien seos,
noin 35 - noin 70 hiiliatomia sisältävien oksidatiivisesti tai mekaaniseksi hajotettujen poly(etyleeni/propyleeni)-ryhmien seos,
noin 80 - noin 150 hiiliatomia sisältävien poly(propyleeni/1-hekseeni)-ryhmien seos,
poly(isobuteeni)-ryhmien seos,
keskimäärin 50-75 hiiliatomia sisältävien poly(isobuteeni)-ryhmien seos.

Tyypilliset R-ryhmät ovat peräisin homo- tai interpolymeroituisista C_{2-10} -olefiineista, kuten etyleenistä, propyleenistä, buteneista ja näiden seoksista.

Ryhmän R edullinen lähde ovat poly(isobuteenit) jotka saadaan polymeroimalla C_4 -raffinointivirta, jonka buteenipitoisuus on 35-75 paino-% ja isobuteenipitoisuus 15-60 paino-%, tyypillisesti 30-60 paino-% Lewis-happokatalysaattorin, kuten aluminiumtrikloridin tai booritrifluoridin läsnäollessa. Nämä polybuteenit sisältävät pääasiallisesti (yli 80 % toistuvien yksikköjen kokonaismäärästä) toistuvia isobuteeniyksiköitä, joiden kaava on

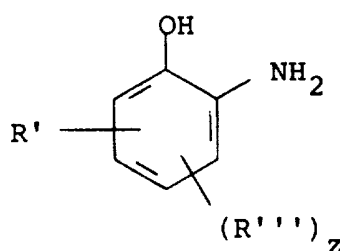
63054



Hiilivetyperustaisen ryhmän R liittäminen keksinnön mukaisten aminofenolien aromaattiseen ryhmään Ar voidaan suorittaa lukuisilla, asiantuntijoille hyvin tunnetuilla menetelmillä. Eräs erityisen sopiva tekniikka on Friedel-Crafts-reaktio, jossa olefiini (esim. olefiinidoksen sisältävä polymeeri) tai sen halogenoitu tai hydrohalogenoitu analogi saatetaan reagoimaan fenolin kanssa. Tämä reaktio tapahtuu Lewis—happokatalysaattorin (esim. booritrifluoridin ja sen eettereiden, fenolien, fluorivedyn kanssa saatujen kompleksien, jne. aluminiumkloridin, aluminiumbromidin, sinkkidikloridin, jne.) läsnäollessa. Menetelmät ja olosuhteet tällaisten reaktioiden suorittamiseksi ovat asiantuntijoille hyvin tunnettuja, vrt. esimerkiksi artikkelia "Alkylation of Phenols", Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", toinen painos, Vol. 1, sivut 894-895, Interscience Publishers, John Wiley and Company, N.Y., 1963. Muita yhtä hyvin tunnettuja sopivia ja yksinkertaisia menetelmiä hiilivetyperustaisen ryhmän R liittämiseksi aromaattiseen ryhmään Ar ovat asiantuntijoille hyvin tunnettuja.

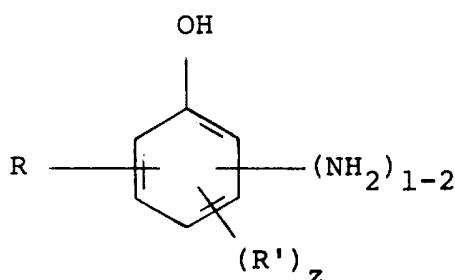
Kuten kaavasta I ilmenee, tämän keksinnön mukaiset aminofenolit sisältävät vähintään yhden seuraavista substitueista: hydroksyyli-ryhmä, edellämääriteltä R-ryhmä ja primäärinen aminoryhmä, $-\text{NH}_2$. Kukin edellämäinituista ryhmistä on liittynyt sellaiseen hiiliatomiin, joka on Ar-ryhmän aromaattisen ytimen osa. Niiden ei kuitenkaan tarvitse olla sitoutuneita samaan aromaattiseen renkaaseen mikäli Ar-ryhmässä on enemmän kuin yksi aromaattinen ydin.

Erään edullisen suoritusmuodon mukaan tämän keksinnön mukaiset aminofenolit sisältävät yhden edellämäinituista substitueista mutta vain yhden aromaattisen renkaan, mieluummin bentseenirenkaan. Tätä edullista aminofenolien luokkaa voidaan havainnollistaa kaavalla



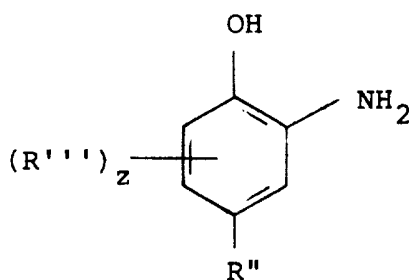
jossa R'-ryhmä on hiilivetyperustainen ryhmä, jossa on noin 30- noin 400 alifaattista hiiliatomia, joka on orto- tai para-asemassa hydroksyyli-ryhmään nähden, R''' on alempialkyyli-, alempialkoksyli-, nitro-ryhmä tai halogeeniatomia, ja z on 0 tai 1. Yleensä z on 0 ja R' on pääasiassa tyydytetty, puhtaasti alifaattinen ryhmä. Se on usein alkyyli- tai alkenyyli-ryhmä, joka on para-asemassa OH-substituenttiin nähden.

Erään toisen luokan keksinnön mukaisia aminofenoleja muodostavat yhdisteet, joiden kaava on



jossa R on pääasiassa tyydytetty hydrokarbyylisubstituentti, jossa on keskimäärin noin 30 - noin 750 alifaattista hiiliatomia; R' on alempialkyyli-, alempialkoksi-, nitro- tai halogeenisubstituentti, ja z on 0 tai 1, edellyttäen, että R on orto- tai para-asemassa fenoliseen hydroksiryhmään nähden.

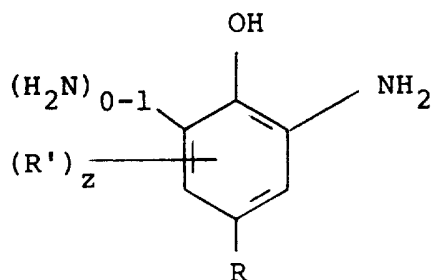
Keksinnön erään vielä edullisemman suoritusmuodon mukaan aminofenolien kaava on



jossa R'' on peräisin homopolymeroiduista tai interpolymeroituista C₂₋₁₀ 1-olefiineista ja sisältää keskimäärin noin 30 - noin 300 alifaattista hiiliatomia ja R''' ja z tarkoittavat samaa kuin edellä. R'' on yleensä peräisin etyleenistä, propyleenistä, butyleenistä tai näiden seoksista. Tyypillisesti se on peräisin polymeroiduista isobuteenista. Ryhmä R'' sisältää yleensä ainakin noin 50 alifaattista hiiliatomia ja z on 0.

Erään toisen luokan keksinnön mukaisia aminofenoleja muodosta-

vat yhdisteet, joiden kaava on



jossa R on peräisin homopolymeroiduista tai interpolymeroituista C_{2-10} 1-olefiineista ja sisältää keskimäärin noin 30 - noin 750 alifaattista hiiliatomia, R' on alempialkyyli, alempialkoksyyli, nitro tai halogeeni, ja z on 0 tai 1, edellyttäen, että kun läsnä on vain yksi aminoryhmä orto-asemassa fenoliseen hydroksiryhmään nähden, ryhmä R' , mikäli läsnä, voi olla orto-asemassa mainittuun hydroksyyliiniryhmään nähden. Tällöin R usein sisältää keskimäärin ainakin 50 alifaattista hiiliatomia ja on peräisin etyleenin, propyleenin, buteenien ja nähden seosten homo- tai interpolymeereistä. Tyypilliset R-ryhmät ovat peräisin polymeroidusta isobuteenista.

Keksinnön mukaiset aminofenolit voidaan valmistaa lukuisilla eri synteettisillä menetelmillä. Nämä menetelmät voivat vaihdella käytetyn reaktiotyyppin ja keskinäisen järjestyksen mukaan. Esimerkiksi aromaattinen hiillivety, kuten bentseeni, voidaan alkyloida alkyloimisaineella, kuten polymeerisellä olefiinillä alkyloidun aromaattisen välituotteen muodostamiseksi. Tämä välituote voidaan sitten nitrata, esimerkiksi polynitro-välituotteen valmistamiseksi. Polynitro-välituote voidaan puolestaan pelkistää diamiiniksi, joka sen jälkeen voidaan diatsotoida ja saattaa reagoimaan veden kanssa aminoryhmien muuttamiseksi hydroksyyliiniryhmäksi ja halutun aminofenolin valmistamiseksi. Vaihtoehtoisesti voidaan polynitro-välituotteen yksi nitroryhmä muuttaa hydroksyyliiniryhmäksi sulattamalla emäksen kanssa hydroksi-nitro-alkyloidun aromaattisen yhdisteen valmistamiseksi, joka sen jälkeen voidaan pelkistää halutun aminofenolin valmistamiseksi.

Toinen käyttökelpoinen menetelmä keksinnön mukaisten aminofenolien valmistamiseksi käsittää fenolin alkyloimisen olefiinisen alkyloimisaineen avulla alkyloiduksi fenoliksi. Tämä alkyloitu fenoli voidaan sen jälkeen nitrata välituotteena saatavaksi nitrofenoliksi, joka voidaan muuttaa halutuksi aminofenoliksi pelkistämällä ainakin

osa nitrorryhmistä aminoryhmiksi.

Menetelmät fenolien alkyloimiseksi ovat hyvin tunnettuja asian-
tuntijoille, vrt. esimerkiksi edellämainittua julkaisua Kirk-Othmer
"Encyclopedia of Chemical Technology". Tunnetaan myös menetelmiä
fenolien nitraamiseksi, vrt. esimerkiksi Kirk-Othmer "Encyclopedia
of Chemical Technology", toinen painos, Vol. 13, artikkelia otsikoi-
tu "Nitrophenols", s. 888 et seq., sekä julkaisuja "Aromatic Subst-
itution; Nitration and Halogenation", P.B. De La Mare ja 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.

Aromaattiset hydroksiyhdisteet voidaan nitrata typpihapolla,
typpihapon seoksilla happojen kuten rikkihapon tai booritrifluoridin
kanssa, typpitetroksidilla, nitroniumtetrafluoriboraateilla ja asyy-
linitraateilla. Sopiva nitrausreagenssi on yleensä typpihappo jonka
konsentraatio on esimerkiksi noin 30-90 %, yleensä noin 60-90 %.
Reaktiota voidaan edesauttaa käyttämällä mukana pääasiassa inerttejä
nestemäisiä laimentimia ja liuotusaineita, kuten etikka- tai butyyri-
happoa, jotka parantavat reagenssien välistä kosketusta.

Olosuhteet ja konsentraatiot hydroksiaromaattisten yhdisteiden
nitraamiseksi ovat myös tekniikassa hyvin tunnettuja. Reaktio voi-
daan esimerkiksi suorittaa noin -15 - noin 150°C:n lämpötilassa.
Yleensä nitraus suoritetaan sopivasti noin 25 - noin 75°C:ssa.

Riippuen erityisesti käytetystä nitrausaineesta käytetään yleen-
sä noin 0,5-4 moolia nitrausainetta kutakin moolia kohti aromaattis-
ta ydintä nitrattavassa hydroksi-aromaattisessa välituotteessa. Mi-
käli Ar-ryhmässä on enemmän kuin yksi aromaattinen ydin, voidaan nit-
rausainemäärää nostaa tällaisten läsnäolevien ydinten lukumäärää vas-
taavasti. Esimerkiksi yksi mooli naftaleeniperustaista aromaattista
välituotetta vastaa tässä keksinnössä kahta "yksirenkaista" aroma-
attista ydintä niin, että tässä tapauksessa käytetään yleensä noin 1-4
moolia nitrausainetta. Käytettäessä typpihappoa nitrausaineena käy-
tetään sitä yleensä noin 1,0 - noin 3,0 moolia, moolia kohti aroma-
attista ydintä. Voidaan käyttää aina noin 5 molaarista ylimäärää nit-
rausainetta ("yksirenkaista" aromaattista ydintä kohti) kun reaktiota
halutaan edistää tai suorittaa nopeasti.

Hydroksi-aromaattisen välituotteen nitraus kestää yleensä 0,25-
24 tuntia vaikkakin voi olla sopivaa saattaa nitrausseos reagoimaan
myös pitempiä aikoja, kuten 96 tunnin ajan.

Aromaattisten nitroyhdisteiden pelkistys vastaaviksi amiineiksi on myös tunnettu, vrt. esimerkiksi artikkelia "Amination by Reduction", Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", toinen painos, Vol. 2, s. 76-99. Tällaiset pelkistykset voidaan yleensä suorittaa esimerkiksi vedyllä, hiilimonoksidilla tai hydratsiinilla (tai näiden seoksilla) metallikatalyysaattoreiden, kuten palladiumin, platinan ja sen oksidien, nikkelin, kuparikromiitin jne. läsnäollessa. Näissä katalysoiduissa pelkistyksissä voidaan myös käyttää ko-katalyysaattoreita, kuten alkali- tai maa-alkalimetallihydroksideja tai amiineja (myös aminofenoleja).

Pelkistys voidaan myös suorittaa käyttämällä pelkistäviä metalleja happojen, kuten kloorivetyhapon läsnäollessa. Tyypillisiä pelkistäviä metalleja ovat sinkki, rauta ja tina; voidaan myös käyttää näiden metallien suoloja.

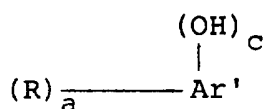
Nitroryhmät voidaan myös pelkistää Zinin-reaktion avulla, vrt. "Organic Reaction", Vol. 20, John Wiley & Sons, N.Y., 1973, s. 455 et seq. Zinin-reaktio käsittää yleensä nitroryhmän pelkistyksen divalenttisilla negatiivisilla rikkiyhdisteillä, kuten alkalimetallien sulfideilla, polysulfideilla ja hydrosulfideilla.

Nitroryhmät voidaan pelkistää elektrolyyttisesti vrt. esimerkiksi edellä mainittua artikkelia "Amination by Reduction".

Aminofenolit saadaan tyypillisesti pelkistämällä nitrofenoleja vedyllä metallikatalyysaattorin, kuten jonkin edellämainitun katalyysaattorin läsnäollessa. Tämä pelkistys suoritetaan yleensä noin 15-250°C:n, tyypillisesti noin 50-150°C:n lämpötilassa vetypaineen ollessa noin 0-140 bar (0-2000 psig), tyypillisesti noin 4,5-18,3 bar (50-250 psig). Pelkistysreaktioaika on yleensä noin 0,5-50 tuntia. Reaktioita voidaan edistää käyttämällä mukana pääasiassa inerttejä nestemäisiä laimennusaineita ja liuottimia, kuten etanolia, sykloheksaania jne. Aminofenolituote saadaan hyvin tunnettujen menetelmien mukaan, kuten tislamalla, suodattamalla, uuttamalla jne.

Pelkistystä jatketaan kunnes vähintään noin 50 %, yleensä noin 80 % nitroväliaineseoksen nitroryhmämäärästä on muuttunut aminoryhmiksi. Edellämainittu tyypillinen menetelmä aminofenolien valmistamiseksi voidaan yhteenvedonä esittää seuraavasti:

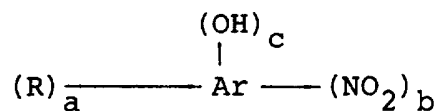
(I) nitrataan ainakin yhdellä nitrausaineella ainakin yhtä yhdistettä, jonka kaava on



jossa R on pääasiassa tyydytetty hiilivetyperustainen ryhmä, jossa on 30-750 alifaattista hiiliatomia; a ja c ovat toisistaan riippumatta kokonaisluku, joka on 1-3 kertaa ryhmässä Ar olevien aromaattisten ydinten lukumäärä, edellyttäen ettei lukujen a, b ja c summa ylitä Ar'-ryhmän tyydyttämättömien valenssien lukumäärää; ja Ar' on aromaattinen ryhmä jossa on 0-3 mahdollista substituenttia, jollaisia ovat alempialkyyli, alempialkoksyyli, nitro ja halogeeni tai kahden tai useamman tällaisen mahdollisen substituentin kombinaatio, edellyttäen, että (a) Ar' sisältää ainakin yhden vetyatomin joka on suoraan sitoutunut sellaiseen hiiliatomiin, joka muodostaa aromaattisen ytimen osan, ja (b) kun Ar' on bentseeni, jossa on vain yksi hydroksyyli- ja vain yksi R-substituentti, R-substituentti on orto- tai para-asemassa mainittuun hydroksyyli-substituenttiin nähden, ensimmäisen, nitroväliuotteen sisältävän reaktioseoksen muodostamiseksi ja

(II) pelkistetään vähintään noin 50 % mainitussa ensimmäisessä reaktioseoksessa olevista nitroryhmistä aminoryhmiksi.

Tämä tarkoittaa yleensä sitä, että pelkistetään ainakin noin 50 % nitroryhmistä aminoryhmiksi yhdisteessä tai yhdisteiden seoksessa, joiden kaava on

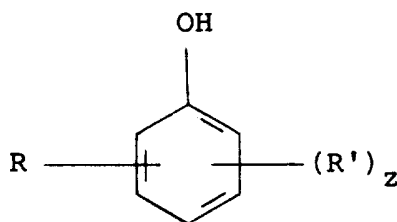


jossa R on pääasiassa tyydytetty hiilivety-perustainen substituentti jossa on 30-750 alifaattista hiiliatomia; a, b ja c ovat kukin ja toisistaan riippumatta kokonaisluku, joka on 1-3 kertaa Ar-ryhmässä läsnä olevien aromaattisten ydinten lukumäärä, edellyttäen, että lukujen a, b ja c summa ei ylitä Ar-ryhmän tyydyttämättömien valenssien lukumäärää; ja Ar on aromaattinen ryhmä, jossa on 0-3 mahdollista substituenttia, jollaisia ovat alempialkyyli, alempialkoksyyli, nitro, halogeeni tai kahden tai useamman tällaisen mahdollisen substituentin kombinaatio; edellyttäen, että kun Ar on bentseeniydin, jossa on vain yksi hydroksyyli- ja vain yksi R-substituentti, R-substituentti on orto- tai para-asemassa mainittuun hydroksyyli-substituenttiin nähden.

Toinen tyypillinen menetelmä eräiden keksinnön mukaisten aminofenolien valmistamiseksi käsittää sen, että

(I) nitrataan ainakin yhdellä nitrausaineella ainakin yhtä yhdistettä, jonka kaava on

63054



jossa R on pääasiassa tyydytetty, noin 30 - noin 750 alifaattista hiiliatomia sisältävä hydrokarbyyli, R' on alempialkyyli-, alempialkoksyli-, nitro- tai halogeenisubstituentti, z on 0 tai 1, ensimmäisen nitrovälituotteen sisältävän reaktioseoksen valmistamiseksi, ja

(II) pelkistetään ainakin noin 50 % ensimmäisessä reaktioseoksessa olevista nitroryhmistä aminoryhmiksi. Nitrausaineena on yleensä typpihappo ja pelkistys suoritetaan vedyllä metallihydrauskatalyysaattorin läsnäollessa. R-ryhmä on orto- tai para-asemassa fenoliin hydroksyyli-ryhmään nähden.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Kaikki osat ja prosentit on laskettu painosta, ja kaikki lämpötilat ovat Celsiusasteina ($^{\circ}\text{C}$) näissä esimerkeissä ja muualla selityksessä, ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki 1A:

Seokseen, jossa on 361,2 osaa tetrapropenyli-substituoitua fenolia ja 270,9 osaa jäätikkaa, lisätään $7-17^{\circ}$:ssa seos, jossa on 90,3 osaa typpihappoa ($70-71\%$ HNO_3) ja 90,3 osaa jäätikkaa. Lisäys suoritetaan 1,5 tunnin ajan samalla kun reaktioastiaa jäähdytetään ulkopuolisesti sen lämpötilan pitämiseksi $7-17^{\circ}$:ssa. Jäähdytyskylpy poistetaan ja reaktioseosta hämmennetään 2 tuntia huoneen lämpötilassa. Sen jälkeen reaktioseos tislataan 134° :ssa/35 torria ja suodattetaan halutun nitro-välituotteen saamiseksi suodoksena, jonka typpipitoisuus on 4,65 %.

Esimerkki 1B:

Seos, jossa on 150 osaa tuotetta 1A ja 50 osaa etanolia, lisätään autoklaaviin. Tästä seoksesta poistetaan kaasut huuhtelemalla typellä ja lisätään 0,75 osaa palladium-hiili-katalyysaattoria. Autoklaavi evakuoidaan ja panostetaan typellä useita kertoja ja nostetaan vetypaine sitten arvoon n. 7,9 bar (100 psig). Reaktioseos pidetään $95-100^{\circ}$:ssa 2,5 tuntia vetypaineen vaihdellessa välillä 7,9-2,4 bar (100-20 psig). Kun vetypaine laskee alle arvon n. 3,1 bar (30 psig), se säädetään takaisin arvoon n. 7,9 bar. Reaktiota jatketaan 20,5 tuntia, minkä jälkeen autoklaavi avataan ja lisätään vielä 0,5 osaa palladium-hiili-katalyysaattoria. Toiste-

tun typpihuuhtelun jälkeen (3 kertaa) autoklaavin vetypaine nostetaan uudestaan arvoon n. 7,9 bar ja reaktiota jatketaan vielä 16,5 tuntia. Autoklaaviin syötetään yhteensä 1,63 moolia vetyä. Reaktioseos suodatetaan ja tislataan 130^o:seen/16 torria. Toistuvalla suodatuksella saadaan tuotetta, jonka typpipitoisuus on 4,78 %.

Esimerkki 2A:

Seokseen, jossa on 3685 osaa polyisobuteeni-substituoitua fenolia (jossa polyisobuteeni-substituentti sisältää 22-25 hiiliatomia) ja 1400 osaa tekstiilispriitä, lisätään 790 osaa typpihappoa (70 %). Reaktioseoksen lämpötila pidetään alle 50^o. Hämmennetään noin 0,7 tuntia, minkä jälkeen reaktioseos kaadetaan 5000 osaan jäitä ja varastoidaan 16 tuntia. Erottuva orgaaninen kerros pestään kahdesti vedellä ja yhdistetään sen jälkeen 1000 osan kanssa bentseeniä. Tämä liuos tislataan 170^o:seen ja jäännös suodatetaan halutun välituotteen valmistamiseksi jonka typpipitoisuus on 2,41 % ja viskositeetti 99^o:ssa 150,8 SUS.

Esimerkki 2B:

Seos, jossa on 130 osaa tuotetta 2A, 130 osaa etanolia ja 0,2 osaa platinaoksidia (PtO₂) panostetaan hydrauspommiin. Pommi huuhdellaan useita kertoja vedyllä ja panostetaan sitten arvoon n. 4,7 bar (54 psig) vedyllä. Pommia keinutetaan 24 tuntia ja panostetaan uudestaan arvoon n. 5,8 bar (70 psig) vedyllä. Keinuttamista jatketaan vielä 98 tuntia. Tislaamalla saatu reaktioseos 145^o:seen/760 torria saadaan haluttua tuotetta.

Esimerkki 2C:

Seos, jossa on 420 osaa tuotetta 2A, 326 osaa etanolia ja 12 osaa kaupallista nikkeli-piimaa-katalysaattoria, panostetaan sopivan kokoiseen hydrauspommiin. Pommin paine nostetaan arvoon n. 103 bar (1480 psig) vedyllä ja ravistellaan 5,25 tuntia. Saatu reaktioseos tislataan 65^o:seen/30 torria, jolloin jäännöksenä saadaan tuotetta, jonka typpipitoisuus on 2,62 %.

Esimerkki 2D:

Seos, jossa on 105 osaa tuotetta 2A, 303 osaa sykloheksaania ja 4 osaa kaupallista Raney-nikkeli-katalysaattoria, panostetaan sopivan kokoiseen hydrauspommiin. Pommin paine nostetaan arvoon n. 70 bar (1000 psig) vedyllä ja ravistellaan noin 50^o:ssa 16 tuntia. Pommin paine nostetaan uudestaan arvoon n. 77 bar (1100 psig) ja ravistellaan vielä 24 tuntia. Pommi avataan ja reaktioseos suodatetaan ja panostetaan uudestaan pommiin yhdessä 4 osan kanssa Raney-nikkeli-katalysaattoria. Pommin

63054

paine nostetaan arvoon n. 77 bar ja ravistellaan 24 tuntia. Saatu reaktioseos tislataan 95^o:seen/28 torria, jolloin saadaan tuotetta, jonka hydroksyyliipitoisuus on 5,24 % ja typpipitoisuus 2,25 %.

Esimerkki 3A:

Valmistetaan alkyloitu fenoli saattamalla fenolia reagoimaan polyisobuteenin kanssa, jonka keskimääräinen molekyylipaino on noin 1000 (höyryfaasiosmometria) booritrifluoridi-fenoli-kompleksi-katalyysaattorin läsnäollessa. Näin muodostunut tuote tislataan ensin 230^o:seen/760 torria (höyrylämpötila) ja sen jälkeen 205^o:n höyrylämpötilaan/50 torria, jolloin saadaan puhdistettua alkyloitua fenolia.

Seokseen, jossa on 265 osaa puhdistetty alkyylifenolia, 176 osaa sekaöljyä ja 42 osaa liuotinbensiiniä, jonka kiehumapiste on noin 20^o, lisätään hitaasti seokseen, jossa on 18,4 osaa väkevää typpihappoa (69-70 %) ja 35 osaa vettä. Reaktioseosta hämmennetään 3 tuntia noin 30-45^o:ssa, tislataan 120^o:seen/20 torria ja suodatetaan jolloin saadaan halutun nitrofenoli-välituotteen öljyliuos.

Esimerkki 3B:

Seos, jossa on 1500 osaa esimerkin 3A tuoteluosta, 642 osaa isopropanolia ja 7,5 osaa nikkeli-piimaakatalyysaattoria, panostetaan autoklaaviin typpi-atmosfäärissä. Siihen puhalletaan typpeä ja evakuoidaan kolme kertaa, minkä jälkeen autoklaavi nostetaan paineeseen n. 7,9 bar (100 psig) vedyllä ja hämmennäminen aloitetaan. Reaktioseos pidetään 96^o:ssa yhteensä 14,5 tuntia samalla kun siihen syötetään yhteensä 1,66 moolia vetyä. Siihen puhalletaan typpeä ja evakuoidaan kolme kertaa, minkä jälkeen reaktioseos suodatetaan ja suodos tislataan 120^o:seen/18 torria. Suodattamalla saadaan haluttua tuotetta liuoksena, joka sisältää 0,54 % typpeä.

Esimerkki 4A:

Seokseen, jossa on 400 osaa polyisobuteeni-substituoitua fenolia (jossa polyisobuteeni-substituentti sisältää noin 100 hiiliatomia), 125 osaa tekstiilispriitä ja 266 osaa laimennusmineraaliöljyä 28^o:ssa, lisätään hitaasti 22,83 osaa typpihappoa (70 %) 50 osassa vettä 0,33 tunnin kuluessa. Seosta hämmennetään 28-34^o:ssa 2 tuntia ja tislataan 158^o:seen/30 torria, suodatetaan jolloin saadaan halutun välituotteen öljyliuos (40 %), jonka typpipitoisuus on 0,88 %.

Esimerkki 4B:

Seos, jossa on 93 osaa esimerkin 4A tuoteluosta ja 93 osaa tolueenin ja isopropanolin seosta (50/50 painosta laskettuna) panostetaan sopivan kokoiseen hydrausastiaan. Seoksesta poistetaan kaasut ja siihen puhalletaan typpeä; lisätään 0,31 osaa kaupallista

platinaoksidikatalysaattoria ($86,4 \text{ \% PtO}_2$). Reaktioastian paine nostetaan arvoon n. $4,9 \text{ bar}$ (57 psig) ja pidetään $50-60^\circ\text{C}$:ssa 21 tuntia. Reaktioastiaan syötetään yhteensä $0,6$ moolia vetyä. Sen jälkeen reaktioseos suodatetaan ja suodos tislataan halutun tuotteen saamiseksi öljyliuoksena, joka sisältää $0,44 \text{ \%}$ typpeä.

Esimerkki 5A:

Seosta, jossa on 2160 osaa esimerkin 4A polyisobuteeni-substituoitua fenolia ja 1440 osaa mineraaliöljyä laimennusaineena, kuumennetaan 60°C :seen. Sen jälkeen lisätään 25 osaa paraformeldehydiä seokseen ja sen jälkeen 15 osaa vesipitoista kloorivetyhappoa. Seosta kuumennetaan 115°C :ssa 1 tunnin ajan. Pidetään 16 tuntia huoneen lämpötilassa, minkä jälkeen reaktioseos kuumennetaan 160°C :ssa yhden tunnin aikana samalla kun poistetaan 20 osaa tislettä. Reaktioseos tislataan 160°C :seen/15 torria jolloin saadaan halutun metyleenikytkeytyn polyisobuteeni-substituoidun fenolin öljyliuosta.

Esimerkki 5B:

2406 osaan esimerkissä 5A selitettyä öljyliuosta ja 600 osaan tekstiilispriitä, lisätään 90 osaa typpihappoa ($70 \text{ \%}$) $1,5$ tunnin kuluessa. Reaktioseosta hämmennetään $1,5$ tuntia, pidetään 63 tuntia huoneen lämpötilassa ja kuumennetaan sen jälkeen 8 tuntia 90°C :ssa. Tislataan 160°C :seen/18 torria jolloin saadaan halutun nitrattun välituotteen öljyliuosta, joka sisältää $0,79 \text{ \%}$ typpeä.

Esimerkki 5C:

Seos, jossa on 800 osaa esimerkin 5B öljyliuosta ja 720 osaa tolueeni/isopropanoli-seosta ($60/40$ painosta laskettuna) panostetaan autoklaaviin. Huuhdellaan typellä, minkä jälkeen lisätään 4 osaa nikkeli-piimaa-katalysaattoria. Typpihuuhdelut toistetaan kolme kertaa ja autoklaavipaine nostetaan vedyllä arvoon n. $5,2 \text{ bar}$ (60 psig) 25°C :ssa. Reaktiolämpötila nostetaan hitaasti 96°C :seen ja paine pidetään arvossa n. $7,9 \text{ bar}$ (100 psig) $5,5$ tuntia. Sen jälkeen autoklaavi avataan ja siihen lisätään vielä 4 paino-osaa nikkeli-piimaakatalysaattoria. Autoklaavin paine nostetaan uudestaan n. $7,9 \text{ bar}$ vetyä ja pidetään 96°C :ssa/ $7,9 \text{ bar}$ 6 tuntia. Autoklaavi jäädytetään ja avataan uudestaan; lisätään vielä $0,8$ osaa platinoksidikatalysaattoria. Sen jälkeen autoklaavin paine nostetaan uudestaan arvoon n. $7,2 \text{ bar}$ (90 psig) vedyllä ja pidetään tässä paineessa vielä 8 tuntia. Reaktioseos suodatetaan ja tislataan 150°C :seen/18 torria, jolloin saadaan tuotteen öljyliuos, jonka typpipitoisuus on $0,41 \text{ \%}$.

Esimerkki 6A:

Seosta, jossa on 1962 osaa esimerkin 3A mukaista polyisobutee-

ni-substituoitua fenolia, 49,5 osaa paraformaldehydiä, 15 osaa vesipitoista kloorivetyhappoa ja 1372 osaa mineraaliöljy-laimennusainetta, kuumennetaan 7 tuntia 115^o:ssa. Sen jälkeen reaktiolämpötila nostetaan 160-165^o:seen ja pidetään tässä lämpötilassa vielä 7 tuntia. Sen jälkeen seokseen lisätään vielä 400 osaa tekstiilispriitä ja jäädytetään 30^o:seen. Sen jälkeen lisätään hitaasti 136,95 osaa typpihappoa (70 %) 140 osassa vettä. Reaktioseosta hämmennetään 1,5 tuntia 30-35^o:ssa ja tislataan sitten 170^o:seen/28 torria, jolloin saadaan välituotteen öljyliuos joka tehdään kirkkaaksi suodattamalla.

Esimerkki 6B:

96 osaa esimerkissä 6A selitettyä öljyliuosta ja 96 osaa tolueeni/isopropanoli-seosta (50/50 painosta laskettuna) panostetaan sopivan kokoiseen hydrausastiaan. Huuhdellaan typellä, minkä jälkeen lisätään 0,32 osaa platinoksidikatalysaattoria. Reaktioastia huuhdellaan uudestaan minkä jälkeen sen paine nostetaan arvoon n. 11,8 bar (157 psig) 25^o:ssa vedyllä. Vetyaine pidetään välillä n. 4,9-4,5 bar (57-50 psig) 60 tuntia samalla kun reaktioseosta kuumennetaan 50-60^o:ssa. Saatu reaktioseos suodatetaan ja tislataan jolloin saadaan tuotteen öljyliuos, jonka typpipitoisuus on 0,353 %.

Esimerkki 7A:

Seokseen, jossa on 654 osaa esimerkin 3A polyisobuteeni-substituoitua fenolia ja 654 osaa isobutyryihappoa 27-31^o:ssa, lisätään 90 osaa 16 molaarista typpihappoa 0,5 tunnin kuluessa. Reaktioseos pidetään 50^o:ssa 3 tuntia ja varastoidaan sen jälkeen huoneen lämpötilassa 63 tuntia. Tislataan 160^o:seen/26 torria ja suodatetaan, jolloin saadaan haluttua nitrovälituotetta, jonka typpipitoisuus on 1,8 %.

Esimerkki 7B:

Esimerkin 7A nitrotuote hydrataan käyttämällä nikkeli-piimaakatalysaattoria pääasiassa esimerkissä 3B selitettyä menetelmää vastavasti.

Esimerkki 8A:

Seos, jossa on 4578 osaa esimerkin 3A mukaista polyisobuteeni-substituoitua fenolia, 3052 osaa mineraaliöljy-laimennusainetta ja 725 osaa tekstiilispriitä, kuumennetaan 60^o:seen homogeeniseksi. Jäähdytetään 30^o:seen, minkä jälkeen seokseen lisätään 319,5 osaa 16 molaarista typpihappoa 600 osassa vettä. Jäähdytetään seoksen lämpötilan pitämiseksi alle 40^o. Reaktioseosta hämmennetään vielä 2 tuntia, minkä jälkeen 3710 osaa seosta siirretään toiseen reaktioastiaan. Nämä 3710 osaa käsitellään vielä 127,82 osalla 16 molaaris-

ta typpihappoa 130 osassa vettä 25-30^o:ssa. Reaktioseosta hämmennetään 1,5 tuntia ja tislataan sitten 220^o:seen/30 torria. Suodattamalla saadaan välituotteen öljyliuosta.

Esimerkki 8B:

Esimerkin 8A mukaan saadun tuotteen öljyliuos hydrataan käyttämällä platinaoksidikatalysaattoria pääasiassa esimerkissä 2B selitetyllä tavalla diaminofenolin valmistamiseksi.

Esimerkki 9:

Seosta, jossa on 543 osaa dinitro-C₂₅-alkyloitua fenolia (valmistettu pääasiassa esimerkissä 8B selitetyllä tavalla), 543 osaa isopropanolia ja 200 osaa tolueenia käsitellään 19^o:ssa yhteensä 42 osalla kaasumaista ammoniakkia 0,75 tunnin kuluessa. Reaktioseosta käsitellään sitten 147 osalla kaasumaista rikkivetyä. Sekä ammoniakia- että rikkihiilikäsittely suoritetaan syöttämällä kaasu hämmennetyin seoksen pinnan alapuolelle. Ammoniakkikäsittely toistetaan käyttämällä 82 osaa kaasumaista ammoniakkia ja sen jälkeen käsittelemällä lopuksi 102 osalla rikkihiiltä. Tislaamalla reaktioseos 40^o:seen/60 torria saadaan jäännös, joka yhdistetään 161 osan kanssa laimennusöljyä ja tislataan jälleen 70^o:seen/18 torria. Lisätään vielä 161 osaa öljylaimenninta ja 35 osaa suodatinapuainetta; suodattamalla tämä seos saadaan viskoottinen suodos, joka on diaminofenolin 40 %:nen liuos.

Esimerkkien 10-16 mukaiset nitraukset suodatetaan pääasiassa esimerkissä 1A selitetyllä tavalla käyttämällä taulukossa A mainittuja hydroksi-aromaattiyhdisteitä ja typpihappomääriä. Näissä esimerkeissä suoritetaan nitrovälituotteiden pelkistys käyttämällä taulukon A esimerkeissä mainittua tekniikkaa.

Taulukko A

Esimerkki	Hydroksi-aromaattinen yhdiste	1) Mol.p.	2) Moolia HNO ₃	3) Pelkistys- tekniikka
	Nimi			
10	2,2'-dipoly(isobuteeni)yyli-4,4'- dihydroksibifenyyli	2500	2,2	3B
11	8-hydroksi-2-poly(propenei)yyli- 1-atsanaftaleeni	900	1,0	9
12	4-poly(isobuteeni)yyli-1-naftoli	1700	1,1	3B
13	2-poly(propenei/buteeni-1)yyli-4) 4,4'-isopropylideeni-bisfenoli	3200	2,4	1B
14	4-tetra(propenei)yyli-2-hydroksi- antraseeni	--	1,0	9
15	4-oktadekyyli-1,3-dihydroksibentseeni	--	2,2	1B
16	4-poly(isobuteeni)-3-hydroksi- pyridiini	1300	1,0	9

1) Keskimääräinen molekyylipaino määritettynä höyryfaasiosmometrialla

2) Moolieja HNO₃ moolia kohti "yksirenkaista" aromaattista ydintä

3) Vastaa pääasiassa mainituissa esimerkeissä käytettyä tekniikkaa

4) Propeenin ja buteenin-1 moolisuhde substituentissa on 2:3

63054

63054

Esimerkki 17A:

Seokseen, jossa on 1056 osaa tetrapropyli-substituoitua fenolia ja 792 osaa etikkahappoa jäähdytettynä -9° :seen, lisätään seos, jossa on 282 osaa väkevää typpihappoa ja 264 osaa etikkahappoa. Reaktioseosta hämmennetään $8-27^{\circ}$:ssa 5 tuntia; käytetään ulkopuolista jäähdytystä reaktiolämpötilan pitämiseksi tällä välillä. Reaktioseos tislataan 132° :seen/36 torria ja jäännös suodatetaan halutun nitroväli tuotteen valmistamiseksi.

Esimerkki 17B:

Seokseen, jossa on 680 osaa esimerkissä 17A selitettyä välituetta, 340 osaa denaturoitua etanolia ja 100 osaa vettä, lisätään nopeasti 423 osaa kaupallista natriumsulfidia. Käytetään jäähdytys-haudetta reaktiolämpötilan pitämiseksi alle noin 65° . Hämmennetään noin 1 tunti, minkä jälkeen reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttään 4 tuntia. Reaktioseokseen puhalletaan sitten hiilidioksidia $45-30^{\circ}$:ssa 3 tunnin ajan; lisätään 500 osaa liuotinbensiiniä seokseen ja hämmennetään 16 tuntia. Lisätään 500 osaa tolueenia, minkä jälkeen reaktioseos uutetaan 500 osalla vettä. Tämä uuttaus toistetaan 4 kertaa ja yhdistetyt vesiuutteet uutetaan takaisin liuotinbensiinin ja tolueenin seoksella. Orgaaniset uutteet yhdistetään ja tislataan jolloin saadaan jäännös, joka yhdistetään 409 osaan sekaöljyä. Yhdistetty seos tislataan sen jälkeen 105° :seen/15 torria jolloin saadaan halutun aminofenolin öljyliuos.

Kuten edellä mainittiin, ovat tämän keksinnön mukaiset aminofenolit käyttökelpoisia lisäaineita valmistettaessa voiteluainekoostumuksia, joissa ne toimivat pääasiassa detergentteinä ja dispergoimisaineina. Ne ovat erityisen käyttökelpoisia sellaisissa tapauksissa joissa öljy on altis korkeille lämpötiloille tai toistuviin rasituksiin kuten jaksottaisesti käytettävissä moottoreissa.

Tämän keksinnön mukaiset voiteluöljykoostumukset perustuvat luonnollisiin ja synteettisiin voiteluöljyihin ja niiden seoksiin. Tällaisia voiteluaineita ovat kampikammion voiteluaineet kipinä- ja puristus-sytytyksellä toimivia polttomoottoreita, kuten autojen ja kuorma-autojen moottoreita, vene- ja veturi-diesel-moottoreita varten jne. Myös automaattivaihteistonesteitä, voimansiirtoakseli-, vaihteisto-, metallityöstövoiteluaineita, hydraulinesteitä ja muita voiteluaineita ja rasvoja voidaan parantaa lisäämällä niihin keksinnön mukaisia aminofenoleja.

Luonnon öljyt ovat eläin- ja kasviöljyt (esim. risiiniöljy, lardiöljy) sekä mineraaliset voiteluöljyt, kuten nestemäiset maaöljyt

ja liuotinkäsitellyt tai happokäsitellyt parafiini-, nafteeni- tai seka-parafiini-nafteenityyppiset mineraalivoiteluöljyt. Käyttökelpoisia perusöljyjä ovat myös hiilestä tai liuskeesta saadut voiteluviskositeetin omaavat öljyt.

Synteettisiä voiteluöljyjä ovat hiilivetyöljyt ja halogeenisubstituoidut hiilivetyöljyt, kuten polymeroidut ja interpolymeroit olefiinit (esim. polybutyleenit, polypropyleenit, propyleeniisobutyleenikopolymeerit, klooratut polybutyleenit jne.); poly-(1-hekseenit), poly-(1-okteenit), poly-(1-dekeenit) jne. ja niiden seokset; alkyylibentseenit (esim. dodekyylibentseenit, tetradekyylibentseenit, dinonylibentseenit, di-(2-etyyliheksyyli)-bentseenit, jne.); polyfenyylit (esim. bifenyylit, terfenyylit, alkyloidut polyfenyylit jne.); alkyloidut difenyylietterit ja alkyloidut difenyylisulfidit ja niiden johdannaiset, analogit ja homologit, ja vastaavat.

Erään toisen luokan tunnettuja synteettisiä voiteluöljyjä muodostavat alkyleenioksidihomopolymeerit ja -interpolymeerit ja niiden johdannaiset joissa päätehydroksyyli-ryhmät on modifioitu esteröimällä, eetteröimällä jne. Esimerkkejä tällaisista ovat öljyt jotka saadaan polymeroimalla etyleenioksidia tai propyleenioksidia, näiden polyoksiaalkyleenipolymeerien alkyyli- ja aryyliettereitä (esim. metyyliipolyisopropyleeniglykolieetteri jonka keskimääräinen molekyylipaino on 1000, polyetyleeniglykolin difenyylietterin, jonka molekyylipaino on 500-1000, polypropyleenin dietyylietteri, jonka molekyylipaino on 1000-1500 jne) tai niiden mono- ja polykarboksyyliesteriä, esimerkiksi etikkahappoestereitä, seka-C₃-C₈-rasvahappoestereitä tai tetraetyleeniglykolin C₁₃-okso-happodiesteriä.

Toisen sopivan luokan synteettisiä voiteluöljyjä muodostavat dikarboksyylihappojen (esim. ftaalihapon, sukkiinihapon, alkyyliisukkiinihappojen, alkenyyliisukkiinihappojen, maleiinihapon, atsealiinihapon, korkkihapon, sebaasiinihapon, fumaarihapon, adipiinihapon, linolihappodimeerin, malonihapon, alkyylimalonihappojen, alkenyylimalonihappojen jne.) esterit lukuisten alkoholien (esim. butyylialkoholin, heksyylialkoholin, dodekyylialkoholin, 2-etyyliheksyylialkoholin, etyleeniglykolin, dietyleeniglykolimonoeetterin, propyleeniglykolin jne.) kanssa. Esimerkkejä tällaisista estereistä ovat dibutyyliadiipaatti, di-(2-etyyliheksyyli)-sebasaatti, di-n-heksyyli-fumaraatti, di-oktyyli-sebasaatti, di-iso-oktyyli-atselaatti, di-isodekyyli-atselaatti, di-oktyyli-ftalaatti, di-dekyyli-ftalaatti, di-eikosyyli-sebasaatti, linolihappodimeerin 2-etyyliheksyyliidiesteri, kompleksiesteri, joka saadaan saattamalla 1 mooli sebaasiinihappoa reagoimaan

kahden moolin kanssa tetraetyleeniglykolia ja kahden moolin kanssa 2-etyyli-heksaanihappoa, ja vastaavat.

Synteettisinä öljyinä käyttökelpoisia estereitä ovat myös sellaiset jotka on valmistettu C_5 - C_{12} -monokarboksyylihapoista ja polyoleista ja polyolieettereistä, kuten neopentyyliglykolista, trimetyylilolipropaanista, pentaerytrytolista, dipentaeritritolista, tri-pentaeritritolista, jne.

Silikoniperustaiset öljyt, kuten polyalkyyli-, polyaryyli-, polyalkoksi- tai polyaryylioksi-siloksaaniöljyt ja silikaattiöljyt muodostavat toisen käyttökelpoisen luokan synteettisiä voiteluaineita (esim. tetraetyylisilikaatti, tetraisopropyylisilikaatti, tetra-(2-etyyliheksyyli)-silikaatti, tetra-(4-metyyliheksyyli)-silikaatti, tetra-(p-tert.butyyli-fenyyli)-silikaatti, heksyyli-(4-metyyli-2-pentoksi)-disiloksaani, poly-(metyyli)-syloksaanit, poly-(metyylifenyyli)-siloksaanit, jne. Muita synteettisiä voiteluaineita ovat fosforipitoisten happojen nestemäiset esterit (esim. trikresyylifosfaatti, trioktyylifosfaatti, dekaanifosfonihapon dietyyliesteri jne.), polymeeriset tetrahydrofuraanit ja vastaavat.

Keksinnön mukaisissa voiteluainekoostumuksissa voidaan käyttää raffinoimattomia, raffinoituja ja uudelleenraffinoituja, joko luonnollisia tai synteettisiä edellä selitettyä tyyppiä olevia öljyjä (samoin kuin kahden tai useamman tällaisen seosta). Raffinoimattomia öljyjä saadaan suoraan luonnollisesta tai synteettisestä lähteestä ilman jatkopuhdistuskäsittelyä. Raffinoimaton öljy voi esimerkiksi olla liuskeöljy, joka on saatu suoraan tislauksprosessista, maaöljy, joka on saatu suoraan esitislauksesta, tai esteriöljy, joka on saatu suoraan esteröintiprosessista ja jota käytetään ilman jatkokäsittelyä. Raffinoidut öljyt vastaavat raffinoimattomia öljyjä paitsi että niitä on käsitelty edelleen yhdessä tai useammassa puhdistusvaiheessa yhden tai useamman ominaisuuden parantamiseksi. Tällaiset puhdistustoimenpiteet ovat asiantuntijoille tunnettuja ja tällaisia ovat esim. liuotinuuttaus, sekundäärinen tislauks, happo- tai emäsuuttaus, suodatus, perkolaatio jne. Uudelleenraffinoidut öljyt saadaan raffinoitujen öljyjen valmistamiseksi käytettyjä menetelmiä vastaavasti käyttämällä lähtöaineena raffinoituja, jo kerran käytettyjä öljyjä. Tällaisia uudelleenraffinoituja öljyjä tunnetaan myös regeneroituina öljyinä ja käsitellään usein edelleen käytettyjen lisäaineiden ja öljyn hajaantumistuotteiden poistamiseksi.

Yleensä liuotetaan tai dispergoidaan pysyvästi noin 0,05-30, yleensä noin 0,1-15 osaa (painosta) ainakin yhtä tämän keksinnön mu-

kaista aminofenolia 100 osaan öljyä tyydyttävän voiteluaineen valmistamiseksi. Keksinnön mukaisesti voidaan käyttää myös muita lisäaineita yhdessä tämän keksinnön mukaisen koostumuksen kanssa. Tällaisia lisäaineita ovat esim. lisädetergentit ja dispergoimisaineet, jotka voivat olla tuhkaa muodostavaa tai tuhkaa muodostamattomaa tyyppiä, hapetusta estäviä aineita, jähmepistettä alentavia aineita, korkeapaineaineita, väristabilisaattoreita ja vaahdonestoaineita.

Keksinnön mukaisia aminofenoleja voidaan käyttää myös polttoaineissa joissa ne toimivat detergentti-dispergoimisaineina, hapetusta estävinä aineina ja korroosiota estävinä aineina.

Tämän keksinnön mukaiset polttoainekoostumukset sisältävät yleensä pääasiassa normaalista nestemäistä polttoainetta, kuten hiilivetytypitoista maaöljytislettä (esim. mottoribensiiniä ASTM standardin D-439-73 mukaan ja dieselöljyä ja polttoöljyä ASTM standardin D 396 mukaan). Tämän keksinnön puitteisiin kuuluvat myös normaalit nestemäiset polttoainekoostumukset jotka sisältävät ei-hiilivetytypitoisia aineita, kuten alkoholēja, eettereitä, organo-nitroyhdisteitä ja vastaavia (esim. metanolia, etanolia, dietyylieetteriä, metyylietyylieetteriä, nitrometaani) nestemäisinä polttoaineina, jotka saadaan kasvi- tai mineraalilähteistä, kuten maissista, alfalfa, liuskeesta ja hiilestä.

Keksinnön puitteisiin kuuluvat myös normaalit nestemäiset polttoaineet jotka ovat yhden tai useamman hiilivetytypitoisen polttoaineen seoksia yhden tai useamman ei-hiilivetytypitoisen aineen kanssa. Esimerkkejä tällaisista seoksista ovat bensiinin ja etanolin, dieselöljyn ja eetterin, bensiinin ja nitrometaanin jne. seokset. Erityisen edullinen polttoaine on bensiini, toisin sanoen sellaisten hiilivetyjen seos, jonka ASTM-kiehumapiste on 60⁰:sta 10 %:n tisluspisteessä aina noin 205⁰:seen 90 %:n tisluspisteessä.

Nämä polttoainekoostumukset sisältävät yleensä sellaisen määrän ainakin yhtä tämän keksinnön mukaista aminofenolia joka on riittävä antamaan hapetusta estäviä ja/tai dispergoimis- ja detergenttiominaisuuksia polttoaineelle; tämä määrä on yleensä noin 1 - noin 10 000, mieluummin 4-1000 paino-osaa reaktiotuotetta 1 miljoona paino-osaa kohti polttoainetta. Parhaina pidetyillä bensiiniperustaisilla polttoainekoostumuksilla on yleensä erinomaisia moottoriöljyliejuja dispergoivia ja -detergenttiominaisuuksia. Lisäksi ne vastustavat hapetusta.

Tämän keksinnön mukaiset polttoainekoostumukset voivat keksinnön mukaisten koostumusten ohella sisältää muita asiantuntijoille hy-

vin tunnettuja lisäaineita. Nämä voivat olla nakutusta estäviä aineita, kuten tetra-alkyyli-lyijy-yhdisteitä, lyijyn poistoaineita, kuten halo-alkaaneja (esim. etyleenidikloridia ja etyleenidibromidia), kerrostumien muodostumista estäviä tai niitä modifioivia aineita, kuten triaryylifosfaatteja, väriaineita, setaanilukua nostavia aineita, hapetusta estäviä aineita, kuten 2,6-di-tert.butyyli-4-metyyli-fenolia, ruosteenestoaineita, kuten alkyloituja sukkiinihappoja ja anhydridejä, bakteriostaattisia aineita, hartsi-inhibiittoreita, metallidesaktivaattoreita, de-emulsifioimisaineita, sylinteriyläosan voiteluaineita, jäätymistä estäviä aineita ja vastaavia.

Tietyissä edullisissa keksinnön mukaisissa polttoainekoostumuksissa yhdistetään edellä mainitut keksinnön mukaiset koostumukset muiden tuhkaa muodostamattomien dispergoimisaineiden kanssa bensinissä. Tällaisia tuhkaa muodostamattomia dispergoimisaineita ovat mieluummin mono- tai polyolin esterit korkeamolekulaarisen mono- tai polykarboksyylihappo-asylointiaineen kanssa joka sisältää ainakin 30 hiiliatomia asyyliryhmässä. Tällaiset esterit ovat asiantuntijoille hyvin tunnettuja, vrt. esim. FR patenttia 1 396 645, GB-patentteja 981 850 ja 1 055 337 ja US-patentteja 3 255 108; 3 311 558; 3 331 776; 3 346 354; 3 522 179; 3 579 450; 3 542 680; 3 381 022; 3 639 242; 3 697 428; 3 708 522; sekä GB-patenttia 1 306 529. Nämä patentit on sisällytetty tähän selitykseen koska niissä on esitetty sopivia estereitä ja menetelmiä niiden valmistamiseksi. Yleensä on keksinnön mukaisten koostumusten painosuhte edellä mainittuihin tuhkaa muodostamattomiin dispergoimisaineisiin noin 0,1 - noin 10,0, mieluummin noin 1 - noin 10 osaa keksinnön mukaista koostumusta yhtä osaa kohti dispergoimisainetta.

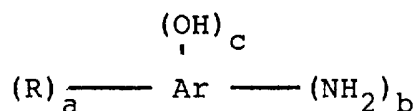
Vielä erään keksinnön mukaisen suoritusmuodon mukaan keksinnön mukaiset aminofenolit voidaan yhdistää Mannich-kondensaatiotuotteiden kanssa, jotka saadaan substituoiduista fenoleista, aldehydeistä, polyamiineista ja aminopyridiineistä voitelu- ja/tai polttoaineiden lisäaineiden valmistamiseksi. Tällaisia kondensaatiotuotteita on esitetty US-patenteissa 3 649 659; 3 558 743; 3 539 633; 3 704 308; ja 3 725 277.

Tämän keksinnön mukaiset aminofenolit voidaan lisätä suoraan polttoaineeseen tai voiteluöljyyn keksinnön mukaisten poltto- tai voiteluainekoostumusten valmistamiseksi tai ne voidaan laimentaa ainakin yhdellä pääasiassa inertillä normaalisti nestemäisellä orgaanisella liuotin/laimennusaineella, kuten mineraaliöljyllä, ksyleenillä tai normaalilla nestemäisellä polttoaineella, kuten edellä on

selitetty, additiivivalmisteen muodostamiseksi jota sen jälkeen lisätään polttoaineeseen tai voiteluöljyyn riittävä määrä keksinnön mukaisen poltto- ja/tai voiteluainekoostumuksen valmistamiseksi. Nämä konsentraatit sisältävät yleensä noin 30 - noin 90 % keksinnön mukaisista koostumusta ja voivat lisäksi sisältää mitä tahansa edellä mainituista tavallisista lisäaineista, erityisesti edellä mainittuja tuhkaa muodostamattomia dispergoimisaineita edellä mainituissa suhteissa. Konsentraatin loppuosa muodostuu liuotin/laimennusaineesta.

Patenttivaatimukset:

1. Poltto- tai voiteluaineen lisäaineena käyttökelpoinen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että sen kaava on



jossa R on pääasiassa tyydytetty hiilivetyperustainen substituentti, jossa on 30-750 alifaattista hiiliatomia; a, b ja c ovat kukin ja toisistaan riippumatta kokonaisluku, joka on 1-3 kertaa ryhmässä Ar olevien aromaattisten ydinten lukumäärä, edellyttäen, että lukujen a, b ja c summa ei ylitä ryhmän Ar tyydyttämättömien valenssien lukumäärää; ja Ar on aromaattinen ryhmä, jossa on 0-3 mahdollista substituenttia, jotka ovat alempialkyyli, alempialkoksyyli, nitro, halogeeni, tai kahden tai useamman mainitun mahdollisen substituentin kombinaatio; edellyttäen, että, kun Ar on bentseeniydin, jossa on vain yksi hydroksyyli- ja vain yksi R-substituentti, R-substituentti on orto- tai para-asemassa hydroksyyli-substituenttiin nähden.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että R on puhtaasti hydrokarbyylisubstituentti.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että R on alkyyli tai alkenyyli.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että R on valmistettu homopolymeroiduista tai interpolymeroituista C₂₋₁₀-olefiineista.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että C₂₋₁₀-olefiinit ovat C₂₋₁₀-1-olefiineja tai niiden seoksia.

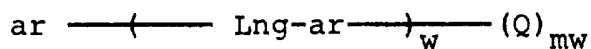
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että 1-olefiini on etyleeni, propyleeni, butyleeni tai niiden seos.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että Ar sisältää ainakin kaksi siltakytkeä ja/tai fuusioitunutta polynukleaarista aromaattista ydintä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että Ar on naftaleeniydin.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u

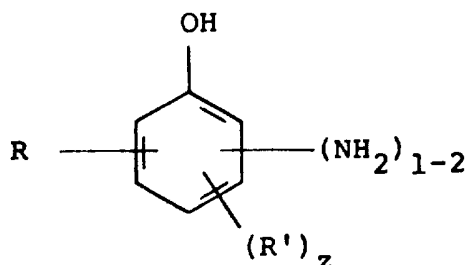
siitä, että aromaattinen ydin Ar vastaa kaavaa



jossa ar on yksinkertainen rengas- tai kondensoitunut rengasydin, jossa on 4-10 hiiliatomia, edellyttäen, että siinä on ainakin kolme tyydyttämätöntä valenssia yhteensä kaikissa ar-rynnissä, w on kokonaisluku 1-20 ja kukin Lng on siltasidos, joka muista riippumatta voi olla yksinkertainen hiili-hiili-sidos, eetterisidos, sulfidisidos, 2-6 rikkiatomia sisältävä polysulfidisidos, sulfinyylisidos, sulfonyylisidos, alempialkyleenisidos, di-(alempialkyyli)-metyleenisidos, alempialkyleenieetterisidos, alempialkyleenisulfidisidos, alempialkyleenipolysulfidisidos, aminosidos ja näiden siltasidosten kombinaatio, Q on alempialkyyli-ryhmä, alempialkoksyyliryhmä, nitro-ryhmä, tai halogeeniatomi, ja m on 0-3.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen aminofenoli, tunnettu siitä, että Ar on bentseeniydin, jossa on 0-3 mahdollista substituenttia ja a, b ja c ovat kukin 1.

11. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen aminofenoli, jonka kaava on



jossa R tarkoittaa samaa kuin vaatimuksessa 1, R' on alempialkyyli, alempialkoksyyli, nitro tai halogeeni; ja z on 0 tai 1, jolloin R on orto- tai para-asemassa fenoliseen hydroksyyli-ryhmään nähden.

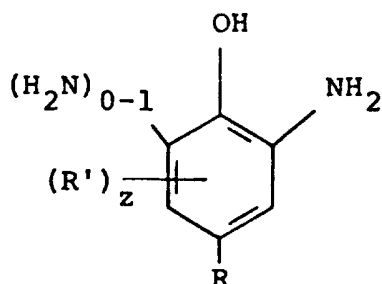
12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen aminofenoli, tunnettu siitä, että R sisältää ainakin 50 alifaattista hiiliatomia.

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen aminofenoli, tunnettu siitä, että R on pääasiassa tyydytetty, puhtaasti alifaattinen ryhmä.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 11-13 mukainen aminofenoli,

t u n n e t t u siitä, että R on para-asemassa OH-substituenttiin nähden ja z on 0.

15. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 tai 11-14 mukainen aminofenoli, jonka kaava on



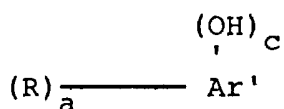
jossa R on peräisin homopolymeroiduista tai interpolymeroituista C_{2-10} -olefiineista ja sisältää keskimäärin noin 30 - noin 750 alifaattista hiiliatomia; R' on alempialkyyli, alempialkoksyyli, nitro tai halogeeni; ja z on 0 tai 1.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että R on peräisin polymeroidusta isobuteenista.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että z on 0.

18. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu

(I) nitraamalla ainakin yhdellä nitrausaineella ainakin yhtä yhdistettä, jonka kaava on



jossa R on pääasiassa tyydytetty hiilivetyperustainen substituentti, jossa on 30-750 alifaattista hiiliatomia; a ja c ovat kukin ja toisistaan riippumatta kokonaisluku, joka on 1-3 kertaa Ar'-ryhmässä läsnäolevien aromaattisten ydinten lukumäärä, edellyttäen, että lukujen a, b ja c summa ei ylitä Ar'-ryhmien tyydyttämättömien valenssien lukumäärää; ja Ar' on aromaattinen ryhmä, jossa on 0-3 mahdollista substituenttia, jollaisia ovat alempialkyyli, alempialkoksyyli, nitro tai halogeeni tai kahden tai useamman tällaisen mahdollisen substituentin kombinaatio; edellyttäen, että (a) Ar' sisältää ainakin yh-

den vetyatomin, joka on suoraan sitoutunut sellaiseen hiiliatomiin, joka muodostaa osan aromaattisesta ytimestä, ja (b) kun Ar on bentseeni, jossa on vain yksi hydroksyyli- ja vain yksi R-substituentti, R-substituentti on orto- tai para-asemassa mainittuun hydroksyyli-substituenttiin nähden ensimmäisen reaktioseoksen muodostamiseksi, joka sisältää nitro-välituotetta, ja

(II) pelkistämällä ainakin noin 50 % mainitussa ensimmäisessä reaktioseoksessa olevista nitroryhmistä aminoryhmiksi.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että Ar' sisältää ainakin yhden vetyatomin, joka on suoraan sitoutunut aromaattisen renkaan hiiliatomiin, jolloin tämä hiiliatomi on epätasaisen lukumäärän hiiliatomeja päässä hydroksyyli-ryhmän sisältävästä aromaattisesta hiiliatomista.

20. Patenttivaatimuksen 18 tai 19 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että R sisältää keskimäärin enintään noin 300 hiiliatomia.

21. Jonkin patenttivaatimuksen 18-20 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että R on peräisin homopolymeroiduista tai interpolymeroituista C₂₋₁₀-olefiineista.

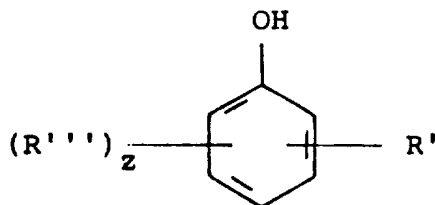
22. Jonkin patenttivaatimuksen 18-21 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että Ar' on bentseeniydin.

23. Jonkin patenttivaatimuksen 18-22 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että nitrausaineena on typpihappo.

24. Jonkin patenttivaatimuksen 18-23 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että nitroväliaine pelkistetään vedyllä metallihydrauskatalysaattorin läsnäollessa.

25. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aminofenoli, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu

(I) nitraamalla nitrausaineella ainakin yhtä yhdistettä, jonka kaava on

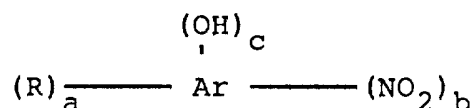


jossa R' on pääasiassa tyydytetty hiilivetyperustainen substituentti, jossa on keskimäärin noin 30 - noin 750 alifaattista hiiliatomi on orto- tai para-asemassa hydroksyyli-ryhmään nähden; R'' on alempialkyyli, alempialkoksyyli, nitro tai halogeeni; z on 0 tai 1, nitrovälituotetta sisältävän ensimmäisen reaktioseoksen muodostamiseksi,

(II) pelkistämällä ainakin noin 50 % ensimmäisessä reaktioseoksessa olevista nitro-ryhmistä aminoryhmiksi.

26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen aminofenoli, tunnetaan siitä, että R' on para-asemassa hydroksyyli-ryhmään nähden ja on peräisin homopolymeroidusta isobutyleenistä ja z on 0.

27. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aminofenoli, tunnetaan siitä, että se on valmistettu pelkistämällä ainakin noin 50 % nitro-ryhmistä aminoryhmiksi yhdisteessä tai yhdisteiden seoksessa, joiden yhdisteiden kaava on

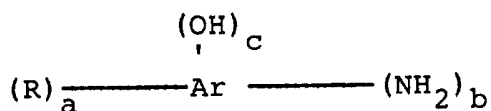


jossa R on pääasiassa tyydytetty hiilivetyperustainen substituentti, jossa on 30-750 alifaattista hiiliatomia; a, b ja c ovat kukin ja toisistaan riippumatta kokonaisluku, joka on 1-3 kertaa ryhmässä Ar olevien aromaattisten ydinten lukumäärä, edellyttäen, että lukujen a, b ja c summa ei ylitä ryhmän Ar tyydyttämättömien valenssien lukumäärää; ja Ar on aromaattinen ryhmä, jossa on 0-3 mahdollista substituenttia, jotka ovat alempialkyyli, alempialkoksyyli, halogeeni, tai kahden tai useamman mainitun mahdollisen substituentin kombinaatio; edellyttäen, että, kun Ar on bentseeniydin, jossa on vain yksi hydroksyyli- ja vain yksi R-substituentti, R-substituentti on orto- tai para-asemassa hydroksyyli-substituenttiin nähden.

28. Patenttivaatimuksen 27 mukainen aminofenoli, tunnetaan siitä, että ainakin yksi nitrosubstituentti pelkistetään vedyllä metallisen hydrauskatalysaattorin läsnäollessa.

Patentkrav:

1. Aminofenol användbar som bränsle- eller smörjmedelstillsats, k ä n n e t e c k n a d av formeln



vari R är en i huvudsak mättad, kolvätebaserad substituent med 30-750 alifatiska kolatomer; a, b och c vardera och oberoende av varandra är ett heltal som är 1-3 gånger antalet aromatiska kärnor närvarande i Ar, varvid summan av a, b och c icke överstiger de omättade valenserna i Ar; och Ar är en aromatisk grupp med 0-3 eventuella substituenten vilka är lägre alkyl, lägre alkoxy, nitro, halogen eller kombinationer av två eller flera av nämnda eventuella substituenten varvid, när Ar är en bensenkärna med endast en hydroxyl- och en R-substituent, R-substituenten föreligger i orto- eller paraställning i förhållande till hydroxylsubstituenten.

2. Aminofenol enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är en ren hydrokarbylsubstituent.

3. Aminofenol enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är alkyl eller alkenyl.

4. Aminofenol enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är erhållen från homopolymeriserade eller sampolymeriserade C₂₋₁₀-olefiner.

5. Aminofenol enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att C₂₋₁₀-olefinerna är C₂₋₁₀-1-olefiner eller en blandning därav.

6. Aminofenol enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att 1-olefinen är etylen, propylen, butylen eller en blandning därav.

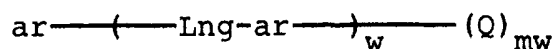
7. Aminofenol enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att Ar innehåller minst två sammanlänkade och/eller kondenserade polynukleära aromatiska kärnor.

8. Aminofenol enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att Ar är en naftalenkärna.

9. Aminofenol enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d

63054

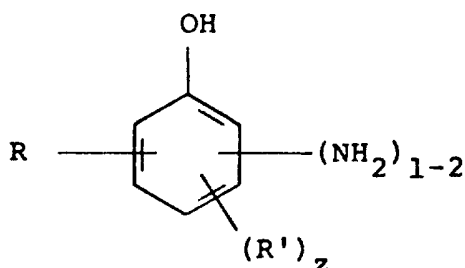
därav, att den aromatiska kärnan Ar motsvarar formeln



vari ar är en enkel ring eller en kondenserad ringkärna med 4-10 kolatomer, varvid det finns minst 3 omättade valenser totalt i alla grupper ar, w är ett heltal 1-20, varje grupp Lng är en bindningslänk som individuellt kan vara en kol-kol-enkelbindning, eterbindning, sulfidbindning, polysulfidbindning med 2-6 svavelatomer, sulfinylobindning, sulfonylobindning, lägre alkylenbindning, di-(lägre alkyl)-metylenbindning, längre alkyleneterbindning, lägre alkylensulfidbindning, lägre alkylenpolysulfidbindning, aminobindning och en kombination av sådana bindningslänkar, Q är en lägre alkylgrupp, lägre alkoxigrupp, nitrogrupp eller halogenatom och m är 0-3.

10. Aminofenol enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e - t e c k n a d därav, att Ar är en bensenkärna med 0-3 eventuella substituenten och a, b och c vardera 1.

11. Aminofenol enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e - t e c k n a d av formeln



vari R har den i patentkravet 1 angivna betydelsen, R' är lägre alkyl, lägre alkoxyl, nitro eller halogen, och z är 0 eller 1, varvid gruppen R föreligger i orto- eller paraställning i förhållande till den fenoliska hydroxylgruppen.

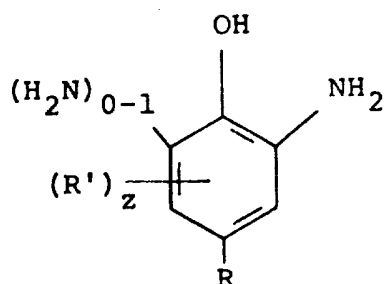
12. Aminofenol enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att R innehåller minst ca 50 alifatiska kolatomer.

13. Aminofenol enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är en i huvudsak mättad rent alifatisk grupp.

14. Aminofenol enligt något av patentkraven 11-13, k ä n n e -

t e c k n a d därav, att R är belägen i paraställning i förhållande till substituenten -OH och att z är 0.

15. Aminofenol enligt något av patentkraven 1-6 eller 11-14, k ä n n e t e c k n a d av formeln



vari R är härledd från homopolymeriserade eller sampolymeriserade C_{2-10} -1-olefiner och har i medeltal från cirka 30 - cirka 750 alifatiska kolatomer, R' är lägre alkyl, lägre alkoxyl, nitro eller halogen, och z är 0 eller 1.

16. Aminofenol enligt patentkravet 15, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är härledd från polymeriserad isobuten.

17. Aminofenol enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a d därav, att z är 0.

18. Aminofenol enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är framställd genom

(I) nitrering med minst ett nitreringsmedel av åtminstone en förening med formeln



vari R är en i huvudsak mättad, kolvätebaserad grupp med 30-750 alifatiska kolatomer; a och c vardera och oberoende av varandra är ett heltal som är 1-3 gånger antalet aromatiska kärnor närvarande i Ar', varvid summan av a, b och c icke överstiger de omättade valenserna av Ar'; och Ar' är en aromatisk grupp med 0-3 eventuella substituenten, vilka är lägre alkyl, lägre alkoxyl, nitro eller halogen eller en kombination av två eller flera av nämnda eventuella substituenten, varvid (a) Ar' har minst en väteatom direkt bunden till en kolatom som utgör en del av en aromatisk kärna, och (b) när

Ar är bensen med endast en hydroxyl- och en R-substituent, R-substituenten föreligger i orto- eller paraställning i förhållande till nämnda hydroxylsubstituent, till bildning av en första reaktionsblandning innehållande en nitromellanprodukt, och

(II) reduktion av minst ca 50 % av nitrogrupperna i nämnda första reaktionsblandning till aminogrupeer.

19. Aminofenol enligt patentkravet 18, k ä n n e t e c k n a d därav, att Ar' har minst en väteatom direkt bunden till en kolatom i en aromatisk ring, varvid nämnda kolatom representerar ett udda tal av kolatomer räknat från en aromatisk kolatom bärande en hydroxylgrupp.

20. Aminofenol enligt patentkravet 18 eller 19, k ä n n e t e c k n a d därav, att R har i medeltal upp till ca 300 kolatomer.

21. Aminofenol enligt något av patentkraven 18-20, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är härledd från homopolymeriserade eller sampolymeriserade C₂₋₁₀-olefiner.

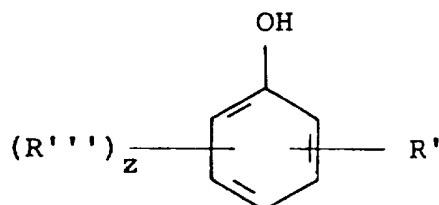
22. Aminofenol enligt något av patentkraven 18-21, k ä n n e t e c k n a d därav, att Ar' är en bensenkärna.

23. Aminofenol enligt något av patentkraven 18-22, k ä n n e t e c k n a d därav, att nitreringsmedlet är salpetersyra.

24. Aminofenol enligt något av patentkraven 18-23, k ä n n e t e c k n a d därav, att nitromellanprodukten reduceras med hjälp av väte i närvaro av en metallisk hydreringskatalysator.

25. Aminofenol enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är framställd genom

(I) nitrering med ett nitreringsmedel av minst en förening med formeln



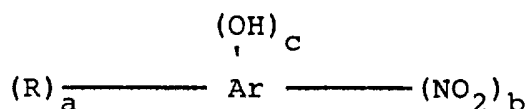
vari R' är en i huvudsak mättad, kolvätebaserad substituent med i medeltal från ca 30 - ca 750 alifatiska kolatomer och belägen i orto- eller paraställning i förhållande till den fenoliska hydroxylgruppen,

R''' är lägre alkyl, lägre alkoxyl, nitro eller halogen, och z är 0 eller 1, för bildning av en första reaktionsblandning innehållande en nitromellanprodukt,

(II) reducering av minst 50 % av nitrogrupperna i den första reaktionsblandningen till aminogrudder.

26. Aminofenol enligt patentkravet 25, k ä n n e t e c k n a d därav, att R' föreligger i paraställning i förhållande till hydroxylgruppen och är härledd från homopolymeriserad isobuten samt att z är 0.

27. Aminofenol enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är framställd genom reducering av minst 50 % av nitrogrupperna till aminogrudder i en förening eller i en blandning av föreningar, vilka uppvisar formeln



vari R är en i huvudsak mättad, kolvätebaserad substituent med 30-750 alifatiska kolatomer; a, b och c vardera och oberoende av varandra är ett heltal som är 1-3 gånger antalet aromatiska kärnor närvarande i Ar, varvid summan av a, b och c icke överstiger de omättade valenserna i Ar; och Ar är en aromatisk grupp med 0-3 eventuella substituenten vilka är lägre alkyl, lägre alkoxyl, nitro, halogen eller kombinationer av två eller flera av nämnda eventuella substituenten, varvid, när Ar är en bensenkärna med endast en hydroxyl- och en R-substituent, R-substituenten föreligger i orto- eller paraställning till nämnda hydroxylsubstituent.

28. Aminofenol enligt patentkravet 27, k ä n n e t e c k n a d därav, att åtminstone en nitrosubstituent reduceras med väte i närvaro av en metallisk hydreringskatalysator.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB)
963 263 (C 07 c). USA(US) 2 065 568 (44-9), 2 502 436 (260-575),
2 618 538 (44-57), 2 908 558 (44-75), 3 149 933 (44-75), 3 284 504
(260-571), 3 367 981 (260-624), 3 451 166 (C 10 M 1/38), 3 557 159
(C 07 c 49/64).