

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 753647 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **753647**

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.12.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.12.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.06.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

24.12.1974 US 536072

24.12.1974 US 536074

24.12.1974 US 536075

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rohm and Haas Co, Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Machleder, Warren H, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Bollinger, Joseph Martin, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Polttoaineen lisäaineita

Bränsletillsatsämnen

ROHM AND HAAS COMPANY, Independence Mall West, Philadelphia, USA

Polttoaineen lisäaineita - Bränsletillsatsämnen

Tämä keksintö kohdistuu uusiin yhdisteisiin, jotka soveltuvat joko yksinään tai seoksena muiden yhdisteiden kanssa monikäyttölisäaineiksi nestemäisiä hiilivetypolttoaineita, erityisesti bensiiniä, muita öljyjä, erityisesti voiteluöljyjä ja muita voiteluaineita varten.

Keksinnön mukaisilla lisäaineilla on puhdistavia ominaisuuksia ja ne ovat erityisen käyttökelpoisia autosovellutuksissa, kuten sisäpolttomootoreissa. Muita puhdistavia polttoaineen lisäaineita on tietenkin saatavana, mutta ne kärsivät yleensä yhdestä tai useammasta puutteesta, kuten siitä, että niitä on käytettävä hyvin korkeina pitoisuuksina, esim. suuruusluokassa 4000 ppm. Kun tällaisia lisäaineita käytetään tässä yhteydessä keksinnön mukaisille lisäaineille selostetuilla käsittelymäärillä, on niiden vaikutus riittämätön.

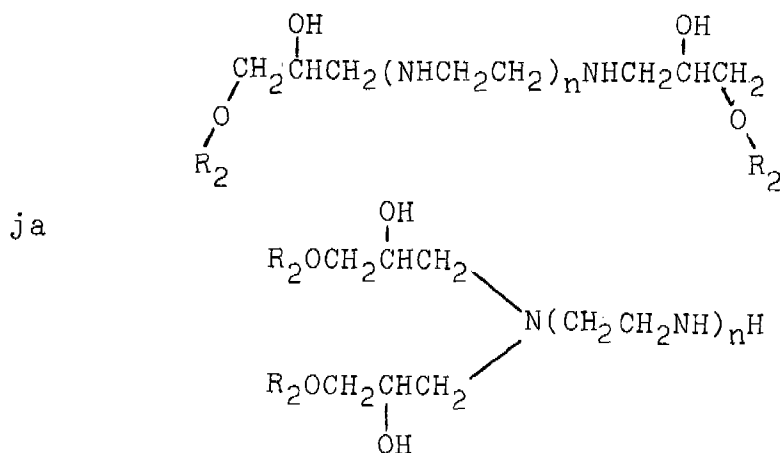
Esimerkiksi auton polttoaineella on oltava määrätty halutut ominaisuudet. Tällaisia ominaisuuksia ovat: kaasuttimen puhdistus, joka puhdistaa ja pitää kaasuttimen ja muun polttoainesyöttöjärjestelmän, kuten venttiilit ja aukot puhtaana, ja vähentää sisäpolttomoottorin

oktaanitarpeen lisäyksen vähentämällä polttokammiokarstautumien muodostumista; ylläpitää alhaista tasoa hiilivety- ja hiilimonoksidi-pakokaasuemissioissa välttämällä samalla fosforipitoisten lisäaineiden käyttöä; imuventtiilikarstautumien muodostumisen tehokas ehkäisy yhdessä tehokkaan kaasuttimen puhdistuksen kanssa; sytytystulpan liikaantumisen säätely sytytystulppien pitämiseksi suhteellisen puhtaina ja vapaina kerrostumista sekä muita haluttuja ominaisuuksia, kuten ruosteen- ja korroosionesto, vesiemulsion hajottamisominaisuuksia ja jäänesto-ominaisuuksia.

Nyt on havaittu, että lisäaineet, jotka sisältävät määrättyjä alkyyli-fenyyli/epikloorihydriini/amiiniadditiotuotteita voivat antaa polttoaineille tällaisten ominaisuuksien halutun tasapainon samalla kun niitä käytetään suhteellisen alhaisina pitoisuuksina ja siten suhteellisen alhaisin kustannuksin.

Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada alla mainittua tyyppiä oleva alkyylifenoli/epikloorihydriini/amiiniadditiotuote.

Keksinnön mukainen additiotuote on sellainen tuote tai sellaisia tuotteita, jota voidaan valmistaa saattamalla alkyylifenoleja, epikloorihydriiniä ja polyamiineja reagoimaan keskenään. Ammattimiehelle on selvää, että tämän additioreaktion tuote tavallisesti sisältää yhdisteseoksen ja tämä keksintö kohdistuu tällaiseen seokseen ja mihin tahansa sen osaan, esim. tällaisessa seoksessa läsnä oleviin yksityisiin additiotuotteisiin. Tällaisia yksittäisiä tuotteita ovat esim. seuraavien kaavojen mukaiset yhdisteet:



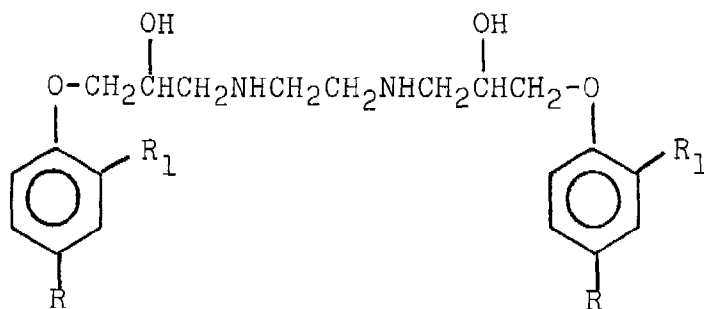
Tällaisessa additioreaktiossa amiinin alkylointi voi tapahtua mihin tahansa tarjolla olevaan tyyppiatomiin ja n:n arvon kohotessa tuote-

seos voi tulla monimutkaisemmaksi. Edullisia additiotuotteita ovat sellaiset, joita voidaan valmistaa sellaisella reaktiolla, joka antaa tuotteen, jossa n on kokonaisluku välillä 1 ja 5. Yllä olevassa kaavassa R_2 tarkoittaa alkyylisubstituoitua bentseenirengasta.

Keksinnön mukaisia edullisia additiotuotteita ovat polyisobutyylimuokausain tai polyisopropyylimuokausain-fenoliadditiotuotteet.

Polyisobutyryli- (PIB) tai polyisopropyyli-ainesosan keskimääräinen molekyylipaino (M_n) voi olla 500 - 2000, edullisesti 600 - 1500.

Additiotuote on edullisesti polyisobutyyylifenoli/epikloorihydriini/-etyleenidiamiini-additiotuote, joihin kuuluvat yhdisteet, joilla on kaava:



jossa R on polyisobutyyliryhmä ja R₁ on R tai vety. Substituentti R voidaan johtaa Amoco'n valmistamasta polyisobuteenista, jolla on/H₃₅ ja keskimääräinen molekyylipaino noin 670. Tällaista polyisobuteenia tai siitä johdettua polyisobutyyliryhmää nimitetään tässä selityksessä nimellä PIB_{H₃₅}.

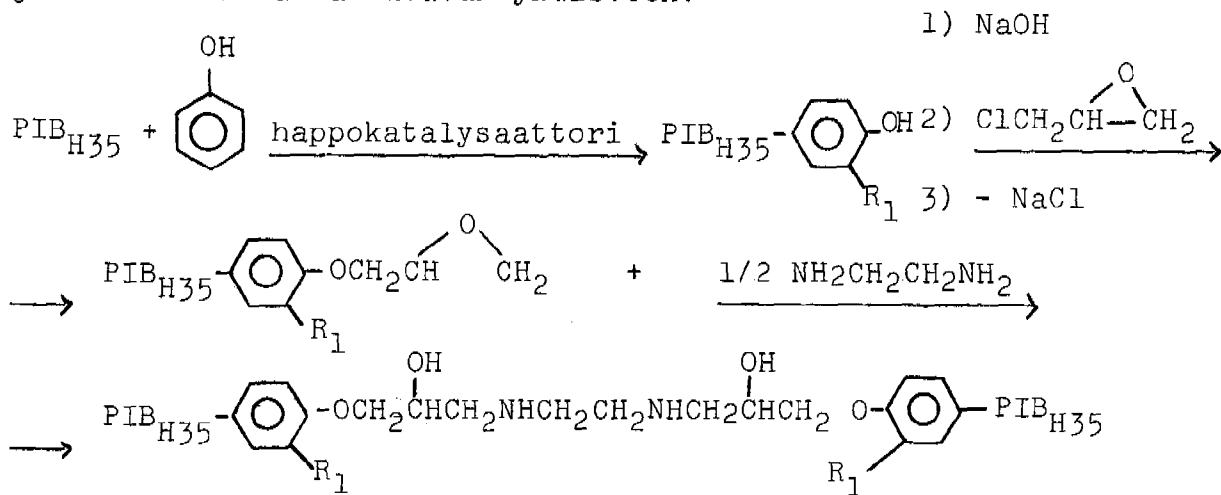
Keksinnön erään suoritustavan mukaan aikaansaadaan yllä selostettuja additiotuotteita sisältäviä lisäaineseoksia. Tällaiset seokset ovat tavallisesti sellaisia nestemäisiä, monivaikutteisia lisäaineseoksia, joita on tarkoitus lisätä lyijypitoiseen, lyijyköyhään tai lyijytömään bensiiniin, so. tislattuun hiilivetytypolttoaineeseen, joka sisältää pääosan hiilivetyperusteista polttoainetta, joka tislautuu bensiinin tislausalueella. Näillä lisäaineilla voidaan aikaansaada, jo suhteellisen alhaisissa käyttömäärissä, alle 4000 ppm kaasuttimen, syöttöjärjestelmän ja palamiskammion puhdistumisen, ruosteen eston ja hyvät käsittelyominaisuudet paljon suuremmassa määrin kuin mitä usein havaitaan monilla alkyylimmoniumfosfaatti- tai polyolefiinisukkinimidi-tyyppisillä monikäyttöisillä kaasuttimen puhdistusaineilla. Parempi suorituskyky, jota etsitään, on tarpeen osaksi niiden saasteen tarkkailuesineiden saapumisen johdosta, joiden on pysyttävä

vapaana kerrostumista, jos uudet autot aikovat pysytellä EPA:n saastemääräysten sisäpuolella 50 000 mailin matkalla kuten USA:ssa vaaditaan ajoneuvolupaa varten.

Käsitellyt polttoaineet voivat sisältää hiilivetyperusteisen polttoaineen, joka tislautuu bensiinin tislausalueella ja 20 - 600 ppm, edullisesti 60 - 400 ppm yllä selostettuja additiotuotteita.

Erästä menetelmää keksinnön mukaisten additiotuotteiden valmistamiseksi havainnollistetaan alla olevalla reaktiolla:

- Fenoli alkyloidaan polyisobuteenilla, so. polyisobutyleenilla, jonka Mn on noin 670 (Amoco H35) käyttäen happokatalyyttiä.
- Polyisobutyyylifenoli saatetaan reagoimaan natriumfenoksidiksi käyttäen natriumhydroksidia ja saatetaan sen jälkeen reagoimaan epikloorihydriinin kanssa.
- Kaksi moolia epikloorihydriiniadditiotuotetta saatetaan reagoimaan etyleenidiamiinin kanssa halutun tuoteseoksen muodostamiseksi, joka sisältää alla kuvatus yhdisteen.



(Keksinnön mukainen edullinen tuote, jossa R_1 on PIB_{H35} tai H).

Uskotaan, että keksinnön mukainen polyisobutyyylifenoli/epikloorihydriini/polyamiiniadditiotuote, jossa polyisobuteeniainesosalla on molekyylipaino 500 - 2000 ja etyleenidiamiini, dietyleenitriamiinityyppin polyamiini antaa halutun ominaisuustasapainon mitä tulee puhdistukseen, ruosteen estoon ja käsittelyyn.

Taulukossa I on arvoja, joissa verrataan keksinnön mukaista edullista additiotuotetta Chevron'iin F-310. Olennainen ainesosa Chevron

F-310:ssä on luultavasti polybuteeniamiini. Tulokset osoittavat karstautumien prosentuaalista vähenemistä verrattuna käsittelemättömään bensiiniin ja osoittavat, että suosittu additiotuote parantaa suuresti käsittelemättömän bensiinin toimintaa ja aikaansaa käyttäytymisen, joka on verrattavissa F-310:een paljon alhaisemmassa käsittelymäärässä.

TAULUKKO I

TOISEN SUKUPOLVEN KAASUTINPUHDISTUSAINEN VAIKUTUS

	Suosittelun käsitellyn määrä lbs./ 1000 bbls.**	ASTM-D-665 Ruostetestin prosentuaalinen ruostunut alue	Kaasuttimen puhdistus- minen Blowby-testi (A) prosentuaalinen vähennys karstautumisessa	Syöttöjärjestelmän testi (B) Yksi sylinteri prosentuaalinen vähennys karstautumisessa
--	--	---	---	--

Lisäaine

0

Vertailu-
pohja
bensini

100

Chevron
F-310

1000

0

96

~ 99

*pp

(amiini-
addukti)

75

0-5

95

94

* Keksinnön mukainen suosittu tuote, kuten yllä olevasta reaktiokaavasta ilmenee, ja jossa
R₁ on H tai FIB_{H35}

** Bensiniä nyyneitä (bbls)

Keksinnön mukaiset lisäaineseokset voivat sisältää muita lisäaineita, seokset voivat esim. sisältää keksinnön mukaisia additiotuotteita seoksena tai laimennettuna polyisobuteenifenolin kanssa. Nämä fenolit ovat samanlaisia kuin edellä määrityille amiiniadditiotuotteille selostettu polyisobuteenifenoliainesosa. Polyisobuteenifenoli voidaan siten valmistaa esimerkin 1 osassa A selostetulla menetelmällä. Suosituilla polyisobuteenifenoleilla on keskimääräinen molekyylipaino 500-3000, edullisesti 500-1500.

Polyisobuteenifenoli/amiiniadditiotuotelisäainetta voidaan käyttää tislatuissa hiilivetytypolttoaineissa, erityisesti sellaisissa, joissa pääosa on hiilivetyperusteista polttoainetta, joka tislautuu bensiniin tislausalueella, määrässä 20 - 300 ppm (osia per miljoona bensiniin painosta laskettuna) amiiniadditiotuotteesta laimennettuna tai sekoitettuna 100-650 ppm:n kanssa polyisobuteenifenolia. Edullisia määriä ovat 60-100 ppm amiiniadditiotuotetta ja 200-300 ppm polyisobuteenifenolia. Tämä vastaa 1000 tynnyriä bensiiniä kohti 5-75 paunaa amiiniadditiotuotetta laimennettuna tai sekoitettuna 25-162,5 paunan kanssa polyisobuteenifenolia. Edullinen määrä on 15-25 paunaa amiiniadditiotuotetta ja 50-75 paunaa polyisobuteenifenolia 1000 tynnyriä bensiiniä kohti.

Lisäaineseoksen kokonaiskäsittelymäärät ovat siten välillä 120 ja 950 ppm, edullisesti välillä 260 ja 400 ppm.

Alla olevassa taulukossa II on esitetty amiiniadditiotuotteen ja polyisobuteenifenolin seosten suoritusarvot.

TAULUKKO II

KAASUTINSEOSTEN VAIKUTUS

	Käsittelemäärä, lbs/1000 bbls*	Kaasuttimen puhdistusminen	Blowby-testi (A)	Syöttöjärjestelmätesti (B)
Lisäaine		Kerrostumien vähentäminen	Kerrostumien vähentäminen	Yksi ainoa sylinteri
		lyijypitoinen bensiini (MS-08)	lyijytön bensiini	Kerrostumien prosentuaalinen väheneminen
				(Phillips "J" vertailupolttoaine)

Vertailuperustebensiini	-	0	0	
Chevron F-310	1000	96	~ 99	
Amiiniadditiotuote**	75	95	94	
Amiiniadditiotuote**/polyisobuteeni-fenoli	25/50	90, 89, 86	53	

*bbls = tynnyriä

**jossa R1 on H tai PIB_{H35}

Kuten taulukosta II nähdään esiintyy amiiniadditiotuotteen ja polyisobuteenifenolin seos edukseen verrattaessa sitä amiiniadditiotuoteseen sinänsä ja Chevron'iin F-310. Taulukosta II nähdään myös, että Chevron'ia F-310 käytetään paljon enemmän (1000 paunaa per 1000 tynnyriä bensiiniä) kuin amiiniadditiotuotetta tai amiiniadditiotuotteen ja polyisobuteenifenolin seosta.

Keksinnön avulla aikaansaadaan myös lisäaineseoksia, jotka sisältävät edellä selostettua amiiniadditiotuotetta seoksena määrättyjen polykarboksyylihappoesterien kanssa.

Tällaisia estereitä on selostettu US-patentissa n:o 3 846 089.

Sopivia estereitä ovat siten polykarboksyylihapot, edullisesti di- tai tri-karboksyylihapot, (C_1-C_{20})-alkoholin ja aromaattisen alkyylifenoksi-alkoholin (alkyyli- C_4-C_{20}), jossa on 1-20, edullisesti 1-5 moolia etyleenioksidia.

Estereiden valmistukseen käytettyjä moniemäksisiä happoja voidaan muodostaa dimerisoimalla tai trimerisoimalla monityydyttymättömiä rasvahappoja. Pari esimerkkiä tästä ryhmästä ovat C_{54} -trimeeri- ja C_{36} -dimeerihapot, joita Emery Industries pitää kaupan.

Edullisia polykarboksyylihappoestereitä ovat di- tai tri-karboksyylihappojen sekaesterit. Erityisen edullinen polykarboksyylihappoesteri on seka-adipaattidiesteri, joka sisältää adipiinihapon monoisodekyyli, mono-oktyylifenoksi- C_{20} -polyetoksietanoli-sekaesterin (jossa on keskimäärin 5 moolia kondensoitunutta etyleenioksidia) valmistettuna tavanomaisella happoesteröintiprosessilla. Taulukossa III on esitetty seosten suoritusarvoja.

Muita adipiinihappoestereitä voidaan myös käyttää, esim. seka-adipiinihappoestereitä, jotka sisältävät C_1-C_{20} alkyylifenoksi (alkyyli- C_4-C_{20}) polyetoksietanoli (jossa on 1-20 moolia kondensoitua etyleenioksidia ja edullisesti noin 1-5 moolia kondensoitua etyleenioksidia) sekaesteriä. Nämä sekaesterit voidaan sen jälkeen sekoittaa amiiniadditiotuotteen kanssa, kuten taulukossa III on esitetty. (Katso taulukon III palstan 1 viimeistä merkintää).

Muutamia muita happoja, joita myös voidaan käyttää estereiden valmistukseen ovat esim. alla olevassa taulukossa esitetyt:

Oksaalihapo	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$
Malonihapto	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
Meripihkahapto	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$
Glutaarihapto	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$
Adipiinihapto	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$
Pimeliinihapto	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$
Suberiinihapto	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
Atselaiinihapto	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Sebasiinihapto	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$
Maleiinihapto	$\text{cis-HO}_2\text{CCH} = \text{CHCO}_2\text{H}$
Ftaalihapto	$1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$
Isoftaalihapto	$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$
Tereftaalihapto	$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$
Hemimellitiinihapto	$1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$
Trimellitiinihapto	$1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$
Trimesiinihapto	$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$

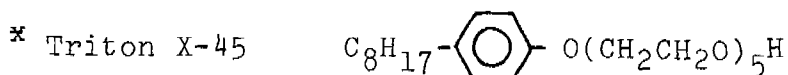
Alkoholeja, joita voidaan käyttää yllä mainittujen happojen esteröimiseksi ovat esim. alla olevassa taulukossa esitetyt:

Hapto	Alkoholi(t)
Malonihapto	Triton X-45 [*] /isodekyyli
Meripihkahapto	Triton X-45/isodekyyli
Sebasiinihapto	Triton X-45/isodekyyli
Ftaalihapto	Triton X-45/isodekyyli
Oleiinihapto	Triton X-45/isodekyyli

Moniemäksisiä happoja joita voidaan käyttää sekaestereiden valmistuksessa ovat:

- Tyydytetyt kaksiemäksiset hapot oksaalihaposta sebasiinihappoon ($\text{C}_2\text{-C}_{10}$)
- Maleiinihapto
- Ftaali-, isoftaali- ja tereftaalihapot
- Rasvahappodimeerit ja -trimeerit.

Amiiniadditiotuote/polykarboksyylihaptoesteri-lisäaineita voidaan käyttää tislatuissa hiilivetytypolttoaineissa, jonka hiilivetyperusteisen polttoaineen pääosa tislautuu bensiinin tislausalueella,



yhtä suurina määrinä kuin yllä esitetty amiiniadditiotuote/polyisobuteenifenoli-lisäaineille.

Siten, additiotuote/esteri-lisäaineita voidaan käyttää 20-300 ppm:n määrissä amiiniadditiotuotteesta sekoitettuna 100-650 ppm:n kanssa polykarboksyylihappoesteriä. Edullisia pitoisuuksia ovat 60 -100 ppm additiotuotetta ja 200-300 ppm esteristä. Yhdistetyt käsittelypitoisuudet vaihtelevat siten välillä 120 ja 950 ppm, edullisesti välillä 260 ja 400 ppm.

Polykarboksyylihappoestereiden suhteet tai määrät ovat sopivat, oli polykarboksyylihappoesteri täydellisesti esteröity samalla alkoholilla tai eri alkoholeilla, jolloin sitä nimitetään sekahappoesteriksi tai sekapolykarboksyylihappoesteriksi, esim. sekadikarboksyylihappoesteriksi taulukon III palstassa 1, jossa on esitetty adipiinihapon sekaesteri esteröitynä monoisodekyylialkoholilla ja mono-oktyylifenoksisipolyetoksietanolilla, jossa on 5 moolia etyleenioksidia.

Kuten taulukosta III nähdään, esiintyy amiiniadditiotuotteen ja adipiinihapon sekahappoesterin seos edukseen, kun sitä verrataan amiiniadditiotuotteeseen sinänsä ja Chevron'iin F-310. Taulukosta III on huomattava, että Chevron'ia F-310 käytetään paljon enemmän (1000 paunaa per 1000 tynnyriä bensiiniä) kuin amiiniadditiotuotetta tai amiiniadditiotuotteen ja adipiinihapon sekahappoesterin seosta.

TAULUKKO III
KAASUTINSEOSTEN VAIKUTUS

	Käsittely- määrät, lbs/ 1000 bbls [*] bensiniä	Kaasuttimen puhdistuminen Blowby-testi (A) Kerrostumien prosentuaa- linen väheneminen lyijypitoinen bensini (MS-08)	Syöttöjärjestelmätesti (B) yksi ainoa sylinteri Kerrostumien prosentuaalinen väheneminen Lyijytön bensini (Phillips "J" vertailu- polttoaine)
--	--	---	---

Lisäaine

Vertailuperus- tebensini	-	0	0
Chevron F-310	1000	96	~ 99
Amiiniadditio- tuote ^{***}	75	95	94
Amiiniadditio- tuotteen ^{***} ja adipiinihappo- sekaesterin ^{**} seos	25/50 25/75	84, 90, 83 94	~ 81 ~ 98

^{*} = tynnyriä

^{**} adipiinihapon monoisodekyyli-mono-oktyylifenoksi-polyetoksi-
etanolin (jossa on keskimäärin 5 moolia kondensoitua
etyleenioksidia) sekaesteri

^{***} R₁ on H tai PIB_{H35}

Yllä selostettujen lisäaineseosten polyisobuteenifenoli- ja polykarboksyylihappoesteri-ainesosat tarjoavat taloudellisia etuja alentamalla bensiinin käsittelykustannuksia samalla kun bensiini saa edullisia ominaisuuksia. Fenoli ja esteri alentavat kerrostumien prosentuaalista määrää syöttöjärjestelmätestissä ja niissä ajoneuvoissa, joissa niitä viime kädessä käytetään.

Keksinnön mukaisia additiotuotteita ja additiotuoteseoksia, so. additiotuote/polyisobuteenifenoli- tai additiotuote/polykarboksyylihappoesteri-seoksia voidaan käyttää tuhkattomina ruosteenestoaineina ja dispergoimisaineina voiteluöljyissä. Eräs etu keksinnön mukaisissa lisäaineissa on, että ne ovat non-ionisia ja voivat siten aikaansaada erittäin tehokkaan ruosteeneston. Ioniset ruosteenestoaineet, kuten karboksyyli- ja fosforihapposuoloja voivat pahentaa polttoaineen syöttöjärjestelmässä esiintyvien kerrostumien aiheuttamaa haittaa.

Näin ollen aikaansaadaan voiteluaine- tai polttoaineseoksia, jotka voivat sisältää luonnollisen tai synteettisen voiteluaineen tai hiilivetypolttoaineen, johon on liuotettuna keksinnön mukaisia additiotuotteita tai additiotuoteseoksia.

Keksinnöllä aikaansaadaan myös voiteluaine- tai polttoaineseoksia, jotka sisältävät additiotuotteiden tai additiotuoteseosten konsentratteja. Additiotuotteen tai additiotuoteseoksen edullisin määrä on 10-60 paino-% konsentraatista.

Polttoaineseokset voivat myös sisältää yhtä tai useampia alla olevista tavanomaisista polttoaineen lisäaineista:

nakutuksenestoaineita
 sytytyksenkiihdytysaineita
 palamista edistäviä aineita
 tehoa lisääviä aineita
 kulmääkännistysapuaineita
 itsesytytyksenestoaineita
 antioksidantteja
 hartsaantumisen estoaineita
 korroosion estoaineita
 lietteen estoaineita
 värin stabilointiaineita
 puhdistusaineita
 metallideaktivaattoreita
 stabilointiaineita
 suulämpötilastabilisaattoreita
 dispergointiaineita
 tetraetyylilyijystabilisaattoreita

stabilointiaineita metalikarbonyylejä varten
 pinta-aktiivisia aineita
 karstautumisten modifiointiaineita tai ehkäisyaineita
 vernissan estoaineita
 ylävoiteluaineita
 huuhteluaineita
 oktaanitarpeen lisäystä alentavia aineita
 pintasytytyksen estoaineita
 sytytystulpan likaantumisen estoaineita
 väriaineita
 vaahdonestoaineita
 haihtuvuutta-liukoisuutta parantavia aineita
 hajunestoaineita
 hajun naamiointiaineita
 jäänestoaineita
 värinpoistoaineita
 hajuaaineita
 merkintäaineita
 jäätymspistettä alentavia aineita
 leimahdusta tukehduttavia aineita.

Taulukossa IV on arvoja, jotka osoittavat keksinnön mukaisen edullisen tuotteen kykyä säädellä moottorin oktaanilukutarvetta. Vaikka vaikutusmekanismi ei ole täysin selvitetty ehkäisee lisäaine oletettavasti karstanmuodostumista sytytystilassa.

TAULUKKO IV

OKTAANILUKUTARPEEN LISÄYS		
Lisäaine	Käsittelymäärä, paunaa per 1000 tynnyriä bensiiniä (lyijytön)	*Lisäys oktaaniluku- tarpeessa (C)
Käsittelemä- tön perusben- siini	-	10
Edullinen tuote (PP) (amiiniad- ditiotuote, jossa R ₁ on H tai PIB _{H35})	75	5

*Mitattuna sytytystilan karstautumismoottoritestillä.

Yllä oleva Blowby-kaasutinpuhdistumistesti, joka osoittaa karstan prosentuaalista vähenemistä, on selostettu alla. MS-08 bensiiniä on käytetty Blowby-kaasuttimen puhdistumistestissä (karstan prosentuaalinen väheneminen). Phillips'in "J" referenssipolttoainetta, lyijytön polttoaine, on käytetty syöttöjärjestelmätestissä, yksi ainoa sylin-

teri, karstan prosentuaalinen väheneminen, sekä myös sytytystilan karstautumismoottoritestissä.

Monikäyttöisten kaasutinpuhdistusaineiden moottoritesti-arviointi

(A) Blowby-kaasutinpuhdistusmoottoritesti

Moottoritestin menettelytapa

Blowby-kaasutinpuhdistusmoottoritesti (BBCDT-KC) mittaa bensiinin lisäaineen kykyä pitää kaasuttimen kuristinalue puhtaana ja ajetaan 1970 Ford'in 351 CID V-8 moottorilla varustettuna erityisellä "Y"-imuputkella kahdella yksittäisellä kaasuttimella, joita voidaan erikseen säätää ja aktivoida. Tällä järjestelyllä voidaan erillistä testipolttoainetta arvioida kummallakin kaasuttimella, jotka syöttävät neljää kahdeksasta sylinteristä imuputkien kautta, joita ei ole yhdistetty keskenään. Kaasuttimia on muunneltu poistettavilla alumiiniholkeilla kuristinalueelle kerääntyvien karstojen punnitsemisen mahdollistamiseksi. Testin ankaruutta säädetään sopivalle tasolle kierättämällä vuotokaasujen koko määrä, noin 2,5 - 3,1 m³/h, ilmanpuhdistimen yläosaan, niin että kumpikin kaasutin vastaanottaa yhtä suuren tilavuuden näitä kaasuja. Imuseoksen yhtä suuri virtaus kummankin kaasuttimen läpi säädetään ajon ensimmäisen tunnin aikana imuputken paine-erolla ja hiilimonoksidipakokaasu-analyysillä. Käytettiin seuraavaa testikierrosta ja käyttöolosuhteita:

Testikierros:

Jakso I	650 kierr/min, 8 min
Jakso II	3000 kierr/min, 1 min
Testin kesto, tunteja	10
Imu ilma, °C	57 ± 12
Jäähdytysvesi, °C	88 ± 12
Moottorin öljypohja, °C	99 ± 12
Prosentteja hiilimonoksidia pakokaasuissa	3,0 ± 0,2
Kaasun vuoto, m ³ /h	2,5 - 3,1

Aluminiumholkille kerääntyneen karstan paino (mg) mitataan ja keskimääräinen arvo neljästä testistä lisäainetta tai lisäaineseosta kohti ilmoitetaan.

BBCDT-KC-testissä käytetty bensiini on MS-08 bensiini, jolla on seuraavat ominaisuudet:

Omapaino:

API	59,7
Ominaispaino 16°C:ssa	0,74
<u>ASTM D-86 tislauk, °C:</u>	
I.B.P.	34
10 %	51
50 %	96
90 %	176
E.P.	207

Prosentuaalinen talteenotto	98
Prosentuaalinen jäännös	1
Prosentuaalinen häviö	1
Prosentteja rikkiä	0,11
Lyijyä, g/gallona	3,08

FIA-seos:

Aromaatteja, %	23,1
Olefiineja, %	20,1
Tyydytettyjä, %	56,9
Hapetusstabiliteetti, min	600+
ASTM-kumi (ei pesty), mg/100 ml	1,0
Tutkittu oktaaniluku	95,5
Prosentteja H	13,10
Prosentteja C	86,61
H/C	1,80

Alla on selostettu syöttöjärjestelmän karstautumistestiä, joka osoittaa karstan prosentuaalista pienenemistä.

(B) Syöttöjärjestelmän karstautumismoottoritestiMoottoritestin menettelytapa

Syöttöjärjestelmän karstautumistesti (ISDT), jolla arvioidaan bensii-
nin lisäaineiden tai lisäaineseosten kykyä säädellä syöttöjärjestel-
män karstautumista, ajetaan käyttäen uutta ilmajäähdytteistä yksisy-
linteristä nelitahtista 2,5 hv:n Briggs ja Stratton-moottoria kussakin
testissä. Moottoria käytetään 150 tuntia kierrosnopeudella 3000 kier-
rosta per min ja 0,58 kpm:n kuormituksella tunnin keskeytyksellä joka
kymmenes tunti öljynkorkeuden tarkistamiseksi. Hiilimonoksidipakoka-
sumittauksia suoritetaan joka tunti sen varmistamiseksi, että ilman
suhde bensiiniin (A/F) pysyy vakiona.

Testiajon päätyttyä puretaan moottori osittain ja imuventtiilit ja -aukot tarkistetaan, karstat otetaan talteen ja punnitaan.

Oktaanilukutarpeen lisäyksen mittaamiseksi käytettyä testimenetelmää, sytytystilakarstautumismoottoritesti, on selostettu alla.

(C) Sytytystilakarstatumamoottoritesti

Moottoritestin suoritustapa

Sytytystilakarstautumismoottoritestiä (CCDET) käytetään bensiinin li-säaineen tai lisäaineseoksen oktaanilukutarpeen lisäystä (ONRI) vähentävän tai säätävän kyvyn arvioimiseksi sisäpolttomoottorissa. Testi ajetaan käyttäen vuoden 1972 Chevrolet 350 CID V-8 moottoria varustettuna kaksoiskaasuttimella ja 1972 Turbo Hydromatic 350 vaihteistolla, joka on yhdistetty 1014-2 WIG dynamometriin varustettuna 977,8 kg/m²:n vauhtipyörällä. Käytettiin seuraavaa testikiertoa ja käyttöolosuhteita, joiden tarkoituksena on simuloida kaupunkitaksia.

Testikierros:

Jakso I	Käynnistys-joutokäynti, 650-750 kierr/min
Jakso II	Kiihdytys-vaihteesta 1 vaihteeseen 2, 5,5 sek, 2900-3000 kierr/min
Jakso III	Kiihdytys-vaihteesta 2 vaihteeseen 3, 9,5 sek, 2800-2900 kierr/min
Jakso IV	3:s vaihde, 10,0 sek, 2600 kierr/min
Jakso V	Hidastus joutokäyntiin, 15,0 sek
Testin kesto	200 tuntia
Polttoaineen kulutus	1000 gall (Phillips "J" vertailupolttoaine, lyijytön polttoaine)
Imuilma, °C	Ympäristön lämpötila
Jäähdytysvesi, °C	82
Moottorin öljypohja, °C	104 ± 12

Oktaanilukutarve määritetään 24 tunnin jakson aikana seuraavissa moottoriolosuhteissa: välitys kolmannessa vaihteessa ulosottoakselin nopeus säädettyinä 1500 kierrokseen/min ja moottorin kurkku täysin auki. Moottorin oktaanilukutarve määritetään merkkinakutuksella primääri-vertailupolttoaineiden avulla, so. moottoria käytetään oktaaniluvultaan tunnetuilla iso-oktaanin ja n-heptaanin seoksilla kunnes korvin

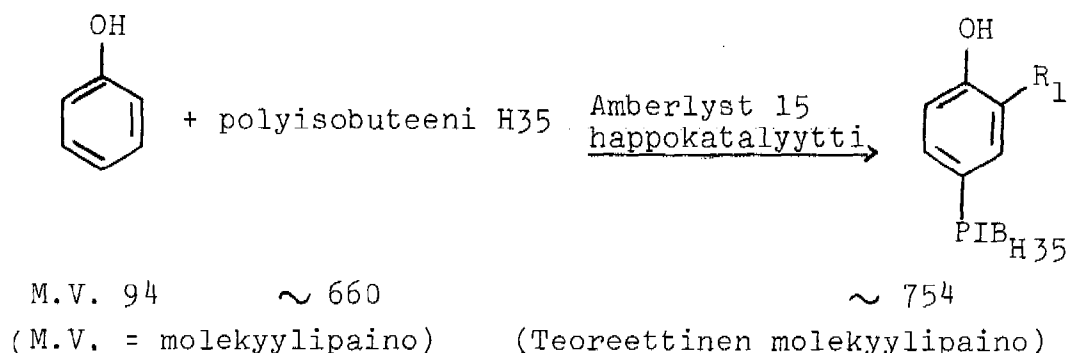
kuultava nakutus havaitaan. Alhaisin standardisoitu oktaanilukuseos, jossa moottori ei nakuta, merkitään oktaanilukutarpeeksi. Oktaanilukutarpeen lisäys on siten alkuperäisen oktaanilukutarpeen ja määrätyn testin lopullisen oktaanilukutarpeen välinen erotus.

Esimerkissä 1 ja muussa selityksessä sekä patenttivaatimuksissa on kaikki osat ja prosentit ilmaistu painon mukaan, jollei muuta sanota.

Esimerkki 1

(Osa A) Polyisobuteeni H35 fenoli

Reaktio:



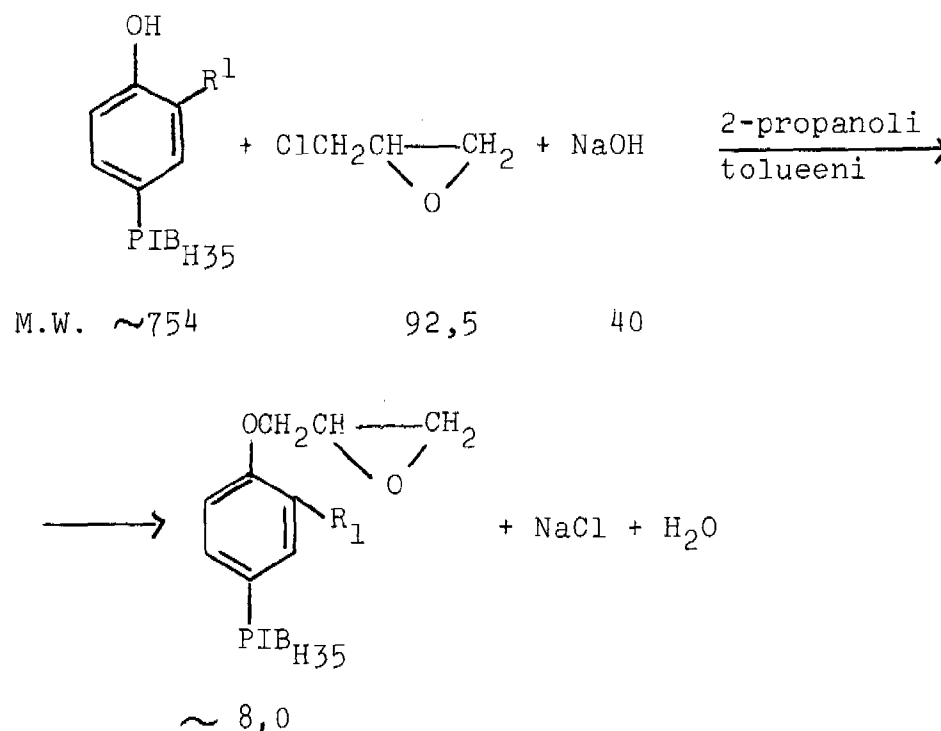
Tuote on itse asiassa alkyloitujen fenolien seos, joiden keskimääräinen molekyylipaino on 548 happianalyysin perusteella (2,92 %) ja 556 laskettuna ultraviolettikirjoparametreista.

Koemenetelmä on selostettu alla.

5 litran vetoiseen kolmikaulaiseen pulloon, jossa oli lämpömittari, mekaaninen sekoitin ja palautusjäähdytin Dean-Stark-loukulla, panostettiin 1920 g (2,9 moolia) polyisobuteenia H35 (Amoco), 564 g (6 moolia) fenolia, 200 g Amberlyst 15 happokatalyyttiä ja 550 ml heksaania. Sekoitettua seosta kuumennettiin palautusjäähdyttään (astian lämpötila 100-107°C) typpiatmosfäärissä 24 tuntia, jona aikana 5,4 ml vettä oli erottunut. Jäähdytyksen jälkeen 60-80°C:een seos suodatettiin hartsihelmien poistamiseksi, jälkimmäiset pestiin heksaanilla ja suodattamalla saatettiin alttiiksi tyhjöväkevoinnille astian lämpötilassa 160°C. Saatiin 1971,4 g tuotejäännöstä, jonka happipitoisuus oli 2,92 % (teoreettinen 2,12 %).

(Osa B) 1,2-epoksi-3-/p-(H35-polyisobutyyli)fenoksi7propaani.

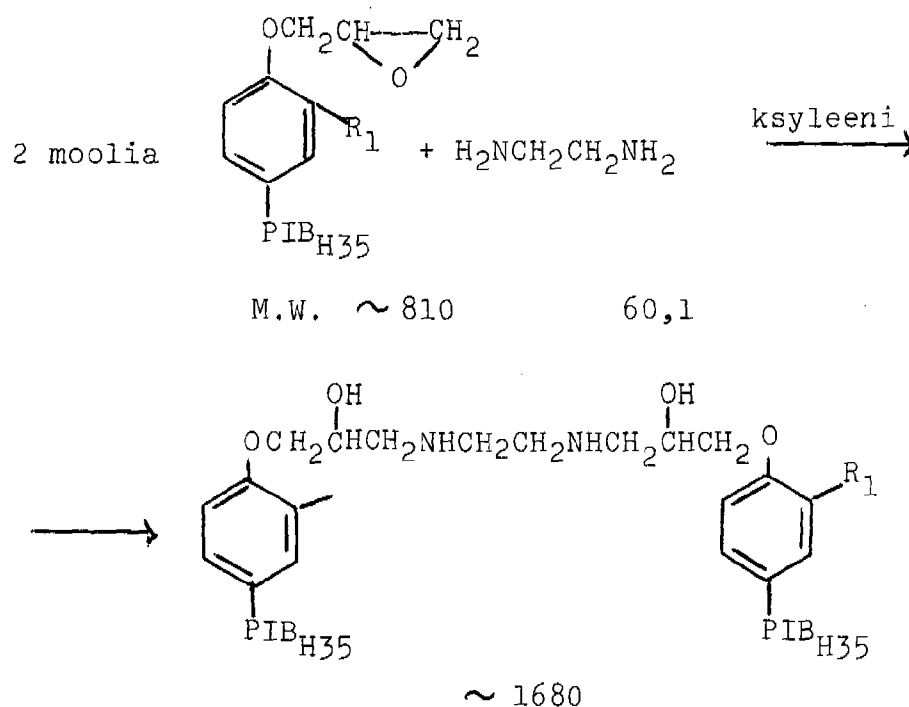
Reaktio:



Viiden litran kolmikaulaiseen pulloon, joka on varustettu lämpömittarilla, mekaanisella sekoittimella, lisäyssuppilolla ja palautuslauhduttajalla, panostettiin 973 g (1,75 moolia laskettuna 2,92 %:sta happea) polyisobuteeni H35 fenolia, 72 g (1,75 moolia laskettuna 97,4 %:sta näytettä) natriumhydroksidipellettejä, nästä 50 ml 2-propanolia ja 450 ml tolueenia. Sekoitettua seosta kuumennettiin typpi-atmosfäärissä 84-90°C:ssa tunnin ajan emäksen liuottamiseksi. Sen jälkeen lisättiin epikloorihydriiniä (161,9 g, 1,75 moolia) tipotain 60°C:ssa 2,5 tunnin aikana, minkä jälkeen pidettiin tauko 70°C:ssa. Reaktioseos jäähdytettiin sen jälkeen, suodatettiin ja suola (107 g kuivana) pestiin tolueenilla. Suodate stripattiin (100°C/15 mm), jolloin saatiin 1075,3 g tuotejäännöstä.

(Osa C) N,N¹-bis/3-(p-H35-polyisobutyyli)fenoksi-2-hydroksi-propyyli7-etyleenidiamiini

Reaktio:

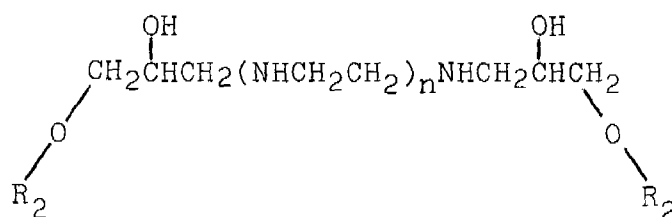


Seosta, jossa oli 1018,4 g yllä mainittua epoksidia, 122,6 g (2,04 moolia) etyleenidiamiinia ja ksyleeniä (700 ml) kuumennettiin palautusjäähdyttään (131-136°C) sekoittaen typpi-atmosfäärissä 18 tuntia. Tyhjöstriippauksen jälkeen (18 mm, astian lämpötila 120°C), saatiin 1053,4 g sameaa jäännöstä, joka suodatettiin Celite 545 patjan läpi höyrykuumennetussa Buchner-suppilossa, jolloin saatiin kirkas, keltainen viskoottinen tuote.

Tällä tavoin valmistetussa tuotteessa oli 1,26 % perus N (1,67 % teoreettisesta) ja 5,26 % O (3,81 % teoreettisesta).

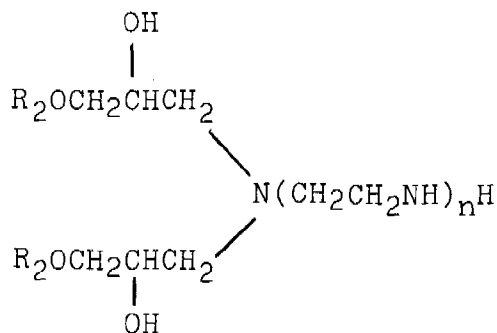
Patenttivaatimukset

1. Alkyyliifenoli/epikloorihydriini/amiiniadditiotuote, joka soveltuu monikäyttölisäaineeksi nestemäisiin hiilivetypolttoaineisiin, tunnettu siitä, että sillä on kaava



jossa n on kokonaisluku väliltä 1 ja 5 ja R_2 on alkyylisubstituoitu benseenirengas.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen additiotuote, t u n n e t t u siitä, että sillä on kaava:



jossa n on kokonaisluku välillä 1 ja 5 ja R_2 on alkyylisubstituoitu benseenirengas.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen polyisobutyylim- tai polyisopropyylim-fenoli/epikloorihydriini/amiiniadditiotuote.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen para- (ja mahdollisesti orto-)polyisobutyylim- tai polyisopropyylimfenoli/epikloorihydriini/amiiniadditiotuote.

5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen additiotuote, t u n n e t t u siitä, että polyisobutyylim- tai polyisopropyylimryhmällä on keskimääräinen molekyylipaino 500 - 2000.

6. Patenttivaatimusten 3-5 mukainen polyisobutyylimfenoli/epikloorihydriini/amiiniadditiotuote, t u n n e t t u siitä, että polyisobutyylimryhmän keskimääräinen molekyylipaino on noin 670.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen additiotuote, t u n n e t t u siitä, että amiini on etyleeniamiini.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen additiotuote, t u n n e t t u siitä, että etyleeniamiinissa on 1-5 etyleeniryhmää.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen additiotuote, t u n n e t t u siitä, että amiini on etyleenidiamiini tai dietyleenitriamiini.

10. Additiotuoteseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää
(a) jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen additiotuotteen ja
(b) vähintään yhtä polyisobuteenifenolia.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että ainesosalla (b) on keskimääräinen moelkyylipaino 500 - 3000.
12. Additiotuoteseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää
(1) patenttivaatimusten 1-9 mukaisen additiotuotteen, ja (2) vähintään yhtä polykarboksyylihappoesteriä.
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että ainesosa (2) on sekaesteri.
14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että ainesosa (2) sisältää (C_4-C_{20}) -alkyylifenoksipolyetoksietanolia, jossa on 1-20 moolia kondensoitua etyleenioksidia/ (C_1-C_{20}) -alkyyli-sekaesterin dikarboksyylihaposta.
15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että ainesosa (2) sisältää adipiinihapon mono-oktyylifenoksipolyetoksietanolin, jossa on keskimäärin 5 moolia kondensoitua etyleenioksidia, /monoisodekyylisekaesterin.
16. Voiteluaine- tai polttoaineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää luonnollisen tai synteettisen voiteluaineen tai hiilivety-polttoaineen, johon on liuotettu patenttivaatimusten 1-9 mukainen additiotuote.
17. Voiteluaine- tai polttoaineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää luonnollisen tai synteettisen voiteluaineen tai hiilivety-polttoaineen, johon on liuotettu patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen additioseos.
18. Voiteluaine- tai polttoaineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää luonnollisen tai synteettisen voiteluaineen tai hiilivety-polttoaineen, johon on liuotettu jokin patenttivaatimusten 12-15 mukainen additioseos.
19. Patenttivaatimusten 16-18 mukainen voiteluaine- tai polttoaine-

seos, t u n n e t t u siitä, että se on jokin patenttivaatimusten 1-9 mukainen konsentraatti tai additiotuote tai patenttivaatimuksen 10 tai 11 tai jonkin patenttivaatimuksista 12-15 additioseos.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen voiteluaine- tai polttoaineseos, t u n n e t t u siitä, että konsentraatti sisältää 10-60 paino-% patenttivaatimusten 1-9 mukaista additiotuotetta tai patenttivaatimuksen 10 tai 11 tai jonkin patenttivaatimusten 12-15 mukaista additioseosta.

21. Patenttivaatimusten 16-18 mukainen polttoaineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pääasiallisesti tislattua hiilivetytypolttoainetta, jossa on pääasiallisesti sellaista hiilivetyperusteista polttoainetta, joka tislautuu bensiinin tislausalueella ja pienemmän määrän patenttivaatimusten 1-9 mukaista additiotuotetta tai patenttivaatimuksen 10 tai 11 tai minkä tahansa patenttivaatimusten 12-15 mukaista additioseosta.

22. Patenttivaatimuksen 16 tai 21 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että additiotuotteen määrä on 20-600 paino-ppm:ää.

23. Patenttivaatimuksen 17 tai 21 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukaisen additioseoksen määrä on 20-300 paino-ppm:ää ainesosaa (a) ja 100-650 paino-ppm:ää ainesosaa (b).

24. Patenttivaatimuksen 18 tai 21 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimusten 12-15 mukaisen additioseoksen määrä on 20-300 paino-ppm:ää ainesosaa (1) ja 100-650 paino-ppm:ää ainesosaa (2).

25. Patenttivaatimusten 16-24 mukainen voiteluaine- tai polttoaineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää myös yhtä tai useampaa muuta soveliaista yllä olevassa selostuksessa esitettyä lisäainetta.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: 2485/73 (C 10 L 1/22)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggningar- och patenskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien P 1180210 (C 07 C 93/06)

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 3782 912 (C 10 L 1/18) ; 3846 089 (C 10 L 1/22)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P