

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 159932 B



(21) Patentansøgning nr.: 4614/76

(22) Indleveringsdag: 13 okt 1976

(41) Alm. tilgængelig: 15 apr 1977

(44) Fremlagt: 31 dec 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 14 okt 1975 US 622357

(51) Int.Cl.⁵ //C 10 M 141/06
(C 10 M 127:06;
C 10 M 129:91;
C 10 M 133:54;
C 10 N 40:26

(71) Ansøger: THE *LUBRIZOL CORPORATION; P.O. Box 17100; Euclid Station; Cleveland; Ohio 44117, US

(72) Opfinder: Kirk Emerson *Davis; US

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

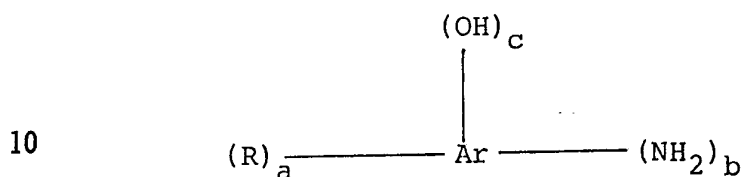
(54) Fremgangsmåde til smøring af en 2-taktsforbrændingsmotor

(56) Fremdragne publikationer

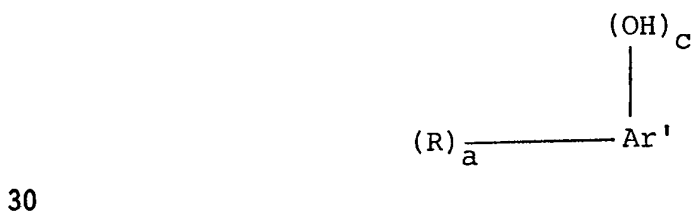
US pat. nr. 2.571.092, 2.618.538, 2.868.844, 3.149.933

DK 159932 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til smøring af en 2-taktsforbrændingsmotor, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der anvendes et smøremiddelpræparat indeholdende 55-98, fortrinsvis 70-90, vægt% af mindst én olie med smørende viskositet og 2-30, fortrinsvis 5-20, vægt% af mindst ét aminoholdigt additiv, som (a) har den almene formel:



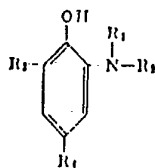
hvor R betegner en i det væsentlige mættet carbonhydridbaseret substituent med 30-400 alifatiske carbonatomer; a, b og c hver uafhængigt af hinanden er et helt tal fra 1 op til 3 gange antallet af aromatiske kerner, som findes i Ar, med den betingelse, at summen af a, b og c ikke overstiger antallet af uopfyldte valenser på Ar; og Ar betegner en aromatisk del med 0 til 3 valgfri substituenten i form af lavere alkyl, lavere alkoxy, nitro, halogen eller kombinationer af to eller flere af de valgfri substituenten; med den betingelse, at når Ar betegner en benzenkerne, som kun har én hydroxyl- og én R-substituent, befinder R-substituenten sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylsubstituenten, eller som (b) er fremstillet ved reduktion af mindst ca. 50% af nitrogrupperne til aminogru-
25 med formlen:



hvor R betegner en i det væsentlige mættet carbonhydridbaseret substituent med 30-400 alifatiske carbonatomer; a, b og c hver uafhængigt af hinanden er et helt tal fra 1 op til 3 gange antallet af aromatiske kerner, som findes i Ar, med den betingelse, at summen af a, b og c ikke overstiger antallet af uopfyldte valenser på Ar; og Ar betegner en aromatisk del med 0 til 3 valgfri substituenten i form af lavere alkyl, lavere alkoxy, halogen eller kombinationer af to eller flere af de valgfri substituenten; med den betingelse, at når Ar betegner en benzenkerne

med kun én hydroxyl- og én R-substituent, befinder R-substituenten sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylsubstituenten, idet resten af præparatet udgøres af eventuelt tilstedeværende andre i og for sig kendte additiver.

- 5 I USA-patentskrift nr. 2.197.835 beskrives dannelsen af metalsalte af aromatiske aminer, hvilke aminer er blevet dannet ved nitrering og efterfølgende reduktion af voks-substituerede hydroxyaromatiske carbonhydrider. Disse metalsalte kan inkorporeres i mineralolier til sænkning af deres flydepunkt og forøgelse af deres viskositetsindeks.
- 10 USA-patentskrifterne nr. 2.502.708 og 2.571.092 viser begge nitrering og efterfølgende hydrogenering til en amin af cardanol. Denne aminocardanol siges at være nyttig som antioxidant for mineralolier, fedtstoffer og jordolier. Cardanol, også kendt som anacardol, siges også at være en blanding af 3-pentadecylphenol, 3-(8'-pentadecenyl)phenol, 3-
15 (8':11'-pentadecadienyl)phenol og 3-(8:11:14'-pentadecatrienyl)phenol. Formlerne, som præsenteres i begge disse patentskrifter såvel som i den kemiske litteratur (Dictionary of Organic Compounds, Vol. 1, Oxford University Press, N.Y., 1965, p. 229) viser, at C₁₅-substituenten i cardanol befinder sig i meta-stilling til hydroxygruppen.
- 20 USA-patentskrift nr. 2.859.251 viser alkylering af ortho-, para- og meta-aminophenoler med olefinpolymere med fra 6 til 18 carbonatomer pr. molekyle i nærværelse af et katalytisk kompleks, som er dannet ved blanding af hydrogenfluorid med bortrifluorid og et jerngruppemetalfluorid. I dette patentskrift mangler der oplysning om, hvorvidt alkylgrup-
25 perne i produktblandingen er bundet til et carbon-, nitrogen- og/eller oxygenatom.
- USA-patentskrift nr. 2.868.844 angår en fremgangsmåde til fremstilling af 4-nitro-2,6-dialkylphenoler, hvor begge alkylgrupper er forgrenet på α -carbonatomet. I patentskriftet nævnes ganske kort, at disse
30 forbindelser kan reduceres til de tilsvarende aminoforbindelser, der kan anvendes til stabilisering af forskellige materialer, herunder brændstoffer og smøreolier. I spalte 2, linie 29-31 nævnes det, at alkylgruppen fortrinsvis højst har 12 carbonatomer, og eksemplerne viser alkyl = tert-butyl, isopropyl, 2-decyl og tert-amyl.
- 35 USA-patentskrift nr. 3.149.933 beskriver anti-oxidanter til flydende brændstoffer med følgende almene formel:



5

I denne formel står R_2 enten for et carbonhydridradikal med op til 16 carbonatomer eller et kompliceret aminocarbonhydridradikal, der er vist i formlerne 2 og 3. I ingen af tilfældene indeholder forbindelsen en fri aminogruppe. Heller ikke den liste af forbindelser, der findes i

10 spalte 1 og 2, nævner nogen usubstituerede aminogrupper.

USA-patentskrift 2.618.538 beskriver dieselbrændstofadditiver i form af nitroaniliner eller nitrophenoler. Intet sted i patentskriftet er der nogen beskrivelse af aminophenoler. De i spalte 2 viste nitroaniliner har ikke nogen hydroxygrupper og er således ikke phenoler, og

15 de i spalte 3 viste phenoler har ikke nogen aminogrupper. Dertil kommer, at patentskriftet ikke viser en i det væsentlige mættet carbonhydridbaseret substituent med 30-400 alifatiske carbonatomer. I spalte 3, linie 4-6 i patentskriftet nævnes det, at carbonhydridgrupperne kan være alkylgrupper med 3-15 carbonatomer, hvortil bemærkes, at den eneste ni-

20 troforbindelse, der nævnes i kravene i patentskriftet, er 2,4-dinitro-6-cyclohexylphenol.

De aminoholdige additiver, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen til smøring af en 2-taktsforbrændingsmotor, adskiller sig således klart fra de fra ovennævnte USA-patentskrifter kendte aminophenoler og nitroforbindelser. Dertil kommer, at der ikke er noget i disse

25 USA-patentskrifter, der kan lede én til at antage, at der ved forøgelse af størrelsen på carbonhydridsubstituenten ville kunne opnås et additiv, der med fordel kan anvendes ved en fremgangsmåde til smøring af en 2-taktsforbrændingsmotor.

30 Gennem adskillige årtier er anvendelsen af gnisttændte 2-takts-(2-cyklus-) forbrændingsmotorer, inklusive rotationsmotorer, såsom motorer af Wankel-typen konstant øget. De findes for nærværende på motorplæneklippere og andre motordrevne haveredskaber, motorkædesave, pumper, elektriske generatorer, påhængsmotorer til både, snemobiler og lignende.

35 Den voksende brug af 2-taktsmotorer sammenkoblet med øgede krav til deres driftsbetingelser har ført til et stigende behov for olier til hensigtsmæssig smøring af sådanne motorer. Blandt problemerne, som er forbundet med smøring af 2-taktsmotorer, er stempelringsfasthængning,

rustdannelse, smøringssvigt af plejlstang og hovedlejer og den almindelige dannelse af sod og fernisagtige aflejringer på motorens indvendige overflader. Dannelsen af fernisagtige aflejringer er et særlig kedeligt problem, da opbygningen af disse aflejringer på stempel og cylindervægge
5 menes til sidst at resultere i ringfasthængning, hvilket fører til svigten af tætningsfunktionen af stempelringene. Sådant tætningssvigt bevirker tab af cylinderkompression, hvilket er særlig skadeligt ved 2-taktsmotorer, fordi de er afhængige af, at sugevirkningen skal indtrække den nye brændstoftilførsel i den tømte cylinder. Ringfasthængning kan således
10 føre til forstyrrelse i motorydeevnen og unødvendigt forbrug af brændstof og/eller smøremiddel. Disse additiver kan også reducere tændrørstilsodning og porttilstopningsproblemer.

De særlige problemer og teknikker, som er forbundet med smøringen af 2-taktsmotorer, har ført til en erkendelse af, at smøremidler til 2-
15 taktsmotorer udgør en bestemt smøremiddelttype. Der refereres til f.eks. USA-patentskrifterne nr. 3.085.975, 3.004.837 og 3.753.905.

Den heri beskrevne opfindelse har til formål at afbøde disse problemer gennem tilvejebringelse af effektive additiver til 2-taktsmotorolier og olie-brændstofkombinationer, som eliminerer eller reducerer de
20 fernisagtige motoraflejringer og stempelringstætningssvigt.

Betegnelsen "phenol" anvendes i denne beskrivelse i dens inden for området accepterede generiske betydning, således at den refererer til hydroxy-aromatiske forbindelser, som har i det mindste én hydroxylgruppe bundet direkte til et carbonatom i en aromatisk ring.

25 Aminophenolerne, som anvendes i smøremiddelpræparatet, der benyttes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er omhandlet af ansøgerens danske patentansøgning nr. 4615/76, som er indleveret samtidig med nærværende ansøgning. Smøremiddelpræparatet indeholder 55-98 vægt-% af mindst én olie med smørende viskositet. Denne viskositet befinder sig typisk i området
30 rådet fra ca. 2,0 til ca. 150 cst ved 98,9⁰C, og mere typisk i området fra ca. 5,0 til ca. 130 cst ved 98,9⁰C.

Disse olier med smørende viskositet kan være naturlige eller syntetiske olier. Også blandinger af sådanne olier er ofte nyttige.

35 Naturlige olier indbefatter animalske og vegetabiliske olier (f.eks. ricinusolie og spækolie) såvel som mineralske smøreolier såsom flydende jordolier og opløsningsmiddelbehandlede eller syrebehandlede mineralske smøreolier af paraffinisk, naphthenisk eller blandet paraffinisk-naphthenisk type. Også olier med smørende viskositet, som er udvundet fra

kul eller skifer, er nyttige som basisolier.

De syntetiske smøreolier indbefatter carbonhydridolier og halogen-substituerede carbonhydridolier, såsom polymeriserede og interpolymeriserede olefiner (f.eks. polybutylener, polypropylener, propylen-isobutyl-
5 len copolymere, chlorerede polybutylener, etc.); poly(1-hexener), poly(1-octener), poly(1-decener), etc., og blandinger deraf; alkylbenzener (f.eks. dodecylbenzener, tetradecylbenzener, dinonylbenzener, di-(2-ethylhexyl)-benzener, etc.); polyphenyler (f.eks. biphenyler, terphenyler, alkylerede polyphenyler, etc.); alkylerede diphenylethere og alkyl-
10 lerede diphenylsulfider samt derivater, analoger og homologer deraf og lignende.

Olier fremstillet ved polymerisering af olefiner med mindre end 5 carbonatomer, såsom ethylen, propylen, butylener, isobuten, penten og blandinger deraf, er typiske syntetiske polymerolier. Fremgangsmåder til
15 fremstilling af sådanne polymerolier er velkendte for fagmanden, og de vises i USA-patentskrifterne nr. 2.278.445, 2.301.052, 2.318.719, 2.329.714, 2.345.574 og 2.422.443.

Alkylenoxid homopolymere og interpolymere samt derivater deraf, hvor de endestillede hydroxylgrupper er blevet modificeret ved esterificering, etherificering, etc., udgør en anden kategori af kendte syntetiske smøreolier. Disse eksemplificeres ved olierne, som er fremstillet
20 ved hjælp af polymerisation af ethylenoxid eller propylenoxid, alkyl- og arylethrene af disse polyoxyalkylenpolymere (f.eks. methylpolyisopropylenglycoleter med en gennemsnitlig molekylvægt på 1000, diphenylethere af polyethylenglycol med en molekylvægt på 500-1000, diethylethere af
25 polypropylenglycol med en molekylvægt på 1000-1500, etc.) eller mono- og polycarboxylsyreestere deraf, f.eks. eddikesyreestere, blandede C₃-C₈ fedtsyreestere, eller C₁₃-oxosyrediesteren af tetraethylenglycol.

En anden egnet kategori af syntetiske smøreolier omfatter estrene
30 af dicarboxylsyrer (f.eks. phthalsyre, ravsyre, alkylravsyrer, alkenylravsyrer, maleinsyre, azelainsyre, suberinsyre, sebacinsyre, fumarsyre, adipinsyre, linolsyredimer, malonsyre, alkylmalonsyrer, alkenylmalonsyrer, etc.) med talrige forskellige alkoholer (f.eks. butylalkohol, hexylalkohol, dodecylalkohol, 2-ethylhexylalkohol, ethylenglycol, diethylenglycolmonoether, propylenglycol, etc.). Specifikke eksempler på disse
35 estere indbefatter dibutyladipat, di(2-ethylhexyl)sebacat, di-n-hexylfumarat, dioctylsebacat, diisooctylazelat, diisodecylazelat, dioctylphthalat, didecylphthalat, dieicosylsebacat, 2-ethylhexyldiesteren af

linolsyredimer, den komplekse ester dannet ved omsætning af et mol sebacynsyre med to mol tetraethylenglycol og to mol 2-ethylhexansyre og lignende.

5 Estere, som er nyttige som syntetiske olier, indbefatter også estere fremstillet ud fra C_5 til C_{12} monocarboxylsyrer og polyoler og polyolethere såsom neopentylglycol, trimethylolpropan, pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, etc.

De silikonebaserede olier, såsom polyalkyl-, polyaryl-, polyalkoxy- eller polyaryloxy-siloxan-olierne og silikatolierne udgør en anden nyttig kategori af syntetiske smøremidler (f.eks. tetraethylsilikat, tetra-10 isopropylsilikat, tetra-(2-ethylhexyl)silikat, tetra-(4-methyl-hexyl)silikat, tetra-(p-tert-butylphenyl)silikat, hexyl-(4-methyl-2-pentoxy)-disiloxan, poly(methyl)siloxaner, poly(methylphenyl)siloxaner, etc.). Andre syntetiske smøreolier indbefatter flydende estere af phosphorholdige 15 syrer (f.eks. tricresylphosphat, trioctylphosphat, diethylester af decanphosphonsyre, etc.), polymere tetrahydrofuraner og lignende.

Uraffinerede, raffinerede og omraffinerede olier, enten naturlige eller syntetiske (såvel som blandinger af to eller flere af vilkårlige af disse) af den ovenfor beskrevne type kan anvendes i smøremidlerne 20 ifølge den foreliggende opfindelse. Uraffinerede olier er olier, som fås direkte fra en naturlig eller syntetisk kilde uden videre rensningsbehandling. F.eks. ville en skiferolie fået direkte fra retortoperationer, en jordolie fået direkte fra primær destillation eller esterolie fået direkte fra en esterificeringsproces og anvendt uden videre behandling 25 være en uraffineret olie. De raffinerede olier ligner de uraffinerede olier, bortset fra at de er blevet viderebehandlet i et eller flere rensningstrin til forbedring af én eller flere egenskaber. Mange sådanne rensningsteknikker, såsom opløsningsmiddelekstraktion, sekundær destillation, syre- eller baseekstraktion, filtrering, perkolering, etc. er 30 kendt for fagmanden. Omraffinerede olier fås ved fremgangsmåder lig fremgangsmåderne, som anvendes til frembringelse af raffinerede olier, anvendt på raffinerede olier, som allerede har været anvendt under drift. Sådanne omraffinerede olier kendes også som genvundne eller genbehandlede olier og behandles ofte yderligere ved hjælp af teknikker, 35 som er rettet på fjernelse af brugte additiver og olienedbrydningsprodukter.

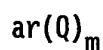
I aminophenolerne kan den aromatiske del, Ar, være en enkelt aromatisk kerne, såsom en benzenkerne, en pyridinkerne, en thiophenkerne, en

1,2,3,4-tetrahydronaphthalenkerne, etc. eller en polynuklear aromatisk del. Sådanne polynukleare dele kan være af den sammensmeltede type, dvs. hvori i det mindste to aromatiske kerner på to punkter er smeltet sammen med en anden kerne, sådan som det findes i naphthalen, anthracen, azanaphthalenerne, etc. Sådanne polynukleare aromatiske dele kan også være af den sammenkædede type, hvor i det mindste to kerner (enten mono- eller polynukleare) er sammenkædet med hinanden gennem brobyggende bindinger. Sådanne brobyggende bindinger kan udvælges fra gruppen bestående af carbon-til-carbon enkeltbindinger, etherbindinger, ketobindinger, sulfidbindinger, polysulfidbindinger på 2 til 6 svovlatomer, sulfinylbindinger, sulfonylbindinger, methylenbindinger, alkylbindinger, di(lavere alkyl)methylenbindinger, lavere alkyl-etherbindinger, alkylketobindinger, lavere alkyl-svovlbindinger, lavere alkylpolysulfidbindinger på 2 til 6 carbonatomer, aminobindinger, polyaminobindinger og blandinger af sådanne divalente brobyggende bindinger. I visse tilfælde kan der findes mere end én brobyggende binding i Ar mellem aromatiske kerner. F.eks. har en fluorkerne to benzenkerner sammenkædet med både en methylenbinding og en kovalent binding. En sådan kerne kan betragtes, som om den har tre kerner, men kun to af dem er aromatiske. Sædvanligvis vil Ar kun indeholde carbonatomer i selve den aromatiske kerne.

Antallet af aromatiske kerner, hvadenten disse er sammensmeltet, sammenkædet eller begge dele, i Ar kan spille en rolle ved bestemmelsen af værdierne af a, b og c i formel I. Når f.eks. Ar indeholder en enkelt aromatisk kerne, er a, b og c uafhængigt 1 til 3. Når Ar indeholder to aromatiske kerner, kan a, b og c hver være et helt tal på fra 1 til 6, dvs. fra 1 op til 3 gange antallet af aromatiske kerner, som forefindes (f.eks. i naphthalen 2 kerner). Ved en trinuklear Ar-del kan a, b og c igen hver være et helt tal på fra 1 til 9. Når således Ar f.eks. er en biphenyl-del, kan a, b og c hver uafhængigt være et helt tal på fra 1 til 6. Værdierne af a, b og c begrænses naturligvis af det faktum, at deres sum ikke kan overstige det totale antal af uopfyldte valenser på Ar.

Den aromatiske kerne med enkelt ring, som kan være Ar-delen, kan betegnes med den almene formel:

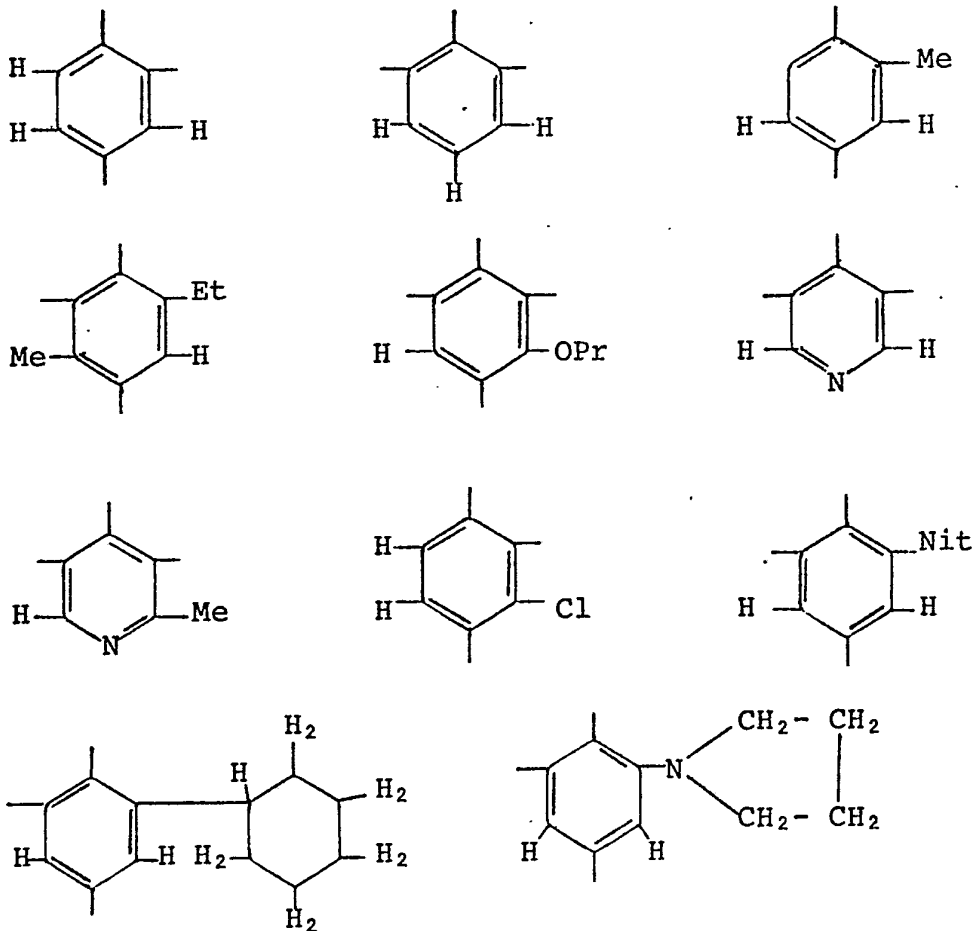
35



hvor ar betegner en aromatisk kerne med enkelt ring (f.eks. benzen) på

4 til 10 carbonatomer, hvert enkelt Q uafhængigt betegner en lavere alkylgruppe, en lavere alkoxygruppe, en nitrogruppe eller et halogenatom, og m er 0 til 3. Betegnelsen "lavere" refererer, som den anvendes i nærværende beskrivelse og patentkrav, til grupper med 7 eller færre carbonatomer, såsom lavere alkyl og lavere alkoxygrupper. Halogenatomer indbefatter fluor-, chlor-, brom- og iodatomer, idet halogenatomerne sædvanligvis er fluor- og chloratomer.

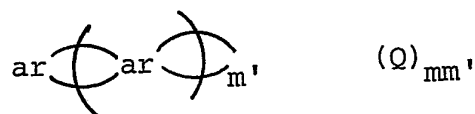
Som specifikke eksempler på sådanne enkeltrings-Ar-dele kan nævnes:




30 etc., hvori Me betegner methyl, Et betegner ethyl, Pr betegner n-propyl og Nit betegner nitro.

Når Ar betegner en aromatisk del med polynuklear sammensmeltet ring, kan den betegnes med den almene formel:

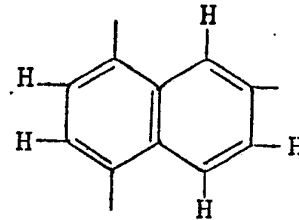
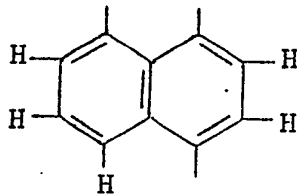
35



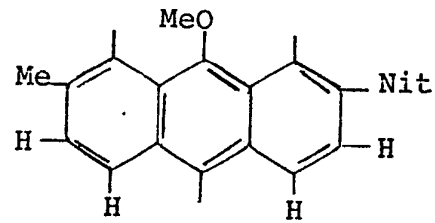
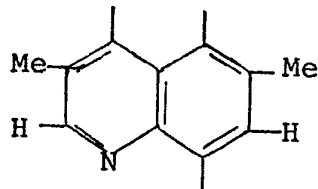
hvori ar, Q og m har de ovenfor definerede betydninger, m' er 1 til 4,

og  betegner et par sammensmeltende bindinger, som sammensmelter to ringe, således at to carbonatomer gøres til del af ringene for hver af to sammenstødende ringe. Specifikke eksempler på aromatiske dele Ar med sammensmeltede ringe er:

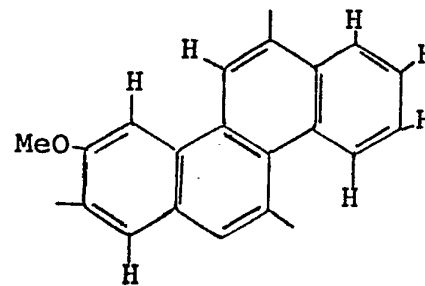
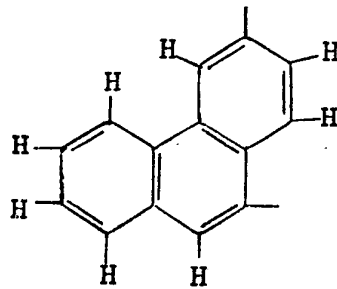
5



10



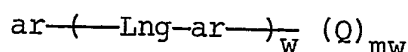
15



20

etc.

Når den aromatiske del Ar er en sammenkædet polynuklear aromatisk del, kan den betegnes ved den almene formel:



5

hvor w er et helt tal på fra 1 til ca. 20, ar har den ovenfor beskrevne betydning, med den forudsætning, at der er i det mindste 3 uopfyldte (dvs. frie) valenser på det samlede antal ar-grupper, Q og m har den ovenfor definerede betydning, og hvert Lng betegner en brobyggende binding individuelt udvalgt fra gruppen bestående af carbon-til-carbon enkeltbindinger, etherbindinger (f.eks. -O-), ketobindinger (f.eks.

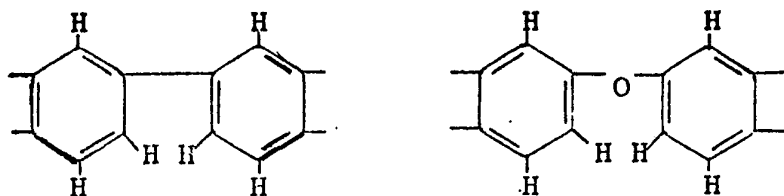
10 $\overset{\text{O}}{\parallel}$ -C-), sulfidbindinger (f.eks. -S-), polysulfidbindinger med 2 til 6 svovlbindinger (f.eks. -S₂₋₆-), sulfinylbindinger (f.eks. -S(O)-), sulfonylbindinger (f.eks. -S(O)₂-), lavere alkylen-bindinger (f.eks. -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH-CH-, etc.), di(lavere alkyl)-metylenbindinger

20 (f.eks. -CR₂^O), lavere alkylenetherbindinger (f.eks. -CH₂O-, CH₂O-CH₂-, CH₂-CH₂O-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, etc.), lavere alkylen-ketobindinger (f.eks. -CH₂ $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-, -CH₂ $\overset{\text{O}}{\parallel}$ CCH₂-), lavere alkylen-sulfidbindinger (f.eks. hvori et eller flere af -O-'erne i lavere alkylen-etherbindingerne er erstattet med et -S-atom), lavere alkylen-polysulfidbindinger (f.eks. hvori et eller flere af -O-'erne er erstattet med en -S₂₋₆-gruppe), aminobindinger (f.eks. -N-, -N-, -CH₂N-

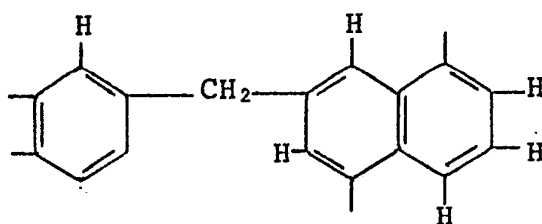
30 -CH₂NCH₂-, -alk-N-, hvori alk er lavere alkylen, etc.), polyaminobindinger (f.eks. -N(alkN)₁₋₁₀), hvori de uopfyldte frie N-valenser optages af H-atomer eller R^O-grupper), og blandinger af sådanne brobyggende bindinger (hvert R^O betegner en lavere alkylgruppe).

Specifikke eksempler på Ar, når den betegner en sammenkædet polynuklear aromatisk del, indbefatter:

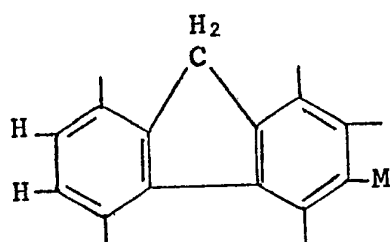
5



10

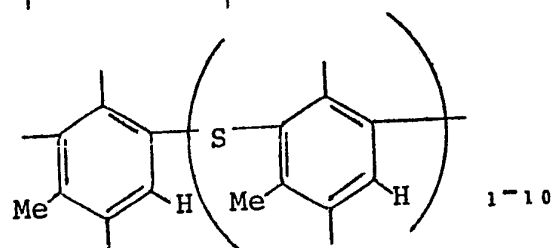


15

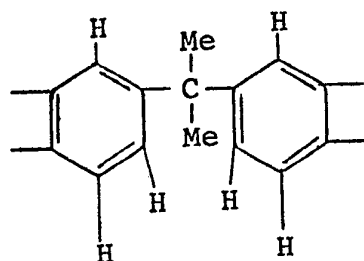


20

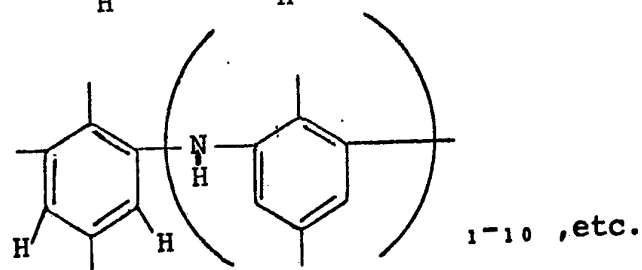
25



30



35



Disse Ar-dele er sædvanligvis alle usubstituerede, bortset fra R, -OH og -NH₂-grupperne (og eventuelle brobyggende grupper).

Af grunde såsom omkostninger, tilgængelighed, ydeevne, etc. er Ar-delen sædvanligvis en benzenkerne, en benzenkerne med lavere alkylbro eller en naphthalenkerne. En typisk Ar-del er således en benzen- eller naphthalenkerne med 3 til 5 uopfyldte valenser, således at en eller to af disse valenser kan opfyldes med en hydroxylgruppe, mens de resterende uopfyldte valenser, såvidt som muligt befinder sig i enten ortho- eller para-stilling til en hydroxylgruppe. Det foretrækkes, at Ar er en benzenkerne med 3 til 4 uopfyldte valenser, således at én kan opfyldes med en hydroxylgruppe, mens de resterende 2 eller 3 befinder sig enten i orthoeller para-stilling til hydroxylgruppen.

Aminophenolerne, som anvendes i smøremiddelpræparatet, der benyttes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, indeholder direkte bundet til den aromatiske del Ar en i det væsentlige mættet monovalent carbonhydridbaseret gruppe R med 30-400 alifatiske carbonatomer. Der kan findes mere end én sådan gruppe, men sædvanligvis findes der ikke mere end 2 eller 3 sådanne grupper for hver aromatisk kerne i den aromatiske del Ar. Det totale antal af R-grupper, som findes, indikeres ved værdien af "a" i formel I. Mere typisk indeholder den carbonhydrid-baserede gruppe mindst ca. 50 alifatiske carbonatomer og op til ca. 300 alifatiske carbonatomer.

De carbonhydridbaserede grupper R er sædvanligvis dannet ud fra homo- eller interpolymere (f.eks. copolymere og terpolymere) af mono- og di-olefiner med 2 til 10 carbonatomer, såsom ethylen, propylen, 1-buten, isobuten, butadien, isopren, 1-hexen, 1-octen, etc. Disse olefiner er typisk 1-mono-olefiner. R-grupperne kan også være afledt af de halogenerede (f.eks. chlorerede eller bromerede) analoger af sådanne homo- eller interpolymere. R-grupperne kan imidlertid være dannet ud fra andre kilder, såsom monomere alkener med høj molekylvægt (f.eks. 1-tetraconten) og chlorerede analoger samt hydrochlorerede analoger deraf, alifatiske jordoliefraktioner, fortrinsvis paraffinvokser og krakkede og chlorerede analoger og hydrochlorerede analoger deraf, hvide olier, syntetiske alkener såsom alkener fremstillet ved Ziegler-Natta processen (f.eks. poly(ethylen)smørelser) og andre kilder, som er fagmanden bekendt. Eventuel umættethed i R-grupperne kan reduceres eller elimineres ved hydrogenering i overensstemmelse med fremgangsmåder kendt inden for området, før det herefter beskrives nitreringstrin.

Udtrykket "carbonhydridbaseret" betegner, som det anvendes heri, en gruppe, som har et carbonatom direkte knyttet til den resterende del af molekylet, og som har en overvejende carbonhydridagtig karakter i opfindelsens forstand. Carbonhydridbaserede grupper kan derfor indeholde op til ét ikke-carbonhydridradikal for hver 10 carbonatomer, forudsat at dette ikke-carbonhydridradikal ikke på betydende måde ændrer den overvejende carbonhydridagtige karakter af gruppen. Fagmanden vil være bekendt med sådanne radikaler, som f.eks. indbefatter hydroxyl, halogen (specielt chlor og fluor), alkoxy, alkylmercapto, alkylsulfoxy, etc. Sædvanligvis er de carbonhydridbaserede grupper R imidlertid rene carbonhydridradikaler og indeholder ikke nogen sådanne ikke-carbonhydridradikaler.

De carbonhydridbaserede grupper R er i det væsentlige mættede, dvs. at de ikke indeholder mere end én umættet carbon-til-carbon binding for hver 10 carbon-til-carbon enkeltbindinger, som forefindes. Sædvanligvis indeholder de ikke mere end én ikke-aromatisk umættet carbon-til-carbon binding for hver 50 carbon-til-carbon bindinger, som forefindes.

De carbonhydrid-baserede grupper i aminophenolerne, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er også i det væsentlige alifatiske af natur, dvs. at de ikke indeholder mere end én ikke-alifatisk del (cycloalkyl, cycloalkenyl eller aromatisk) gruppe på 6 eller færre carbonatomer for hver 10 carbonatomer i R-gruppen. Imidlertid indeholder R-grupperne sædvanligvis ikke mere end én sådan ikke-alifatisk gruppe for hver 50 carbonatomer, og i mange tilfælde indeholder de overhovedet ikke sådanne ikke-alifatiske grupper, dvs. at de typiske R-grupper er rent alifatiske. Disse rent alifatiske R-grupper er typisk alkyl- eller alkenylgrupper.

De efterfølgende grupper er specifikke eksempler på de i det væsentlige mættede carbonhydrid-baserede R-grupper:

- 30
- tetra(propylen)grupper
 - tri(isobuten)grupper
 - tetracontanylgrupper
 - henpentacontanylgrupper

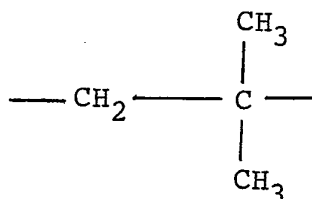
35

 - blandinger af poly(ethylen/propylen)grupper på ca. 35 til ca. 70 carbonatomer
 - blandinger af oxidativt eller mekanisk nedbrudte poly(ethylen/propylen)grupper på ca. 35 til ca. 70 carbonatomer

- blandinger af poly(propylen/1-hexen)grupper på ca. 80 til ca. 150 carbonatomer
- blandinger af poly(isobuten)grupper med mellem 30 og 32 carbonatomer
- 5 - blandinger af poly(isobuten)grupper med et gennemsnit på 50 til 75 carbonatomer.

En foretrukket kilde for R-gruppen er poly(isobuten)er, som er opnået ved polymerisation af en C₄ raffinaderistrøm med et buteninindhold på 10 35 til 75 vægtprocent og et isobutenindhold på 30 til 60 vægtprocent i nærværelse af en Lewis-syrekatalysator såsom aluminiumtrichlorid eller bortrifluorid. Disse polybutener indeholder overvejende (mere end 80% af det totale antal gentagelsesenheder) isobuten gentagelsesenheder med konfigurationen:

15



20

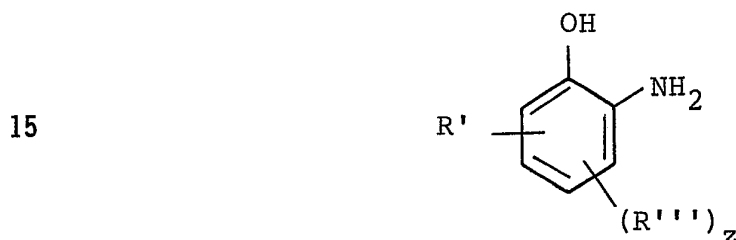
Knytningen af den carbonhydrid-baserede gruppe R til den aromatiske del Ar i aminophenolerne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan gennemføres ved hjælp af flere forskellige teknikker, som er fagmanden bekendt. En særlig egnet teknik er Friedel-Crafts reaktionen, 25 hvor en olefin (f.eks. en polymer indeholdende en olefinbinding) eller en halogeneret eller hydrohalogeneret analog deraf omsættes med en phenol. Omsætningen indtræffer i nærværelse af en Lewis-syrekatalysator (f.eks. bortrifluorid og dets komplekser med ethere, phenoler, hydrogenfluorid, etc., aluminiumchlorid, aluminiumbromid, zinkdichlorid, etc.)

30 Fremgangsmåder og betingelser for gennemførelse af sådanne omsætninger er fagmanden bekendt. Der henvises f.eks. til diskussionen i artiklen "Alkylation of Phenols" i Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. udgave, Vol. 1, p. 894-895, Interscience Publishers, Div. of John Wiley and Company, N.Y., 1963. Andre ligeledes velkendte 35 hensigtsmæssige og bekvemme teknikker til knytning af den carbonhydrid-baserede gruppe R til den aromatiske del Ar vil forekomme indlysende for fagmanden.

Som det vil fremgå ved iagttagelse af formel 1, indeholder amino-

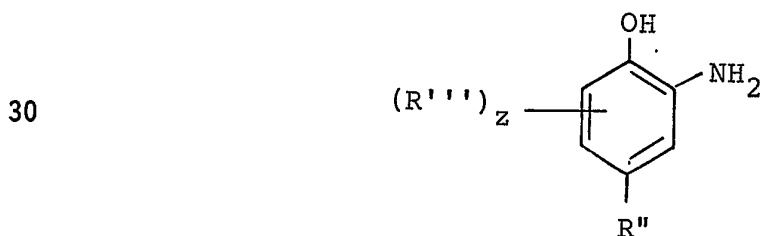
phenolerne, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, i det mindste én af hver af de efterfølgende substituer: hydroxylgruppe, R-gruppe som defineret ovenfor og primær aminogruppe, $-NH_2$. Hver af de forannævnte grupper må være knyttet til et carbonatom, som er en del af en aromatisk kerne i Ar-delen. De behøver imidlertid ikke allesammen at være knyttet til den samme aromatiske ring, hvis der findes mere end én aromatisk kerne i Ar-delen.

I en foretrukket udførelsesform indeholder aminophenolerne, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, én af hver af de foranstående substituer og kun en enkelt aromatisk ring, særlig foretrukket benzen. Denne foretrukne kategori af aminophenoler kan betegnes med den almene formel:



hvor R' -gruppen er en carbonhydridbaseret gruppe på ca. 30 til ca. 400 alifatiske carbonatomer, som befinder sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylgruppen, R''' betegner en lavere alkylgruppe, lavere alkoxylgruppe, nitrogruppe eller et halogenatom, og z er 0 eller 1. Sædvanligvis er z 0, og R' betegner en i det væsentlige mættet, rent alifatisk gruppe. Den er ofte en alkyl- eller alkenylgruppe, som befinder sig i para-stilling til $-OH$ -substituenten.

I en endnu mere foretrukket udførelsesform ifølge opfindelsen har aminophenolen formelen:



hvor R'' er afledt af homopolymeriserede eller interpolymeriserede C_{2-10} 1-olefiner og indeholder et gennemsnit på fra ca. 30 til ca. 300 alifatiske carbonatomer, og R''' og z har den ovenfor definerede betydning. R'' er sædvanligvis afledt af ethylen, propylen, butylen eller blandinger deraf og er typisk afledt af polymeriseret isobuten. Ofte indeholder R''

i det mindste ca. 50 alifatiske carbonatomer, og z er 0.

Aminophenolerne, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, kan fremstilles ad flere forskellige synteseruter. Disse ruter kan variere med hensyn til typen af omsætninger, som anvendes, og rækkefølgen, hvori de anvendes. F.eks. kan et aromatisk carbonhydrid, såsom benzen, alkyleres med et alkyleringsmiddel såsom en polymerolefin til dannelsen af et alkyleret aromatisk mellemprodukt. Dette mellemprodukt kan så nitreres, f.eks. til dannelsen af et polynitro-mellemprodukt. Polynitro-mellemproduktet kan så reduceres til en diamin, som dernæst kan diazoteres og omsættes med vand til omdannelse af en af aminogru-
5
10
15
perne til en hydroxylgruppe og tilvejebringelse af den ønskede aminophenol. Alternativt kan en af nitrogrupperne i polynitro-mellemproduktet omdannes til en hydroxylgruppe ved smeltning med alkali til frembringelse af en alkyleret aromatisk hydroxynitroforbindelse, som dernæst kan reduceres til frembringelse af den ønskede aminophenol.

En anden nyttig reaktionsvej til aminophenoler indbefatter alkylering af en phenol med et olefinisk alkyleringsmiddel til dannelsen af en alkyleret phenol. Denne alkylerede phenol kan dernæst nitreres til dannelsen af en mono- eller polynitrophenol, som kan omdannes til de ønskede
20
aminophenoler ved reduktion af i det mindste en del af nitrogrupperne i mellemproduktet til aminogru-
per.

Teknikker til alkylering af phenoler er velkendte for fagmanden, som det fremgår af den ovenfor nævnte artikel i Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology". Også teknikker til nitrering af
25
phenoler er kendt. Der henvises f. eks. til artiklen "Nitrophenols", p. 888 og følgende, i Kirk-Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. udgave, vol. 13, såvel som afhandlingerne "Aromatic Substitution; Nitration and Halogenation" af P.B.D. De La Mare and J.H. Ridd, N.Y., Academic Press, 1959; "Nitration and Aromatic Reactivity" af J.G.
30
Hogget, London, Cambridge University Press, 1961, samt "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups", Henry Feuer, udgiver Interscience Publishers, N.Y., 1969.

Aromatiske hydroxyforbindelser kan nitreres med salpetersyre, blandinger af salpetersyre og med syrer såsom svovlsyre eller bortri-
35
fluorid, nitrogentetraoxid, nitroniumtetrafluorborater og acylnitrater. Sædvanligvis er salpetersyre i en koncentration på f.eks. 60-90% et bekvemt nitreringsreagens. I det væsentlige inerte flydende fortyndingsmidler og opløsningsmidler, såsom eddikesyre eller smørsyre kan hjælpe

under gennemførelse af omsætningen ved forbedring af reagenskontakten.

Betingelser og koncentrationer til nitrering af hydroxyaromatiske forbindelser er også velkendte for fagmanden. F.eks. kan omsætningen gennemføres ved temperaturer på ca. -15°C til ca. 150°C . Nitrering gennemføres sædvanligvis bekvemt mellem ca. 25 og ca. 75°C .

Sædvanligvis anvendes der, afhængigt af det særlige nitreringsmiddel, ca. 0,5 - 4 mol nitreringsmiddel for hvert mol aromatisk kerne, som er til stede i det hydroxyaromatiske mellemprodukt, som skal nitreres. Hvis mere end én aromatisk kerne er til stede i Ar-delen, kan mængden af nitreringsmiddel forøges proportionalt i forhold til antallet af sådanne kerner, som er til stede. F.eks. har et mol naphthalenbaseret aromatisk mellemprodukt til formålet ifølge opfindelsen en ækvivalens på to "enkeltrings-" aromatiske kerner, således at ca. 1 - 4 mol nitreringsmiddel sædvanligvis vil blive anvendt. Når salpetersyre anvendes som nitreringsmiddel, anvendes der sædvanligvis ca. 1,0 til ca. 3,0 mol pr. mol aromatisk kerne. Der kan anvendes op til ca. et 5-molært overskud af nitreringsmiddel (pr. "enkeltrings-" aromatisk kerne), når det er ønsket at drive omsætningen fremad eller gennemføre den hurtigt.

Nitrering af et hydroxyaromatisk mellemprodukt varer sædvanligvis 0,25 til 24 timer, afhængigt af sådanne variable som temperatur, mængden, typen og kvaliteten af mellemproduktet og nitreringsmidlet, skønt det kan være bekvemt at omsætte nitreringsblandingen i længere tidsrum, såsom 96 timer.

Også reduktion af aromatiske nitroforbindelser til tilsvarende aminer er velkendt. Der henvises f.eks. til artiklen "Amination by Reduction" i Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. udgave, vol. 2, p. 76-99. Almindeligvis kan sådanne reduktioner gennemføres med f.eks. hydrogen, carbonmonoxid eller hydrazin (eller blandinger af samme) i nærværelse af metalkatalysatorer, såsom palladium, platin og dets oxider, nikkel, kobberchromit, etc. Cokatalysatorer, såsom alkali- eller jordalkalimetahydroxider eller aminer (inklusive aminophenoler) kan anvendes ved disse katalyserede reduktioner.

Reduktion kan også gennemføres ved brug af reducerende metaller i nærværelse af syrer, såsom saltsyre. Typiske reducerende metaller er zink, jern og tin; også salte af disse metaller kan anvendes.

Nitrogrupper kan også reduceres ved Zinin-reaktionen, som er diskuteret i "Organic Reactions", vol. 20, John Wiley & Sons, N.Y., 1973, p. 455 og følgende. Zinin-reaktionen indbefatter sædvanligvis reduktion af

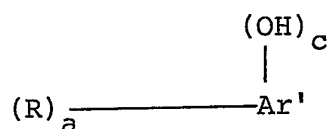
en nitrogruppe med divalente negative svovlforbindelser, såsom alkalimetalsulfider, polysulfider og hydrosulfider.

Nitrogrupperne kan reduceres ved elektrolytisk indvirkning, se f.eks. "Amination by Reduction", hvortil der er henvist ovenfor.

5 · Aminophenoler opnås typisk ved reduktion af nitrophenoler med hydrogen i nærværelse af en metalkatalysator, således som det er diskuteret ovenfor. Denne reduktion gennemføres sædvanligvis ved temperaturer fra ca. 15 til ca. 250°C, typisk ca. 50 - ca. 150°C og overtryk på ca. 0 til ca. 13.800 kPa, typisk ca. 345 til ca. 1725 kPa. Omsætningstiden til
10 reduktion varierer sædvanligvis mellem ca. 0,5 til ca. 50 timer. Til lettelse af omsætningen kan anvendes i det væsentlige inerte flydende fortyndingsmidler og opløsningsmidler, såsom ethanol, cyclohexan, etc. Aminophenolproduktet opnås ved velkendte teknikker, såsom destillation, filtrering, ekstraktion osv.

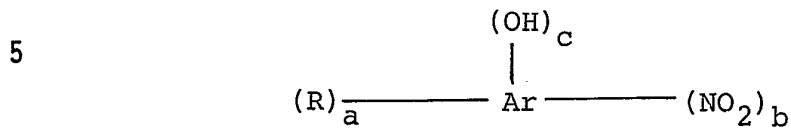
15 Reduktionen gennemføres, indtil mindst ca. 50%, sædvanligvis ca. 80%, af det totale antal nitrogrupper i nitromellemproduktblandingen er omdannet til aminogruupper. Den netop beskrevne typiske reaktionsvej til aminophenoler kan summeres således:

20 (I) nitrering med mindst ét nitreringsmiddel af mindst én forbindelse med formlen:



25 hvori R betegner en i det væsentlige mættet carbonhydridbaseret gruppe med 30-400 alifatiske carbonatomer; a og c hver uafhængigt er et helt tal på 1 op til 3 gange antallet af aromatiske kerner, som findes i Ar', med den betingelse, at summen af a, b og c ikke overstiger antallet af uopfyldte valenser på Ar'; og Ar' betegner en aromatisk del med 0 til 3
30 valgfri substituerter udvalgt blandt lavere alkyl, lavere alkoxy, nitro og halogen, eller kombinationer af to eller flere valgfri substituerter med de betingelser, at (a) Ar' har mindst ét hydrogenatom, som er direkte bundet til et carbonatom, som er en del af en aromatisk kerne, og (b)
35 når Ar' betegner en benzenkerne, som kun har én hydroxyl- og én R-substituent, befinder R-substituenten sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylsubstituenten, til dannelse af en første reaktionsblanding indeholdende et nitromellemprodukt, og (II) reduktion af mindst ca. 50% af nitrogrupperne i den første reaktionsblanding til aminogruupper.

Sædvanligvis betyder dette, at i det mindste ca. 50% af nitrogrupperne reduceres til aminogru-
per i en forbindelse eller blanding af forbindelser med formlen:



10 hvori R betegner en i det væsentlige mættet carbonhydridbaseret substituent med 30-400 alifatiske carbonatomer; a, b og c hver uafhængigt er et helt tal fra 1 op til 3 gange antallet af aromatiske kerner, som findes i Ar, med den betingelse, at summen af a, b og c ikke overstiger antallet af uopfyldte valenser på Ar; og Ar betegner en aromatisk del med 0 til 3 valgfri substituenten i form af lavere alkyl, lavere alko-
15 xyl, halogen eller kombinationer af to eller flere af de valgfri substituenten; med den betingelse, at når Ar betegner en benzenkerne med kun én hydroxyl- og én R-substituent befinder R substituenten sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylsubstituenten.

I de efterfølgende eksempler beskrives eksempler på fremstilling af
20 typiske aminophenoler til brug ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Som det vil være klart for fagmanden, kan også aminophenoler, som er fremstillet ved hjælp af andre teknikker, anvendes. Alle dele og procenter er på vægtbasis, og alle temperaturer er i grader Celsius ($^{\circ}\text{C}$) i eksemplerne og andre steder i beskrivelsen, medmindre andet udtrykkeligt
25 er anført.

Eksempel 1A

En alkyleret phenol fremstilles ved omsætning af phenol med polyisobuten med en antalsmiddelmolekylvægt på omkring 1000 (dampfaseosometri) i nærværelse af en bortrifluoridphenolkompleksskatalysator. Strip-
30 ning af det således dannede produkt først til $230^{\circ}/760$ tor (damptemperatur) og dernæst til 205° damptemperatur/50 tor frembringer rensat alkyleret phenol.

Til en blanding af 265 dele rensat alkylphenol, 176 dele blandings-
35 olie og 42 dele af en petroleumsnaphtha med et kogepunkt på ca. 20° sættes langsomt en blanding af 18,4 dele koncentreret salpetersyre (69-70%) og 35 dele vand. Reaktionsblandingen omrøres i 3 timer ved ca. $30-45^{\circ}$, stripes til $120^{\circ}/20$ tor og filtreres til frembringelse af en olieopløs-

ning af det ønskede nitrophenolmellemprodukt.

Eksempel 1B

En blanding af 1500 dele af produktopløsningen ifølge 1A, 642 dele
5 2-propanol og 7,5 dele nikkel på kiselgur katalysator indføres i en
autoklav under nitrogenatmosfære. Efter rensning med nitrogen og evaku-
ering 3 gange sættes autoklaven under et overtryk på 690 kPa med hydro-
gen, og omrøring indledes. Reaktionsblandingen holdes ved 96⁰C i ialt 14
1/2 time, mens ialt 1,66 mol hydrogen indføres. Efter rensning med hy-
10 drogen og evakuering 3 gange filtreres reaktionsblandingen, og filtratet
strippes til 120⁰/18 tor. Filtrering giver det ønskede produkt i en
olieopløsning indeholdende 0,54% nitrogen.

Eksempel 2A

15 Til en blanding af 400 dele polyisobuten-substitueret phenol (hvor
polyisobutensubstituenten indeholder ca. 100 carbonatomer), 125 dele så-
kaldt "textile spirits" og 266 dele af en fortyndende mineralolie ved
28⁰ sættes langsomt 22,83 dele salpetersyre (70%) i 50 dele vand i løbet
af 0,33 timer. Blandingen omrøres ved 28-34⁰ i 2 timer og strippes til
20 158⁰/30 tor; filtrering giver en olieopløsning (40%) af det ønskede mel-
lemprodukt med et nitrogenindhold på 0,88%.

Eksempel 2B

En blanding af 93 dele af produktopløsningen ifølge eksempel 2A og
25 93 dele af en blanding af toluen og 2-propanol (50/50 på vægtbasis) ind-
føres i en hydrogeneringsbeholder af hensigtsmæssig størrelse. Blanding-
en afgasses, og nitrogen-renses; 0,31 dele af en kommerciel platinoxid-
katalysator (86,4% PtO₂) tilsættes. Reaktionsbeholderen sættes under et
overtryk på 393 kPa og holdes ved 50-60⁰ i 21 timer. Ialt 0,6 mol hydro-
30 gen indføres i reaktionsbeholderen. Reaktionsblandingen filtreres der-
næst, og filtratet strippes til frembringelse af det ønskede produkt i
en olieopløsning indeholdende 0,44% nitrogen.

Eksempel 3A

35 En blanding af 2160 dele af den polyisobuten-substituerede phenol
ifølge eksempel 2A og 1440 dele af en fortyndende mineralolie opvarmes
til 60⁰. Så tilsættes 25 dele paraformaldehyd til blandingen efterfulgt
af 15 dele vandig saltsyre. Blandingen opvarmes til 115⁰ i 1 time. Efter

henstand i 16 timer ved stuetemperatur opvarmes reaktionsblandingen til 160° i 1 time, mens 20 dele destillat fjernes. Stripning af reaktionsblandingen til $160^{\circ}/15$ tor giver en olieopløsning af den ønskede methylenbundne polyisobuten-substituerede phenol.

5

Eksempel 3B

Til 2406 dele af den i eksempel 3A beskrevne olieopløsning og 600 dele "textile spirits" sættes 90 dele salpetersyre (70%) i løbet af 1 1/2 time. Reaktionsblandingen omrøres i 1 1/2 time, henstår i 63 timer ved stuetemperatur og opvarmes dernæst i 8 timer ved 90° . Stripning til $160^{\circ}/18$ tor giver en olieopløsning af det ønskede nitrerede mellemprodukt indeholdende 0,79% nitrogen.

Eksempel 3C

15 En blanding af 800 dele af olieopløsningen ifølge eksempel 3B og 720 dele af en toluen/2-propanol-blanding (60/40 på vægtbasis) indføres i en autoklav. Efter nitrogenrensning tilsættes 4 dele nikkel-på-kiselsgur katalysator. Nitrogenrensning gentages 3 gange, og autoklaven sættes under overtryk med hydrogen til 414 kPa ved 25° . Reaktionstemperaturen
20 hæves langsomt til 96° , og overtrykket fastholdes på 690 kPa i 5 1/2 time. Så åbnes autoklaven, og yderligere 4 dele nikkel-på-kiselsgur katalysator tilsættes. Autoklaven sættes igen under et overtryk på 690 kPa hydrogen og holdes ved 96° og 690 kPa i 6 timer. Så afkøles autoklaven og åbnes igen, og yderligere 0,8 dele platinoxidkatalysator tilsættes.
25 Autoklaven bringes dernæst igen til et overtryk på 621 kPa med hydrogen og holdes ved dette tryk i yderligere 8 timer. Reaktionsblandingen filtreres og stripkes til $150^{\circ}/18$ tor til frembringelse af en olieopløsning af produktet med et nitrogenindhold på 0,41%.

30 Eksempel 4A

En blanding af 1962 dele af den polyisobuten-substituerede phenol ifølge eksempel 1A, 49,5 dele paraformaldehyd, 15 dele vandig saltsyre og 1372 dele fortyndende mineralolie opvarmes i 7 timer ved 115° . Så øges reaktionstemperaturen til $160-165^{\circ}$ og holdes der i yderligere 7 timer.
35 mer. 400 dele "textile spirits" sættes til blandingen, og den køles til 30° . Så tilsættes langsomt 136,95 dele salpetersyre (70%) i 140 dele vand. Reaktionsblandingen omrøres i 1 1/2 time ved $30-35^{\circ}$ og stripkes dernæst til $170^{\circ}/28$ tor til frembringelse af en olieopløsning af mellem-

produktet, som klares ved filtrering.

Eksempel 4B

96 dele af den i eksempel 4A beskrevne olieopløsning og 96 dele af
5 en toluen/2-propanol-blanding (50/50 på vægtbasis) indføres i en hydro-
generingsbeholder af hensigtsmæssig størrelse. Efter nitrogenrensning
tilsættes 0,32 dele platinoxid katalysator. Efter at reaktionsbeholderen
igen er rensset, bringes den på et overtryk på 393 kPa ved 25⁰ med hydro-
10 gen. Hydrogentrykket holdes mellem 393 og 345 kPa i 60 timer, mens reak-
tionsblandingen opvarmes til 50 til 60⁰. Den opnåede reaktionsblanding
filtreres og stripes til frembringelse af en olieopløsning af produktet
med et nitrogenindhold på 0,353%.

Eksempel 5A

15 Til en blanding af 654 dele af den polyisobuten-substituerede phe-
nol ifølge Eksempel 1A og 654 dele isosmørsyre ved 27 til 31⁰ sættes 90
dele 16 molær salpetersyre i løbet af en halv time. Reaktionsblandingen
holdes ved 50⁰ i 3 timer og opbevares dernæst ved stuetemperatur i 63
20 timer. Stripning til 160⁰/26 tor og filtrering gennem filterhjælp giver
det ønskede nitromellemprodukt, som har et nitrogenindhold på 1,8%.

Eksempel 5B

Nitroproduktet ifølge Eksempel 5A hydrogeneres under anvendelse af
en nikkel-på-kiselsgur katalysator, idet der i det væsentlige følges sam-
25 me fremgangsmåde som beskrevet i Eksempel 1B.

Eksempel 6A

En blanding af 4578 dele af den polyisobuten-substituerede phenol
ifølge Eksempel 1A, 3052 dele fortyndende mineralolie og 725 dele
30 "textile spirits" opvarmes til 60⁰ til opnåelse af homogenitet. Efter
afkøling til 30⁰ sættes 320 dele 16 molær salpetersyre i 600 dele vand
til blandingen. Afkøling er nødvendig for at holde blandingen under 40⁰.
Efter omrøring af reaktionsblandingen i yderligere 2 timer overføres
3710 dele til en anden reaktionsbeholder. Disse 3710 dele behandles med
35 yderligere 128 dele 16 molær salpetersyre i 130 dele vand ved 25-30⁰.
Reaktionsblandingen omrøres i 1 1/2 time og stripes dernæst til 220⁰/30
tor. Filtrering giver en olieopløsning af mellemproduktet.

Eksempel 6B

Olieopløsningen af produktet dannet i Eksempel 6A hydrogeneres under anvendelse af en platinoxid katalysator på i det væsentlige samme måde som beskrevet i Eksempel 1B.

5

Eksempel 7

En blanding af 543 dele af en dinitro-C₂₅-alkyleret phenol (fremstillet i det væsentlige på samme måde som beskrevet i Eksempel 6A), 543 dele isopropanol og 200 dele toluen behandles ved 19⁰C med ialt 42 dele gasformig ammoniak i løbet af et tidsrum på 3/4 time. Reaktionsblandingen behandles dernæst med 147 dele gasformig H₂S. Både ammoniak- og hydrogensulfidbehandlingen gennemføres ved indførelse af gassen i den omrørte blanding under dens overflade. Ammoniakbehandling gentages med 82 dele gasformig ammoniak efterfulgt af en slutbehandling med 102 dele hydrogensulfid. Stripning af reaktionsblandingen til 40⁰/60 tor giver en remanens, som kombineres med 161 dele fortyndende olie og stripes igen til 70⁰C/18 tor. Der tilsættes yderligere 161 dele fortyndende olie og 35 dele filterhjælp; filtrering af denne blanding giver et vikost filtrat, som er en 40% olieopløsning af diaminophenolen.

20 Nitreringerne i Eksempel 8-14 gennemføres på i det væsentlige samme måde som beskrevet i Eksempel 1A under anvendelse af de hydroxyaromatiske forbindelser og de i tabel A viste mængder af salpetersyre. Reduktion af nitromellemprodukterne i disse eksempler udføres under anvendelse af teknikkerne beskrevet i de i Tabel A viste
25 eksempler.

30

35

Tabel A

Eksempel	Hydroxyaromatisk forbindelse	Molvægt ¹	Mol HNO ₃ ²	Reduktions-teknik ³
5	Navn			
10	2,2'-dipoly(isobuten)yl-4,4'-dihydroxybiphenyl	2500	2,2	1B
11	8-hydroxy-2-poly(propen)yl-1-azanaphthalen	900	1,0	7
12	4-poly(isobuten)yl-1-naphthol	1700	1,1	1B
13	2-poly(propen/buten-1)yl-4,4'-isopropylidenbisphenol ⁴	3200	2,4	1B
14	4-tetra(propen)yl-2-hydroxy-anthracen	--	1,0	7
15	4-octadecyl-1,3-dihydroxy-benzen	--	2,2	1B
16	4-poly(isobuten)-3-hydroxy-pyridin	1300	1,0	7

1 Antalsmiddel molekylvægt ved dampfaseosmometri.

2 Mol HNO₃ pr. mol hydroxyaromatisk forbindelse.

3 Dvs. i det væsentlige samme teknik som beskrevet i det anførte eksempel.

4 Det molære forhold af propen-til-buten-1 i substituenten er 2:3.

Smøremiddelpræparaterne til brug ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen til smøring af en 2-taktsmotor indbefatter 98 til 55% olie eller blanding af olier med smørende viskositet. Typiske præparater indeholder ca. 90 til ca. 70% olie. De for nærværende foretrukne olier er mineralolier og mineralolie-syntetisk polymer- og/eller esterolieblandinger. Polybutener med molekylvægte på ca. 250 til ca. 1000 (målt ved dampfaseosmometri) og fedtsyreesterolier af polyoler, såsom pentaerythritol og trimethylolpropan er typiske anvendelige syntetiske olier.

Disse oliepræparater indeholder 2 til 30%, typisk ca. 5 til ca. 20%, af i det mindste én aminophenol som beskrevet ovenfor. Også andre additiver, såsom hjælpedetegenter og -dispergeringsmidler af den aske-

frembringende eller askefri type, antioxidanter, koblingsmidler, flydepunktssænkingsmidler, ekstremtrykmidler, farvestabilisatorer og anti-skummidler kan forefindes.

Detergent-dispergeringsmidler af askefrie typer og askefrembringende metaltyper anvendes til kontrol af stempelringsfasthængning og almindelig motorrenholdelse. 2-taktssmøremidlerne til tungere belastning nødvendiggør brug af passende askefrie dispergeringsmidler på grund af referencemotorens tilbøjelighed til aflejringsinduceret fortænding. Til andre sammensætninger benyttes calcium-, barium- eller magnesiumsulfonater, enten alene, i kombination med hinanden eller i kombination med askefrie dispergeringsmidler. Antioxidanter kan tilsættes til fremme af den termiske stabilitet af smøremidlet.

Polymere VI-forbedringsmidler har været anvendt og anvendes stadig som såkaldt "bright stock"-erstatning i håb om forbedring af smøremid-
15 delfilmstyrke og smøring og forbedring af motorrenholdelsen. Farvestoffer kan anvendes til identifikationsformål og til markering af, om en 2-taktsbrændstofblanding indeholder smøremiddel. Koblingsmidler inkorporeres i nogle produkter til frembringelse af bedre komponentopløselighed og forbedret brændstof/smøremiddel vandtolerance.

20 Antislid- og smøreevneforbedringsmidler, fortrinsvis svovlbehandlede spermacetoliesubstituentter og andre fedtsyre- og vegetabiliske olier, såsom ricinusolie, benyttes ved særlige anvendelsesområder, såsom racerløb og ved meget høje brændstof/smøremiddelforhold. Uddrivningsmidler og forbrændingskammeraflejringsmodifikationsmidler anvendes som-
25 metider til fremme af bedre tændrørslevetid og til fjernelse af sodaflejringer. Halogenerede forbindelser og/eller phosphorholdige materialer kan anvendes til dette formål.

Rust- og korrosionsinhibitorer af alle typer inkorporeres og kan inkorporeres i 2-taktsolieformuleringer. Odoranter og deodoranter an-
30 vendes sommetider af æstetiske grunde.

Også smøreevnemidler, såsom syntetiske polymere (f.eks. polyisobuten med en antalsmiddel molekylvægt i området fra ca. 750 til ca. 15.000), målt ved dampfaseosmometri eller gelkromatografi, polyolether- (f.eks. poly(oxyethylen-oxypropylen)ethere) og esterolier (f.eks. de
35 ovenfor beskrevne esterolier) kan anvendes i de omhandlede smøremiddelpræparater. Naturlige oliefraktioner, såsom "bright stocks" (de relativt viskose produkter, som dannes under konventionel smøreoliefremstilling ud fra jordolie) kan også anvendes til dette formål. De findes sædvan-

ligvis i 2-taktsolien i en mængde på ca. 3 til ca. 20% af det totale oliepræparat.

Som ovenfor anført kan smøremiddelpræparaterne også indeholde hjælpedetergent-dispergeringsmidler. Typiske eksempler er amid-, aminsalt- og/eller amidinprodukterne dannet ved omsætning af fedtsyrer med 5 til 22 carbonatomer (f.eks. isostearinsyre og blandinger af isostearin- og stearinsyre) med en alkylpolyamin med 2 til ca. 10 aminogrunder og 2 til 20 carbonatomer, såsom ethylendiamin, diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylpentamin, etc., inklusive kommercielt tilgængelige blandinger af sådanne alkylpolyaminer. Sådanne hjælpedetergent-dispergeringsmidler repræsenteres af de i USA-patentskrift nr. 3.169.980 beskrevne, hvilket patentskrift udtrykkelig inkorporeres heri som referencen for sådan omtale.

Fortyndingsmidler, såsom petroleumnaphthaer, som koger i området fra ca. 38-90⁰ (f.eks. "Stoddard Solvent") kan også inkluderes i oliepræparaterne, typisk i en mængde på 5 til 25%.

Et illustrerende 2-taktsmotorsmøremiddelpræparat indeholder 2-10% af én eller flere af de tidligere heri beskrevne aminophenoler, såsom den i Eksempel 1B beskrevne og en basisolie sammensat af ca. 70-80 dele på volumenbasis af 650 neutral olie, 8-12 dele på volumenbasis "bright stock" og 10-20 dele på volumenbasis "Stoddard Solvent".

I nogle 2-taktsmotorer kan smøreolien indsprøjtes i forbrændingskammeret sammen med brændstoffet eller i brændstoffet umiddelbart forud for tidspunktet, hvor brændstoffet kommer ind i forbrændingskammeret. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen påtænkes brugt ved smøring af sådanne 2-taktsmotorer.

Som det er fagmanden bekendt, kan 2-taktsmotorsmøreolier sættes direkte til brændstoffet til dannelse af en blanding af olie og brændstof, som dernæst indføres i motorcylindere. Sådanne smøremiddel-brændstofolieblandinger ligger inden for opfindelsens omfang. Sådanne smøremiddel-brændstofblandinger indeholder almindeligvis for hver del olie ca. 15 - 250 dele brændstof, og de indeholder typisk 1 del olie til ca. 50-100 dele brændstof.

Typiske specifikke eksempler på 2-taktsmotorolierne ifølge opfindelsen er som følger:

	Komponent	Vægtprocent	
		Eksempel A	Eksempel B
	Basisolie ¹	58,6	67,0
5	"Bright Stock" ²	9,4	9,4
	"Stoddard Solvent"	17,9	17,8
	Aminophenoladditiv 3 ³	14,1	--
	Aminophenoladditiv 1 ⁴	--	5,8

10

¹ En opløsningsmiddelraffineret neutral olie med en viskositet på 650 SUS ved 98,8⁰C.

² Med en viskositet på 150 SUS ved 98,8⁰C.

³ En mineralolieopløsning indeholdende 60% af aminophenolen beskrevet i Eksempel 3C.

⁴ En mineralolieopløsning indeholdende 60% af aminophenolen beskrevet i Eksempel 1B.

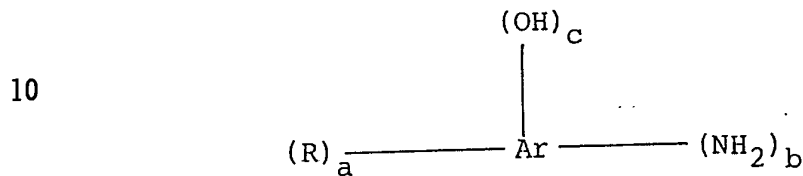
Brændstofferne, som anvendes i 2-taksmotorer, er velkendte for fagmanden, og de indeholder sædvanligvis en større del af et normalt flydende brændstof, såsom et carbonhydridjordoliedestillatbrændstof (f.eks. motorbenzin som defineret ved ASTM Specification D-439-73). Sådanne brændstoffer kan også indeholde ikke-carbonhydridmaterialer, såsom alkoholer, ethere, organiske nitroforbindelser og lignende (f.eks. methanol, ethanol, diethylether, methylethylether, nitromethan) og ligeledes inden for opfindelsens omfang er flydende brændstoffer hidrørende fra vegetabiliske eller mineralske kilder, såsom majs, lucerne, skifer og kul. Eksempler på sådanne brændstofblandinger er kombinationer af benzin og ethanol, dieselbrændstof og ether, benzin og nitromethan, etc. Særlig foretrukket er benzin, dvs. en blanding af carbonhydrider med et ASTM kogepunkt på 60⁰C ved 10% destillationspunktet til ca. 205⁰C ved 90% destillationspunktet.

2-taktsbrændstofferne indeholder også andre additiver, som er velkendte for fagmanden. Disse kan indbefatte antibankemidler, såsom tetraalkyl-blyforbindelser, blyudrivningsmidler såsom halogenalkaner (f.eks. ethylendichlorid og ethylendibromid), aflejringsforebyggende eller modificerende midler, såsom triarylphosphater, farvestoffer, cetanforbedringsmidler, antioxidanter, såsom 2,6-ditertiær-butyl-4-methylphenol,

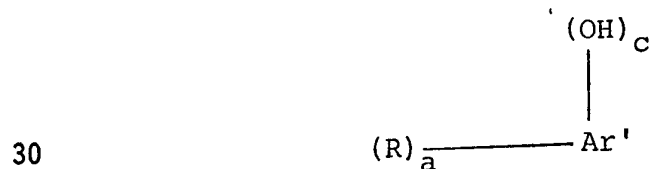
rustinhibitorer, såsom alkylerede ravsyrer og anhydrider, bakterio-
statiske midler, gummi-inhibitorer, metal-deaktivatorer, de-emulgeringsmid-
ler, cylindertopsmøremidler, anti-isdannelsesmidler og lignende.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til smøring af en 2-taktsforbrændingsmotor, KENDE-
TEGNET ved, at der anvendes et smøremiddelpræparat indeholdende 55-98,
5 fortrinsvis 70-90, vægt% af mindst én olie med smørende viskositet og 2-
30, fortrinsvis 5-20, vægt% af mindst ét aminoholdigt additiv, som (a)
har den almene formel:



15 hvori R betegner en i det væsentlige mættet carbonhydridbaseret substi-
tuent med 30-400 alifatiske carbonatomer; a, b og c hver uafhængigt af
hinanden er et helt tal fra 1 op til 3 gange antallet af aromatiske ker-
ner, som findes i Ar, med den betingelse, at summen af a, b og c ikke
overstiger antallet af uopfyldte valenser på Ar; og Ar betegner en aro-
matisk del med 0 til 3 valgfri substituenten i form af lavere alkyl, la-
20 vere alkoxy, nitro, halogen eller kombinationer af to eller flere af de
valgfri substituenten; med den betingelse, at når Ar betegner en benzen-
kerne, som kun har én hydroxyl- og én R-substituent, befinder R-substi-
tuenten sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylsubstituenten, el-
ler som (b) er fremstillet ved reduktion af mindst ca. 50% af nitrogrup-
25 perne til aminogrupeer i en forbindelse eller blanding af forbindelser
med formlen:



35 hvori R betegner en i det væsentlige mættet carbonhydridbaseret substi-
tuent med 30-400 alifatiske carbonatomer; a, b og c hver uafhængigt af
hinanden er et helt tal fra 1 op til 3 gange antallet af aromatiske ker-
ner, som findes i Ar, med den betingelse, at summen af a, b og c ikke
overstiger antallet af uopfyldte valenser på Ar; og Ar betegner en aro-
matisk del med 0 til 3 valgfri substituenten i form af lavere alkyl, la-
vere alkoxy, halogen eller kombinationer af to eller flere af de valg-

fri substituenter; med den betingelse, at når Ar betegner en benzenkerne med kun én hydroxyl- og én R-substituent, befinder R-substituenten sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylsubstituenten, idet resten af præparatet udgøres af eventuelt tilstedeværende andre i og for sig kendte additiver.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, at R betegner alkyl eller alkenyl.

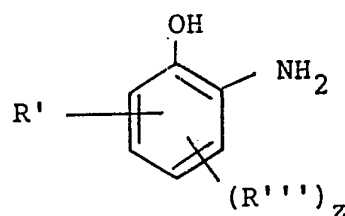
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, KENDETEGNET ved, at R betegner en substituent, der er fremstillet ud fra homopolymeriserede eller interpolymeriserede C_{2-10} olefiner udvalgt blandt C_{2-10} 1-olefiner og blandinger deraf.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, KENDETEGNET ved, at 1-olefinerne er udvalgt blandt ethylen, propylen, butylen og blandinger deraf.

5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, KENDETEGNET ved, at Ar indeholder to eller flere sammenkædede og/eller kondenserede polynukleære aromatiske kerner.

6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, KENDETEGNET ved, at Ar betegner en benzenkerne med 0 til 3 af de valgfri substituenter, og a, b og c hver er 1.

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, KENDETEGNET ved, at det aminoholdige additiv har formlen



hvor R' betegner en i det væsentlige mættet carbonhydridbaseret substituent med et gennemsnit på fra ca. 30 til ca. 400 alifatiske carbonatomer, som befinder sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylgruppen; R''' er udvalgt blandt lavere alkyl, lavere alkoxy, nitro og halogen, og z er 0 eller 1.

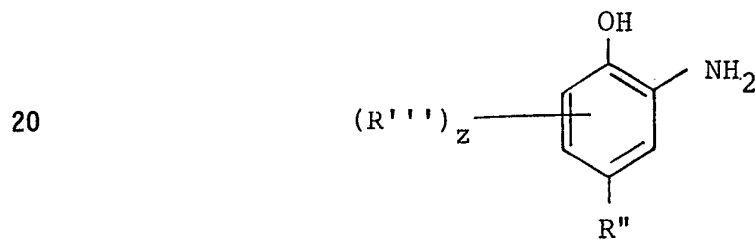
8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, KENDETEGNET ved, at R' indeholder mindst ca. 50 alifatiske carbonatomer.

5 9. Fremgangsmåde ifølge krav 7 eller 8, KENDETEGNET ved, at R' befinder sig i para-stilling til -OH-substituenten, og z er 0.

10. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 7-9, KENDETEGNET ved, at R' betegner en substituent, som er afledt af homopoly-
10 meriserede eller interpolymeriserede C₂₋₁₀ 1-olefiner.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 10, KENDETEGNET ved, at 1-olefinerne er udvalgt blandt ethylen, propylen, butylener og blandinger deraf.

15 12. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4 eller 6-11, KENDETEGNET ved, at det aminoholdige additiv har formlen



25 hvori R'' er afledt af homopolymeriserede eller interpolymeriserede C₂₋₁₀ 1-olefiner og i gennemsnit indeholder fra ca. 30 til ca. 300 alifatiske carbonatomer; R''' er udvalgt blandt lavere alkyl, lavere alkoxy, nitro og halogen; og z er 0 eller 1.

30 13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, KENDETEGNET ved, at 1-olefinerne er udvalgt blandt ethylen, propylen, butylener og blandinger deraf.

35 14. Fremgangsmåde ifølge krav 12 eller 13, KENDETEGNET ved, at R'' betegner en alkyl- eller alkenylgruppe, som i gennemsnit indeholder mindst ca. 50 alifatiske carbonatomer.

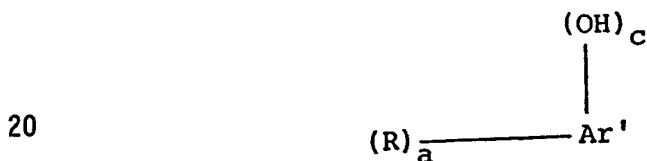
15. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 12-14, KENDETEGNET ved, at z er 0.

16. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, KENDETEGNET ved, at R i gennemsnit indeholder op til ca. 300 carbonatomer.

5 17. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, KENDETEGNET ved, at Ar' betegner en benzenkerne.

18. Fremgangsmåde ifølge et hvilket af de foregående krav, KENDETEGNET ved, at nitromellemproduktet er reduceret med hydrogen i nærværelse af en metallisk hydrogeneringskatalysator.
10

19. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, KENDETEGNET ved, AT det aminoholdige additiv er fremstillet ved (I) nitrering med mindst èt nitreringsmiddel af mindst èn forbindelse med formlen
15

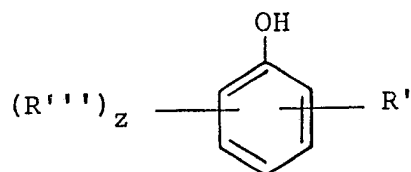


hvor R betegner en i det væsentlige mættet carbonhydridbaseret gruppe med 30-400 alifatiske carbonatomer; a og c hver uafhængigt af hinanden er et helt tal på 1 op til 3 gange antallet af aromatiske kerner, som findes i Ar, med den betingelse, at summen af a, b og c ikke overstiger antallet af uopfyldte valenser på Ar'; og Ar' betegner en aromatisk del med 0 til 3 valgfri substituenter udvalgt blandt lavere alkyl, lavere alkoxy, nitro og halogen eller kombinationer af to eller flere valgfri substituenter, med de betingelser at (a) Ar' har mindst èt hydrogenatom, som er direkte bundet til et carbonatom, som er en del af en aromatisk kerne, og (b) når Ar betegner en benzenkerne, med kun èn hydroxyl- og èn R-substituent, befinder R-substituenten sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylsubstituenten, til dannelse af en første reaktionsblanding indeholdende et nitro-mellemprodukt, og (II) reduktion af mindst ca. 50% af nitrogrupperne i den første reaktionsblanding til aminogru-
35

20. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4 eller 6-18, KENDETEGNET ved, at det aminoholdige additiv er fremstillet ved

(I) nitrering med mindst èt nitreringsmiddel af mindst èn forbindelse med formlen

5



10

hvor i R' har en i det væsentlige mættet carbonhydridbaseret substituent med et gennemsnit på fra ca. 30 til ca. 400 alifatiske carbonatomer, som befinder sig i ortho- eller para-stilling til hydroxylgruppen; R''' er udvalgt blandt lavere alkyl, lavere alkoxy, nitro og halogen, og z er 0 eller 1, til dannelse af en første reaktionsblanding indeholdende et nitromellemprodukt, og

15

(II) reduktion af mindst ca. 50% af nitrogrupperne i den første reaktionsblanding til aminogruupper.

20

21. Fremgangsmåde ifølge krav 20, KENDETEGNET ved, at R' befinder sig i para-stilling til hydroxylgruppen og er afledt af homopolymeriseret isobutylene, og z er 0.

22. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, KENDETEGNET ved, at mindst èn nitrosubstituent er reduceret med hydrogen i nærværelse af en metallisk hydrogeningskatalysator.

30

35