(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 892885 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 892885

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C10M159/12
C10M141/00
C10M129/00
C10M159/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **13.06.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **13.06.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.12.1989**

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

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

14.06.1988 GB 8814010

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**BP Chemicals (Additives) Limited,** Belgrave House, 76 Buckingham Palace Road, London SW1W 0SU, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Crawford, John,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 •**O'Connor, Sean Patrick,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 •**Cane, Charles,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä voiteluöljylisäainekonsentraatin valmistamiseksi
Förfarande för framställning av smörjoljetillsatskoncentrat

Menetelmä voiteluöljyn lisäainekonsentraatin valmistamiseksi

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää koostumusten valmistamiseksi, jotka käsittävät voiteluöljyn lisäainekonsentraattia, joka sisältää happojen hydrokarbyylillä substituoitujen maa-alkalimetallisuoloja ja niiden rikitettyjä johdannaisia, sekä itse koostumuksia.

Polttomoottorissa poistuu polttokammiosta usein männän vaikutuksesta sivutuotteita ja sekoittuu voiteluöljyyn. Monet näistä sivutuotteista muodostavat happamia aineita voiteluöljyssä.

Yhdisteitä, joita yleensä käytetään neutraloimaan happamat aineet ja dispergoimaan lietteen voiteluöljyssä, ovat hydrokarbyylillä substituoituja metallifenaatteja, -salisylaatteja, -naftenaatteja ja -sulfonaatteja ja näiden rikitettyjä johdannaisia, joissa metalli on maa-alkalimetalli, kuten kalsium, magnesium, barium tai strontium. On käytetty sekä aliemäksisiä ja yliemäksisiä hydrokarbyylillä substituoituja maa-alkalimetallifenaatteja, -salisylaatteja, -naftenaatteja ja -sulfonaatteja ja näiden rikitettyjä johdannaisia. Termiä "yliemäksinen" käytetään kuvaamaan niitä hydrokarbyylillä substituoituja maa-alkalimetallisuoloja, joissa maa-alkalimetalliosan ekvivalenttiluvun suhde happo-osan ekvivalenttilukuun on suurempi kuin 1, ja se on yleensä suurempi kuin 1,2 ja voi olla niinkin suuri kuin 4,5 tai suurempi. Sitä vastoin maa-alkalimetalliosan ekvivalenttisuhde happo-osaan "normaaleissa" hydrokarbyylillä substituoiduissa maa-alkalimetallisuoloissa on 1 ja "aliemäksisissä" suoloissa se on pienempi kuin 1. Tällöin yliemäksinen aine sisältää yleensä enemmän kuin 20 %:n suuruisen ylimäärän maa-alkalimetallia kuin mitä sitä on läsnä vastaavassa normaalissa aineessa. Tästä syystä yliemäksisillä, hydrokarbyylillä substituoiduilla maa-alkalimetallisuoloilla on suurempi kyky neut-

raloida hapanta ainetta kuin vastaavilla normaaleilla, hydrokarbyylillä substituoiduilla maa-alkalimetallisuoloilla, joskaan niillä ei välttämättä ole suurentunutta detergenssivoimaa. Esillä oleva keksintö kohdistuu normaaleihin tai aliemäksisiin suoloihin.

Aikaisempi tekniikka esittää monia menetelmiä normaalien tai aliemäksisten, hydrokarbyylillä substituoitujen metallisuolojen valmistamiseksi. Erään tällaisen menetelmän mukaan reagoitetaan keskenään hydrokarbyylillä substituoitua happoa, rikin läsnäollessa tai poissaollessa, voiteluöljyä, metallihydroksidia (maa-alkalimetalliosan ekvivalenttisuhteen happo-osaan ollessa enintään 1), jonka jälkeen suoritetaan erotustislaus (ei-reagoineen hydroksyyliyhdisteen poistamiseksi) ja suodatus.

Fenolit, sulfonihapot, nafteenihapot ja salisyylihapot ovat suhteellisen kalliita aineita. Olemme todenneet, että tuloksena on normaaleja tai aliemäksisiä detergenttejä, joilla on parantunut teho, jos osa yksityisten rikitettyjen tai rikkivapaiden suolojen tai näiden seosten valmistamistuksessa käytetyistä fenoleista, sulfonihapoista, nafteenihapoista ja salisyylihapoista korvataan määrätyillä määrillä eräitä suhteellisen halpoja karboksyylihappoja tai näiden johdannaisia. Edellä mainittuja aliemäksisiä detergenttejä voidaan lisäksi valmistaa samalla tavalla käyttämällä etukäteen muodostettua suolaa lähtöaineen osana.

Orgaanisten karboksyylihappojen käyttö hydrokarbyylillä substituoitujen maa-alkalimetallisuolojen valmistuksessa ei ole uusi. Niinpä julkaisu US 4 328 111 esittää raktiotuotteen, jonka muodostaa emäksinen yhdiste, joka käsittää yliemäksistä metallisulfonaattia, -fenaattia tai näiden seoksia, happamien yhdisteiden kanssa, jotka käsittävät orgaanisia karboksyylihappoja, joissa on noin 1-noin 100 hiiliatomia, tai orgaanisen karboksyylihappoanhydridia, jossa on noin 4 - noin 100 hiiliatomia, tai näi-

den seoksen. Todetaan kuitenkin, etteivät kaikki orgaaniset karboksyylihapot tai -anhydridit tai näiden seokset paranna saadun suolan ominaisuuksia. Yleensä todetaan olevan edullista reagoittaa emäksinen yhdiste happaman yhdisteen kanssa sen jälkeen kun yliemäksisyys on saavutettu, vaikkakin on mahdollista reagoittaa hapan yhdiste yliemäksisten välituotemateriaalien kanssa. Siitä huolimatta reagoitetaan hapan yhdiste aina yliemäksisen emäsyhdisteen kanssa.

Niinpä esillä oleva keksintö tarjoaa menetelmän voiteluöljyn lisäainekonsentraatin valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan reagoitetaan keskenään kohotetussa lämpötilassa:

komponenttia (A), ainakin yhtä yhdistettä tai sen rikitettyä johdannaista, joka yhdiste on (i) hydrokarbyylillä substituoitu fenoli, (ii) hydrokarbyylillä substituoitu sulfonihappo, (iii) hydrokarbyylillä substituoitu salisyylihappo, tai (iv) hydrokarbyylillä substituoitu nafteenihappo;

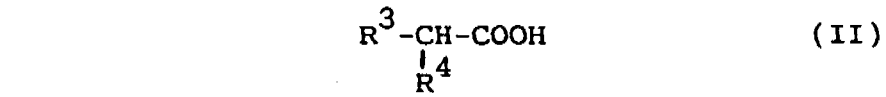
komponenttia (B), kalsium-emästä lisättynä joko yhtenä lisäyksenä tai useina lisäyksinä ei ajankohtina reaktion aikana;

komponenttia (c), ainakin yhtä yhdistettä, joka on (i) vesi, (ii) moniarvoinen alkoholi, jossa on 2-4 hiiliatomia, (iii) di-(C_3- tai C_4)-glykoli, (iv) tri-(C_2-C_4)-glykoli, (v) mono- tai poly-alkyleeniglykolialkyylieetteri, jolla on kaava (I),

$$R(OR^1)_xOR^2 \qquad (I)$$

jossa R on C_1-C_6-alkyyliryhmä, R^1 on alkyleeniryhmä, R^2 on vety tai C_1-C_6-alkyyliryhmä ja x on kokonaisluku välillä 1-6, (iv) 1-arvoinen C_1-C_{20}-alkoholi, (vii) C_1-C_{20}-ketoni, (viii) C_1-C_{20}-karboksyylihappoesteri, tai (ix) C_1-C_{20}-eetteri;

komponenttia (D), voiteluöljyä;
komponenttia (E), ainakin yhtä yhdistettä, joka on (i) karboksyylihappo tai sen happoanhydridi, happokloridfi tai esteri, jolloin mainitulla hapolla on kaava (II),



$$R^3\text{-}CH(R^4)\text{-}COOH \qquad (II)$$

jossa R^3 on C_{10}-C_{24}-alkyyli- tai -alkenyyliryhmä ja R^4 on vety, C_1-C_4-alkyyliryhmä tai CH_2COOH-ryhmä, tai (ii) di- tai poly-karboksyylihappo, joka sisältää 36-100 hiiliatomia, tai sen happoanhydridi, happokloridi tai esteri, määrän ollessa enintään 60 paino-% komponentin (A) ja komponentin (E) kokonaispainosta, komponentin (A) ja komponentin (E) kokonaispainon ollessa sellainen, mikä tarvitaan komponentin (B) ekvivalenttisuhteen komponentin (A) ja komponentin (E) summan saamiseksi arvoltaan sellaiseksi, että se ei ole yhtä suurempi.

Komponentti (A) on hydrokarbyylillä substituoitu fenoli, sulfonihappo, salisyylihappo tai nafteenihappo tai näiden seokset. Lisäksi voidaan osa komponenttina (A) olevasta haposta korvata jollakin edellä mainittujen happojen etukäteen muodostetulla suolalla, edullisesti kalsiumsuolalla. Edellä mainitut hapot ja/tai suolat voivat olla rikitettyjä. Komponentti (A) voi vaihtoehtoisesti käsittää ei-rikitettyä happoa ja/tai suolaa, ja rikin lähdettä, esimerkiksi alkuainerikkiä, rikkimonohalogenidia tai rikkidihalogenidia.

Edellä mainittujen hydrokarbyylillä substituoitujen suolojen ja happojen ja niiden rikitettyjen johdannaisten hydrokarbyylisubstituentti voi sisältää enintään 125 alifaattista hiiliatomia. Esimerkkejä sopivista substituenteista ovat alkyyliradikaalit, esimerkiksi heksyyli, sykloheksyyli, oktyyli, iso-oktyyli, desyyli, tridesyyli, heksadesyyli, eikosyyli ja trikosyyli, radikaalit, jotka

on johdettu polymeroiomalla sekä pääte- että sisäisiä olefiineja, esimerkiksi eteeniä, propeenia, 1-buteenia, isobuteenia, 1-hekseeniä, 1-okteenia, 2-buteenia, 2-penteeniä, 3-penteeniä ja 4-okteenia. Hydrokarbyyli-substituentti on edullisesti sellainen, joka on johdettu mono-olefiinista, edullisemmin sellaisesta mono-olefiinista, joka on joko propeeni, 1-buteeni tai isobuteeni.

Komponentti (B) on kalsium-emäs. Kalsiumia voidaan lisätä joko poltetun kalkin (CaO) muodossa tai sammutetun kalkin ($Ca(OH)_2$) muodossa. Komponentti (B) voidaan lisätä kokonaisuudessaan aluksi käytettyihin reaktantteihin, tai osaksi aluksi käytettyihin reaktantteihin ja loput yhtenä tai useampana annoksena prosessin seuraavassa vaiheessa tai vaiheissa. On edullista, että komponentti (B) lisätään yhdellä kertaa.

Komponenttina (C) voidaan käyttää yhtä tai useampaa polaarista orgaanista yhdistettä tai vettä, tai näiden seoksia; edullisesti polaarista orgaanista yhdistettä.

Sopivia yhdisteitä, joilla on kaava (I), ovat (a) etyleeniglykolin, (b) dietyleeniglykolin, (c) trietyleeniglykolin tai (d) tetraetyleeniglykolin monometyyli- tai dimetyylieetterit. Eräs erityisen sopiva yhdiste on metyylidiglykoli ($CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$). Voidaan myös käyttää kaavan (I) mukaisten glykolieetterien ja glykolien seoksia. Käytettäessä kaavan (I) mukaista glykolieetteriä tai glykolia komponenttina (C) on edullista käyttää sitä yhdessä epäorgaanisen halogenidin, esimerkiksi ammoniumkloridin, ja alemman, so. C_1-C_4-karboksyylihapon, esimerkiksi etikkahapon kanssa. Moniarvoinen alkoholi voi sopivasti olla joko 2-arvoinen alkoholi, esimerkiksi etyleeniglykoli tai propyleeniglykoli, tai 3-arvoinen alkoholi, esimerkiksi glyseroli. Di-(C_3- tai C_4)-glykoli voi sopivasti olla dipropyleeniglykoli; tri-(C_2-C_4)-glykoli voi sopivasti olla trietyleeniglykoli. Komponentti (C) on edullisesti

joko etyleeniglykoli tai metyylidiglykoli, jälkimmäinen yhdistelmänä ammoniumkloridin ja etikkahapon kanssa.

Komponentti (C) voi olla sopivasti myös 1-arvoinen C_1-C_{20}-alkoholi, C_1-C_{20}-karboksyylihappoesteri tai C_1-C_{20}-eetteri, jotka voivat olla alifaattisia, alisyklisiä tai aromaattisia. Esimerkkejä ovat metanoli, asetoni, 2-etyyliheksanoli, sykloheksanoli, sykloheksanoni, bentsyylialkoholi, etyyliasetaatti ja asetofenoni, edullisesti 2-etyyliheksanoli. Edullisessa menetelmässä esillä olevan keksinnön mukaisen konsentraatin valmistamiseksi niitä voidaan käyttää (i) edellä määritellyn komponentin (C) ja (ii) liuottimen yhdistelmää.

Liuottimena (ii) voidaan sopivasti käyttää inertistä hiilivetyä, joka voi olla alifaattinen tai aromaattinen. Esimerkkejä sopivista liuottimista (ii) ovat tolueeni, ksyleeni, nafta ja alifaattiset parafiinit, esimerkiksi heksaani, ja sykloalifaattiset parafiinit.

Eräs erityisen edullinen (i):n ja (ii):n yhdistelmä on metanolin ja tolueenin yhdistelmä. Yhdistelmän (i):n ja (ii):n käyttämisen etu on se, että vältetään käyttämästä etyleeniglykolia. Etyleeniglykolin jäännösmäärästä voiteluöljyn lisäaineessa voi olla tuloksena korroosiota koneessa, jossa konsentraattia käytetään.

Komponentti (D) on voiteluöljy. Voiteluöljy on sopivasti eläin-, kasvi- tai mineraaliöljy. Voiteluöljy on sopivasti vuoriöljystä johdettu voiteluöljy, kuten nafteenipohjainen, parafiinipohjainen tai pohjaltaan seostyyppinen öljy. Liuotintyyppiset neutraalit öljyt ovat erityisen sopivia. Voiteluöljy voi vaihtoehtoisesti olla synteettinen voiteluöljy. Sopivia synteettisiä voiteluöljyjä ovat synteettiset esterityyppiset voiteluöljyt, joita öljyjä ovat diesterit, kuten di-oktyyliadipaatti, di-oktyylisebakaatti ja tri-desyyliadipaatti tai polymeeriset hiilivetyvoiteluöljyt, esimerkiksi nestemäiset polyisobutee-

nit ja poly-alfa-olefiinit. Voiteluöljy voi sopivasti sisältää 10-90, edullisesti 10-70 paino-% konsentraattia.

Komponentti (F) on joko (i) kaavan (II) mukainen karboksyylihappo, tai (ii) di- tai polykarboksyylihappo, joka sisältää 36-100 hiiliatomia, tai (i):n tai (ii):n happoanhydridi, happokloridi tai esteri. Mitä tulee tapaukseen (i), tämä on karboksyylihappo, jolla on kaava (II), tai sen happoanhydridi, happokloridi tai esteri. R^3 on edullisesti haarautumaton alkyyli- tai alkenyyliryhmä. Kaavan (II) mukaisia edullisia happoja ovat ne, joissa R^4 on vety ja R^3 on haarautumaton $C_{10}C_{24}$-alkyyliryhmä, edullisemmin haarautumaton C_{18}-C_{24}-alkyyliryhmä. Esimerkkejä sopivista kaavan (II) mukaisista tyydytetyistä karboksyylihapoista ovat kapriini-, lauriini-, myristiini-, palmitiini-, steariini-, isostseariini-, arakis-, beheeni- ja lignoseriinihapot. Esimerkkejä sopivista kaavan (II) mukaisista tyydyttämättömistä hapoista ovat lauroleiini-, myristoleiini-, palmitoleiini-, öljy-, gadoleiini-, eruka-, risiiniöljy-, linoli- ja linoleenihapot. Happojen seoksia voidaan myös käyttää, esimerkiksi rapsin varren (rape top) rasvahappoja. Erityisen sopivia happojen seoksia ovat ne kaupalliset laadut, jotka sisältävät joukon happoja, mukaanlukien sekä tyydytettyjä että tyydyttämättömiä happoja. Tällaisia seoksia voidaan saada synteettisesti tai ne voidaan johtaa luonnontuotteista, esimerkiksi mänty-, puuvilla-, maapähkinä-, kookospähkinä-, pellavansiemen-, palmunydin-, oliivi-, maissi-, palmu-, risiini-, soijapapu-, auringonkukka-, silli- ja sardiiniöljyistä ja talista. Rikitettyjä happoja ja happoseoksia voidaan myös käyttää. Karboksyylihapon sijasta tai lisäksi voidaan käyttää happoanhydridiä, happokloridia tai hapon esterijohdannaisia, edullisesti happokloridia, On kuitenkin edullista käyttää karboksyylihappoa tai karboksyylihappojen seosta. Eräs edullinen, kaavan (II) mukainen karboksyylihappo on steariinihappo.

(i):n sijasta tai sen lisäksi komponentti (F) voi olla (ii) di- tai polykarboksyylihappo, joka sisädltää 36-100 hiiliatomia, tai sen happoanhydridi, happokloridi tai esterijohdannainen, edullisesti sen happoanhydridi; (ii) on edullisesti polyisobuteenimeripihkahappo tai polyisobuteenimeripihkahappoanhydridi.

Komponenttia (F) käytetään korvaamaan osa komponentista (A) konsentraateissa, jotka sisältävät normaaleja tai aliemäksisiä suoloja, so. joissa stökiometrinen ekvivalenttisuhde (B):(A) ei ole suurempi kuin 1. Enintään 60 paino-% komponentista (A) voidaan korvata komponentilla (F) esillä olevan keksinnön mukaan.

Konsentraatilla voi olla 100 °C:ssa mitattu viskositeetti pienempi kuin 1000 cSt, edullisesti pienempi kuin 750 cSt, edullisemmin pienempi kuin 500 cSt.

Reaktio suoritetaan edullisesti komponentin (G) läsnäollessa. Komponenttina (G) voidaan käyttää (i) epäorgaanista halogenidia, joka voi sopivasti olla halogeenivety, ammonium- tai metallihalogenidi. Metallihalogenidin metalliosa voi sopivasti olla sinkki-, alumiini tai maa-alkalimetalli, edullisesti kalsium. Halogenideista kloridi on edullinen. Sopivia klorideja ovat kloorivety, kalsiumkloridi, ammoniumkloridi, alumiinikloridi ja sinkkikloridi, edullisesti kalsiumkloridi, Komponentti (G) voi vaihtoehtoisesti olla (ii) ammoniumalkanoaatti tai mono-, di-, tri- tai tetra-alkyyliammoniumformiaatti tai -alkanoaatti, edullisesti ammoniumalkanoaatti, edullisemmin ammoniumasetaatti.

Voidaan käyttää (i):n ja (ii):n seoksia. Jos kuitenkin komponentti (G) on edellä esitetty (ii), niin komponentti (F) ei ole happokloridi.

Komponentin (G) käytetty määrä voi sopivasti olla enintään 2,0 paino-% laskettuna konsentraatin painosta.

Sisällytetyn komponentin (F) määrä on tyypillisesti

10-35 paino-%, edullisemmin 12-20 paino-%, esimerkiksi noin 16 paino-% laskettuna konsentraatin painosta.

Konsentraatissa läsnä olevan maa-alkalimetallin kokonaismäärä on sopivasti 10-20 paino-% laskettuna konsentraatin painosta.

Lopullisessa tuotteessa voi hydrokarbyylillä substituoitu maa-alkalimetallisuola ja/tai happo olla joko rikitetty tai rikittämätön, edullisesti rikittämätön. Siinä tapauksessa, että ne ovat rikitetyt, voi rikkiä olla läsnä konsentraatissa 1-6 paino-%, edullisesti 1,5-3 paino-% laskettuna konsentraatin painosta.

Hiilidioksidin lisääminen on mahdollista, joskin on edullista, että sitä ei lisätä. Jos hiilidioksidia lisätään, sitä lisätään edullisesti komponentin (B) lisäyksen jälkeen.

Hiilidioksidia voidaan lisätä kaasumaisessa tai kiinteässä muodossa, edullisesti kaasun muodossa. Kaasumaisessa muodossa sitä voidaan sopivasti puhaltaa reaktioseoksen läpi.

Hiilidioksidi voi olla läsnä konsentraatissa sopivasti sidsotussa muodossa määrän ollessa 5-20, edullisesti 9-15 paino-% laskettuna konsentraatin painosta.

Konsentraatin TBN on edullisesti välillä 0-200.

Komponenttien (A)-(E) reaktio ja myös karbonointireaktio (mikäli sellainen suoritetaan) voidaan sopivasti suorittaa välillä 15-200 °C, edullisesti välillä 60-150 °C, joskin reaktion eri vaiheisiin valitut todelliset lämpötilat voivat haluttaessa olla erilaisia. Paine voi olla ilmakehän paine, sitä korkeampi tai sitä alempi.

Konsentraatti voidaan ottaa talteen tavanomaisin keinoin, esimerkiksi tislaamalla pois komponentti (C), tai liuotin (mikä sellaista on).

Lopuksi on edullista suodattaa näin saatu konsentraatti. Konsentraatti voidaan vaihtoehtoisesti sentrifugoida.

Esillä olevan keksinnön viimeinen piirre esittää valmiin voiteluöljykoostumuksen, joka koostumus käsittää voiteluöljyä ja edellä kuvatulla tavalla valmistettua voiteluöljyn lisäainekonsentraattia.

Valmis voiteluöljykoostumus voi myös sisältää tehokkaita määriä yhtä tai useampia muun tyyppisiä tavanomaisia voiteluöljyn lisäaineita, esimerkiksi viskositeetti-indeksiä parantavia aineita, kulumista estäviä aineita, hapetuksenestoaineita, dispergoimisaineita, ruostumista ehkäiseviä aineita, jähmepistettä alentavia aineita tai näiden kaltaisia, joita voidaan sisällyttää valmiiseen voiteluöljykoostumukseen joko suoraan tai konsentraattikoostumuksen välityksellä.

Sen lisäksi, että esillä olevan keksinnön mukaista lisäainekonsentraattia käytetään voiteluöljykoostumuksiin sisällytettävinä lisäaineina, voi niillä olla myös käyttöä polttoaineen lisäaineina.

Keksintöä valaistaan nyt lähemmin seuraavien esimerkkien avulla. Kaikissa esimerkeissä käytetään termiä "TBN" (Total Base Number = kokonaisemäsluku). TBN ilmaistaan suureena mg KOH/g mitattuna ASTM D2896-menetelmällä. Niissä esimerkeissä, joissa käytetään kalkkia, se on sammutetun kalkin $Ca(OH)_2$ muodossa. Viskositeetit mitattiin ASTM D445-menetelmällä.

Vertailukoe 1

(CTI) (tavanomaisen aliemäksisen sulfonaatin valmistus)

Panos

SA157 (hydrokarbyylillä substituoitua sulfonihappoa, aktiviteetti 66 %, molekyylipaino = 480, ostettavissa toiminimeltä Paramins)	= 270 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 140 g
Kalsiumkloridia	= 1,0 g

Menetelmä

a) Kalkkia (25 g) lisättiin 120 °C:ssa mmHg

b) Etyleeniglykolia (70 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta = 466 g

Tislettä = 36 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca = 2,89 % paino/paino

S = 2,94 % paino/paino

Ca sulfonaattina = 2,02 % paino/paino

TEN = 25 mg KOH/g

V_{100} = 145 cSt

Karboksyylihappoa = 0

Tämä ei ole esillä olevan keksinnön mukainen esimerkki, koska valmistuksessa ei käytetty lainkaan karboksyylihappoa.

Esimerkki 1

(20 paino-% CT 1:n sulfonihappoa korvattu stearii-nihapolla (puhtaus 95 %)

Panos:

SA 157	= 219,6 g
Steariinihappoa (puhtaus 95 %)	= 21,9 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 181 g
Kalsiumkloridia	= 1,3 g

Menetelmä

a) Kalkkia (25,4 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg

b) Etyleeniglykolia (71,7 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa mmHg tunnin ajan.

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta = 325 g

(jonkin verran häviötä erotus-
tislauksen aikana)

Tislettä = 145 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca	= 3,7 % paino/paino
S	= 3,2 % paino/paino
Ca sulfaattina	= 2,2 % paino/paino
TEN	= 53 mg KOH/g
V_{100}	= 58,7 cSt
V_{40}	= 1008 cSt
VI	= 113
Steariinihappoa	= 5 % paino/paino

Esimerkki 2

(40 paino-% CT 1:n sulfonihappoa korvattu stearii-
nihapolla (puhtaus 95 %))

Panos:

SA 157	= 167,7 g
Steariinihappoa (puhtaus 95 %)	= 44,6 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 216 g
Kalsiumkloridia	= 1,4 g

Menetelmä

a) Kalkkia (25,9 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg

b) Etyleeniglykolia (75 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta = 450 g

Tislettä = 80,6 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca = 2,82 % paino/paino

S = 1,96 % paino/paino

Ca sulfonaattina = 1,4 % paino/paino

TEN = 56 mg KOH/g

V_{100} = 25,8 cSt

V_{40} = 243 cSt

VI = 136

Stearііnihappoa = 9,91 % paino/paino

Esimerkki 3

(60 paino-% CT 1:n sulfonihappoa korvattu stearii-nihapolla (puhtaus 95 %))

Panos:

SA 157	= 118,1 g
Stearііnihappoa (puhtaus 95 %)	= 70,7 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 265 g
Kalsiumkloridia	= 1,4 g

Menetelmä

a) Kalkkia (27,4 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg

b) Etyleeniglykolia (79,4 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta = 454 g

Tislettä = 94,7 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca = 2,94 % paino/paino

S = 1,54 % paino/paino

Ca sulfonaattina = 0,91 % paino/paino

TEN = 62 mg KOH/g
V_{100} = 56,6 cSt
V_{40} = 481,6 cSt
VI = 186
Steariinihappoa = 15,57 % paino/paino

Esimerkki 4

(40 paino-% CT 1:n sulfonihappoa korvattu stearii-nihapolla (pyhtaus 70 %))

Panos:

SA 157	= 167,7 g
Steariinihappoa (puhtaus 95 %)	= 44,6 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 216 g
Kalsiumkloridia	= 1,4 g

Menetelmä

a) Kalkkia (25,9 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg
b) Etyleeniglykolia (15,0 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg
c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan
d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan
e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta = 415,3 g
Tislettä = 71,0 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca = 3,08 % paino/paino
S = 2,23 % paino/paino
Ca sulfonaattina = 1,4 % paino/paino
TEN = 54 mg KOH/g
V_{100} = 21,3 cSt
V_{40} = 187,2 cSt
VI = 135
Steariinihappoa = 10,74 % paino/paino

Esimerkki 5

(20 paino-% sulfonihappoa korvattu esirikitetyllä rapsin varren (rape top) rasvahapolla)

Panos:

SA 157	= 220 g
Steariinihappoa (puhtaus 95 %)	= 25 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 181 g
Kalsiumkloridia	= 2,0 g

Menetelmä

a) Kalkkia (25,4 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg

b) Etyleeniglykolia (72,0 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta	= 446,1 g
Tislettä	= 85,3 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca	= 3,13 % paino/paino
S	= 3,33 % paino/paino
Ca sulfonaattina	= 1,87 % paino/paino
TEN	= 44,8 mg KOH/g
V_{100}	= 54,1 cSt
V_{40}	= 806 cSt
VI	= 122

Rikitettyä rasvahappoa = 5,6 % paino/paino

Esimerkki 6

(20 paino-% sulfonihappoa korvattu rikitetyllä rapsin varren rasvahapolla)

Panos:

SA 157	= 226,6 g
Steariinihappoa (puhtaus 95 %)	= 23,0 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 175 g
Kalsiumkloridia	= 2,0 g

Menetelmä

a) Kalkkia (26 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg

b) Etyleeniglykolia (74,0 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta	= 359 g
(häviöitä erotustislauksen aikana)	
Tislettä	= 138,5 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca	= 2,42 % paino/paino
S	= 3,91 % paino/paino
Ca sulfonaattina	= 2,2 % paino/paino
TEN	= 47,2 mg KOH/g
V_{100}	= 48,3 cSt
V_{40}	= 1220 cSt
VI	= 79,5 g

Rapsin varren rasvahappoa = 6,41 % paino/paino

Esimerkki 7

(40 paino-% CT 1:n sulfonihappoa korvattu rikitetyllä rapsin varren rasvahapolla)

Panos:

SA 157	= 171 g
Steariinihappoa (puhtaus 95 %)	= 45 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 204 g
Kalsiumkloridia	= 10,3 g

Menetelmä

a) Kalkkia (26 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg

b) Etyleeniglykolia (74 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Ei määritetty

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca	= 3,1 % paino/paino
S	= 3,08 % paino/paino
Ca sulfonaattina	= 1,4 % paino/paino
TEN	= 47 mg KOH/g
V_{100}	= 27,9 cSt
V_{40}	= 322 cSt
VI	= 117
Steariinihappoa	= 15,57 % paino/paino

Esimerkki 8

(40 paino-% CT 1:n sulfonihappoa korvattu rikitetyn rapsin varren rasvahapon ja C_{12}-alkyylifenolin seoksella)

Panos:

SA 157	= 176 g
ADX 100 (C_{12}-alkyylifenolia, ostettavissa toiminimeltä Adibis).	= 14,1 g
Rapsin varren rasvahappoa	= 32,5 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 205 g
Rikkiä	= 10,5 g
Kalsiumkloridia	= 2,6 g

Menetelmä

a) Kalkkia (26 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg

b) Etyleeniglykolia (74,9 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta = 402 g

Tislettä = 105 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca = 3,14 % paino/paino

S = 2,87 % paino/paino

Ca sulfonaattina = 1,56 % paino/paino

TEN = 54,2 mg KOH/g

V_{100} = 36,8 cSt

V_{40} = 588,8 cSt

VI = 98

Rapsin varren rasvahappoa = 8,08 % paino/paino

C_{12}-alkyylifenolia = 3,51 % paino/paino

Vertailukoe 2

(Tavanomaisen aliemäksisen fenaatin valmistus)

Panos:

ADX 100	= 203 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 183 g
Rikkiä	= 32 g
Kalsiumkloridia	= 5 g

Menetelmä

a) Kalkkia (22 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg

b) Etyleeniglykolia (50 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta = 403,4 g

Tislettä = 66,3 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca = 3,08 % paino/paino

S = 4,3 % paino/paino

TEN = 71 mg KOH/g

V_{100} = 31,9 cSt
V_{40} = 692 cSt
VI = 67
Karboksyylihappoa = 0 % paino/paino

Esimerkki 9

(20 paino-% CT 2:n alkyylifenoli/rikkiä korvattu stearііnihapolla (puhtaus 70 %)

Panos:

ADX 100	= 163 g
Stearііnihappoa (puhtaus 70 %)	= 40 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 183 g
Rikkiä	= 26 g
Kalsiumkloridia	= 5 g

Menetelmä

a) Kalkkia (22 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg
b) Etyleeniglykolia (50 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg
c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan
d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan
e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta = 415,3 g
Tislettä = 69,2 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca = 2,99 % paino/paino
S = 3,71 % paino/paino
TEN = 74,5 mg KOH/g
V_{100} = 30,9 cSt
V_{40} = 491,8 cSt
VI = 92
Stearііnihappoa = 9,63 % paino/paino

Esimerkki 10

(40 paino-% CT 2:n alkyylifenoli/rikkiä korvattu stearііnihapolla (puhtaus 70 %)

Panos:	ADX 100	= 123,6 g
Stearііnihappoa (puhtaus 70 %)		= 81,0 g
Voiteluöljyä (SN 100)		= 185,4 g
Rikkiä		= 19,7 g
Kalsiumkloridia		= 5,1 g

Menetelmä

a) Kalkkia (22 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg

b) Etyleeniglykolia (50 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta	= 398,1 g
Tislettä	= 155,5 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca	= 3,14 % paino/paino
S	= 2,50 % paino/paino
TEN	= 82,6 mg KOH/g
V_{100}	= 575 cSt
V_{40}	= 10680 cSt
VI	= 225
Stearііnihappoa	= 20,3 % paino/paino

Esimerkki 11

(40 paino-% CT 2:n alkyylifneolia/rikkiä korvattu stearііnihapolla (puhtaus 95 %)

Panos:

ADX 100	= 123,6 g
Stearііnihappoa (puhtaus 70 %)	= 81,0 g
Voiteluöljyä (SN 100)	= 185,4 g
Rikkiä	= 19,7 g
Kalsiumkloridia	= 5,1 g

Menetelmä

a) Kalkkia (22 g) lisättiin 120 °C:ssa/700 mmHg

b) Etyleeniglykolia (50 g) lisättiin välillä 145-165 °C/700 mmHg

c) Seos pidettiin 165 °C:ssa tunnin ajan

d) Seokselle suoritettiin erotustislaus 200 °C:ssa/10 mmHg tunnin ajan

e) Tuote suodatettiin

Tuotepainot:

Raakatuotetta	= 409,9 g
Tislettä	= 59,8 g

Tuotteen koostumus suodatuksen jälkeen:

Ca	= 3,02 % paino/paino
S	= 2,65 % paino/paino
TEN	= 78 mg KOH/g
V_{100}	= 285,5 cSt
V_{40}	= 4300 cSt
VI	= 205
Steariinihappoa	= 19,8 % paino/paino

Esimerkki 12

Aliemäksisten detergenttien tehon määrityskoetulokset

1. Esimerkkien 1-3 ja 5-8 aliemäksisiä detergenttejä sekoitettiin koevalmisteeseen, joka käsitti:

3,9 % dispergointiainetta

2,6 % yliemäksistä fenaattia

1,3 % sinkki-dialkyyliditiofosfaattia

0,72 % yliemäksistä sulfonaattia

0,01 % vaahtoamista ehkäisevää ainetta

0,15 % jähmepistettä alentavaa ainetta aliemäksistä detergenttiä (lisättynä määrä, joka sisältää 10 millimoolia kalsiumia).

Täydennettynä 100 %:ksi käyttämällä seosta, joka sisältää SN 150 (20 %) ja SN 500 (80 %).

2. Valmisteita arvosteltiin Roxana Panel Coker-kokeessa käyttäen 325 °C:n suuruista levyn lämpötilaa 4 tunnin ajan.

3. Tulokset on esitetty oheisessa taulukossa.

Vertailukokeet 3 ja 4

Esimerkki 12 toistettiin lukuunottamatta sitä, että esimerkkien mukaisten aliemäksisten detergenttien sijasta käytettiin kaupasta saatavia aliemäksisiä sulfonaatteja, jotka oli valmistettu hyvin samanlaisella tavalla kuin vertailuesimerkissä 1. Tulokset on esitetty oheisessa taulukossa.

Taulukko

Kyseisen esimerkin aliemäksinen detergentti	Saostuman paino
Vertailukoe 3	64
Vertailukoe 4	100,4
1	58
2	49,2
3	25,2
5	54,8/42.4
6	47,3/61.0
7	47,9/55.3
8	46,9/41.6

Kaikki keksinnön mukaiset aliemäksiset detergentit antoivat alempia saostuman painoja Panel Coker-kokeessa kuin kaupalliset tuotteet.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä voiteluöljyn lisäainekonsentraatin valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan reagoitetaan keskenään kohotetussa lämpötilassa

komponenttia (A), ainakin yhtä yhdistettä tai sen rikitettyä johdannaista, joka yhdiste on (i) hydrokarbyylillä substituoitu fenoli, (ii) hydrokarbyylillä substituoitu sulfonihappo, (iii) hydrokarbyylillä substituoitu salisyylihappo tai (iv) hydrokarbyylillä substituoitu nafteenihappo;

komponenttia (B), kalsium-emästä lisättynä joko yhtenä lisäyksenä tai useina lisäyksinä eri ajankohtina reaktion aikana;

komponenttia (c), ainakin yhtä yhdistettä, joka on (i) vesi, (ii) moniarvoinen alkoholi, jossa on 2-4 hiiliatomia, (iii) di-(C_3- tai C_4)-glykoli, (iv) tri-(C_2-C_4)-glykoli, (v) mono- tai poly-alkyleeniglykolialkyylieetteri, jolla on kaava (I),

$$R(OR^1)_xOR^2 \qquad (I)$$

jossa R on C_1-C_6-alkyyliryhmä, R^1 on alkyleeniryhmä, R^2 on vety tai C_1-C_6-alkyyliryhmä ja x on kokonaisluku välillä 1-6, (iv) 1-arvoinen C_1-C_{20}-alkoholi, (vii) C_1-C_{20}-ketoni, (viii) C_1-C_{20}-karboksyylihappoesteri, tai (ix) C_1-C_{20}-eetteri;

komponenttia (D), voiteluöljyä;

komponenttia (E), ainakin yhtä yhdistettä, joka on (i) karboksyylihappo tai sen happoanhydridi, happokloridi tai esteri, jolloin mainitulla hapolla on kaava (II),

$$R^3\text{-}\underset{\displaystyle R^4}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH \qquad (II)$$

jossa R^3 on C_{10}-C_{24}-alkyyli- tai -alkenyyliryhmä ja R^4 on vety, C_1-C_4-alkyyliryhmä tai CH_2COOH-ryhmä, tai (ii) di- tai poly-karboksyylihappo, joka sisältää 36-100 hiiliatomia, tai sen happoanhydridi, happokloridi tai esteri, määrän ollessa enintään 60 paino-% komponentin (A) ja komponentin (E) kokonaispainosta, komponentin (A) ja komponentin (E) kokonaispaino on sellainen, joka tarvitaan aikaansaamaan sen, että komponentin (B) ekvivalenttisuhde komponentin (A) ja komponentin (E) summaan ei ole suurempi kuin yksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa menetelmä suoritetaan komponentin (G), ainakin yhden yhdisteen, läsnäollessa, joka on (i) epäorgaaninen halogenidi tai (ii) ammoniumalkanoaatti tai mono-, di-, tri- tai tetra-alkyyliammoniumformiaatti tai -alkanoaatti edellyttäen, että jos (G) on (ii), niin komponentti (F) ei ole happokloridi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jossa komponentti (G) on epäorgaaninen halogenidi, joka on metallihalogenidi, edullisesti metallikloridi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, jossa mainittu epäorgaaninen halogenidi on kalsiumkloridi.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa komponentti (G) on ammoniumalkanoaatti tai mono-, di-, tri- tai tetra-alkyyliammoniumformiaatti tai -alkanoaatti.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, jossa mainittu ammoniumalkanoaatti on ammoniumasetaatti.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa komponentti (C) on mono- tai poly-alkyleeniglykolialkyylieetteri, jolla on kaava (I) sellaisena kuin se on patenttivaatimuksessa 1 määritelty, ja komponentti (G) on epäorgaaninen halogenidi ja mainittu menetelmä suoritetaan C_1-C_4-karboksyylihapon läsnäollessa.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa komponentti (C) on metyylidiglykoli, mainittu epäorgaaninen halogenidi on ammoniumkloridi ja mainittu C_1-C_4-karboksyylihappo on etikkahappo.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, jossa menetelmä suoritetaan hiilidioksidin läsnäollessa.

10. Koostumus, joka sisältää voiteluöljyä ja jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen menetelmän mukaan valmistettua voiteluöljyn lisäainekonsentraattia.

PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS
PATENTTIOSASTO

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAK.NRO	LUOKKA	TUTKIJA	TUTKIMUSTUL. SAATU
892885	C 10 M		US EP

TUTKITUT LUOKAT	TUTKITUT MAAT FI SE NO DK CH DE WO EP GB US	TUTK. KESK. *)
C 10 M 1/20 - 26	X X X X	
1/30, 1/38 - 42	X X X X	
3/14 - 20, 3/24,	X X X X	
3/32 - 36	X X X X	
5/14 - 22	X X X X	
7/22, 28, 36	X X X X	
12 5/18	X X X X	
129/00-08; 24, 32, 38	X X X X	
135/02, 10, 141/00, 08	X X X X	
157/10	X X X X	
159/12, 20 - 24	X X X X	

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
1) EP B 95 322	C10M 159/22	
2) GB B 1037241	C07c 143/00	
3) US-A 3671430	C10m 1/40	
4) GB B 1154370	C10m 1/40	
5) US-A 3544463	C10m 1/46	
6)		
7)		
8)		
9)		

*) TUTKIMUS KESKEYTETTY ESTEEN LÖYTYMISEN TAKIA

KÄÄNNÄ!

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
10)		
11)		
12)		
13)		
14)		
15)		
16)		
17)		
18)		
19)		

MUITA JULKAISUJA / ON-LINE TUTKIMUS, JOS TEHTY (TIETOKANTA, HAKUSANAT YM.)

HELSINKI 2.12.93
PÄIVÄYS

Ja Bach
ALLEKIRJOITUS