



FI00093441B

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT 93441C (45) Patenti myönnetty
Patent meddelat 10 01 1995

(51) Kv.lk.5 - Int.cl.5

C 07C 271/20, 39/06, C 08G 65/32, C 10M 149/00,
C 10L 1/22

(21) Patentihakemus - Patentansökning	904247
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	28.08.90
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	30.12.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	28.08.90
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.12.94
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/US88/04710

(71) Hakija - Sökande

1. Chevron Research and Technology Company, P.O. Box 7141, San Francisco, Cal. 94120-7141,
USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Buckley, III, Thomas F., 2232 Redwood Road, Hercules, Cal. 94547, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Alkylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatteja ja niitä sisältäviä voiteluöljy- ja
polttoainekoostumuksia
Alkylifenyylipoly(oksipropylen)aminokarbamater och smöröljekompositioner och
bränslekompositioner innehållande dessa

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 883166 (C 08G 65/32) (PL 2 § 2 mom 3. virke), FI A 903110 (C 08G 65/32) (PL 2 § 2 mom 3. virke)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esitetään nestemäisiä alkylifenyylipoly-
(oksipropyleeni)aminokarbamaatteja, jotka
eivät muodosta vahaa, kun ne jäädytetään
-40 °C:seen 50-painoprosenttisessa tolueeni-
liuoksessa, ja joissa aminokarbamaateis-
sa on ainakin yksi emäksinen tyyppi ja joi-
den keskimääräinen moolimassa on noin
600 - 6 000 ja joissa alkyliryhmä on
oleellisesti haarautumaton ketju, jossa on
25 - 50 hiiliatomia. Esitetään myös polt-
toainekoostumuksia ja -konsentraatteja,
sekä voiteluöljykoostumuksia ja -konsent-
raatteja, jotka sisältävät mainittuja al-
kylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokar-
bamaatteja.

Uppfinningen avser flytande alkylfenyl-
poly(oxipropylen)aminokarbamater, vilka
icke bildar vax, när de nedkyls till
-40 °C i en 50 viktprocentig toluenlös-
ning, varvid aminokarbamaterna innehåller
åtminstone en basisk kväveatom och har en
genomsnittliga molmassa av ca. 600 -
6 000 och vari alkylgruppen är en väsent-
ligt oförgrenad kedja med 25 - 50 kol-
atomer. Uppfinningen avser även bränsle-
kompositioner och -koncentrat, vilka
innehåller nämnda alkylfenylpoly(oxipro-
pylen)aminokarbamater.

Alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatteja ja niitä sisältäviä voiteluöljy- ja polttoainekoostumuksia

5 Keksintö koskee uusia alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatteja ja niitä sisältäviä voiteluöljy- ja polttoainekoostumuksia.

10 Hiilivetypolttoaineissa on luonnostaan lukuisia karstaa muodostavia aineosia. Kun näitä aineosia käytetään polttomootoreissa, niillä on taipumus muodostaa karstaa polttoaineen kanssa kosketuksessa olevilla ahtailla alueilla ja niiden ympärillä. Tyypillisiä alueita, joita karstan muodostus tavallisesti ja usein vakavasti kuormittaa, ovat mm. kaasuttimen kurkut, kuristimet ja suuttimet, moottorin imuventtiilit, jne.

15 Karsta vaikuttaa haitallisesti ajoneuvon toimintaan. Esimerkiksi karsta kaasuttimen kuristimessa ja suuttimissa lisää palotilaan menevän kaasuseoksen polttoaineen suhdetta ilmaan ja siten lisää tilasta poistuvan palamattoman hiilivedyn ja hiilimonoksidin määrää. Korkea polttoaine-ilmasuhde vähentää myös ajoneuvolla tietyllä bensini-
20 nimäärällä saavutettavaa mailimäärää.

 Kun karsta moottorin imuventtiileillä tulee riittävän runsaaksi, se toisaalta rajoittaa kaasuseosvirtaa palotilaan. Tämä rajoitus estää ilman ja polttoaineen pää-
25 syä moottoriin ja johtaa tehon alenemiseen. Karsta venttiileillä myös lisää palamisesta ja epätäydellisestä venttiilin sulkeutumisesta johtuvien venttiilivikojen todennäköisyyttä. Lisäksi tämä karsta voi irrota ja siirtyä palotilaan, mikä mahdollisesti johtaa männän, männän ren-
30 kaiden, sylinterin kannen, jne. mekaaniseen vaurioon.

 Tämän karstan muodostus voidaan estää sekä poistaa yhdistämällä polttoaineeseen aktiivista detergenttiä. Nämä detergentit toimivat niin, että ne puhdistavat tällaisia karstalle alttiita alueita haitallisesta karstasta ja siten lisäävät moottorin suorituskykyä ja ikää. Tällä het-
35

kellä on saatavissa lukuisia detergenttityyppejä bensii-
nin lisäaineita, jotka saavat aikaan nämä toiminnot erias-
teisina. Kolme tekijää vaikeuttaa tällaisten detergentti-
tyyppisten bensiinin lisäaineiden käyttöä. Ensiksikin ot-
5 taen huomioon auton moottorit, jotka vaativat lyijyttömien
bensiinien käyttöä (päästöjen vähentämiseen käytettävien
katalysaattoreiden hyödyttömiksi muuttumisen estämiseksi),
on todettu olevan vaikeaa saada aikaan bensiini, jolla on
riittävän korkea oktaaniluku nakutuksen ja sen seurauksena
10 aiheutuvan vaurion estämiseksi. Tärkein ongelma on alueel-
la, jonka muodostaa oktaaniluvun vaaditun lisäyksen aste,
jota lisäystä kutsutaan tässä "ORI":ksi ja joka aiheutuu
karstasta, jota kaupallinen bensiini muodostaa.

ORI:n ongelman perusta on seuraava: jokainen moot-
15 tori vaatii uutena tiettyä minimioktaaniluvun omaavaa
polttoainetta, jotta se toimisi tyydyttävästi ilman kilku-
tusta ja/tai nakutusta. Kun moottoria käytetään millä ta-
hansa bensiinillä, tämä minimioktaaniluku nousee, ja
useimmissa tapauksissa jos moottoria käytetään samalla
20 polttoaineella pidemmän aikaa, se saavuttaa tasapainon.
Tämän aiheuttaa ilmeisesti karstamäärä palotilassa. Tasa-
paino saavutetaan tyyppillisesti, kun auto on toiminut
5 000 - 15 000 mailia.

Kaupallisilla bensiineillä käytetyn tietyn mootto-
25 rin oktaaniluvun vaaditun lisäyksen tasapaino vaihtelee
5 - 6 oktaaniyksiköstä jopa 12 - 15 yksikköön, riippuen
bensiinikoostumuksista, moottorin suunnittelusta ja toi-
mintatyyppistä. Siten ongelman vakavuus on ilmeinen. Tyy-
pillinen auto, jonka on tutkittu vaativan uutena oktaani-
30 luvun 85, saattaa muutaman kuukauden toiminnan jälkeen
vaatia oktaaniluvun 97 omaavaa bensiiniä toimiakseen kun-
nolla, ja tämän oktaaniluvun omaavaa lyijytöntä bensiiniä
on vähän saatavilla. ORI-ongelmaa esiintyy myös jossakin
määrin moottoreilla, jotka toimivat lyijypitoisilla polt-
35 toaineilla. US-patenteissa nro:t 3 144 311; 3 146 203; ja

4 247 301 esitetään lyijyä sisältäviä polttoainekoostumuk-
sia, joilla on vähentyneet ORI-ominaisuudet.

ORI-ongelma yhdistetään sen tosiasian kanssa, että
yleisin menetelmä lyijyttömän bensiinin oktaaniluvun nos-
5 tamiseksi on lisätä sen aromaattista sisältöä. Tämä ai-
heuttaa kuitenkin lopulta vielä suuremman lisäyksen vaadi-
tussa oktaaniluvussa. Lisäksi jotkut nykyisin käytetyistä
tuppeä sisältävistä yhdisteistä, joita käytetään karstan-
säättelylisäaineina, ja niiden mineraaliöljy- tai polymeer-
10 rikantajat voivat myös merkittävästi osaltaan edistää
ORI:a moottoreissa, joissa käytetään lyijyttömiä polttoai-
neita.

Sen vuoksi on erityisen toivottavaa saada aikaan
karstansäättelylisäaineita, jotka kontrolloivat tehokkaasti
15 karstaa moottorin imusysteemeissä ilman, että ne itse lo-
pulta osaltaan edistävät ongelmaa.

Tässä suhteessa hydrokarbyylipoly(oksipropyleeni)-
aminokarbamaatit ovat kaupallisesti menestyksellisiä polt-
toaineen lisäaineita, jotka kontrolloivat palotilan kars-
20 taa siten minimoiden ORI:n.

Toinen vaikeuttava tekijä liittyy polttoaineen ja
voiteluöljyn lisäaineiden alhaisen lämpötilan ominaisuuks-
siin. Koska näiden lisäaineiden liuosten altistus kylmän
lämpötilan äärimmäisyyksille ei ole epätavallista, on tär-
25 keää, että käsittelyn, varastoinnin tai varsinaisen kent-
täkäytön aikana ei muodostu kiinteitä aineita (kuten va-
hoja). Muodostuttuaan nämä vahamaiset aineosat voivat täy-
sin tukkia putkissa olevat suodatuslaitteet, joita taval-
lisesti käytetään lisäaineiden jakelujärjestelmissä ja
30 tällä hetkellä toimivien moottorien polttoaine- ja voite-
lujärjestelmissä. Tällainen tukkeutuminen olisi selvästi
katastrofaalista ja se täytyy välttää.

Kolmas vaikeuttava tekijä liittyy polttoaineen li-
sääaineen seostuvuuteen voiteluöljyn kanssa. Koska lisäai-
35 neilla itsessään on korkeampi kiehumispiste kuin bensii-

nillä, niillä on taipumus kasaantua moottorin palotilan pinnoille. Tämä lisäaineiden kasautuma joutuu lopulta moottorin kampikammion voiteluöljyyn "blow-by"-prosessilla ja/tai sylinterin seinän/männän renkaan "wipe down"-prosessilla. Joissakin tapauksissa jopa 25 % - 30 % haihtumattomista polttoainekomponenteista, so. mukaanlukien polttoaineen lisäaineet, kasaantuu lopulta voiteluöljyyn. Kun suositeltu tyhjennysväli joillekin moottoreille voi olla jopa 7 500 mailia tai enemmän, tällaiset polttoaineen lisäaineet voivat kasaantua tällä välillä oleellisina määrinä voiteluöljyyn. Siinä tapauksessa, että polttoaineen lisäaine ei seostu riittävästi voiteluöljyyn, tällaisen öljyn kanssa sekoittumattoman polttoaineen lisäaineen kasaantuminen voi itse asiassa edesauttaa kampikammion karsaantumista, kuten sekvenssi-VD-kokeella on mitattu.

Tiettyjen polttoainelisäaineiden sekoittumattomuus voiteluöljyihin, so. öljyihin, jotka sisältävät muita lisäaineita, syntyy siitä tosiasiasta huolimatta, että joidenkin polttoainelisäaineiden tiedetään myös olevan voiteluöljyn dispergointiaineita. Vaikka näitä dispergoivia aineita kuitenkin käytettäisiin täysin formuloidussa voiteluöljyssä dispergointiaineena polttoainelisäaineen sijasta, niiden sekoittumattomuus muiden lisäaineiden kanssa voiteluöljyssä johtaa lisääntyneeseen kampikammion karsaan sekvenssi-V-D-moottorikoemittausten mukaan.

On olemassa useita teorioita, jotka koskevat tiettyjen polttoaine/voiteluöljylisäaineiden voiteluöljysekoittumattomuuden syytä. Mihinkään teoriaan rajoittumatta on mahdollista, että jotkut näistä lisäaineista, kun ne on todettu voiteluöljystä, häiritsevät muita lisäaineita, joita voiteluöljyssä on, ja joko vaikuttavat näiden lisäaineiden tehokkuutta vastaan tai itse asiassa aiheuttavat yhden tai useamman tällaisen lisäaineen liukenemisen. Kummassakin tapauksessa lisäaineen sekoittumattomuus muiden voiteluöljyn lisäaineiden kanssa osoittautuu vähäisemmäksi

kuin sekvenssi-VD-moottorikoikkeella mitatulle kampikammion karstalle on toivottavaa.

Toisessa teoriassa käytettäessä polttoainelisiäi-
netta on mahdollista, että lisäaineen kasaantuminen voite-
luöljyyn tyhjennysvälijakson aikana ylittää sen maksimi-
liukoisuuden voiteluöljyyn. Tässä teoriassa tämä ylimää-
räinen lisäainemäärä on liukenematon voiteluöljyyn ja se
on syynä lisääntyneeseen kampikammion karstaan.

Vielä toisessa teoriassa on mahdollista, että lisä-
aine hajoaa voiteluöljyssä moottorin toiminnan aikana, ja
hajoamistuotteet aiheuttavat lisääntyttä kampikammion
karstaa.

Joka tapauksessa voiteluöljyyn sekoittumattomat
lisäaineet ovat vähemmän kuin toivottavia sikäli kuin nii-
den käyttö moottorin toiminnan aikana johtaa lisääntynee-
seen karstaan kampikammiossa. Tämä ongelma voi olla ka-
tastrofinen.

On huomattu, että hydrokarbyylipoly(oksibutyleeni)-
aminokarbamaatit ovat oleellisesti kalliimpia kuin hydro-
karbyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatit. Tämä johtuu
siitä, että butyleenioksidi on paljon kalliimpaa kuin pro-
pyleenioksidi. Tällä hetkellä butyleenioksidin (BO:n) hin-
ta on enemmän kuin neljä kertaa niin suuri kuin propylee-
nioksidin (PO:n) hinta painon mukaan. Kuitenkin koska tä-
hän mennessä minkään tunnetun hydrokarbyylipoly(oksipropy-
leeni)aminokarbamaatin ei todettu olevan riittävän seos-
tuva voiteluöljyyn ja ei-vahamainen, oli tarpeen käyttää
kalliimpiahydrokarbyylipoly(oksibutyleeni)aminokarbamaat-
teja, jotka ovat riittävän seostuvia voiteluöljyyn. Lisäk-
si oli erityisen edullista kehittää hydrokarbyylipoly(ok-
sipropyleeni)aminokarbamaatteja, jotka ovat seostuvia voi-
teluöljykoostumusten kanssa ja ei-vahamaisia -40 °C:ssa.

Tämä keksintö koskee voiteluöljykoostumuksia ja
polttoainekoostumuksia, jotka sisältävät uuden ryhmän hyd-
rokarbyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatteja. Poltto-

aineen lisäaineina nämä uudet hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaatit kontrolloivat palotilan karstaa siten minimoiden ORI:n ja ovat voiteluöljyssä seostuvia voiteluöljykoostumuksen kanssa. Voiteluöljyn lisäaineena
5 nämä uudet hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaatit aikaansaavat dispergoituvuuden ilman, että ne ovat sekoittumattomia voiteluöljyyn. Tämän keksinnön mukaiset uudet lisäaineet ovat oleellisesti myös nesteitä, jotka eivät muodosta vahaa -40 °C:ssa 50-painoprosenttisessa
10 tolueeniliuoksessa.

Useissa viittauksissa esitetään hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaatteja polttoaineen lisäaineina. Näitä ovat mm. seuraavat US-patentit nro:t 4 160 648; 4 191 537; 4 197 409; 4 236 020; 4 243 798; 4 270 930;
15 4 274 837; 4 288 612; 4 521 610 ja 4 568 358.

Erityisen merkityksellinen on US-patentti nro 4 274 837, jossa esitetään, että hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaatit, jotka sisältävät tiettyjä poly(oksialkyleeni)ketjuja, so. oksipropyleeniä, aikaansaavat
20 kampikammioon lakkamaisen pinnan, kun niitä käytetään polttoaineissa, joita käytetään yhdistelmänä tiettyjen voiteluöljyjen kanssa. Tässä viittauksessa esitetään edelleen, että voiteluöljyn kanssa seostuvia hydrokarbyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatteja parannetaan käyttämällä poly(oksipropyleeniä) kopolymeerinä, joka sisältää
25 myös 1 - 5-haarautuneita C₉₋₃₀-oksialkyleeniyksikköjä.

US-patentissa nro 4 160 648 esitetään imujärjestelmän karstansäätelylisäaine polttoaineille, joka lisäaine on hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaatti,
30 jossa hydrokarbyyli muodostuu 1 - 30 hiiliatomista ja käsittää alkyyli- tai alkyylifenyyliryhmät. Erityisesti esitettyjä hydrokarbyyliryhmiä ovat mm. tetrapropenyylifenyyli, olelyyli ja C₁₆-, C₁₈- ja C₂₀-alkyyliiryhmien seos. Samoin US-patenissa nro 4 288 612 esitetään karstansäätely-

lisäaineita bensiinimoottoreille, jotka lisäaineet ovat hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaatteja, joissa hydrokarbyyliryhmä sisältää 1 - noin 30 hiiliatomia, mu-
kaanlukien alkyylifenyyli-ryhmät, joissa alkyyliryhmä on
5 haarautumaton tai haarautunut ketju, jossa on 1 - noin 24
hiiliatomia. US-patentissa nro 4 568 358 esitetään diesel-
polttoainekoostumuksia, jotka sisältävät lisäainetta, ku-
ten hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaattia.
Tässä viittauksessa esitetään hydrokarbyyliryhmiä, kuten
10 alkyyliryhmiä, joissa on 1 - 30 hiiliatomia; aryyli-ryhmiä,
joissa on 6 - 30 hiiliatomia, alkaryyli-ryhmiä, joissa on
7 - 30 hiiliatomia, jne.

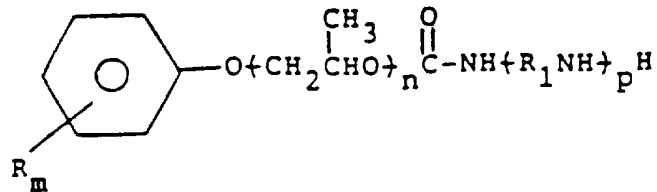
US-patentissa nro 4 332 595 esitetään hydrokarbyy-
lipoly(oksialkyleeni)polyamiineja, joissa hydrokarbyyli-
15 ryhmä on hydrokarbyyliradikaali, jossa on 8 - 18 hiiliato-
mia ja joka on saatu lineaarisista primäärisistä alko-
leista.

Mm. US-patenteissa nro:t 4 233 168 ja 4 329 240
esitetään voiteluöljykoostumuksia, jotka sisältävät dis-
20 pergoivan määrän hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)amino-
karbamaattia.

Vaikka näissä tekniikan tason viittauksissa esite-
tään polttoainekoostumuksia, jotka sisältävät C₁₋₃₀-hydro-
karbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaatteja, jotka kä-
25 sittävät poly(oksipropyleeni)polymeerit, missään näistä
viittauksista ei esitetä erikoista tämän keksinnön mukais-
ta hydrokarbyyliryhmää, eikä missään näistä viittauksista
ehdoteta, että tämän erityisen hydrokarbyyliryhmän käytöl-
lä ratkaistaisiin alalla tunnettu voiteluöljyn sekoittu-
30 mattomuusongelma, joka sekoittumattomuus syntyy, kun käy-
tetään tekniikan tason hydrokarbyylipoly(oksipropyleeni)-
aminokarbamaatteja, ja erityisesti vahan muodostumisen
ongelma alhaisessa lämpötilassa.

Esillä oleva keksintö koskee alkyylifenyylipoly-
(oksipropyleeni)aminokarbamaatti, jonka kaava on

5



jossa R on oleellisesti haarautumattoman ketjun omaava
10 alkyyliiryhmä, joka on saatu C₈₋₂₀- α -olefiinien oleellisesti
haarautumattoman ketjun omaavasta α -olefiinioligomeeristä,
ja R₁ on alkyleeni, jossa on 2 - 6 hiiliatomia, m on koko-
naisluku 1 - 2, n on sellainen kokonaisluku, että yhdis-
teen moolimassa on noin 600 - 6000, ja p on kokonaisluku
15 1 - 6, ja jossa mainittu yhdiste ei muodosta vahaa, kun se
jäähdytetään -40 °C:seen 50-painoprosenttisessa tolueeni-
liuoksessa.

Keksintö koskee myös polttoainekoostumusta, joka
käsittää hiilivedyn, joka kiehuu bensiinin tai dieselin
20 alueella, ja noin 30 - 5000 miljoonasosaa edellä määritel-
tyä yhdistettä.

Keksintö koskee lisäksi polttoainekonsentraattia,
joka käsittää inertin stabiilin oleofiilisen orgaanisen
liuottimen, joka kiehuu välillä 150 - 400 °F, ja 5 - 50
25 painoprosenttia jossakin patenttivaatimuksista 1, 2, 3, 4,
5, 6, 7 tai 8 määriteltyä yhdistettä.

Keksintö koskee edelleen voiteluöljykoostumusta,
joka käsittää voiteluaineviskositeetin omaavaa öljyä ja
dispergointiin tehokkaan määrän edellä määriteltyä yhdis-
30 tettä.

Lisäksi keksintö koskee voiteluöljykonsentraattia,
joka käsittää noin 90 - 50 painoprosenttia voiteluaine-
viskositeetin omaavaa öljyä ja noin 10 - 50 painoprosent-
tia edellä määriteltyä yhdistettä.

Lopuksi keksintö koskee alkyylifenolia, jossa alkyyliryhmä on saatu C_{8-20} - α -olefiinien oleellisesti haarautumattoman ketjun omaavasta α -olefiinioligomeeristä ja joka on kiinnittynyt fenolirenkaaseen ainakin 6 hiiliatomin päähän alkyyliryhmän pisimmän ketjun päästä.

Edellä kuvattuja uusia alkyylifenoliyhdisteitä, joita käytetään näiden alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)-aminokarbamaattien valmistukseen. Nämä uudet alkyylifenoli-välituoteyhdisteet ovat alkyylifenoleja, joissa alkyyliryhmä on oleellisesti haarautumattoman ketjun omaava alkyyliryhmä, jossa on noin 25 - 50 hiiliatomia ja joka on kiinnittynyt fenolirenkaaseen ainakin kuuden hiiliatomin päähän alkyyliryhmän pisimmän ketjun päästä. Alkyylifenolin alkyyliryhmä sisältää edullisesti noin 28 - 50 hiiliatomia, ja edullisemmin noin 30 - 45 hiiliatomia.

Muiden tekijöiden ohella tämä keksintö perustuu havaintoon, että tämän keksinnön mukaisilla "väkkärämäisillä" alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)-aminokarbamaateilla, joissa on oleellisesti haarautumattoman ketjun omaava alkyylisubstituentti, eivät muodosta vahaa, kun ne jäädytetään -40 °C:seen 50-painoprosenttisessa tolueeniliuoksessa. Nämä ei-vahamaiset karbamaatit eivät muodosta mitään jälkiä kiteisestä vahasta näissä olosuhteissa.

On ratkaisevaa, että nämä aminokarbamaatit ovat ei-vahamaisia alhaisissa lämpötiloissa. Polttoainelisiä-aineiden ja voiteluöljylisiä-aineiden täytyy kaikkien olla pumpattavissa, esimerkiksi polttoaineisiin, ja toimia tehokkaasti kylmissä olosuhteissa sellaisissa paikoissa kuin Alaska tai Wisconsin talviaikana. Jo hyvin pienet määrät vahaa, esim. milligrammat, tukkivat mikronikokoluokan suodattimet, joiden kanssa nämä lisäaineet tavallisesti joutuvat kosketukseen. Mikronikokoluokan suodattimia on esimerkiksi lisäainejakelu- ja sekoitusjärjestelmissä, joilla valmistetaan lisäainepakkaukset ja -seokset ennen niiden toimittamista kuluttajan ostettaviksi. Myös autoissa ja

dieselmootoreissa, joissa polttoaine suodatetaan ennen palamista, on mikronikokoluokan suodattimia.

Tämän keksinnön mukaiset alkyylifenyyli-poly(oksi-propyleeni)aminokarbamaatit koostuvat aminoryhmästä ja alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)polymeeristä, joka on kiinnittynyt karbamaattisidoksella, so. $-OC(O)N<$. Spesifinen alkyylifenyyli-ryhmä, jota käytetään tässä keksinnössä alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)polymeerissä, on ratkaiseva voiteluöljyseostuvuuden saavuttamiseksi alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)aminokarbamaateille, samalla kun saadaan aikaan erinomaiset alhaisen lämpötilan ominaisuudet. Erityisesti on todettu, että tämän keksinnön mukaisen väkkärämäisen alkyylifenyyli-ryhmän käyttäminen, jossa ryhmässä alkyyliryhmä on oleellisesti haarautumaton ja muodostuu 25 - 50 hiiliatomista, johtaa alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)aminokarbamaattiin, joka on voiteluöljyn kanssa seostuva ja ei-vahamainen alhaisissa lämpötiloissa.

Tässä käytettynä lyhennyksen "PO" tarkoitetaan merkitsevän propyleenioksidia tai propyleenioksidijohdettuja polymeerejä. Samoin lyhennyksen "BO" tarkoitetaan merkitsevän butyleenioksidia tai butyleenioksidijohdettuja polymeerejä. Myös termin "EDA" tarkoitetaan merkitsevän etyleenidiamiinia tai etyleenidiamiinijohdettuja karbamaatteja. Edelleen termin "DETA" tarkoitetaan merkitsevän dietyleenitriamiinia tai dietyleenitriamiinijohdettuja karbamaatteja.

Termi " α -olefiini" tai "yksinkertainen α -olefiini" viittaa tässä käytettynä yleisesti 1-olefiineihin, joissa kaksoissidos on alkyyliketjun pääteasemassa. α -olefiinit ovat lähes aina isomeerien seoksia ja usein myös yhdisteiden seoksia, joissa yhdisteissä hiililuvut vaihtelevat. Alhaisen moolimassan omaavat α -olefiinit, kuten C6-, C8-, C10-, C12- ja C14- α -olefiinit, ovat lähes yksinomaan 1-olefiineja. Korkeampien moolimassojen olefiinijakeissa,

kuten C_{16-18} :ssa tai C_{20-24} :ssa, on suurenevat osuudet kaksoissidosta, joka on isomeroitunut sisäiseen tai vinyliideeniasemaan; näitä korkeampien moolimassojen jakeita kutsutaan tässä kuitenkin myös α -olefiineiksi.

5 Termi " α -olefiinioligomeeri(t)" (AOO) tarkoittaa tässä käytettynä olefiinidimeerejä, -trimeerejä, -tetrameerejä ja -pentameerejä, jotka on valmistettu tai johdettu C_{8-20} - α -olefiineista. Näillä AOO:illa on väkkärämäistyyppinen rakenne, joka koostuu ensisijaisesti sisäisesti di-

10 substituoiduista ja trisubstituoiduista olefiineista. Näiden AOO:iden olefiinikaksoissidos sijaitsee yleensä ainakin n-2 hiiliatomin päässä pisimmän jatkuvan hiiliketjun päästä, jolloin n on lähtöaineena käytetyn α -olefiinin hiiliatomien lukumäärä.

15 Alkyyli-substituentti

Näiden alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)karbamaattien alkyylifenyyliosan alkyyli-substituentti on oleellisesti haarautumattoman ketjun omaava alkyyli-ryhmä, jossa on noin 25 - 50 hiiliatomia. Termin "oleellisesti haarautumaton" tarkoitetaan merkitsevän alkyyli-ryhmää, jossa yli

20 noin 80 %:n määrä yksittäisistä hiiliatomeista alkyyli-substituentissa on joko primäärisiä (CH_3-) tai sekundäärisiä ($-CH_2-$) hiiliatomeja. Edullisesti yli 85 %:n määrä hiiliatomeista alkyyli-substituentissa on primäärisiä tai sekundäärisiä hiiliä.

25

Tämän keksinnön mukaisten alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaattien alkyyli-substituentti on järjestetty tavalla, jota tässä kutsutaan "väkkärämäiseksi" konfiguraatioksi. Tämän konfiguraation on todettu olevan

30 ratkaiseva, jotta aikaansaadaan aminokarbamaattien ei-vaamaiset alhaisen lämpötilan ominaisuudet.

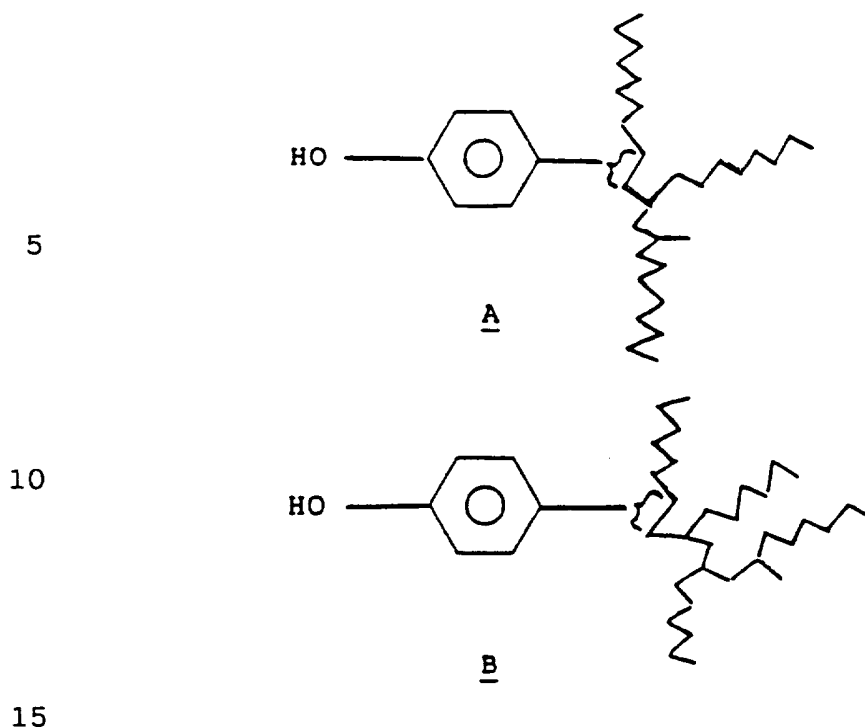
"Väkkärämäisellä" konfiguraatiolla tarkoitetaan, että alkyyli-ryhmä on kiinnittynyt esimerkiksi aromaattiseen renkaaseen asemaan, jolla on merkittävä etäisyys alkyyli-ryhmän pisimmän ketjun päästä. Tämä johtaa ainakin

35

kahteen hiilivetyhäntään tai väkkärän siipeen, joka alkaa kiinnityspisteen läheltä. "Merkittävä etäisyys päästä" tarkoittaa ainakin 6 hiiliatomia alkyyliryhmän pisimmän ketjun päästä edullisesti ainakin 8 hiiliatomia ketjun keskustan suuntaan. Siten "väkkärämäisessä" alkyylifenolissa on alkyyliryhmä, joka käsittää ainakin kaksi häntää, joiden pituus on ainakin 6 hiiliatomia, edullisesti pituus on ainakin 8 hiiliatomia.

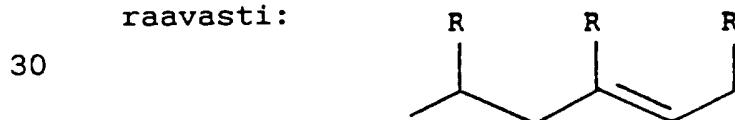
Edullisia "väkkärämäisiä" yhdisteitä, jotka ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä, ovat yhdisteet, joissa alkyylisubstituentissa on hännät, jotka ovat oleellisesti haarautumattoman ketjun omaavia hiilivetyradikaaleja.

Kuten jäljempänä yksityiskohtaisemmin esitetään, tämän keksinnön mukaisen aminokarbamaatin alkyylifenyyli-substituentti on johdettu vastaavasta alkyylifenolista. Edullinen alkyylifenolityyppi on valmistettu alkyloimalla fenoli yhdellä tai useammalla α -olefiinioligomeerillä. Alkylointi α -olefiinioligomeereillä, kuten dekeenitrimeerillä tai okteenitetrameerillä, antaa alkyylifenolit, joilla on "väkkärämäiset" konfiguraatiot. Tällaisia konfiguraatioita voidaan kuvata rakenteella A esimerkkinä dekeenitrimeerijohdetusta alkyylifenolista ja rakenteella B esimerkkinä okteenitetrameerijohdetusta alkyylifenolista, kuten jäljempänä on esitetty. Näissä rakenteissa sulkeiden tarkoitetaan merkitsevän alkyyliryhmän erilaisia kiinnitystapoja fenoliin.



Tässä käytettävät α -olefiinioligomeerit valmistetaan alalla hyvin tunnetuilla menetelmillä. Eräs edullinen menetelmä näiden oligomeerien valmistamiseksi on käyttää BF_3 :a oligomerisointikatalyyttinä, kuten on kuvattu esimerkiksi US-patenteissa nro:t 4 238 343 ja 4 045 507, ja julkaisuissa Onopchenko, et al., BF_3 -Catalyzed Oligomerization of Alkanes (Structures, Mechanisms and Properties). 183. ACS Natl. Meet. (Las Vegas, maalisk. 1982). Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 22(2), 182 - 191 (kesäk. 1983).

Näiden α -olefiinioligomeerien olefiinipaikka on vähintään 75-prosenttisesti di- tai trisubstituoitu. Esimerkiksi α -olefiinitrimeerin rakenne voidaan esittää seuraavasti:



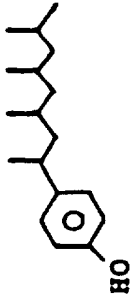
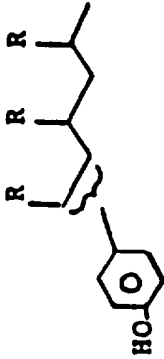
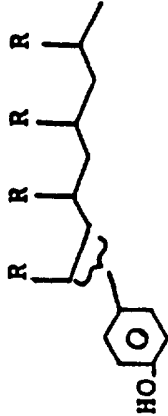
jossa $R = n-2$, ja n on lähtöaineena käytetyn α -olefiinin hiilien lukumäärä.

α -olefiinioligomeerit ovat oleellisesti haarautumattomia, kun otetaan huomioon haarautuneiden (so. tertiääristen tai kvaternääristen) hiilien lukumäärä prosentteina hiiliatomien kokonaislukumäärästä. Toisin sanoen yli 80 prosenttia molekyylin hiiliatomeista on primäärisiä tai sekundäärisiä hiiliä, edullisesti yli 85 prosenttia.

Oleellisesti haarautumattoman ketjun omaavia alkyyliiryhmiä on valaistu esimerkkien avulla taulukossa A alla:

Taulukko A

Alkyyliifenolit

Lähtöaine-olefiini	Esimerkinomainen fenolirakenne	A (1)		B (2)		Yhteensä A & B	Primäärinen ja sekundäärinen määrä (3)
		A	B	A	B		
Propyleeni-tetrameeri (vertailu)		8	4			12	66
C30-dekeeni trimeeri		27	3			30	90
kun R on lineaarinen C8							15
C32-okteeni tetrameeri		28	4			32	83
kun R on lineaarinen C6							

- (1) A = primääriset & sekundääriset alkyylihiiliatomit
 (2) B = teritääriset & kvaternääriset alkyylihiiliatomit
 (3) $\frac{A}{A \& B}, 8$

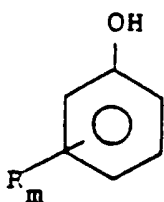
Edulliset α -olefiinioligomeerit (AOO:t) on johdettu C_{8-20} - α -olefiineista, edullisemmin C_{10-16} - α -olefiineista. Edulliset AOO:t ovat dimeerejä, trimeerejä, tetrimeerejä ja pentameerejä. Näiden karbamaattien alkyyliryhmä on edullisesti johdettu α -olefiinioligomeereistä, jotka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat: C_8 -tetrimeerit, C_{10} -trimeerit, C_{12} -trimeerit, C_{14} -dimeerit ja -trimeerit, C_{16} -dimeerit ja -trimeerit, C_{18} -dimeerit ja C_{20} -dimeerit.

Kuten edellä on kuvattu, näiden alkyylifenyyli-
 poly(oksipropyleeni)aminokarbamaattien alkyylisubstituentti on järjestetty niin sanottuun "väkkärämäiseen" konfiguraatioon. Tämä "väkkärämäinen" konfiguraatio on helposti erotettavissa alkyyliryhmistä, joissa hiilivetyketjut ovat kiinnittyneet alkyyliryhmän pisimmän ketjun päähän tai sen lähelle, so. 1 - 5 hiiliatomin päähän päästä. Siten yksinkertaisista α -olefiineista (verrattuna α -olefiinioligomeereihin) sekä niiden prekursoreista, mukaanlukien fenolit ja alkyylifenyyli-
 poly(oksipropyleeni)alkoholit, valmistettujen aminokarbamaattien alkyyliryhmät ovat "pääte"-konfiguraatiossa. Yhdisteet, joiden alkyyliryhmä on päätekonfiguraatiossa, on nimetty tässä "pääteyhdisteiksi", esimerkiksi C_{20-24} -päätealkyylifenolit ja päätealkyylis-
 karbamaatit.

Pääteyhdisteissä, kuten päätealkyylifenoleissa, on vain 1 pääketju, joka alkaa läheltä alkyyliryhmän kiinnityspistettä fenoliin. Pääteyhdisteitä ovat mm. yhdisteet, jotka on valmistettu saattamalla α -olefiinit reagoimaan fenolin kanssa tyypillisissä happoreaktion olosuhteissa.

Edullinen alkyylifenyyli-
 ryhmä

Edullinen tässä keksinnössä käytettävä alkyylifenyyli-
 poly(oksipropyleeni)aminokarbamaatin alkyylifenyyli-
 ryhmä saadaan vastaavasta alkyylifenolistä, jolla on kaava I alla:



I

5 jossa R on oleellisesti haarautumattoman ketjun omaava alkyyliryhmä, jossa on noin 25 - 50 hiiliatomia ja m on kokonaisluku 1 - 2.

R on edullisesti oleellisesti haarautumattoman ketjun omaava alkyyliryhmä, jossa on 28 - 50 hiiliatomia.
 10 Edullisemmin R on oleellisesti haarautumattoman ketjun omaava alkyyliryhmä, jossa on 30 - 45 hiiliatomia.

Kun m on yksi, alkyylifenyyli on monoalkyylifenyylili; kun taas m on kaksi, alkyylifenyyli on dialkyylifenyyli.

15 Edellä esitetyn kaavan I mukaiset alkyylifenolit valmistetaan saattamalla sopiva olefiini tai olefiiniseos reagoimaan fenolin kanssa alkyloivan katalyytin läsnä ollessa lämpötilassa, joka on noin 60 °C - 200 °C, ja edullisesti 125 °C - 180 °C, joko sellaisenaan tai oleellisesti
 20 ti inertissä liuottimessa atmosfäärin paineessa. Edullinen alkyloiva katalyytti on sulfonihappokatalyytti, kuten Amberlyst 15^R, jota toimittaa Rohm and Haas, Philadelphia, Pennsylvania.

Voidaan käyttää reagenssien moolisia suhteita. Kun
 25 käytetään moolisia suhteita, reaktio antaa dialkyylifenolin, monoalkyylifenolin ja reagoimattoman fenolin seoksen. Kuten edellä on mainittu, dialkyylifenolia ja monoalkyylifenolia voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettävien lisäaineiden valmistukseen, kun
 30 taas reagoimaton fenoli edullisesti poistetaan reaktion jälkeisestä seoksesta tavanomaisilla menetelmillä. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää molaarista fenoliylimäärää, so. 2 - 2,5 ekvivalenttia fenolia jokaista olefiiniekvivalenttia kohti niin, että reagoimatonta fenolia kierrätetään uudelleen. Jälkimmäinen menetelmä maksimoi monoal-
 35

kyylifenolin. Esimerkkejä inerteistä liuottimista ovat mm. bentseeni, tolueeni, klooribentseeni ja 250-ohennin, joka on aromaattisten aineiden, parafiinien ja nafteenien seos.

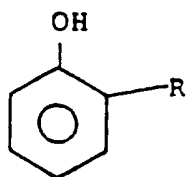
5 Edullinen alkyylifenyyliryhmä johdetaan väkkärämäisestä fenolista. Väkkärämäiset fenolit voidaan valmistaa α -olefiinioligomeereistä.

10 Käyttökelpoisten AOO-johdettujen alkyylifenolien keskimääräiset moolimassat ovat välillä 480 - 790, ja keskimääräiset alkyylihiilien lukumäärät ovat välillä 25 - 50, ja edullisesti 28 - 50. Edullisemmat keskimääräiset alkyylihiilien lukumäärät ovat välillä 30 - 45.

15 Vaihtoehtoisia menetelmiä tässä käytettyjen alkyylifenoliyhdisteiden valmistamiseksi on myös tutkittu. "Väkkärämäiset" alkyylifenolit voidaan syntetisoida useilla menetelmillä. Nämä menetelmät perustuvat tyypillisesti siihen, että joko muodostetaan etukäteen koko alkyyliryhmä ennen fenolin alkylointia, tai valmistetaan ensin alkyylifenoli, jota sen jälkeen käsitellään edelleen ja jossa alkyyliryhmällä on tarvittava toimivuus, jotta se voi edelleen kehittyä väkkärämäiseksi alkyylifenoliksi. Siten fenoli voidaan alkyloida joko väkkärämäisen olefiinin kanssa tai vastaavan alkoholin kanssa tai alkyylihalogenidin, kuten kloridin tai bromidin kanssa.

25 Lopullisen alkyylifenolin tarkka rakenne on vaikea ennustaa varmasti. Alkyloinnit karboniumioneja käyttäen johtavat atomin siirtoihin karboniumionimuodostuksen ja reaktion aikana. On myös tunnettua, että tällaisten alkylointisysteemien tuotteet voivat myös kärsiä atomin siirroista, dealkyloinneista ja uudelleenalkyloinneista reaktio-olosuhteissa. Siten tähän keksintöön sisällytetään erilaisia rakenteita.

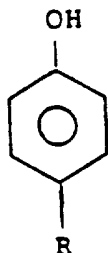
30 Erityisen edullisia monoalkyylifenoleja, joita käytetään tässä keksinnössä, ovat joko orto-monoalkyylifenolit, joilla on kaava II alla:



II

5

tai para-monoalkyyllifenolit, joilla on kaava III alla:

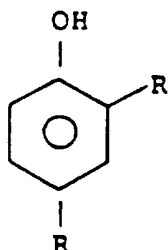


III

10

Erityisen edullisia dialkyyllifenoleja, joita käytetään tässä keksinnössä, ovat yleisesti 2,4-dialkyyllifenolit, joilla on kaava IV alla:

15

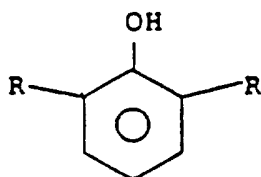


IV

20

vaikka siinä voi olla pieniä määriä 2,6-dialkyyllifenolia, jolla on kaava V alla:

25



V

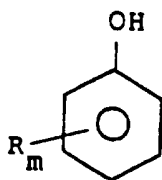
Edullinen poly(oksipropyleeni)komponentti

Alkyyllifenyylipoly(oksipropyleeni)polymeerit, joita käytetään tämän keksinnön mukaisten karbamaattien valmistuksessa, ovat monohydroksiyhdisteitä, so. alkoholeja, joita usein kutsutaan alkyyllifenyylipoly(oksipropyleeni)glykoleiksi ja ne on erotettava poly(oksipropyleeni)glykoleista (dioleista), jotka eivät ole alkyyllifenyylipäätteisiä, so. eivät ole päällystettyjä.

35

Alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)alkoholit valmistetaan propyleenioksidin additiolla alkyylifenoliin, jolla on kaava I, so.

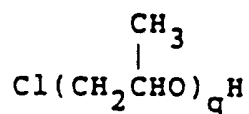
5



I

polymerointiolosuhteissa, jossa kaavassa R ja m ovat edellä määritellyt. Yleisesti poly(oksipropyleeni)polymeerien ketjun pituudet vaihtelevat, mutta niiden ominaisuudet muistuttavat läheisesti keskimääräisellä koostumuksella ja moolimassalla kuvattujen polymeerien ominaisuuksia. Jokainen poly(oksipropyleeni)polymeeri sisältää ainakin 1 oksipropyleeniyksikön, edullisesti 1 - noin 100 oksipropyleeniyksikköä, edullisemmin noin 5 - noin 50 oksipropyleeniyksikköä, ja edullisimmin noin 10 - noin 25 oksipropyleeniyksikköä. Näiden polymeerien valmistusmenetelmiä ja ominaisuuksia esitetään US-patenteissa nro:t 2 841 479 ja 2 782 240, jotka sisällytetään tähän viittauksella, sekä julkaisussa Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Volume 19, s. 507. Vaihtoehtoinen menetelmä alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)polymeerien valmistamiseksi, joissa polymeereissä on joko 1, 2 tai 3 oksipropyleeniyksikköä, käsittää yhdisteen käyttämisen, jolla yhdisteellä on kaava VI alla

25



VI

jossa q on kokonaisluku 1 - 3. Kun käytetään kaavan VI mukaista yhdistettä, valmistetaan ensin alkyylifenolin I fenoksidi, ja sen jälkeen se saatetaan reagoimaan kaavan VI mukaisen yhdisteen kanssa, jolloin saadaan haluttu alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)polymeeri, jossa on 1 - 3 oksipropyleeniyksikköä. Kaavan VI mukaisia yhdisteitä on

30

kaupallisesti saatavissa tai ne voidaan valmistaa alalla tunnetuilla menetelmillä.

Edullinen amiinikomponentti

Tässä keksinnössä käytettävän alkyylifenyyli-
5 (oksi-propyleeni)aminokarbamaatin amiiniryhmä on johdettu polyamiinista. Polyamiini saatetaan edullisesti reagoimaan alkyylifenyyli-
10 poly(oksi-propyleeni)klooriformaatin kanssa, jolloin saadaan alkyylifenyyli-
poly(oksi-propyleeni)amino-
karbamaattilisäaineita, joilla on käyttöä tämän keksinnön piirissä. Klooriformaatti itse saadaan alkyylifenyyli-
15 poly(oksi-propyleeni)alkoholista reaktiolla fosgeenin kanssa. Polyamiini, joka käsittää diamiinit, antaa tuotteena alkyylifenyyli-
poly(oksi-propyleeni)aminokarbamaatin, jossa on keskimäärin ainakin yksi emäksinen typpi-atomi karbamaatti-
20 molekyyliä kohti, so. typpi-atomi, joka on titrattavissa vahvalla hapolla. Polyamiinin hiilen suhde typeen on edullisesti noin 1:1 - noin 10:1.

Esimerkkejä edullisista polyamiineista ovat mm. etyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, di(trimetyleni)-
25 triamiini, diproyleenitriamiini, trietyleenitetramiini, tripropyleenitetramiini, tetraetyleenipentamiini ja pentaetyleeniheksamiini. Edullisimpia ovat C_{2-3} -alkyleenipolyamiinit, erityisesti alemmat polyalkyleenipolyamiinit, esim. etyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, propyleeni-
30 diamiini, diproyleenitriamiini, jne.

Monessa tapauksessa amiini, jota käytetään reagenssina tämän keksinnön mukaisen karbamaatin tuotannossa, ei ole yksittäinen yhdiste, vaan seos, jossa yksi tai useampi yhdiste on vallitsevana ja jolla on ilmoitettu
35 keskimääräinen koostumus. Esimerkiksi tetraetyleenipentamiinilla, joka on valmistettu polymeroimalla atsiridiinia tai dikloorietyleenin ja ammoniakkin reaktiolla, on sekä alemmat että ylemmät amiinijäsenet, esim. trietyleenitet-

5 ramiini, substituoidut piperatsiinit ja pentaetyleenihexamiini, mutta koostumus on pääosaksi tetraetyleenipentamiinia, ja kokonaisamiinikoostumuksen empiirinen kaava muistuttaa läheisesti tetraetyleenipentamiinin empiiristä kaavaa.

Edullinen alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatti

10 Kun edullinen alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)-komponentti ja edullinen polyamiinikomponentti on kuvattu, tämän keksinnön mukainen edullinen alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaattilisäaine saadaan liittämällä nämä komponentit yhteen karbamaattisidoksella, so.



20 jossa eetterihappea voidaan pitää alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)alkoholikomponentin päätehydroksyylihappena, ja karbonyyliryhmä -C(O)- saadaan edullisesti kytkentäaineella, esim. fosgeenilla.

25 Tässä keksinnössä käytettävässä alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatissa on ainakin yksi emäksinen typpi-atomi molekyyliä kohti. "Emäksinen typpi-atomi" on typpi-atomi, joka on titrattavissa vahvalla hapolla, esim. primäärinen, sekundäärinen tai tertiäärinen aminotyyppi, erotettuna esimerkiksi amidotypestä, so.



joka ei ole niin titrattavissa. Emäksinen typpi on edullisesti primäärisessä tai sekundäärisessä aminoryhmässä.

Alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatin keskimääräinen moolimassa on edullisesti 800 - 3 000 ja edullisimmin 1 000 - 2 500.

Hydrofiili-lipofiilitasapaino

5 On tärkeää, että suhteellisen hydrofiilinen propyleenioksidipolymeerinen runko on tasapainotettu alkyylifenolin hydrofobisilla alkyylihiilillä. Tämän keksinnön mukaisten aminokarbamaattien täytyy saavuttaa hyvä hydrofiili-lipofiilitasapaino (HLB), jotta niiden hiilivetyliukoisuus öljyyn on riittävä, ja siitä johtuen ne eivät 10 käyttäydy haitallisesti kampikammion lakkamaisen pinnan kannalta.

On todettu, että voiteluaineen hyvän liukoisuuden saavuttamiseksi alkyyliryhmän hiiliatomien määrän täytyy 15 olla noin kaksinkertainen propyleenioksidiyksikköjen määrään nähden. Jos esimerkiksi propyleenioksidiyksikköjen keskimääräinen lukumäärä on n , niin alkyyliketjussa, joka on kiinnittynyt fenoksiradikaaliin, tulisi olla suunnitteen $2n$ hiiliatomia; edullisesti välillä $2n - 4$ ja $2n + 4$ 20 hiiliatomia; edullisimmin välillä $2n$ ja $2n + 4$ hiiliatomia.

Alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatin valmistus

25 Tässä keksinnössä käytettävät lisäaineet voidaan valmistaa sopivimmin ensin saattamalla sopiva alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)alkoholi reagoimaan fosgeenin kanssa, jolloin saadaan alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)klooriformaatti. Sen jälkeen klooriformaatti saatetaan reagoimaan polyamiinin kanssa, jolloin saadaan haluttu 30 alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatti.

Aminokarbamaattien valmistus on esitetty US-patenteissa nro:t 4 160 648; 4 191 537; 4 197 409; 4 236 020; 4 243 798; 4 270 930; 4 274 837; 4 288 612; 4 512 610; ja 4 568 358, jotka sisällytetään tähän viittauksella. Yleisesti poly(oksipropyleeni)yhdisteen ja fosgeenin reaktio toteutetaan tavallisesti käyttäen oleellisesti ekvimolaarisia määriä, vaikka fosgeeniylimäärää voidaan käyttää reaktioasteen parantamiseksi. Reaktio voidaan toteuttaa lämpötiloissa, jotka ovat $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, edullisesti välillä $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reaktio menee tavallisesti loppuun $1/4$ - 5 tunnin aikana. Reaktioajat ovat tavallisesti välillä 2 - 4 tuntia.

Klooriformylointireaktiossa voidaan käyttää liuotinta. Sopivia liuottimia ovat mm. bentseeni, tolueni, jne.

Muodostuneen klooriformaatin reaktio amiinin kanssa voidaan toteuttaa puhtaana tai edullisesti liuoksessa. Voidaan käyttää lämpötiloja, jotka ovat $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, haluttu tuote voidaan saada vesipesulla ja poistamalla strippauksella mahdollinen jäljelle jäänyt liuotin tavallisesti tyhjän avulla.

Polyamiinin moolisuhde polyeetteriklooriformaattiin on yleensä välillä noin 2 - 20 moolia polyamiinia klooriformaattimoolia kohti, ja tavallisemmin 5 - 15 moolia polyamiinia klooriformaattimoolia kohti. Koska polyaminon polysubstituoinnin lopettaminen on yleensä toivottavaa, käytetään suuria mooliylimääriä polyamiinia. Lisäksi edullinen addukti on monokarbamaattiyhdiste, päinvastoin kuin bis(karbamaatti) tai disubstituoitu aminoesteri.

Reaktio tai reaktiot voidaan suorittaa reaktioliuottimen läsnä ollessa tai sitä ilman. Reaktioliuotinta käytetään yleensä silloin, kun on tarpeen vähentää reaktiotuotteen viskositeettia. Näiden liuottimien tulisi olla stabiileja ja inerttejä reagensseille ja reaktiotuotteel-

le. Reaktion lämpötilasta, kyseessä olevasta käytettävästä klooriformaatista, moolisuhteista, sekä reagenssien pitoisuuksista riippuen reaktioaika voi vaihdella alle 1 minuutista 3 tuntiin.

5 Kun reaktion on annettu tapahtua riittävän pitkän aikaa, reaktioseokselle suoritetaan uuttaminen hiilivetyvesi- tai hiilivety-alkoholi-vesiväliaineella tuotteen vapauttamiseksi mahdollisista alhaisen moolimassan omavista amiinisuoloista, jotka ovat muodostuneet, ja mahdollisesta reagoimattomasta diamiinista. Sen jälkeen tuote voidaan erottaa haihduttamalla liuotin. Jatkopuhdistus voidaan suorittaa pylväskromatografialla silikageelillä.

10 Tämän keksinnön mukaisen koostumuksen kyseessä olevasta sovellutuksesta riippuen reaktio voidaan toteuttaa väliaineessa, jossa sitä lopulta tullaan käyttämään, esim. polyeetterikantajissa tai oleofiilissä orgaanisessa liuottimessa tai niiden seoksissa, ja se voidaan muodostaa pitoisuuksina, jotka antavat detergenttikoostumus-

15 konsentraatin. Siten lopullinen seos voi olla muodossa, jossa se voidaan käyttää suoraan sekoittamalla polttoaineisiin.

20 Vaihtoehtoinen menetelmä tässä keksinnössä käytettävien alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)aminokarbamaattien valmistamiseksi käsittää aryylikarbonaattiväli-

25 tuotteen käytön. Toisin sanoen alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)alkoholi saatetaan reagoimaan aryyliklooriformaatin kanssa, jolloin muodostuu aryylikarbonaatti, joka sitten saatetaan reagoimaan polyamiinin kanssa, jolloin muodostuu aminokarbamaatti, jota käytetään tässä keksinnössä. Eri-

30 tyisen käyttökelpoisia aryyliklooriformaatteja ovat mm. fenyyliklooriformaatti, p-nitrofenyyliklooriformaatti, 2,4-dinitrofenyyliklooriformaatti, p-kloorifenyyliklooriformaatti, 2,4-dikloorifenyyliklooriformaatti ja p-tri-

35 fluorimetyylifenyyliklooriformaatti. Aryylikarbonaattiväli-

 lituotteen käyttö sallii konversion aminokarbamaateiksi,

5 jotka sisältävät lähes teoreettisen määrän emäksistä typpiä, vaikka käytetään pienempää polyamiiniylimäärää, so. polyamiinin moolisuhteen aryylikarbonaattiin ollessa yleensä 1:1 - noin 5:1, ja lisäksi sen avulla vältetään vetykloridin kehittyminen reaktiossa, jossa aminokarbamaatti muodostuu. Hydrokarbyylipäälyllystettyjen poly(oksi-alkyleeni)aminokarbamaattien valmistus aryylikarbonaattivälituotteen avulla on esitetty US-patenttihakemuksissa nro:t 586 533 ja 689 616, jotka sisällytetään tähän viittauksella.

10 Kuten alan ammattimiehet ymmärtävät, tämän keksinnön mukaiset aminokarbamaatit ovat monien yksittäisten yhdisteiden seoksia.

15 Alkyyliiryhmässä on tyypillisesti erilaisia hiilimääriä, koska lähtöaineina käytettävät olefiinit eivät ole yleensä puhtaita yhdisteitä, ja mille tahansa annetulle hiilimäärälle alkyyliiryhmässä on monia rakenneisomeerejä. Lisäksi saadaan yleensä mono- ja dialkyylifenoleja. Myös propyleenioksidiyksikköjen määrä on keskimääräinen lukumäärä ja erilaisilla molekyyleillä on jonkin verran erilainen PO-yksikköjen lukumäärä.

20 Tämän keksinnön piiriin kuuluvat myös täysin formuloidut voiteluöljyt, jotka sisältävät dispergointiin tehokkaan määrän alkyylifenyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaattia.

Täysin formuloitu koostumus sisältää:

1. alkenyyllisukkinimidiä,
2. ryhmän II metallin dihydrokarbyyliditiofosforihapposuolaa,
- 30 3. neutraalia tai yliemäksistä alkali- tai maa-alkalimetallihydrokarbyylisulfonaattia tai niiden seosta, ja
4. neutraalia tai yliemäksistä alkali- tai maa-alkalimetallialkyloitua fenaattia tai niiden seosta,
5. viskositeetti-indeksin (VI:n) parantajaa.

Alkenyylisukkinimidi on läsnä toimiakseen dispergoivana aineena ja estääkseen karstan muodostumista, jota karstaa muodostuu moottorin toiminnan aikana. Alkenyylisukkinimidit ovat alalla hyvin tunnettuja. Alkenyylisukkinimidit ovat polyolefiinipolymeerisubstituoidun meripihkahappoanhydridin ja amiinin, edullisesti polyalkyleenipolyamiinin, reaktiotuotteita. Polyolefiinipolymeerisubstituoidut meripihkahappoanhydridit saadaan polyolefiinipolymeerin tai sen johdannaisen reaktiolla maleiinihappoanhydridin kanssa. Näin saatu meripihkahappoanhydridi saatetaan reagoimaan amiiniyhdisteen kanssa. Alkenyylisukkinimidien valmistus on kuvattu alalla monia kertoja. Katso esimerkiksi US-patentit nro:t 3 390 082; 3 219 666; ja 3 172 892, joiden kuvaukset sisällytetään tähän viittauksella. Alkenyylisubstituoidun meripihkahappoanhydridin pelkistys antaa vastaavan alkyylisubstituoidun alkyylisukkinimidien tarkoitetaan sisältyvän termin "alkenyylisukkinimidi" piiriin. Tuote, joka käsittää pääasiallisesti mono- tai bis-sukkinimidiä, voidaan valmistaa säätelämällä reagenssien moolisuhteita. Siten esimerkiksi jos yksi mooli amiinia saatetaan reagoimaan yhden moolin kanssa alkenyyli- tai alkyylisubstituoitua meripihkahappoanhydridiä, valmistuu pääasiallisesti monosukkinimidituotetta. Jos kaksi moolia meripihkahappoanhydridiä saatetaan reagoimaan moolin kanssa polyamiinia, valmistuu bis-sukkinimidiä.

Erityisen hyviä tuloksia saadaan tämän keksinnön mukaisilla voiteluöljykoostumuksilla, kun alkenyylisukkinimidi on polyalkyleenipolyamiinin polyisobuteenisubstituoitu meripihkahappoanhydridi.

Polyisobuteeni, josta saadaan polyisobuteenisubstituoitu meripihkahappoanhydridi polymeroimalla isobuteenia, voi vaihdella koostumukseltaan suuresti. Keskimääräinen hiiliatomien lukumäärä voi olla välillä 30 tai alle - 250 tai yli, jolloin saadaan keskimääräinen moolimassa, joka on noin 400 tai alle - 3 000 tai yli. Polyisobuteeni-

molekyylin keskimääräinen hiiliatomien lukumäärä on edullisesti välillä noin 50 - noin 100, jolloin polyisobuteenien keskimääräinen moolimassa on noin 600 - noin 1 500. Polyisobuteenimolekyylin keskimääräinen hiiliatomien lukumäärä on edullisemmin noin 60 - noin 90 ja keskimääräinen moolimassa välillä noin 800 - 1 300. Polyisobuteeni saate-

5 taan reagoimaan maleiinihappoanhydridin kanssa hyvin tunnettujen menetelmien mukaisesti, jolloin saadaan polyisobuteenisubstituoitua meripihkahappoanhydridiä.

10 Valmistettaessa alkenyyllisukkinimidiä substituoitu meripihkahappoanhydridi saatetaan reagoimaan polyalkyleenipolyamiinin kanssa, jolloin saadaan vastaava sukkinimidi. Jokaisella polyalkyleenipolyamiinin alkyleeniradikaalilla on tavallisesti enintään noin 8 hiiliatomia. Alkyleeniradikaalien lukumäärä voi vaihdella enintään noin

15 kahdeksaan. Esimerkkejä alkyleeniradikaaleista ovat etyleeni, propyleeni, butyleeni, trimetyyleeni, tetrametyyleeni, pentametyyleeni, heksametyyleeni, oktametyyleeni, jne. Aminoryhmien lukumäärä on yleensä, mutta ei välttämättä,

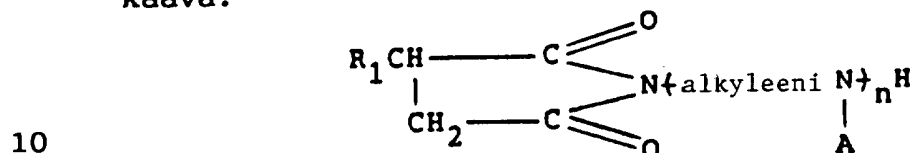
20 suurempi kuin amiinissa läsnä olevien alkyleeniradikaalien lukumäärä, so. jos polyalkyleenipolyamiinissa on 3 alkyleeniradikaalia, se sisältää tavallisesti 4 aminoradikaalia. Aminoradikaalien lukumäärä voi vaihdella niin, että se on enintään noin 9. Alkyleeniradikaali sisältää edullisesti noin 2 - noin 4 hiiliatomia, ja kaikki amiiniryhmät

25 ovat primäärisiä tai sekundäärisiä. Tässä tapauksessa amiiniryhmien lukumäärä ylittää alkyleeniryhmien lukumäärän yhdellä. Polyalkyleenipolyamiini sisältää edullisesti 3 - 5 amiiniryhmää. Erityisiä esimerkkejä polyalkyleenipolyamiineista ovat mm. etyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, trietyleenitetramiini, propyleenidiamiini, tripropyleenitetramiini, tetraetyleenipentamiini, trimetyleenidiamiini, pentaetyleeniheksamiini, di(trimetyyleeni)triamiini, tri(heksametyyleeni)tetramiini, jne.

30

Muita amiineja, jotka sopivat tässä keksinnössä käyttökelpoisen alkenyylisukkinimidin valmistamiseen, ovat mm. sykliset amiinit, kuten piperatsiini, morfoliini ja dipiperatsiinit.

5 Tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettävillä alkenyylisukkinimideillä on edullisesti seuraava kaava:



jossa:

15 a) R_1 on alkenyyliiryhmä, edullisesti oleellisesti tyydyttynyt hiilivety, joka on valmistettu polymeroimalla alifaattisia mono-olefiineja. R_1 on valmistettu edullisesti isobuteenista, ja sen keskimääräinen hiiliatomien lukumäärä ja keskimääräinen moolimassa on kuvattu edellä;

20 b) "Alkyleeni"-radikaali on oleellisesti hydrokarbyyliiryhmä, joka sisältää enintään noin 8 hiiliatomia ja edullisesti sisältää noin 2 - 4 hiiliatomia, kuten edellä on kuvattu;

25 c) A on hydrokarbyyliiryhmä, amiinisubstituoitu hydrokarbyyliiryhmä tai vety. Hydrokarbyyliiryhmä ja amiinisubstituoitujen hydrokarbyyliiryhmät ovat yleensä alkyyl- ja aminosubstituoituja edellä kuvattujen alkyleeniradikaalien alkyylialologeja. A on edullisesti vety;

d) n on kokonaisluku väliltä noin 1 - 10, ja edullisesti noin 3 - 5.

30 Termiin "alkenyylisukkinimidi" sisältyvät myös modifioitujen sukkinimidit, joita on esitetty US-patentissa nro 4 612 132, joka sisällytetään tähän viittauksella.

35 Alkenyylisukkinimidiä on läsnä tämän keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa tehokkaana määränä toimimaan dispergoivana aineena ja estämään moottorin toiminnan aikana muodostuneiden kontaminanttien karsta. Alkenyy-

lisukkinimidin määrä voi vaihdella noin 1 painoprosentista noin 20 painoprosenttiin kokonaisvoiteluöljykoostumuksesta. Edullisesti alkenyyllisukkinimidin määrä, joka on läsnä tämän keksinnön mukaisessa voiteluöljykoostumuksessa, on välillä noin 1 - noin 10 painoprosenttia kokonaiskoostumuksesta.

Alkali- tai maa-alkalimetallihydrokarbyylisulfonaatit voivat tarkoittaa joko petrolisulfonaattia, synteettisesti alkyloituja aromaattisia sulfonaatteja tai alifaattisia sulfonaatteja, kuten polyisobutyleenistä johdettuja. Yksi tärkeämmistä sulfonaattien toiminnoista on toimia detergenttinä ja dispergoivana aineena. Nämä sulfonaatit ovat alalla hyvin tunnettuja. Hydrokarbyyliryhmän hiiliatomien lukumäärän täytyy olla riittävä muuttamaan sulfonaattimolekyyli öljyliukoiseksi. Hydrokarbyyliosassa on edullisesti ainakin 20 hiiliatomia, ja se voi olla aromaattinen tai alifaattinen, mutta on tavallisesti alkyyliaromaattinen. Edullisimpia käytettäviksi ovat kalsium-, magnesium- tai bariumsulfonaatit, jotka ovat luonteeltaan aromaattisia.

Tietyt sulfonaatit valmistetaan tyypillisesti sulfonoimalla petrolifraktio, jossa on aromaattisia ryhmiä, tavallisesti mono- tai dialkyylibentseeniryhmiä, ja sen jälkeen muodostamalla sulfonihappoaineen metallisuola. Muita lähtöaineita, joita käytetään näiden sulfonaattien valmistamiseen, ovat mm. synteettisesti alkyloidut bentseenit ja alifaattiset hiilivedyt, jotka on valmistettu polymeroimalla mono- tai diolefiinia, esimerkiksi polyisobutenyyliiryhmä, joka on valmistettu polymeroimalla isobutteenia. Metallisuolat muodostetaan suoraan tai metateesillä käyttäen hyvin tunnettuja menettelyjä.

Sulfonaatit voivat olla neutraaleja tai yliemäksisiä, joiden emäsluvut ovat jopa noin 400 tai enemmän. Hiilidioksidi ja kalsiumhydroksidi tai -oksidi ovat tavallisimmin käytetyt aineet emäksisten tai yliemäksisten sul-

fonaattien tuottamiseksi. Voidaan käyttää neutraalien ja yliemäksisten sulfonaattien seoksia. Sulfonaatteja käytetään tavallisesti niin, että saadaan 0,3 - 10 paino-% kokonaiskoostumuksesta. Neutraaleja sulfonaatteja on edullisesti läsnä 0,4 - 5 paino-% kokonaiskoostumuksesta, ja yliemäksisiä sulfonaatteja on läsnä noin 0,3 - 3 paino-% kokonaiskoostumuksesta.

Fenaatit tässä keksinnössä käytettävänä ovat tavanomaisia tuotteita, jotka ovat alkyloitujen fenolien alkali- tai maa-alkalimetallisuoloja. Yksi fenaattien toimintoista on toimia detergentteinä ja dispergoivina aineina. Muiden tekijöiden lisäksi se estää kontaminanttien karstanmuodostusta, joka karsta muodostuu moottorin toimissa korkeassa lämpötilassa. Fenolit voivat olla mono- tai polyalkyloituja.

Alkyylifenaatin alkyyliosa on läsnä antaakseen fenaatille öljyliukoisuuden. Alkyyliosa voidaan saada luonnossa esiintyvistä tai synteettisistä lähteistä. Luonnossa esiintyviä lähteitä ovat mm. petrolihiilivedyt, kuten valkoöljy ja -vaha. Koska hiilivetyosa on peräisin petrolisista, se on erilaisten hydrokarbyyliryhmien seos, jonka spesifinen koostumus riippuu kyseessä olevasta öljymateriaalista, jota käytettiin lähtöaineena. Sopivia synteettisiä lähteitä ovat mm. erilaiset kaupallisesti saatavissa olevat alkeenit ja alkaanijohdannaiset, jotka saatettaessa reagoimaan fenolin kanssa antavat alkyylifenolin. Sopivia saatuja radikaaleja ovat mm. butyyli, heksyyli, oktyyli, dekyyli, dodekyyli, heksadekyyli, eikosyyli, trikontyyli ja vastaavat. Muita sopivia alkyyliradikaalin synteettisiä lähteitä ovat mm. olefiinipolymeerit, kuten polypropyleeni, polybutyleeni, polyisobutyleeni ja vastaavat.

Alkyyliryhmällä voi olla haarautumaton ketju tai haarautunut ketju, se voi olla tyydyttynyt tai tyydyttymätön (jos se on tyydyttymätön, se sisältää edullisesti enintään 2 ja yleensä enintään 1 olefiinisesti tyydytty-

mättömän kohdan). Alkyyli-radikaalit sisältävät yleensä 4 - 30 hiiliatomia. Yleisesti kun fenoli on monoalkyyli-substituoitu, alkyyli-radikaalin tulisi sisältää ainakin 8 hiiliatomia. Fenaatti voidaan haluttaessa sulfuroida. Se voi olla joko neutraali tai yliemäksinen ja jos se on yliemäksinen, sen emäsluku on jopa 200 - 300 tai enemmän. Neutraalien ja yliemäksisten fenaattien seoksia voidaan käyttää.

Fenaatteja on tavallisesti läsnä öljyssä 0,2 - 27 paino-% kokonaiskoostumuksesta. Neutraaleja fenaatteja on edullisesti läsnä 0,2 - 9 paino-% kokonaiskoostumuksesta, ja yliemäksisiä fenaatteja on läsnä 0,2 - 13 paino-% kokonaiskoostumuksesta. Edullisimmin yliemäksisiä fenaatteja on läsnä 0,2 - 5 paino-% kokonaiskoostumuksesta. Edullisia metalleja ovat kalsium, magnesium, strontium tai barium.

Sulfuroidut maa-alkalimetallialkyylifenaatit ovat edullisia. Näitä suoloja saadaan erilaisilla menetelmillä, kuten käsittelemällä maa-alkalimetalli-emäksen ja alkyyli-fenolin neutralointituotetta rikillä. Tavallisesti rikki, joka on alkuainemuodossa, lisätään neutralointituotteeseen ja saatetaan reagoimaan korotetuissa lämpötiloissa, jolloin saadaan sulfuroitu maa-alkalimetallialkyylifenaatti.

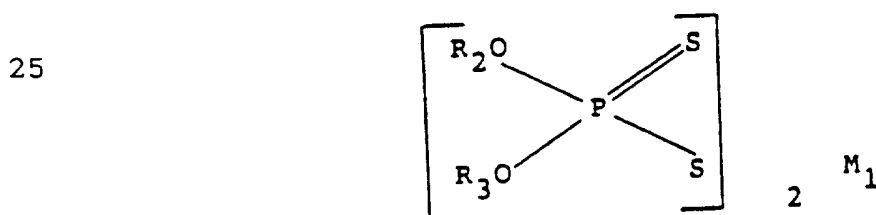
Jos maa-alkalimetalli-emästä lisätään neutralointireaktion aikana enemmän kuin on tarpeen fenolin neutraloimiseksi, saadaan emäksinen sulfuroitu maa-alkalimetallialkyylifenaatti. Katso esimerkiksi menetelmä Walker et al., US-patentti nro 2 680 096. Lisätty emäksisyys voidaan saada lisäämällä hiilidioksidia emäksiseen sulfuroituun maa-alkalimetallialkyylifenaattiin. Ylimääräinen maa-alkalimetalli-emäs voidaan lisätä sulfurointivaiheen jälkeen, mutta lisätään sopivasti samaan aikaan kuin maa-alkalimetalli-emäs lisätään fenolin neutraloimiseksi.

Hiilidioksidi ja kalsiumhydroksidi tai -oksidi ovat yleisimmät tavallisesti käytetyt aineet emäksisten tai "yliemäksisten" fenaattien valmistamiseksi. Menetelmä,

jossa valmistetaan emäksisiä sulfuroituja maa-alkalimetallialkyyylifenaatteja lisäämällä hiilidioksidia, on esitetty julkaisussa Hanneman, US-patentti nro 3 178 368.

Ryhmän II metallien dihydrokarbyyliditiofosforihapposuoloilla on käyttökestävyys-, antioksidantti- ja lämpöstabiilisuusominaisuuksia. Ryhmän II metallien fosforiditiohapposuoloja on kuvattu aikaisemmin. Katso esimerkiksi US-patentti nro 3 390 080, palstat 6 ja 7, joissa näitä yhdisteitä ja niiden valmistusta on kuvattu yleisesti. Ryhmän II metallien dihydrokarbyyliditiofosforihapposuolojen, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisessa voiteluöljykoostumuksessa, jokainen hydrokarbyyliradikaali sisältää sopivasti noin 4 - noin 12 hiiliatomia, ja ne voivat olla samoja tai erilaisia ja ne voivat olla aromaattisia, alkyyylejä tai sykloalkyyylejä. Edullisia hydrokarbyyliryhmiä ovat alkyylyryhmät, jotka sisältävät 4 - 8 hiiliatomia ja joista ovat esimerkkejä butyyli, isobutyyli, sec-butyyli, heksyyli, isoheksyyli, oktyyli, 2-etyyliheksyyli ja vastaavat. Metalleja, jotka sopivat näiden suolojen muodostamiseen, ovat mm. barium, kalsium, strontium, sinkki ja kadmium, joista sinkki on edullinen.

Ryhmän II metallin dihydrokarbyyliditiofosforihapposuolalla on edullisesti seuraava kaava:



30 jossa:

e) R_2 ja R_3 merkitsevät toisistaan riippumatta hydrokarbyyliradikaaleja, kuten edellä on kuvattu, ja

f) M_1 on ryhmän II metallin kationi, kuten edellä on kuvattu.

Ditiofosforisuolaa on läsnä tämän keksinnön mukaisissa voiteluöljykoostumuksissa määrä, joka on tehokas inhiboimaan voiteluöljyn kulumista ja hapettumista. Määrä on välillä noin 0,1 - noin 4 painoprosenttia kokonaiskoostumuksesta. Suolaa on edullisesti läsnä määrä, joka on välillä noin 0,2 - noin 2,5 painoprosenttia kokonaisvoiteluöljykoostumuksesta. Lopullinen voiteluöljykoostumus sisältää tavallisesti 0,025 - 0,25 paino-% fosforia ja edullisesti 0,05 - 0,15 paino-%.

Viskositeetti-indeksin (VI:n) parantajat ovat joko ei-dispergoivia tai dispergoivia VI-parantajia. Ei-dispergoivat VI-parantajat ovat tyypillisesti hydrokarbyylipolymeerejä, jotka käsittävät kopolymeerit ja terpolymeerit. Tyypillisiä hydrokarbyylikopolymeerejä ovat etyleenin ja propyleenin kopolymeerit. Tällaisia ei-dispergoivia VI-parantajia on esitetty US-patenteissa nro:t 2 700 633; 2 726 231; 2 792 288; 2 933 480; 3 000 866; 3 063 973; ja 3 093 621, jotka sisällytetään tähän viittauksella niiden ei-dispergoivia VI-parantajia koskevien tietojen osalta.

Dispergoivat VI-parantajat voidaan valmistaa funktionalisoimalla ei-dispergoivat VI-parantajat. Ei-dispergoivat hydrokarbyylikopolymeeri- ja -terpolymeeri-VI-parantajat voidaan esimerkiksi funktionalisoida tuottamaan aminoituja hapetettuja VI-parantajia, joilla on dispergoivat ominaisuudet ja keskimääräinen moolimassa, joka on 1 500 - 20 000. Tällaisia funktionalisoituja dispergoivia VI-parantajia on esitetty US-patenteissa nro:t 3 864 268; 3 769 216; 3 326 804 ja 3 316 177, jotka sisällytetään tähän viittauksella niiden tällaisia dispergoivia VI-parantajia koskevien tietojen osalta.

Muita dispergoivia VI-parantajia ovat mm. amiiniokkastetut akryylipolymeerit ja kopolymeerit, joissa yksi monomeeri sisältää ainakin yhden aminoryhmän. Tyypillisiä koostumuksia on kuvattu GB-patentissa nro 1 488 382; ja US-patenteissa nro:t 4 89 794 ja 4 025 452, jotka sisälly-

tetään tähän viittauksella niiden tällaisia dispergoivia VI-parantajia koskevien tietojen osalta.

5 Ei-dispergoivia ja dispergoivia VI-parantajia käytetään yleisesti 5 - 20 painoprosenttia voiteluöljykoostumuksessa.

Polttoainekoostumuksia

10 Tämän keksinnön mukaisia alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)aminokarbamaatteja käytetään yleensä hiilivetytislepolttoaineissa. Tämän lisäaineen oikea pitoisuus, joka on välttämätön, jotta saavutettaisiin haluttu detergentsi- ja dispergointivaikutus, vaihtelee riippuen käytetystä polttoainetyypistä, muiden detergenttien läsnäolosta, dispergoivista aineista ja muista lisäaineista, jne. Yleisesti tarvitaan kuitenkin 30 - 5 000 paino-osaa miljoonaa kohti (ppm) ja edullisesti 100 - 500 ppm ja edullisemmin 200 - 300 ppm alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)-aminokarbamaattia yhtä osaa kohti peruspolttoainetta, jotta saavutettaisiin parhaat tulokset. Kun muita detergentejä on läsnä, voidaan käyttää pienempää määrää alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)aminokarbamaattia. Ainoastaan kaasutindetergenttinä käyttöä varten alemmat pitoisuudet, esimerkiksi 30 - 70 ppm, voivat olla edullisia. Korkeammat pitoisuudet, so. 2 000 - 5 000 ppm, voivat johtaa karstapuhdistusvaikutukseen palotilassa.

25 Karstansäätelylisäaineet voidaan myös formuloida konsentraateiksi käyttäen inerttiä stabiilia oleofiilistä orgaanista liuotinta, joka kiehuu välillä noin 150 - 400 °F. Edullisesti käytetään alifaattista tai aromaattista hiilivetyliuotinta, kuten bentseeniä, toluenia, ksyleenä tai korkeammassa lämpötilassa kiehuvia aromaattisia aineita tai aromaattisia ohentimia. Alifaattiset alkoholit, joissa on noin 3 - 8 hiiliatomia, kuten isopropanoli, isobutyylkarbinoli, n-butanoli ja vastaavat, yhdistelmänä hiilivetyliuottimien kanssa sopivat myös käytettäväksi 30 detergentti-dispergoivien lisäaineiden kanssa. Konsentraa- 35

tissa lisäaineen määrä on tavallisesti vähintään 5 painoprosenttia ja ei yleensä ylitä 50 painoprosenttia, edullisesti se on 10 - 30 painoprosenttia.

5 Kun käytetään tiettyjä tämän keksinnön mukaisia alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)aminokarbamaatteja, erityisesti sellaisia, joissa on useampia kuin 1 emäksinen tyyppi, voi olla toivottavaa vielä lisätä emulsiota hajottavaa ainetta bensiini- tai dieselpolttoainekoostumukseen. Näitä emulsiota hajottavia aineita lisätään yleensä 1 - 15 10 ppm polttoainekoostumukseen. Sopivia emulsiota hajottavia aineita ovat esimerkiksi L-1562^R, suuren moolimassan omaava glykolipäälllystetty fenoli, jota toimittaa Petrolite Corp., Tretolite Division, St. Louis, Missouri, ja OLOA 2503Z^R, jota toimittaa Chevron Chemical Company, San 15 Fracisco, California.

Bensiinipolttoaineisiin voidaan myös sisällyttää muita polttoainelisiäaineita, kuten nakutuksen estoaineita, esim. metyyli-syklopentadienyylimangaanitrikarbonyyliä, tetrametyyliä tai tetraetyylilyijyä, tai muita dispergoivia aineita tai detergenttejä, kuten erilaisia substituoituja sukkinimidejä, amiineja, jne. Niihin voidaan sisällyttää myös lyijyn poistajia, kuten aryylihalogenideja, esim. diklooribentseeniä tai alkyylihalogenideja, esim. etyleenidibromidia. Lisäksi voi olla läsnä antioksidantteja, metallideaktivaattoreja ja emulsiota hajottavia aineita. 20 25

Dieselpolttoaineissa voidaan käyttää muita hyvin tunnettuja lisäaineita, kuten jähmetyspisteen alentajia, virtauksen parantajia, setaaniparantajia, jne.

30 Voiteluöljykoostumuksia

Tämän keksinnön mukaiset alkyylifenyyli-poly(oksipropyleeni)aminokarbamaatit ovat käyttökelpoisia dispergoivina lisäaineina, kun niitä käytetään voiteluöljyissä. Kun niitä käytetään tällä tavoin, lisäainetta on tavallisesti läsnä 0,2 - 10 painoprosenttia kokonaiskoostumuses- 35

ta, edullisesti noin 0,5 - 8 painoprosenttia ja edullisem-
min noin 1 - 6 painoprosenttia. Tämän keksinnön mukaisten
lisäainekoostumusten kanssa käytettävä voiteluöljy voi
olla mineraaliöljy tai synteettinen öljy, jolla on voite-
luaineviskositeetti, ja se sopii käytettäväksi polttomoot-
5 torin kampikammiossa. Kampikammion voiteluöljyjen visko-
siteetti on tavallisesti noin 1300 CSt 0 °F:ssa - 22,7 CSt
210 °F:ssa (99 °C:ssa). Voiteluöljyt voidaan saada syn-
teettisistä tai luonnollisista lähteistä. Tämän keksinnön
10 mukaisessa perusöljyssä käytettäviä mineraaliöljyjä ovat
mm. parafiiniset, nafteeniset ja muut öljyt, joita taval-
lisesti käytetään voiteluöljykoostumuksissa. Synteettisiä
öljyjä ovat sekä hiilivetysynteettiset öljyt että synteet-
tiset esterit. Käyttökelpoisia synteettisiä hiilivetyöljy-
15 jä ovat mm. nestemäiset α -olefiinien polymeerit, joilla on
oikea viskositeetti. Erityisen käyttökelpoisia ovat hydra-
tut nestemäiset C_{6-12} - α -olefiinien oligomeerit, kuten 1-de-
keenitrimeeri. Samoin voidaan käyttää alkyylibentseenejä,
joilla on oikea viskositeetti, kuten didodekyylibentsee-
20 niä. Käyttökelpoisia synteettisiä estereitä ovat sekä mo-
nokarboksyylihapon että polykarboksyylihappojen esterit,
sekä monohydroksialkanolit ja polyolit. Tyypillisiä esi-
merkkejä ovat didodekyyliadipaatti, pentaerytritolitetra-
kaproaatti, di-2-etyyliheksyyliadipaatti, dilauryylise-
25 basaatti ja vastaavat. Myös kompleksiestereitä, jotka on
valmistettu mono- ja dikarboksyylihapon ja mono- ja dihyd-
roksialkanolien seoksista, voidaan käyttää.

Hiilivetyöljyjen seokset synteettisten öljyjen
kanssa ovat myös käyttökelpoisia. Esimerkiksi käyttämällä
30 seoksia, joissa on 10 - 25 painoprosenttia hydrattua 1-de-
keenitrimeeriä ja 75 - 90 painoprosenttia 150 SUS (100 °F)
mineraaliöljyä, saadaan erinomainen voiteluöljyperusta.

Lisäainekonsentraatit sisältyvät myös tämän kek-
sinnön piiriin. Tämän keksinnön mukaiset konsentraatit
35 käsittävät tavallisesti noin 90 - 50 painoprosenttia öljy-

5 jyä, jolla on voiteluaineviskositeetti, ja noin 10 - 50
painoprosenttia tämän keksinnön mukaista lisäainetta. Kon-
sentraatit sisältävät tyypillisesti riittävästi laimennin-
ta, jotta ne ovat helppoja käsitellä kuljetuksen ja varas-
toinnin aikana. Sopivia laimentimia konsentraateille ovat
mitkä tahansa inertit laimentimet, edullisesti öljy, jolla
on voiteluaineviskositeetti, niin, että konsentraatti voi-
daan helposti sekoittaa voiteluöljyjen kanssa voiteluöljy-
koostumusten valmistamiseksi. Sopivilla voiteluöljyillä,
10 joita voidaan käyttää laimentimina, on tyypillisesti vis-
kositeetit, jotka ovat välillä noin 35 - noin 500 Saybolt
Universal Seconds (SUS) 100 °F:ssa (38 °C:ssa), vaikka
öljyä, jolla on voiteluaineviskositeetti, voidaan käyttää.

15 Muita lisäaineita, joita voi olla läsnä koostumuk-
sessa, ovat mm. ruosteenestoaineet, vaahdonestoaineet,
korroosioinhibiittorit, metallideaktivaattorit, jähmetys-
pisteen alentajat, antioksidantit, ja erilaiset muuten
hyvin tunnetut lisäaineet.

20 Seuraavat esimerkit esitetään tämän keksinnön eri-
tyisesti havainnollistamiseksi. Näitä esimerkkejä ja ha-
vaintoesityksiä ei tule pitää millään tavalla tämän kek-
sinnön piiriä rajoittavina.

Esimerkkejä

Esimerkki A

25 α -olefiinioligomeerien (C_{14} -johdettujen) valmistus
käyttäen sulfonihappokatalyyttiä

30 Tämä esimerkki kuvaa α -olefiinioligomeerejä, jotka
ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä. Kuivaan 500 ml:n
kolmikaulaiseen pyöreäpohjaiseen kolviin, joka oli varus-
tettu kuumennusvaipalla, mekaanisella sekoittimella ja
jäähdyttimellä, vietiin 200 grammaa C_{14} - α -olefiinia (Chev-
ron Chemical Co., San Francisco) ja 10 grammaa kokeellista
alumiinioksidituettua fluorisulfonihappokatalyyttiä (DOW
XUS 40036,07), jota on saatavissa Dow Chemical Companyltä.
35 Näitä aineosia kuumennettiin ja sekoitettiin käyttäen typ-

peä suojakaasuna 25 h 185 °C:ssa. Tänä aikana tumma reaktioseos puhdistettiin mahdollisista C₁₄-epäpuhtausjäänteistä kuumentamalla tyhjössä, suodatettiin. Tuote analysoitiin SFC:llä, jolloin tuli ilmi olefiinidimeerin 95/5-suhde trimeeriin. Tämä tuote käytettiin fenoliaalkylointiin ilman jatkopuhdistusta. Tätä tuotetta ei saatu kiteytymään kovin alhaisissa lämpötiloissa, ja sen katsottiin sellaisenaan olevan vahaton.

Esimerkki B

10 α-olefiinioligomeerien (C₁₄-johdettujen) valmistus käyttäen BF₃:a

Tämä esimerkki kuvaa myös α-olefiinioligomeerejä, jotka ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä. Tässä esimerkissä esimerkin A C₁₄-α-olefiini oligomeroitiin käyttäen booritrifluoridikaasua ja alkoholia kokatalyyttinä, kuten esimerkiksi US-patenteissa nro:t 4 238 343 ja 4 045 507 on kuvattu. Valmistettiin suunnilleen 2 ½ gallon kirkasta vaaleankeltaista nestettä, joka sisälsi suunnilleen 67 % dimeeriä, 25 % trimeeriä ja 8 % tetrameeri/pentameeri-yhdistelmää. Tämä seos, jonka keskimääräinen moolimassa oli 472, muutettiin väkkärämäiseksi alkyylifenoliksi ilman jatkopuhdistusta. Tämä tuote oli ei-viskoosi neste huoneenlämpötilassa ja sen alapuolella, ja sen katsottiin sellaisenaan olevan vahaton.

25 Esimerkki C

α-olefiinioligomeerien (C₁₆-johdettujen) valmistus
Tämä esimerkki kuvaa oligomeerejä, jotka ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä. Noudatettiin esimerkin A menettelyä C₁₆ C₁₆-α-olefiininä. Saatu tuote oli suunnilleen 95/5-suhteinen dimeerien ja trimeerien seos. Tämä tuote oli ei-viskoosi neste huoneenlämpötilassa ja sen alapuolella, ja sen katsottiin sellaisenaan olevan vahaton.

Esimerkki 1A

Väkkärämäisten alkyylifenolien valmistus esimerkin B (C_{14} -johdetuista) oligomeereistä

5 Yhden litran kolmikaulakolviin, joka oli varustettu kuumennusvaipalla, mekaanisella sekoittimella ja jäähdyyttimellä, vietiin 310 grammaa (0,66 mol) esimerkin B BF₃-valmistettuja olefiinioligomeerejä. Neste kuumennettiin 85 °C:seen, minkä aikana lisättiin 344 grammaa (3,83 mol) nestemäistä fenolia ja sen jälkeen 65 grammaa 10 kuivaa Amberlist 15:a. Sen jälkeen reaktioseosta kuumennettiin 24 tuntia 150 °C:ssa, minkä aikana hartsi poistettiin kuumaimusuodatuksella. Ylimääräinen fenoli poistettiin tyhjätilauksella, jolloin saatiin 343 g ei-viskoosia meripihkanväristä väkkärämäistä alkyylifenolia (343 grammaa; 15 hydroksyylliluku = 105,4). Tämän fenolin keskimääräinen alkyylihiilipitoisuus oli 36 hiiliatomia. Tämä tuote muutettiin polyoksipropyleenialkoholiksi ilman jatkopuhdistusta. Tämä fenoli oli ei-viskoosi neste huoneenlämpötilassa ja se muuttui paksuksi öljyksi alemmassa lämpötilassa. Ei havaittu vahan muodostusta. 20

Esimerkki 1B

Väkkärämäisten alkyylifenolien valmistus esimerkin C oligomeereistä

25 Esimerkin C C_{16} -johdettua olefiinioligomeeriä käytettiin fenolin alkylointiin tavalla, joka oli samanlainen kuin esimerkissä 1A kuvattu. Saadun väkkärämäisen alkyylifenolin keskimääräinen alkyylihiilipitoisuus oli 34 hiiliatomia.

Vertailuesimerkki 1C

30 C_{20-24} -päätealkyylifenolin valmistus

5 litran kolviin, joka oli varustettu sekoittimella, Dean-Stark-loukulla, jäähdyyttimellä ja typen sisäänmenolla ja ulostulolla, lisättiin 500 g oleellisesti haurautumattoman ketjun omaavaa C_{20-24} - α -olefiiniseosta (li- 35 kimääräinen olefiinipitoisuus, C_{18} alle 1 %; C_{20} 49 %; C_{22}

42 %; C_{24} 8 %; C_{26} yli 0,1 %), jossa koko olefiinifraktiossa ainakin 15 mooli-% mainituista olefiineista sisältää vinyliidiiniryhmiä (C_{20-24} - α -olefiineja on saatavissa Chevron Chemical Companyltä, San Francisco, CA), 656 grammaa fenolia ja 75 grammaa sulfonihappokationinvaihtohartsia (polystyreenisilloitettu divinyylibentseenillä) katalyyttiä (Amberlyst 15^R, toimittaja Rohm and Haas, Philadelphia, PA). Reaktioseos jakotislattiin kuumentamalla tyhjässä, ja tuote suodatettiin kuumana piimaalla, jolloin saatiin 1050 grammaa C_{20-24} -päätealkyylifenolia, jonka hydroksyylliluku oli 120 (so. mg KOH/g näytettä) ja para-alkyylifenolipitoisuus suunnilleen 45 %. Tämä fenoli oli alhaisessa lämpötilassa sulava vaha huoneenlämpötilassa.

Vertailuesimerkki 2A

15 C_{20-28} -päätealkyylifenolin valmistus
2 litran kolviin, joka oli varustettu sekoittimella, Dean-Stark-loukulla, jäähdyttimellä ja typen sisäänmenolla ja ulostulolla, lisättiin 674 g oleellisesti haarautumattoman ketjun omaavaa C_{20-28} - α -olefiiniseosta (olefiinipitoisuus: C_{18} 2 %; C_{20} 28 %; C_{22} 19 %; C_{24} 13 %; C_{26} 21 %; C_{28} 11 %; ja C_{30} yli 6 %), jossa koko olefiinifraktiossa ainakin 20 mooli-% mainituista olefiineista sisältää vinyliidiiniryhmiä (C_{20-24} - α -olefiineja ja C_{24-28} - α -olefiineja on saatavissa Chevron Chemical Companyltä, San Francisco, CA, ja ne sekoitetaan sen jälkeen fysikaalisesti yhtäsuurina mooliosuuksina, jolloin saadaan C_{20-28} -olefiiniseos), 211,5 grammaa fenolia, 43 grammaa sulfonihappokationinvaihtohartsia (polystyreenisilloitettu divinyylibentseenillä) katalyyttiä (Amberlyst 15^R, toimittaja Rohm and Haas, Philadelphia, PA). Reaktioseosta kuumennettiin noin 140 °C:ssa 8 tuntia sekoittaen ja typpi-atmosfäärissä. Reaktioseos jakotislattiin kuumentamalla tyhjässä, ja tuote suodatettiin kuumana piimaalla, jolloin saatiin 574 grammaa C_{20-28} -alkyylifenolia, jonka hydroksyylliluku oli 110 ja para-alkyylifenolipitoisuus 56 %. Tässä alkyylifenolis-

sa oli suunnilleen 26 % dialkyyylifenolia ja sen keskimääräinen alkyylihiililuku oli 29. Tämä tuote oli huoneenlämpötilassa kovaa vahaa.

Vertailuesimerkki 2B

5 Vähän dialkyyliä sisältävän C_{20-28} -päätealkyyylifenolin valmistus

Käytettiin esimerkin 2A menettelyä, paitsi että käytettiin 966 g C_{20-28} - α -olefiineja ja 211,5 g fenolia. Saadussa alkyylifenolissa oli suunnilleen 6 % dialkyyylifenolia, ja sen keskimääräinen hiililuku oli 24. Tämä tuote oli vaha huoneenlämpötilassa.

Vertailuesimerkki 2C

Keskimäärin C_{26} -päätealkyyylifenolin valmistus

15 Erillisessä menettelyssä esimerkin 2B vähän dialkyyliä sisältävä C_{20-24} -fenoli alkyloitiin uudelleen käyttäen lisäksi 10 % C_{20-24} - α -Chevron-olefiinia (esimerkissä 1C kuvatuissa olosuhteissa). Tämä reaktio antoi siten alkyylifenolin, joka koostui suunnilleen 16 %:sta dialkyyylifenolilajeja. Keskimääräinen alkyylihiilimäärä oli 26. Tämä tuote oli vaha huoneenlämpötilassa.

Vertailuesimerkki 3

Tetrapropenyylifenolin valmistus

25 2 litran kolviin, joka oli varustettu sekoittimella, Dean-Stark-loukulla, jäädyttimellä ja typen sisäänmenolla ja ulostulolla, lisättiin 567 grammaa tetrapropyleeniä, 540 grammaa fenolia, 72 grammaa sulfonihappokationinvaihtohartsin (polystyreenisilloitettu divinyylibentseenillä) katalyyttiä (Amberlyst 15^R, toimittaja Rohm and Haas, Philadelphia, PA). Reaktioseos kuumennettiin 30 110 °C:seen noin 3 tunniksi sekoittaen typpi-atmosfäärissä.

35 Reaktioseos jakotislattiin kuumentamalla tyhjässä, ja muodostunut tuote suodatettiin kuumana piimaan yli, jolloin saatiin 626 grammaa tetrapropenyylifenolia, jonka hydroksyylihiililuku oli 205 ja para-alkyyylifenolipitoisuus 96 %.

Vertailuesimerkki 4

C₂₀₋₂₈-päätealkyyllifenolipoly(oksipropyleeni)alkoholin valmistus

Kuivattuun 12 litran 3-kaulakolviin lisättiin typ-
5 piatmosfäärissä 3,5 litraa tolueenia ja 2020,5 grammaa
(4,61 moolia) C₂₀₋₂₈-päätealkyyllifenolia, joka oli valmis-
tettu samalla tavalla kuin esimerkissä 2A. Systemi lämmi-
tettiin suunnilleen 60 °C:seen, ja lisättiin 60 grammaa
(1,54 moolia) metallista kaliumia, joka oli leikattu pie-
10 niksi paloiksi, hitaasti ja sekoittaen voimakkaasti. Reak-
tiosysteemin lämpötilan annettiin nousta tämän lisäyksen
aikana, ja se saavutti suunnilleen 100 °C. 2 ½ tunnin ku-
luttua kaikki metallinen kalium oli liuennut. Sen jälkeen
reaktiosysteemin annettiin jäähtyä 60 °C:seen. Sen jälkeen
15 systeemiin lisättiin 4552 grammaa (78,37 moolia) propylee-
nioksidia lisäyssuppilon avulla lisäysnopeudella, joka oli
riittävän hidas, jotta vältettiin kaasun jäähtytyssyste-
min tulviminen. Sitten systeemiä palautusjäähdytettiin
varovasti 72 tuntia, jossa vaiheessa lämpötila nousi
20 110 °C:seen, ja sitä pidettiin siinä vielä 3 tuntia. Sen
jälkeen systeemi jäähdytettiin 60 °C:seen, ja reaktio py-
säytettiin lisäämällä 0,54 litraa 3 N HCl-liuosta. Sitten
systeemi kuivattiin atseotrooppisella tislauksella. Sen
jälkeen systeemi laimennettiin 10 litralla heksaania, jota
25 uutettiin sitten kolme kertaa lievästi emäksisellä suola-
vesiliuoksella (pH ≈ 8 - 9). Jokaisessa uutossa muodostui
raja-alue vesipitoisen liuoksen ja heksaaniliuoksen välil-
le. Raja-alue sekä vesipitoinen liuos heitettiin pois kun-
kin uuton jälkeen. Saatu heksaaniliuos jakotislattiin ja
30 kuivattiin korotetussa lämpötilassa ja suurtyhjössä, jol-
loin saatiin 4450 grammaa otsikon yhdistettä kevyenä öljy-
nä, jonka moolimassa oli suunnilleen 1435 ja hydroksyyli-
luku 39. Tuotteessa oli keskimäärin 17 PO-yksikköä. Tämä
menettely toistettiin, jolloin saatiin jäljempänä esimerk-

kinä 13 luetteloitu tuote. Tämä tuote oli vahamainen tahna huoneenlämpötilassa.

Vertailuesimerkki 5A

C_{20-28} -päätealkyyllifenyyllipoly(oksipropyleeni)klooriformaatin valmistus

12 litran 3-kaulakolviin lisättiin typpi-atmosfäärissä 3 litraa vedetöntä tolueenia ja 3042 grammaa (2,6 moolia) C_{20-28} -päätealkyyllifenyyllipoly(oksipropyleeni)alkoholia, joka oli valmistettu kuten esimerkissä 4 edellä. Systeemi jäähdytettiin 5 °C:seen sekoittaen. Samalla kun sekoitettiin, lisättiin 297 grammaa (3,0 moolia) nesteistä fosgeenia kerralla reaktiosysteemiin. Reaktiosysteemin annettiin lämmitä huoneenlämpötilaan, ja sitä sekoitettiin varovasti 24 tuntia. Ylimääräisen fosgeenin sekä reaktion aikana muodostuneen HCl:n poistamiseksi systeemiä kuplitettiin voimakkaasti typpellä. Erän infrapuna-analyysi antoi voimakkaan klooriformaattiabsorption 1785 cm^{-1} :ssa, eikä mitään havaittavaa alkoholiabsorptiota 3450 cm^{-1} :ssa. Tämä tuote oli vahamainen tahna huoneenlämpötilassa.

Esimerkki 5B

Väkkärämäisen alkyyllifenyyllipoly(oksipropyleeni)-klooriformaatin valmistus esimerkin 32 poly(oksipropyleeni)alkoholista

Jäähdytettyyn (5 °C) mekaanisesti sekoitettuun liuokseen, jonka muodosti esimerkin 32 väkkärämäinen poly(oksipropyleeni)alkoholi (440 g, 0,26 moolia), joka oli johdettu C_{14} -oligomeeristä, 1 litrassa kuivaa tolueenia typpi-atmosfäärissä, lisättiin kerralla 254 ml 20 % fosgeeniliuosta tolueenissa (242 g). Reaktioseoksen annettiin lämmitä huoneenlämpötilaan, ja sitä sekoitettiin varovasti 24 tuntia ylimääräisen fosgeenin ja reaktiojakson aikana muodostuneen HCl:n poistamiseksi. Erän infrapuna-analyysi antoi voimakkaan klooriformaattiabsorption 1785 cm^{-1} :ssa

eikä mitään havaittavaa alkoholia (3450 cm^{-1}). Tämä tuote oli neste huoneenlämpötilassa.

Vertailuesimerkki 6

5 C_{20-28} -alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)etyleenidiamiini- (EDA-) karbamaatin valmistus

Koko esimerkin 5A klooriformaatti/tolueeniliuos laimennettiin 4 litralla kuivaa tolueenia. Erillisessä astiassa 2565 grammaa (42,7 moolia) etyleenidiamiinia (EDA) myös laimennettiin 4 litralla kuivaa tolueenia. Nämä
10 kaksi liuosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa nopeasti käyttäen kahta teflonhammaspyöräpumpua, joiden nopeus oli vaihdeltavissa, ja 10 tuuman Kenicsin staattista sekoitinta. Viidentoista minuutin kuluttua raakatuotteena oleva reaktioseos jakotislattiin, laimennettiin 12 litralla heksaania, pestiin peräkkäin kerran vedellä ja kolme kertaa
15 lievästi emäksisellä (pH \approx 9) suolavesiliuoksella. Vesipi-toisen suolavesiliuoksen ja heksaaniliuoksen erottumista parannettiin lisäämällä tarpeen mukaan suolavettä. Heksaaniliuos erotettiin, kuivattiin vedettömällä natriumsulfaattilla, suodatettiin ja jakotislattiin, jolloin saatiin
20 otsikon tuote vaalean keltaisena nesteenä, joka muuttui kiinteäksi irtonaiseksi tahnaksi jäähdytettäessä ja jonka emäsarvo oli 30 ja jossa oli 0,75 painoprosenttia emäksistä tyypeä. Tämä valmistus toistettiin, jolloin saatiin
25 jäljempänä esimerkkinä 23 luetteloitu tuote. Tämä tuote oli vahamainen tahna huoneenlämpötilassa eikä se läpäissyt vahakoetta, joka on kuvattu esimerkissä 45.

Vertailuesimerkki 7

30 C_{20-28} -päätealkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)dietyleenitriamiinikarbamaatin valmistus

Edellä esimerkissä 6 kuvatulla tavalla 2256 grammaa (1,53 moolia) C_{20-28} -päätealkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)klooriformaattia, joka oli valmistettu samalla tavoin, kuin esimerkissä 5A edellä kuvatussa menetelmässä,
35 käsiteltiin 2654 grammalla (25,8 moolilla) dietyleenitri-

amiinia (DETA), jolloin saatiin otsikon yhdiste, jonka emäsarvo oli 56 ja jossa oli 1,4 painoprosenttia emäksistä tyyppiä. Tämä valmistus toistettiin, jolloin saatiin jäljempänä esimerkkinä 27 luetteloitu tuote. Tämä tuote oli vahamainen tahna huoneenlämpötilassa eikä se läpäissyt esimerkin 45 vahakoetta.

Vertailuesimerkki 8

n-butyylipoly(oksipropyleeni)etyleenidiamiinikarbamaatin valmistus

2000 grammaa (0,91 moolia) n-butyylipoly(oksipropyleeni)alkoholia valmistettiin esimerkin 4 tavalla korvaamalla C_{20-28} -alkyyllifenoli n-butanolilla. Sen jälkeen n-butyylipoly(oksipropyleeni)alkoholia käsiteltiin fosgeenilla esimerkin 5A tavalla, jolloin saatiin n-butyylipoly(oksipropyleeni)klooriformaattia, joka saatettiin reagoimaan 1093 gramman (18,2 moolin) kanssa etyleenidiamiinia esimerkin 6 tavalla, jolloin saatiin otsikon yhdiste vaaleankeltaisena nesteenä, jonka emäsarvo oli 22,5 ja jossa oli 0,56 painoprosenttia emäksistä tyyppiä. Tämä tuote oli neste huoneenlämpötilassa ja se läpäisi esimerkin 45 vahakoetta.

Vertailuesimerkit 9 - 17

Muita hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)alkoholeja valmistettiin käyttämällä eri hydrokarbyyliryhmiä, mukaanlukien esimerkkien 2A ja 3 hydrokarbyyliryhmät; käyttämällä eri poly(oksialkyleeni)ryhmiä, joilla oli erilaiset ketjun pituudet. Esimerkit 9 - 17 löytyvät alla taulukosta I, jossa on yhteenveto näin valmistetuista erilaisista hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)alkoholeista.

Vertailuesimerkit 18 - 28

Muita hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaatteja valmistettiin käyttämällä erilaisia hydrokarbyyliryhmiä, mukaanlukien esimerkkien 2 ja 3 hydrokarbyyliryhmät, ja käyttämällä poly(oksialkyleeni)ryhmiä, joilla oli erilaiset ketjun pituudet. Esimerkit 18 - 28 löytyvät taulukosta II, jossa on yhteenveto näin valmistetuista erilaisista hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaateista.

10 Vertailuesimerkki 29

C_{24} -päätealkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)alkoholin valmistus

Samalla tavalla kuin esimerkissä 4 on kuvattu 622 g (1,45 moolia) vähän dialkyyliä sisältävää päätefenolia, joka oli saatu C_{20-28} - α -olefiinista (esimerkki 2B), muutettiin 2048 g:ksi poly(oksipropyleeni)alkoholia (hydroksyylliluku 40,0; moolimassa 1402) reaktiolla suunnilleen 17 moolin kanssa propyleenioksidia. Tämä tuote oli vahamainen tahna huoneenlämpötilassa.

20 Vertailuesimerkki 30

Keskimäärin C_{24} -päätealkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)alkoholin valmistus

Esimerkin 2B alkyylifenoli saatettiin reagoimaan 13 moolin kanssa PO:a esimerkin 4 tavalla, jolloin saatiin esimerkin alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)alkoholi.

25 Vertailuesimerkki 31

C_{26} -päätealkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)alkoholin valmistus

Esimerkin 2C alkyylifenoli muutettiin 14-PO-polymeriksi (määritetty Nmr:llä) samalla tavalla kuin esimerkissä 4 on kuvattu, mutta käyttäen 14 moolia PO:a moolia kohti fenolia. Tämä tuote oli vahamainen tahna huoneenlämpötilassa.

Esimerkki 32

Väkkärämäisten poly(oksipropyleeni)alkoholien valmistus esimerkin 1A C₁₄-oligomeeri-johdetusta fenolista

Tämä koe toteutettiin kuivassa 2 litran kolmikaulakolvissa, joka oli varustettu kuumennusvaipalla, mekaanisella sekoittimella, ja johon oli sovitettu kuivajääjähdyn inertin typpi-atmosfäärin ylläpitämiseksi. Lämpimään liuokseen, jonka muodostivat kuiva tolueeniliuos (250 ml) ja 203 grammaa (0,36 moolia) esimerkin 1A väkkärämäistä alkyyli-fenolia, lisättiin hitaasti kaliummetallia (5,4 g) pieninä paloina voimakkaasti mekaanisesti sekoittaen. Astian lämpötila nousi suunnilleen 100 °C:seen lisäyksen aikana, ja 2 ½ tunnin kuluttua kaikki kalium oli liuennut. Jäähdytettiin 60 °C:seen, minkä jälkeen lisättiin 585 ml propyleenioksidia (486 g, 8,36 moolia) siten, että vältettiin kaasun jäähdytyssysteemin tulviminen. Reaktioliuosta palautusjäähdytettiin varovasti 72 tuntia, jolloin lämpötila nousi 110 °C:seen, ja sitä pidettiin lämpötilassa vielä 3 tuntia. Jäähdytettiin 60 °C:seen, minkä jälkeen reaktio pysäytettiin 60 ml:lla 3 N HCl:a (lievä ylimäärä) ja kuivattiin atseotrooppisella tislauksella. Sen jälkeen raakatuote laimennettiin heksaanilla (3 litraa), uutettiin kolme kertaa lievästi emäksisellä suolavedellä. Jokaisella kerralla muodostui raja-alue ja se heitettiin pois. Sen jälkeen muodostunut heksaaniliuos jakotislattiin ja kuivattiin suurtyhjössä, jolloin saatiin 670 g vaaleankeltaista öljyä, jonka moolimassa oli suunnilleen 1725 (hydroksyyli-lukumäärityksellä). Spektroskooppinen analyysi (1H- ja 13C-Nmr) paljasti, että tämä alkoholi sisälsi keskimäärin 20 propyleenioksidimonomeeriyksikköä. Tämä tuote oli ei-viskoosi neste huoneenlämpötilassa eikä sitä saatu kiteytymään alhaisessa lämpötilassa.

Esimerkki 33

Väkkärämäistenalkyyli-fenyylipoly(oksipropyleeni)-alkoholien valmistus

5 Esimerkin 1A väkkärämäinen alkyylifenoli (C_{14} -johdettu) muutettiin poly(oksipropyleeni)alkoholiksi reaktiolla 16 mooliekvivalentin kanssa propyleenioksidia samalla tavoin, kuin esimerkissä 32 on kuvattu.

Esimerkki 34

10 Väkkärämäistenalkyyli-fenyylipoly(oksipropyleeni)-alkoholien valmistus

Esimerkin 1B väkkärämäinen alkyylifenoli (C_{16} -johdettu) muutettiin poly(oksipropyleeni)alkoholiksi reaktiolla 17 mooliekvivalentin kanssa propyleenioksidia samalla tavoin, kuin esimerkissä 32 on kuvattu.

15 Vertailuesimerkki 35

Vähän dialkyyliä sisältävän C_{20-24} -päätekarbamaatti-EDA:n valmistus

Esimerkin 29 päätealkyyli-fenoli-alkoholi muutettiin ilman jatkopuhdistusta klooriformaatiksi, kuten esimerkissä 5A on kuvattu, paitsi että käytettiin 20-painoprosentista fosgeenin tolueeniliuosta tiivistetyn fosgeenines-teen sijasta (käsittelyn helppouden ja turvallisuuden vuoksi). Reaktion jälkeen klooriformaattia sitten kuplitettiin voimakkaasti ylimääräisen fosgeenin ja reaktion sivutuotteen HCl:n poistamiseksi.

20

25

Sen jälkeen muodostunut klooriformaatti muutettiin vastaavaksi EDA-karbamaatiksi reaktiolla etyleenidiamiinin kanssa, kuten esimerkissä 6 on kuvattu. Keskimääräinen alkyylihiilimäärä oli 24; emäsarvo = 34; emäksistä tyypeä oli 0,85 %. Tämä tuote ei läpäissyt esimerkin 45 vahakoetta.

30

Esimerkissä 43 kuvattu sekvenssi-V-D-moottorites-
taus paljasti, että lakkamaisen pinnan kontrolli oli erit-
tään heikko (4,4, kolmen erillisen kokeen keskiarvo). Yri-
tyksessä parantaa tätä toimintapuolta syntetisoitiin sa-
35

manlainen molekyyli, mutta vähemmän PO:n kanssa. Tämä on esitetty esimerkissä 36.

Vertailuesimerkki 36

5 Keskimäärin C₂₄-päätealkyyllifenyyllipoly(oksipropy-
leeni)-EDA-karbamaatin valmistus

10 Erillisessä menettelyssä esimerkin 2B "vähän" di-
alkyyliä sisältävä päätefenoli muutettiin fenolipäällyste-
tyksi poly(oksipropyleeni)alkoholiksi, joka sisälsi 13 PO-
yksikköä, käyttäen samanlaista menettelyä, kuin esimerkis-
sä 4 on kuvattu. Tämä alkoholi muutettiin vastaavaksi
klooriformaatiksi kuten esimerkissä 5A käyttäen fosgeeni/-
tolueeniliuosta. Klooriformaatista poistettiin kaasu ja se
käytettiin ilman jatkopuhdistusta.

15 Yksi erä tätä klooriformaattia muutettiin EDA-kar-
bamaatiksi kuten esimerkissä 6 (emäsarvo = 37, 0,93 %
emäksistä tyyppiä). Tämä tuote ei läpäissyt esimerkin 45
vahakoetta.

Vertailuesimerkki 37

20 C₂₄-päätealkyyllifenyyllipoly(oksipropyleeni)-DETA-
karbamaatin valmistus

Esimerkin 36 jäljelle jäänyt klooriformaatti muu-
tettiin vastaavaksi DETA-karbamaatiksi (emäsarvo = 67,4,
1,69 % emäksistä tyyppiä) kuten esimerkissä 7. Tämä tuote
ei läpäissyt esimerkin 45 vahakoetta.

25 Vertailuesimerkki 38

Keskimäärin C₂₄-päätealkyyllifenyyllipoly(oksipropy-
leeni)-EDA-karbamaatin valmistus

30 Esimerkin 31 poly(oksipropyleeni)alkoholi muutet-
tiin vastaavaksi klooriformaatiksi, kuten esimerkissä 5A,
ja saatettiin reagoimaan EDA:n kanssa, jolloin saatiin
haluttu etyleenidiamiinikarbamaatti samalla tavalla kuin
esimerkissä 6 (emäsarvo = 34,0, 0,85 % emäksistä tyyppiä).
Tämä tuote ei läpäissyt esimerkin 45 vahakoetta.

35 Kuten esimerkeissä 24, 35, 36, 37 ja 38 on havain-
nollistettu, propyleenioksidiyksikköjen määrän vähentämi-

nen lisäainerungossa ei paranna lakkamaisen pinnan muodostusominaisuuksia läheskään niin merkittävästi kuin alkyylihiilien määrän lisääminen alkyylifenolissa. Kuten esimerkiksi 35 voidaan nähdä, keskimääräinen alkyylihiilipitoisuus, joka on 24 hiiliatomia PO-formulaatioilla, on riittämätön antamaan vaaditun lakkamaisen pinnan ja lian kontrollin. Ei vähentämällä PO-pitoisuutta (esimerkki 36) eikä vaihtamalla DETA-karbamaatteihin (esimerkki 37) voida palauttaa lakkamaisen pinnan muodostusominaisuuksia esimerkiksi 24 esitetylle tasolle. Kuitenkin lisäämällä dialkyyliipitoisuutta korkeammalle asteelle (esimerkki 38) ominaisuudet voidaan palauttaa perustasolle. Mikään näistä esimerkeistä ei kuitenkaan edusta kokonaisongelman täydellistä ratkaisua, joka edellyttää lisäksi, että nämä lisäaineet ovat ei-vahamaisia alhaisissa lämpötiloissa ja siten läpäisevät esimerkin 45 kokeen.

Esimerkki 39

Alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)dietyleenitriamiinikarbamaatin valmistus

Esimerkin 5B klooriformaatti/tolueeniliuos laimennettiin 2 litraksi kuivalla tolueenilla. Erillisessä astiassa 530 grammaa dietyleenitriamiinia (5,2 moolia) myös laimennettiin 2 litraksi kuivalla tolueenilla. Nämä kaksi liuosta sekoitettiin nopeasti käyttäen kahta teflonhammaspyöräpumpua, joiden nopeus oli vaihdeltavissa, ja 10 tuuman Kenicsin staattista sekoitinta. Sen jälkeen raakatuotteena oleva reaktioseos jakotislattiin, laimennettiin 6 litralla heksaania ja pestiin peräkkäin vedellä (4 x), emäksisellä (pH = 9) vedellä (2 x) ja vedellä (4 x). Fasien erottumista parannettiin lisäämällä isopropanolia tarpeen mukaan. Sitten orgaaninen kerros kuivattiin (NaSO_4), suodatettiin ja jakotislattiin, jolloin saatiin vaaleanoranssi tuote, joka pysyi nesteenä $-40\text{ }^\circ\text{C}$:ssa (emäsarvo = 50, 1,25 % emäksistä typpeä). Tätä tuotetta pidettiin ei-vahamaisena sen perusteella, että se läpäisi

esimerkin 45 vahakokeen. Tämä karbamaatti ei muodosta haitallista lakkamaista pintaa tai likaa suhteessa perusöljyyn.

Esimerkit 40 - 41

5 Tämän keksinnön mukaisten aminokarbamaattien valmistus

Väkkärämäiset alkoholit 33 ja 34 saatettiin reagoimaan samalla tavoin kuin esimerkeissä 5 ja 7, jolloin saatiin C₁₄-johdettua DETA-väkkärämäistä karbamaattia, jossa oli 16 oksipropyleeniyksikköä ja jonka keskimääräinen alkyylihiilimäärä oli 34 (esimerkki 40), ja C₁₆-johdettua DETA-väkkärämäistä karbamaattia, jossa oli 17 oksipropyleeniyksikköä ja jonka keskimääräinen alkyylihiilimäärä oli 36 (esimerkki 41). Nämä tuotteet läpäisevät vahakokeen -40 °C:ssa eivätkä muodosta haitallista likaa tai lakka-

10
15 maista pintaa suhteessa perusöljyyn.

Esimerkki 42

Öljyliukoisuusporrastesti

Tämä menettely tarkoitettiin täysin formuloidun

20 voiteluöljyn erilaisten lisäaineiden öljyliukoisuuden/seostuvuuden määrittämiseen. Koska jopa 25 - 30 % bensiinin lisäaineesta voi joutua kampikammioon "blow-by"-tavalla ja/tai sylinterin seinän / männän renkaan "wipe down"-tavalla, tämä on tärkeä ominaisuuskriteeri.

25 Voiteluöljykoostumus formuloitiin siten, että se sisälsi: 6 painoprosenttia monopolyisobutenyyylisukkinimidiä; 20 millimoolia kilogrammaa kohti erittäin yliemäksistä sulfuroitua kalsiumfenaattia; 30 millimoolia kilogrammaa kohti erittäin yliemäksistä sulfuroitua kalsiumhydrokarbyylisulfonaattia; 22,5 millimoolia kilogrammaa kohti sinkkiditiofosfaattia; 13 painoprosenttia kaupallista ei-dispergoivaa viskositeetti-indeksin parantajaa; 5 miljoonanosaa vaahdonestoainetta 150N-Exxon-perusöljyssä, jolloin saatiin 10 W 40-formuloitu öljy.

30

alla sisältää liukoisuustulokset hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)alkoholeille. Öljyliukoisuus on ilmoitettu painoprosentteina lisäainetta voiteluöljykoostumuksessa.

Taulukko III

5	Esimerkki nro	Öljyliukoisuus
	9	5
	10	8
	11	18
	12	27
10	13	40
	14	50
	15	50
	16	50
	17	50
15	Aminokarbamaattien öljyliukoisuus on annettu taulukossa IV.	
	<u>Esimerkki 43</u>	
	Sekvenssi-V-D-koemenetelmä	
20	Formuloidut öljyt, jotka sisälsivät alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaattia, tutkittiin sekvenssi-V-D-koemenetelmällä kuten myös formuloidut öljyt, jotka sisälsivät vertailuhydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaatteja. Tässä menettelyssä käytetään Fordin 2,3 litran neljäsyylinteristä Pinto-moottoria. Koemenetelmällä jäljitellään vaikeaa kenttäkoesuoritustyyppiä, jolle on luonteenomaista alhaisen nopeuden, alhaisen lämpötilan, "pysähdy ja aja" -kaupunkiajon ja keskinkertaisen maantietoiminnan yhdistelmä. Lisäaineiden tehokkuus öljyssä mitataan termeinä, jotka ilmaisevat suojan likakarstaa ja lakkamaista karstaa vastaan 0 - 10 asteikolla niin, että 0 on musta ja 10 tarkoittaa, ettei lakkamaista tai likakarstaa ole. Näiden kokeiden tulokset löytyvät taulukosta IV jäljempänä.	
30	Vertailukoostumus formuloitiin niin, että se sisälsi: 6 painoprosenttia monopolyisobutenyyylisukkinimidiä;	
35		

20 millimoolia kilogrammaa kohti erittäin yliemäksistä sulfuroitua kalsiumfenaattia; 30 millimoolia kilogrammaa kohti erittäin yliemäksistä kalsiumhydrokarbyylisulfonaattia; 22,5 millimoolia kilogrammaa kohti sinkkiditiofosfaattia; 13 painoprosenttia kaupallista ei-dispergoivaa viskositeetti-indeksin parantajaa; 5 miljoonasosaa vaahdonestoainetta 150N-Exxon-perusöljyssä, jolloin saatiin 10 W 40-formuloitu öljy.

Vertailut tätä vertailukoostumusta vastaan tehtiin käyttämällä öljyä, joka oli formuloitu identtisesti vertailukoostumuksen kanssa lukuunottamatta lisämäärää lisäainetta, kuten taulukossa IV alla on esitetty:

Taulukko IV

Karbamaatin suorituskyky ja ominaisuudet

5	Esim. (5)	Öljyse- ostu- vuus (1)	Vaha _g -40 °C (2)	Kampikammi- on keskim.		Kampikammi- on keskim.		Keskim. H C - #
				lakka (3)	5,5	likaant. 2,5	5,4	
	18	0,5	ei		4,4		9,2	4
10	19	1	ei					4
	20	7	ei					12
	21	15	ei	5,7	5,5	9,5	9,55	12
	22	15	ei					12
15	23	16	kyllä					29
	24	20	kyllä	6,4	7,5	9,6	9,35	29
	25	45	kyllä					29
	26	50	kyllä					29
	27	16	kyllä					29
20	28	16	kyllä					29
	35	18	kyllä		4,4		9,5	24
	36	20	kyllä		5,4		9,4	24
	37	18	kyllä		7,4		9,2	24
25	38	22	kyllä		6,2		9,4	26
	39	18	ei		(6)		(6)	34
	40	18	ei		(6)		(6)	36
	41	18	ei		(6)		(6)	34
30	(1)	Katso esim. 42						
	(2)	Katso esim. 45						
	(3)	Katso esim. 43 - arvosteluasteikko = 1 - 10 niin, että 10 tarkoittaa ettei lakkamaista pintaa tai karstaa ole.						
35	(4)	Painoprosenttia lisäainetta.						
	(5)	Alkyylifenyyliryhmän keskimääräinen alkyylihiilien lukumäärä						
	(6)	Nämä karbamaatit eivät ole haitallisia suhteessa esimerkin 30 perusöljyyn.						
40		Esimerkit 18 - 22 edustavat tekniikan tason hydrokarbyylipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaatteja. Tämä taulukko osoittaa, että tämän keksinnön mukaiset alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaatit (esimerkit 39 -						

41) olivat vähemmän haitallisia, so. antoivat vähemmän kampikammion karstaa mitattuna keskimääräisen lakkamaisen pinnan avulla sekvenssi-V-D-tuloksissa.

5 Taulukko osoittaa myös, että tämän keksinnön mukaisilla lisäaineilla on voiteluöljyseostuvuus. Tämä on erityisen yllättävää sen tosiasian kannalta, että tekniikan tason hydrokarbyylipoly(oksipropyleeni)aminokarbamaattit eivät ole voiteluöljyseostuvia, so. esimerkit 18, 19 ja 20.

10

Esimerkki 44

Aminokarbamaattien TGA-stabiilisuus

15 Polttoainelisiäaineidenlämpöhapettumisstabiilisuus voidaan mitata termogravimetrillä analyysillä (TGA:lla). TGA-menettelyssä käytettiin Du Pont 951 TGA-laitteistoa, joka oli yhdistetty mikrotietokoneen kanssa tulosityyksiä varten. Polttoainelisiäaineinäytteitä, suunnilleen 25 milligrammaa, kuumennettiin isotermisesti 200 °C:ssa käyttäen ilmavirtausta 100 kuutiosenttimetriä minuutissa. Näytteen painoa tarkkailtiin ajan funktiona. Lisääntyneen painon menetyksen katsotaan olevan ensimmäisen kertaluvun prosessi. Kineettiset tiedot, so. nopeusvakiot ja puoliintumisaajat, määritettiin helposti kerätyistä TGA-tiedoista. Tällä menettelyllä mitattu puoliintumisaika on aika, joka kuluu, kun puolet lisäaineesta hajoaa tai haihtuu. Puoliintumisaikatulokset polttoainelisiäaineelle korreloivat sen todennäköisyyden kanssa, että lisäaine on lisäsyynä ORI:iin. Alemmat puoliintumisaajat edustavat helpommin hajoavaa tuotetta, joka ei niin todennäköisesti kasaudu ja muodosta karstaa palotilassa. Kaikilla vertailukarbamaattiesimerkeillä ja tämän keksinnön mukaisilla karbamaattiesimerkeillä on hyvä TGA-suorituskyky, so. puoliintumisaajat, jotka ovat vähemmän kuin 4 tuntia, ja sen vuoksi ne edistävät ORI:a mahdollisimman vähän.

25
30

Esimerkki 45

Lisäaineen vahamaisuuden määrittäminen

Koska näiden lisäaineiden liuoksille altistus äärimmäisen kylmälle lämpötilalle ei ole epätavallista, on tärkeää, että käsittelyn, varastoinnin tai varsinaisen kenttäkäytön aikana ei muodostu kiinteitä aineita (tyypillisesti vahaa). Kun tällaiset vahamaiset aineosat ovat muodostuneet, ne voivat täysin tukkia putkiston suodatilaitteet, joita normaalisti käytetään lisäainejakelujärjestelmissä ja varsinaisten toiminnassa olevien moottorien polttoaine- tai voitelujärjestelmissä. Tällainen tukkeutuminen olisi luonnollisesti katastrofaalista ja se täytyy välttää. Seuraava koemenettely muodostaa tämän alhaisen lämpötilan taipumuksen järkevän määrittäminen ja toimii tämän keksinnön ratkaisevana erottavana piirteenä, jolloin PO-oligomeerejä käytetään dispergoivina aineina/detergentteinä.

Koelisäaine (30 g) liuotetaan painoekvivalenttiseen määrään reagenssilaatuista tolueenia, jäähdytetään -40 °C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa neljä viikkoa. Sen jälkeen näyteliuoksesta tutkitaan visuaalinen selkeys ("kirkkaus"). Jos jotain saostuneita kiinteitä aineita esiintyy tai näyte on samea, näyte ei ole läpäissyt koetta. Näytettä, joka läpäisee tämän kokeen, kuvataan "selkeänä ja kirkkaana" ("clear and bright"), joka on hyvin tunnettu teollisuudessa käytetty standardi.

Esimerkki 46

Epoksidipitoisuuden mittaaminen

Nmr-spektroskopia tarjoaa menetelmän näiden lisäaineiden rungon "epoksidipitoisuuden" mittaamiseksi. Eetterihiilet ja niihin liittyvät protonit erotetaan ja "laskeetaan" helposti.

"Epoksidilukemista", jotka on määritetty toisistaan riippumatta hiili- ja protoni-Nmr-spektreistä, määritetään keskiarvo, ja sillä on hyvä toistettavuus ja se on

yhdenmukainen käyttämämme kokeellisten moolisuhteiden ja saamiemme reaktion massatasapainotulosten kanssa. Polyeetterien analyysi voidaan suorittaa alkoholivaiheessa tai myöhemmin tuotteilla.

5 Analyysit suoritettiin käyttäen Varian VXR-300:a. Polyeetterit liuotettiin "sellaisenaan" deuterometyleenikloridiin (30 mg/ml), ja protoni-FT-Nmr-spektri määritettiin alla yksityiskohtaisesti kuvattujen laiteparametrien mukaisesti.

10 Hiili-FT-Nmr-spektriä varten polyeetterit myös liuotettiin deuterometyleenikloridiin (400 mg/ml), joka sisälsi suunnilleen 5 mg relaxointiainetta Cr(III)-trisasetyyliasetonaattia, so. Cr(III)(AcAc)₃:a. Kaikki spektrit määritettiin käyttäen suuren suorituskyvyn omaavia 5 mm:n

15 Nmr-putkia.

Laiteolosuhteet

	Protonin toteaminen	Hiilen toteaminen
Taajuus	299,944 MHz	75,429 MHz
20 Spektrin leveys	5000 Hz	20492 Hz
Ilmoitusaika	1,6 s	0,4 s
Lepoviive	2,0 s	2,0 s
Värähtelyn leveys 14°	90°	
Lämpötila	Ympäristö	Ympäristö
25 Toistokerrat	16	2048
Pyörimisnopeus	20 Hz	24 Hz
FT-koko	16 K 32 K	

Integraaliarvojen määrittäminen

Protoni-Nmr-spektrit

30 Aromaattiset protonit (6,5 - 7,5 ppm) toimivat tässä määrittämisessä sisäisenä standardina. Kun käsitellään tuotteita, jotka on johdettu "runsaasti dialkyloiduista" fenoleista (20 - 25 %), integraaliarvo spektrin tälle alueelle jaetaan 3,75:lla. Tätä signaaliarvoa protonia

35 kohti käytetään sitten eetterihiiliprotonipitoisuuden ar-

vioimiseen. Muuten tämä signaali on ominainen neljälle aryyliprotonille (<10-prosenttisen dialkyloinnin omaaville fenoleille).

5 Kiinnostavat eetteriprotonit ovat alueella 3,2 - 4,0 ppm. Tässä nähdään metyleeni- ja metiiniprotonien massa, jotka protonit käsittävät erilliset multipletit, jotka havaitaan näiden polyeetterien ensimmäisille ja viimeisille epoksidiyksiköille. Puolet PO-liittyneiden protonien kokonaismäärästä havaitaan tällä alueella, kun taas vain 10 kolme kahdeksasosaa BO-liittyneistä protoneista esiintyy siellä.

Hiili-Nmr-spektrit

15 Kuusi aromaattista hiiltä (105 - 160 ppm) toimii tässä määrityksessä sisäisenä standardina. Tässä tapauksessa ei ole mitään tarvetta tehdä mitään korjauksia dialkyylifenolin läsnäolon vuoksi.

20 Kiinnostavat eetterihiilet ovat alueella 60 - 80 ppm. Kun muistetaan, että ainoastaan kaksi kolmasosaa havaittavista PO-liittyneistä hiilistä lasketaan tältä alueelta (puolet BO-polymeereistä), laskeminen epoksidiyksikköjen määrittämistä varten on yksinkertaista.

Esimerkki 47

Alkyylifenyyliiryhmän luonteen määrittäminen

25 Analyytiset menetelmät aminokarbamaattien alkyylifenyyliisubstituentin yleisen luonteen määrittämiseksi voidaan toteuttaa seuraavalla tavalla:

30 Alkyylifenyyliipoly(oksialkyleeni)aminokarbamaattinäyte (identifioitu infrapuna- ja Nmr-spektroskopiolla) hydrolysoidaan käyttäen vahvaa emästä, jolloin saadaan vastaava polyoksialkyleenialkoholi. Ei-hapettava lämpöhajottaminen poistaa edelleen polyeetteriosat, jolloin jäljelle jää alkyylifenoli. Tästä jäännöksestä voidaan sitten tutkia massaspektroskopiolla tropyliumionihiukkasten esiintyminen. Alkyylifenoleilla on taipumus hajota niin, 35 että suurempi kahdesta (tai kolmesta) bentsyyliisubsti-

tuentista eliminoituu havaittujen fenoli-ionihiukkasten muodostuksessa. Siten yksinkertaisista α -olefiineista kehittyneet tropyliumionit sisältävät tyypillisesti 1 - 3 hiiliatomia enemmän kuin kuuluu itse aromaattiseen renkaaseen. Vertailussa samat ioniset hiukkaset, jotka ovat kehittyneet väkkärämäisistä alkyylifenoleista, joita käytetään tässä keksinnössä, kuten hiukkaset, jotka on saatu α -olefiinioligomeeristä, sisältävät paljon enemmän hiiliatomeja johtuen fragmentoitumisesta bentsyyllisissä asemissa.

10 On tärkeää huomata, että tällaiset tropyliumionihiukkaset muodostuvat helposti alkyylifenoleista, ja suuren energian törmäysionisaatio voi olla liian ankara menetelmä kaikissa tapauksissa. Tuloksena pakotetuissa olosuhteissa yksityiskohtaisempi informaatio, joka koskee alkyylilosan rakennetta, voidaan menettää. Näissä tapauksissa on mahdollista tutkia "alhaisen energian" törmäysionisaatio, joka voi olla käyttökelpoinen näitä tropyliumioneja todettaessa. Joka tapauksessa tropyliumioneista on huomattava niiden suhteellinen stabiilisuus ja ne ilmenevät perusio-

15 nipiikkinä useammin kuin ovat ilmenemättä (suurimman suhteellisen intensiteetin piikki). Katso: Silverstein, Bassler ja Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds. Wiley and Sons (New York, 1974), s. 19 - 22.

25 Toinen vähemmän edullinen, mutta tukea antava analyysi voidaan suorittaa toteuttamalla alkyylifenolisivuketjujen huolellisesti kontrolloituja hapetuksia. Tämä tehdään tyypillisesti vesipitoisen kaliumpermanganaattihapetuksen avulla pH-olosuhteissa, jotka on suunniteltu kontrolloimaan haluttujen hapettavien ketjunlohkaisu-

30 tioiden laajuus. Jos alkyylifenoli on johdettu alkyloinnilla esimerkiksi lineaaristen α -olefiinien kanssa, niin aikaansaadaan alhaiset ja korkeat moolimassat omaavien alkaanihappojen bimodaalinen jakauma. Kuitenkin jos kyseessä oleva fenoli on väkkärämäinen alkyylifenoli, ja

35 fenyylirengas on kiinnittynyt alkyyliketjun keskusta koh-

ti, niin todetaan suuremman moolimassan omaavia alkaani-
happoja, vaikka ne eivät muodosta suurinta osaa hapetus-
reaktion tuotteista. Siten olisi odotettavissa, että väk-
kärämäisestä alkyylifenolista, joka on johdettu C_{10} - α -ole-
fiinioligomeeristä, havaittaisiin hajoamisen jälkeen vas-
5 taavia $C_{7,9}$ -alkaanihappoja. Toisaalta tutkittaessa yksinker-
taisesta C_{20} - α -olefiinialkylaatiosta saatua fenolia muodos-
tuu ja havaitaan myös suuren moolimassa omaavia happoja-
keita, mikä ilmentää näiden pitkien ketjujen olemassaolon
10 alkuperäisessä fenolissa.

On huomattava, että näiden reaktio-olosuhteiden
yleisen ankaruuden vuoksi voidaan havaita vain pieniä mää-
riä näitä raskaampia happoja. Derivatisoimalla ne voidaan
kuitenkin havaita kromatografisesti. Yhdessä muiden yleis-
15 ten arvojen, kuten fenolin moolimassan, dialkyloitumisas-
teen, jne., kanssa tämä menetelmä voi olla informatiivi-
nen.

Esimerkki 48

Alkyylifenolien keskimääräisen alkyylihiilivetyty-
20 toisuuden määrittäminen

Kemiallinen menetelmä

Kun tietyn fenolin hydroksyylimäärä (mg KOH/g näy-
tettä) on määritetty, lasketaan moolimassa (MW): $MW =$
56100/hydroksyylimäärä, jossa 56100 on KOH:n moolimassa
25 milligrammoina.

Koska näiden tuotteiden fenoliosuus vastaa 91 mas-
sayksikköä, erotus (MW - 91) johtuu keskimääräisestä al-
kyylihiilivetytytyyden suuruudesta.

Koska nämä alkyylihiiliryhmät ovat tyydyttyneitä hiili-
30 vetyjä, niin erotusosuuden jakaminen 14:lla ($-CH_2$ -ryhmän
massayksiköt) antaa fenolin alkyylihiilivetytytyyden kes-
kimääräisen lukumäärän.

Spektroskooppinen menetelmä

Vaihtoehtoisesti keskimääräisen alkyylihiilivety-
pitoisuuden määrittämiseen voidaan käyttää Nmr-analyysiä.
Integroitujen ^1H -spektrien Nmr-analyysi ilmoittaa aryyli-
5 vetyjen ja alifaattisten vetyjen välisen suhteen, jota
voidaan käyttää fenolin keskimääräisen hiilivety-pitoisuu-
den arvioimiseen.

Tätä informaatiota voidaan saada myös käyttämällä
näiden tuotteiden integroituja ^{13}C -Nmr-spektrejä. Siten
10 aromaattisten hiilien lukumäärää voidaan käyttää sisäisenä
standardina fenolin tyydyttyneiden hiilien keskimääräisen
lukumäärän mittaamiseksi. Tavallisesti ^1H - ja ^{13}C -Nmr-tulok-
sista lasketaan keskiarvo, ja ne ovat hyvin sopusoinnussa
kemiallisen määrityksen kanssa.

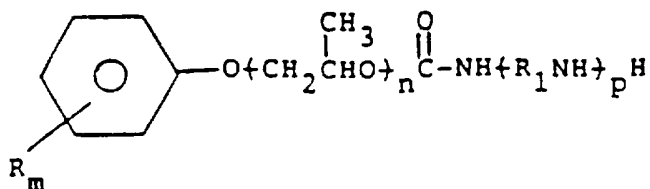
15 Oletetaan, että fenolien keskimääräinen alkyyl-
hiilivety-pitoisuus ei muutu alkoholien, klooriformaattien
ja karbamaattien valmistusreaktion aikana.

Patenttivaatimukset:

1. Alkyylifenyylipoly(oksipropyleeni)aminokarba-

5

maatti, jonka kaava on



10

jossa R on oleellisesti haarautumattoman ketjun omaava alkyyli-ryhmä, joka on saatu C₈₋₂₀- α -olefiinien oleellisesti haarautumattoman ketjun omaavasta α -olefiinioligomeeristä, ja R₁ on alkyleeni, jossa on 2 - 6 hiiliatomia, m on kokonaisluku 1 - 2, n on sellainen kokonaisluku, että yhdisteen moolimassa on noin 600 - 6000, ja p on kokonaisluku 1 - 6, ja jossa mainittu yhdiste ei muodosta vahaa, kun se jäähdytetään -40 °C:seen 50-painoprosenttisessa tolueeniliuoksessa.

20

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että R on kiinnittynyt fenyyli-reenäseen ainakin 6 hiiliatomin päähän mainitun ryhmän R pisimmän ketjun päästä.

25

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että R on oleellisesti haarautumattoman ketjun omaava alkyyli-ryhmä, jossa on noin 28 - noin 50 hiiliatomia.

30

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että R on oleellisesti haarautumattoman ketjun omaava alkyyli-ryhmä, jossa on noin 30 - 45 hiiliatomia.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että n on kokonaisluku noin 1 - 100.

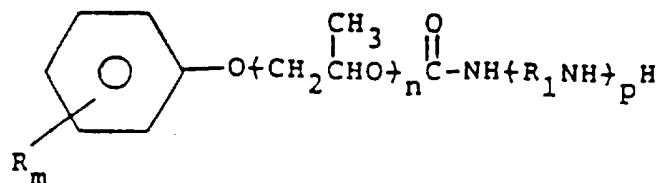
35

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että n on kokonaisluku noin 5 - 50.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että n on kokonaisluku noin 10 - 25.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että yhdisteen keskimääräinen moolimassa on noin 1 000 - 2 500.
9. Polttoainekoostumus, joka käsittää hiilivedyn, joka kiehuu bensiinin tai dieselin alueella, ja noin 30 - 5000 miljoonasosaa yhdistettä, joka on määritelty jossakin patenttivaatimuksista 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 tai 8.
10. Polttoainekonsentraatti, joka käsittää inertin stabiilin oleofiilisen orgaanisen liuottimen, joka kiehuu välillä 150 - 400 °F, ja 5 - 50 painoprosenttia jossakin patenttivaatimuksista 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 tai 8 määriteltyä yhdistettä.
15. Voiteluöljykoostumus, joka käsittää voiteluaineviskositeetin omaavaa öljyä ja dispergointiin tehokkaan määrän yhdistettä, joka on määritelty jossakin patenttivaatimuksista 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 tai 8.
20. Voiteluöljykonsentraatti, joka käsittää noin 90 - 50 painoprosenttia voiteluaineviskositeetin omaavaa öljyä ja noin 10 - 50 painoprosenttia yhdistettä, joka on määritelty jossakin patenttivaatimuksista 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 tai 8.
25. Alkyylifenoli, jossa alkyyliiryhmä on saatu C_{8-20} - α -olefiinien oleellisesti haarautumattoman ketjun omaavasta α -olefiinioligomeeristä ja joka on kiinnittynyt fenolirenkaaseen ainakin 6 hiiliatomin päähän alkyyliiryhmän pisimmän ketjun päästä.
30. Patenttivaatimuksen 13 mukainen alkyylifenoli, t u n n e t t u siitä, että alkyyliiryhmä sisältää noin 28 - 50 hiiliatomia.
15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen alkyylifenoli, t u n n e t t u siitä, että alkyyliiryhmä sisältää noin 30 - 45 hiiliatomia.

Patentkrav

1. Alkylfenylpoly(oxipropylen)aminokarbamat med formeln



där R är en alkylgrupp med en väsentligen oförgrenad kedja och som erhållits från en α -olefinoligomer av C_{8-20} - α -olefiner med en väsentligen oförgrenad kedja, och R_1 är alkylen med 2 - 6 kolatomer, m är ett heltal 1 - 2, n är ett sådant heltal att föreningens molmassa är 600 - 6 000, och p är ett heltal 1 - 6, varvid föreningen ej bildar ett vax då den avkyls till -40 °C i en 50 viktprocentig toluenlösning.

2. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att R är bunden tillfenylringen på ett ställe åtminstone 6 kolatomer från änden av den längsta kedjan i gruppen R.

3. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att R är en alkylgrupp med en väsentligen oförgrenad kedja och som har ca 28 - ca 50 kolatomer.

4. Förening enligt patentkravet 3, k ä n n e - t e c k n a d därav, att R är en alkylgrupp med en väsentligen oförgrenad kedja och som har ca 30 - 45 kolatomer.

5. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att n är ett heltal ca 1 - 100.

6. Förening enligt patentkravet 5, k ä n n e - t e c k n a d därav, att n är ett heltal ca 5 - 50.

7. Förening enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att n är ett heltal ca 10 - 25.

8. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d däraäv, att föreningen har en medelmolmassa
5 av ca 1 000 - 2 500.

9. Bränslekomposition omfattande ett kolväte, som
kokar i bensin- eller dieselområdet, och ca 30 - 5 000
miljondelar av en förening definierad i något av patent-
kraven 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 eller 8.

10 10. Bränslekoncentrat omfattande ett inert, sta-
bilt, oleofiliskt, organiskt lösningsmedel som kokar i
området 150 - 400°F, och 5 - 50 viktprocent av en förening
definierad i något av patentkraven 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
eller 8.

15 11. Smörjoljekomposition omfattande en olja med
smörjmedelsviskositet och en för dispergering effektiv
mängd av en förening definierad i något av patentkraven 1,
2, 3, 4, 5, 6, 7 eller 8.

20 12. Smörjoljekoncentrat omfattande ca 90 - 50
viktprocent av en olja med smörjmedelsviskositet och
ca 10 - 50 viktprocent av en förening definierad i något
av patentkraven 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 eller 8.

25 13. Alkylfenol, vari alkylgruppen erhållits från
en α -olefinoligomer av C_{8-20} -olefiner med en väsentligen
oförgrenad kedja och är bunden till fenolringen på ett
ställe åtminstone 6 kolatomer från änden av den längsta
kedjan i alkylgruppen.

30 14. Alkylfenol enligt patentkravet 13, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att alkylgruppen innehåller ca 28 -
50 kolatomer.

15. Alkylfenol enligt patentkravet 14, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att alkylgruppen innehåller ca 30 -
45 kolatomer.