



FI000104187B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 104187 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 30.11.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 10L 1/30

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 906327

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 20.12.1990

(24) Alkupäivä - Löpdag 20.12.1990

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 23.06.1991

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

22.12.1989 GB 8929119 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Ethyl Petroleum Additives Ltd, London Road, Bracknell, Berkshire RG12 2UW,  
United Kingdom, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Wallace, Graeme McRobert, 5 Freesia Close, Wokingham, Berkshire RG11 2NE,  
United Kingdom, (GB)2. Simmonds, James Patrick, 7 Stannard Well Lane, Horbury, Wakefield,  
West Yorkshire WF4 6BW, United Kingdom, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Dieselpolttoainekoostumus  
Dieselbränslesammansättning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 47584 (C 10L 1/14), GB B 901689 (C 10g), GB B 1413323 (C 10L 1/30),  
US A 3015668 (260-429), US A 4207078 (C 10L 1/18), US A 4240801 (C 10L 1/22)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Raskaita dieselpolttoaineita, erityisesti niitä, jotka on tarkoitettu laiva- tai rautatiekäyttöön, on parannettu sisällyttämällä niihin syklomaattisen mangaanitrikarbonylin ja tuhkatoman dispergointiaineen yhdistelmä ja valinnaisesti hapetuksen estoaaine. Näin muunnellut dieselpolttoaineet osoittavat parannettuja pakokaasujen ominaisuuksia ja polttoainetaloudellisuutta.

Tunga dieselbränslen, speciellt sådana, som är avsedda för fartygs- eller järnvägsbruk, har förbättrats genom att i dem inkludera en kombination av en cyklomatisk mangantrikarbonyl och ett dispergerings-medel som inte innehåller någon aska, samt valbart en antioxidant. På detta sätt modifierade dieselbränslen uppvisar en förbättring av avgasegenskaperna och bränsleekonomin.

## Dieselpolttoainekoostumus

Tämä keksintö liittyy dieselpolttoaineisiin, niihin sisällytettävien lisäaineiden pakkauksiin sekä niiden käyttöön.

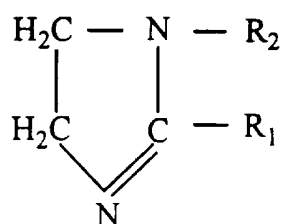
- 5 Kaikkien polttomoottorien käyttäjien jatkuvana tavoitteena on parannettu polttoainetaloudellisuus, koska polttoaineen hinta on pääosa käyttökustannuksista. Tämä koskee erityisesti käyttäjiä, jotka käyttävät polttomoottoreita käyttämään maalla kuljettavia ajoneuvoja, laivoja tai kiinteästi asennettuja moottoreita. Pienetkin polttoainetaloudellisuuden parannukset voivat johtaa arvokkaisiin käyttökustannusten vähennyksiin.
- 10 Lisäksi on edullista vähentää polttomoottorien päästöjä, ja jokainen polttoainetaloudellisuuden parannus edistää tätä tarkoitusta. Tämä pätee erityisesti silloin, kun moottoria käytetään raskaalla (so. suhteellisen viskoosisella ja haihtumattomalla) hiilivetypolttoaineella, kuten on laita meridieselmoottorien ja muiden ajoneuvojen kuljettamiseen käytettyjen raskaiden dieselmoottorien suhteen. Tällaiset polttoaineet sisältävät usein suuria määriä rikkiä, joka, kuten hyvin tiedetään, on tärkeä pakokaasujen aiheuttaman saastumisen osatekijä, ja jolla on myös suhteellisen huonot poltto-ominaisuudet, mikä voi muodostaa niitä polttavan dieselmoottorin suorituskyvylle rajoittavan tekijän.

- 20 Tämän vuoksi on olemassa tarve kyetä parantamaan raskaiden dieselmoottorien polttotehokkuutta ja taloudellisuutta erityisesti meridieselmoottoreissa, jotka polttavat raskaita hiilivetypolttoaineita, ja erityisesti sellaisia, jotka sisältävät huomattavia määriä rikkiä.

- 25 Esillä oleva keksintö tuottaa dieselpolttoainekoostumuksen, jonka on osoitettu omaavan käytössä parannetut poltto-ominaisuudet, mikä johtaa polttoainetaloudellisuuden merkittäviin parannuksiin ja vähenemään tuotetussa pakokaasumäärässä. Esillä oleva keksinnön dieselpolttoainekoostumukset sisältävät syklomaattista mangaanitrikarbonyyliä (kuten jäljempänä määritetään), tuhkatonta dispergointiainetta, ja parhaiten myös jotain hapetuksen estoainetta. Tuhkaton dispergointiaine on

- 30 (1) jonkin etyleenipolyamiiniseoksen, jossa on keskimäärin 4-10 typpiatomia molekyyliä kohti, ja jonkin hiilivetysubstituoidun karboksyylihapon tai sen anhydridin välinen reaktiotuote, joka on tehty polyolefiinin, jonka molekyylipaino on 500-5000, reaktiolla tyydyttämättömän polykarboksyylihapon tai sen anhydridin kanssa, tai

- (2) imidatsolidispergointiaine, jonka kaava on



jossa  $\text{R}_1$  kuvaa hiilivetyryhmää, jossa on 1-23 hiiliatomia, ja  $\text{R}_2$  kuvaa vetyatomia tai 1-22 hiiliatomia sisältävää hiilivetyradikaalia, tai aminoalkyyliä, asyyliaminoalkyyliä tai hydroksialkyyli-  
radikaalia, jossa 2-44 hiiliatomia, tai

- 5 (3) alkenyylisukkiinihappoesteri tai -diesteri, joka on tehty polyolefiinin, jonka molekyylipaino on 500-5000, reaktiolla yhden tai useamman alkoholin kanssa, joka sisältää 1-20 hiiliatomia ja 1-6 hydroksyyli-ryhmää, tai
- (4) alkenyylisukkiiniesteriamidi, joka on tehty polyolefiinin, jonka molekyylipaino on 500-5000, reaktiolla (a) yhden tai useamman alkoholin kanssa, joka sisältää 1-20
- 10 hiiliatomia ja 1-6 hydroksyyli-ryhmää, ja (b) amiinin kanssa, tai
- (5) hydrokarbyylisubstituoitujen fenolien, formaldehydin tai formaldehydin esias-  
teen ja jonkin amiinin, jossa on ainakin yksi primäärinen amiiniryhmä ja joka sisäl-  
tää 1-10 amiiniryhmää ja 1-20 hiiliatomia, Mannich-kondensaatti, tai
- (6) syklisen anhydridin kondensaatiotuote suoraketjuisen N-alkyyli-  
polyamiinin kanssa, jonka kaava on  $\text{R}-(\text{NH}-\text{R}')_n-\text{NH}_2$ , jossa  $n$  on kokonaisluku 1:stä 5:een,  $\text{R}$  on lineaarinen hiilivetyradikaali, jossa on 10-22 hiiliatomia, ja  $\text{R}'$  on kaksivalenssi-  
nen alkyleeni tai alkylideeniradikaali, jossa on 1-6 hiiliatomia, tai
- 15 (7) etoksyloidun amiinin reaktiotuote karboksyylihapon kanssa, jossa on 8-30 hii-  
liatomia.

- 20 Syklomaattisen trikarbonyyliyhdisteen osuuden tulisi olla 0,00025 - 0,15 %:iin, mieluiten 0,000625 - 0,075 %:iin painosta polttoaineen painosta laskettuna. Tuhkat-  
toman dispergointiaineen osuuden tulisi olla 0,0125 - 0,99 %:iin, parhaiten 0,025 -  
0,495 %:iin painosta polttoaineen painosta laskettuna, ja hapetuksen estoaineen  
osuuden (kun sitä on mukana) tulisi olla 0-0,2 %, parhaiten 0,01-0,1 % painosta
- 25 polttoaineen painosta laskettuna.

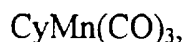
- Syklomaattinen mangaanitrikarbonyyliyhdiste, tuhkaton dispergointiaine ja mahdol-  
linen hapetuksen estoaine toimitetaan käyttäjälle, so. dieselpolttoaineen toimittajalle  
tai käyttäjälle nämä aineet sisältävän pakkauksen muodossa, ja se voidaan annostella  
haluttaessa dieselpolttoaineessa tai muussa sopivassa laimennusöljyssä olevana
- 30 stabiilina dispersiona, joka on dieselpolttoaineeseen sekoitettavaa ja johon lisäaineet  
on sisällytetty, tai hapetetussa hiilivetyliuotuksessa, kuten alkoholissa tai esterissä.  
Tällainen pakkaus voi sisältää 1-15 %, edullisemmin 2,5-7,5 p-% syklomaattista

- 5 mangaanitrikarbonyyliyhdistettä, noin 50-99, edullisemmin 70-90 p-% tuhkatonta dispergointiainetta, ja 0-20 p-% mahdollista hapetuksen estoainetta. Laimentimen mukanaolo on valinnainen, mutta tällaisen laimentimen sisällyttäminen voi helpottaa lisäainepakkauksen yhdistämistä dieselpolttoaineeseen. Pakkauksen sisältöä lisätään polttoaineeseen tavallisesti määränä 0,025-1 p-%, parhaiten 0,05-0,5 p-% polttoai-
- neen painosta laskettuna.

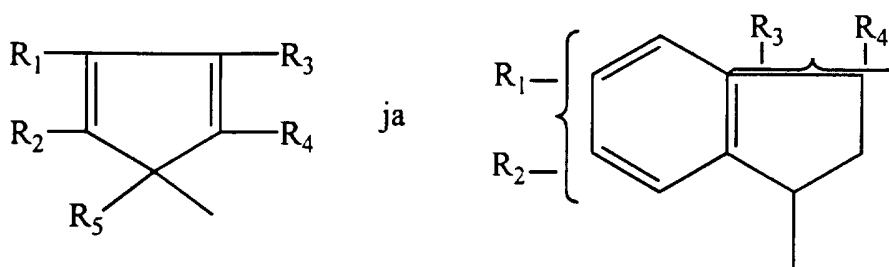
- Esillä oleva keksintö on erityisen käyttökelpoinen käytettäväksi laivoissa tai rautatieliikenteessä käytetyissä raskaissa dieselpolttoöljyissä. Tällaisten polttoaineiden vaatimukset on määritetty lukuisissa teollisissa standardeissa. Voidaan viitata ISO-
- 10 standardiin DIS 8217, jossa on otsikot ISO-F-, DMX, DMA, DMB ja DMC; BSI-standardiin BS MA (1982), luokat M1, M2 ja M3; ja suositeltuun standardiin CIMAC 1. Nämä ovat laivojen tislattujen polttoaineiden standardeja. Samat standardointiviranomaiset ovat julkaisseet muita laivojen polttoainestandardeja: ISO DIS
- 15 DP 8217, jossa on otsikot ISO-F-RMA-10, RBM-10, RMC-10, RMD-15, RME-25, RMF-25, RMG-35, RMH-35, RMK-35, RML-35, RMH-45, RMK-45, RML-45, RMH-55 ja RML-55; BSI-standardi 100 (1982), luokat M4, M5, M6, M7, M8, M10, M11 ja M12; ja suositeltuihin CIMAC-standardeihin 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ja 12. Tällaiset standardit on kuvattu esimerkiksi Thornton et al:n ASTM-julkaisussa "Laivojen polttoaineet" koodinnumero PCN-04-878 000 -12, joulukuu 1983.

- 20 Ylimalkaisesti ottaen sisältävät ne raskaat dieselpolttoaineet, joiden yhteydessä esillä oleva keksintö on erityisen käyttökelpoinen, vähintään 0,5 % rikkiä, tavallisesti 1 % tai enemmän, jopa 5 %:iin saakka. Niiden tiheys on alkaen vähintään 0,88 g/ml korkeintaan noin 1:een saakka. Viskoosisuus voi vaihdella noin 10:stä noin 500:aan senttistokeen (cSt) 50 °C:ssa, mutta on tavallisesti 50 °C:ssa alueella 100-
- 25 500 cSt.

Esillä olevassa keksinnössä käytetyt syklomaattiset mangaanitrikarbonyyliyhdisteet on kuvattu kirjallisuudessa, esimerkiksi julkaisussa USP-3 015 668. Niitä voidaan kuvata yleisellä kaavalla:



- 30 jossa Cy kuvaa syklomaattista hiilivetyradikaalia, so. hiilivetyradikaalia, joka sisältää syklopentadienyilytimen. Tyypillisiä tällaisia hiilivetyradikaaleja ovat sellaiset, joita kuvaavat kaavat:



- joissa radikaalit  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  ja  $R_5$  kukin on vety tai yksivalenssinen hiilivetyradi-  
kaali, esim, jokin alkyyli-  
radikaali, jossa on jopa 4 hiiliatomia, fenyyl- tai alkyyli-  
fenyyl-, jossa alkyyli sisältää jopa 4 hiiliatomia. Parhaiten sisältävät tällaiset Cy-  
radikaalit kukin 5:stä noin 13:sta hiiliatomia, ja esimerkkejä Cy-radikaaleista ovat  
5 syklopentadienyyli, indenyyli, metyylisyklopentadienyyli, propyylisyklopentadi-  
enyyli, dietyylisyklopentadienyyli, tertiäärinen butyylisyklopentadienyyli, p-etyyli-  
fenyylisyklopentadienyyli, 4-tert-butyli-indenyyli ja vastaavat. Erityisen edullisia  
syklomaattisia mangaanitrikarbonyyliyhdisteitä, joita voidaan käyttää esillä olevassa  
10 keksinnössä, ovat syklopentadienyyli-mangaanitrikarbonyyli, metyylisyklopentadi-  
enyyli-mangaanitrikarbonyyli, indenyyli-mangaanitrikarbonyyli ja etyylisyklopenta-  
dienyyli-mangaanitrikarbonyyli. Ensisijainen on kaupallisesti saatavissa oleva me-  
tyylisyklopentadienyyli-mangaanitrikarbonyyli.

- Tuhkattomia dispergointiaineita on kuvattu lukuisten patenttien selityksissä, etu-  
15 päässä käytettäväksi voiteluaineiden lisäaineina, mutta on myös kuvattu niiden  
käyttö hiilivetypoltoaineissa. Tuhkattomat dispergointiaineet jättävät palaessa vä-  
hän tai ei lainkaan metalleja sisältäviä jäänteitä. Ne sisältävät tavallisesti vain hiiltä,  
happea ja typpeä, mutta sisältävät joskus lisäksi muita ei-metallisia alkuaineita, ku-  
ten fosforia, rikkiä tai booria.

- 20 Edullinen tuhkaton dispergointiaine on jonkin etyleenipolyamiiniseoksen, jossa on  
keskimäärin 4-10 typpiatomia molekyyliä kohti, ja jonkin hiilivetysubstituoidun  
karboksyylihapon tai sen anhydridin välinen reaktiotuote, joka on tehty polyolefiin-  
in, jonka molekyylipaino on 500-5000, reaktiolla tyydyttämättömän polykarbok-  
syylihapon tai sen anhydridin kanssa. Tämä voidaan muodostaa tavanomaisilla me-  
25 netelmillä, kuten kuumentamalla hiilivetysubstituoitua karboksyylihappoa yhdessä  
alkyleenipolyamiinin kanssa. Hiilivetysubstituoitu anhydridi voidaan valmistaa hel-  
posti kuumentamalla olefiinin ja maleiinhappoanhydridin seosta noin 180-  
220°C:een. Olefiini on parhaiten alemman mono-olefiinin kuten etyleenin, pro-  
pyleenin, isobuteenin ja vastaavan kopolymeeri. Vielä edullisempi alkenyyli-ryhmän  
30 lähde saadaan polyisobutyeenistä, jonka molekyylipaino on 300-5000. Vielä edulli-

sempi alkenyylin muoto on polyisobuteeniryhmä, jonka molekyylipaino on 700-5000 ja on parhaiten noin 900-2000.

Edullisia amiineja ovat alkyleenipolyamiinit, kuten propyleenidiamiini, dipropyleenidiamiini, di-(1,2-butyleeni)triamiini ja tetra-(1,2-propyleeni)penta-amiini.

- 5 Kaikkein edullisimpia amiineja ovat etyleenipolyamiinit, joiden kaava on  $H_2N-(CH_2CH_2NH)_n-H$ , jossa  $n$  on kokonaisluku yhdestä noin kymmeneen. Näihin kuuluvat: etyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, trietyleenitetra-amiini, tetraetyleenipenta-amiini, pentaetyleenihexa-amiini ja vastaavat, mukaan lukien niiden seokset, jossa tapauksessa  $n$  on seoksen keskiarvo. Näillä etyleenipolyamiineilla on primäärinen
- 10 ryhmä kummassakin päässään, niin että ne voivat muodostaa monoalkenyylisukkinimideja ja bis-alkenyylisukkinimideja.

- Esillä olevassa keksinnössä käytettäviin erittäin edullisiin tuhkatomiin dispergointiaineisiin kuuluvat polyetyleenipolyamiinin, esim. trietyleenitetra-amiinin tai tetraetyleenipenta-amiinin reaktiotuotteet jonkin hiilivedyllä substituoidun karboksyyli-
- 15 hapon tai sen anhydridin kanssa, jotka on tehty jonkin polyolefiinin, parhaiten polyisobuteenin, jonka molekyylipaino on 500-5000, erityisesti 900-1200, reaktiolla jonkin tyydyttämättömän polykarboksyylihapon tai sen anhydridin, erimerkiksi maleiinihappoanhydridin kanssa.

- Toiseen tuhkatomien dispergointiaineiden luokkaan kuuluu 1-20 hiiliatomia ja 1-6
- 20 hydroksyyli ryhmää sisältävien alkoholien alkenyylisukkiinihappoesterit ja -diesterit. Edustavia esimerkkejä on kuvattu julkaisuissa US-3 331 776; US-3 381 022 ja US-3 522 179. Näiden estereiden alkenyylisukkiinihappo-osuus vastaa aiemmin kuvattujen sukkinimidien alkenyylisukkiinihappo-osuutta mukaan lukien samat edulliset ja kaikkein edullisimmat alasuorat, esim. polyisobutenyylisukkiinihapot, joiden poly-
- 25 isobutenyyliryhmien keskimääräinen molekyylipaino on 900-2000.

- Estereiden valmistuksessa käyttökelpoisiin alkoholeihin kuuluu metanoli, etanoli, isobutanoli, oktadekanoli, eikosanoli, etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, tetraetyleeniglykoli, dietyleeniglykolin monoetyylieetteri, propyleeniglykoli, tripropyleeniglykoli, glyseriini, sorbitoli, 1,1,1-trimetylolietaanin, 1,1,1-trimetylolipropaani, 1,1,1-
- 30 trimetylolibutaani, pentaerytritoli, dipentaerytritoli ja vastaavat.

Sukkiiniesterit valmistetaan helposti yksinomaan kuumentamalla alkenyylisukkiinihapon, sen anhydridien tai alempien alkyylin (esim.  $C_1-C_4$ )-estereiden seosta alkoholin kanssa tislaamalla samalla alempien alkanolien vesi pois. Happoestereiden kyseessä ollessa käytetään vähemmän alkoholia. Alkenyylisukkiinihapon anhydrideistä

valmistetut happoesterit eivät käytännössä sisällä vettä. Toisessa menetelmässä voidaan alkenyyilisukkiinihapon tai sen anhydridin antaa reagoida sopivan alkyleenioksidin, kuten etyleenioksidin, propyleenioksidin tai vastaavan tai niiden seosten kanssa.

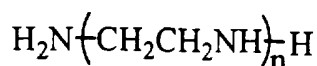
- 5 Eräässä seuraavassa suoritusmuodossa on tuhkaton dispergointiaine alkenyyilisukkiinihapon esteri-amidin seos. Ne voidaan valmistaa kuumentamalla edellä kuvattuja alkenyyilisukkiinihappoja, niiden anhydridejä tai alempia alkyyliestereitä yhdessä jonkin alkoholin ja amiinin kanssa joko peräkkäin tai seoksena. Aiemmin kuvatut alkoholit ja amiinit ovat käyttökelpoisia myös tässä suoritusmuodossa. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää aminoalkoholeja alkoholien ja/tai amiinien kanssa muodosta-
- 10 maan esteri-amidiseokset. Aminoalkoholi voi sisältää 1-20 hiiliatomia, 1-6 hydroksyyli ryhmää ja 1-4 amiinin typpiä. Esimerkkejä ovat etanoliamiini, dietanoliamiini, N-etanoli-dietyleenitriamiini, trimetyyli-aminometaani.

- Edustavia esimerkkejä sopivista esteri-amidiseoksista on kuvattu julkaisuissa US-
- 15 3 184 474; US-3 576 743; US-3 632 511; US-3 804 763; US-3 836 471; US-3 862 981; US-3 936 480; US-3 948 800; US-3 950 341; US-3 957 854; US-3 957 855; US-3 991 098; US-4 071 548 ja US-4 173 540.

- Sellaiset tuhkattomat dispergointiaineet, jotka sisältävät alkenyyilisukkiinihapon jäännöksiä, voidaan, kuten on tunnettua, jälkireagoittaa booriyhdisteiden, fosforijohdannaisien ja/tai karboksyylihapon asylointiaineiden, esim. maleiinihappoanhydridin kanssa.
- 20

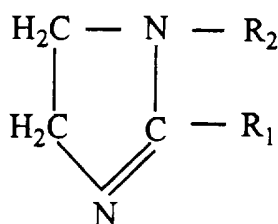
- Seuraavaan käyttökelpoiseen tuhkattomien dispergointiaineiden luokkaan kuuluvat hydrokarbyylisubstituoitujen fenolien, formaldehydin tai formaldehydin esiasteen (esim. paraformaldehydin) ja jonkin amiinin, jossa on ainakin yksi primäärinen amiiniryhmä ja joka sisältää 1-10 amiiniryhmää ja 1-20 hiiliatomia, Mannich-kondensaatit. Tässä keksinnössä käyttökelpoisia Mannich-kondensaatteja on kuvattu julkaisuissa US-3 442 808; US-3 448 047; US-3 539 633; US-3 591 598; US-
- 25 3 600 372; US-3 634 515; US-3 697 574; US-3 703 536; US-3 704 308; US-3 725 480; US-3 726 882; US-3 736 357; US-3 751 365; US-3 756 953; US-
- 30 3 793 202; US-3 798 165; US-3 798 247; US-3 803 039 ja US-3 413 347.

Vielä edullisempia Mannich-kondensaatteja ovat ne, jotka on tehty kondensoimalla polyisobutyylifenoli, jolloin polyisobutyylifenoliryhmän keskimääräinen molekyypaino on noin 800-3000, formaldehydin tai formaldehydin esiasteen ja etyleenipolyamidin, jonka kaava on:

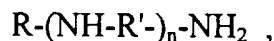


jossa n on kokonaisluku yhdestä kymmeneen, tai niiden seosten kanssa, erityisesti niiden, joissa n:n keskimääräinen arvo on 3-5.

- 5 Seuraava tuhkattomien dispergointiaineiden luokka, joita voidaan edullisesti käyttää esillä olevan keksinnön dieselpolttoainekoostumuksissa, on imidatsolidispergointiaineet, joita voidaan kuvata kaavalla:



- jossa R<sub>1</sub> kuvaa hiilivetyryhmää, jossa on 1-23 hiiliatomia, esim alkyyli- tai alkenyyli-ryhmää, jossa on 7-22 hiiliatomia, ja R<sub>2</sub> kuvaa vetyatomia tai hiilivetyradikaalia, jossa on 1-22 hiiliatomia, tai aminoalkyyliä, asyyliaminoalkyyliä tai hydroksialkyyli-  
 10 radikaalia, jossa on 2-44 hiiliatomia. Tällaisia pitkäketjuisia alkyyli- (tai pitkäketjuisia alkenyyli)imidatsolihdisteitä voidaan valmistaa vastaavan pitkäketjuisen rasvahapon, (jonka kaava on R<sub>1</sub>-COOH), esim. öljyhapon reaktiolla sopivan polyamiinin kanssa. Muodostunutta imidatsolia kutsutaan silloin tavallisesti esimerkiksi ole-  
 15 yyli-imidatsoliksi, jossa radikaali R<sub>1</sub> kuvaa öljyhapon oleyylijäännöstä. Näiden imidatsolien 2-aseman muihin sopiviin substituentteihin kuuluu undekyyli, heptadekyyli, lauryyli ja erusyyli. Imidatsolien (so. radikaalien R<sub>2</sub>) sopiviin N-substituentteihin kuuluu hydroksialkyyli, aminoalkyyli, asyyliaminoalkyyli ja hiilivetyradikaalit, kuten hydroksietyyli, aminoetyyli, oleyyliaminoetyyli ja stearyyliaminoetyyli.
- 20 Muihin sopiviin tuhkattomiin dispergointiaineisiin, joita voidaan sisällyttää esillä olevan keksinnön dieselpolttoainekoostumuksiin, kuuluvat syklisen anhydridin kondensaatiotuotteet suoraketjuisen N-alkyyli-  
 polyamiinin kanssa, jonka kaava on:



- jossa n on kokonaisluku, joka on vähintään 1, tavallisesti 3-5, R on tyydytetty tai  
 25 tyydyttämätön lineaarinen hiilivetyradikaali, jossa on 10-22 hiiliatomia, ja R' on kaksivalenssinen alkyleeni tai alkylideeniradikaali, jossa on 1-6 hiiliatomia. Esimerkkeihin tällaisista polyamiineista kuuluu N-oleyyli-1,3-propaanidiamiini, N-stearyyli-1,3-propaanidiamiini, N-oleyyli-1,3-butaanidiamiini, N-oleyyli-2-metyyli-1,3-propaanidiamiini, N-oleyyli-1,3-pentaanidiamiini, N-oleyyli-2-etyyli-1,3-

propaanidiamiini, N-stearyyli-1,3-butaanidiamiini, N-stearyyli-2-metyyli-1,3-propaanidiamiini, N-stearyyli-1,3-pentaanidiamiini, N-stearyyli-2-etyyli-1,3-propaanidiamiini, N-oleyyli-dipropyleenitriamiini ja N-stearyyli-dipropyleenitriamiini. Tällaiset lineaariset N-alkyyli-polyamiinit on kondensoitu esim. sukkiini-, maleiini-,  
 5 ftaali- tai heksahydroftaali-haptoanhydridin kanssa, joka voi olla substituoitu yhdellä tai useammalla radikaalilla, joissa on kussakin jopa 5 hiiliatomia.

Seuraava tuhkatomien dispergointiaineiden luokka, joka voidaan sisällyttää esillä olevan keksinnön koostumukseen, on etoksiloidun amiinin reaktiotuotteet, jotka on tehty ammoniakkin reaktiolla etyleenioksidiin yhdessä karboksyylihapon kanssa, jossa on 8-30 hiiliatomia. Etoksiloitu amiini voi esimerkiksi olla mono-, di- tai trietanoli-  
 10 noli-amiini tai sen polyetoksiloitu johdannainen, ja karboksyyli-happo voi esimerkiksi olla suora- tai haaroittunutketjuinen rasvahappo, jossa on 10-22 hiiliatomia, tai alkyyliryöpyli-karboksyyli-happo.

Kaikki edellä mainitut tuhkatomat dispergointiainetyypit ovat kirjallisuudessa kuvattuja ja useita on saatavissa kaupallisesti.  
 15

Esillä olevan keksinnön raskaisiin dieselpolttoainekoostumukseen sisältyy parhaiten yhdistelmä jotain tuhkatonta dispergointiainetta, joka on tehty polyolefiini-sukkiini-hapon reaktiolla polyetyleni-polyamiinin ja pitkäketjuisen alkyyl-imidatsolin kanssa, parhaiten painosuhteessa 1:4 - 4:1. Luonnollisesti voidaan käyttää myös  
 20 muiden tuhkatomien dispergointiaineiden seoksia.

Esillä olevan keksinnön raskaan dieselpolttoaineen koostumukset sisältävät parhaiten myös hapetuksen estoainetta, esim. fenolista, rikitettyä fenolista tai aromaattista amiini-hapetuksen estoainetta. Voidaan käyttää mitä tahansa kaupallisesti saatavaa dieselpolttoaineen kanssa yhteensopivaa hapetuksen estoainetta, mutta parhaiten on  
 25 hapetuksen estoaine hiilivetyliukoinen fenolinen hapetuksen estoaine ja erityisesti sellainen hapetuksen estoaine, jonka ainakin yksi ortoasema on suljettu. Esimerkit tällaisista fenolisista hapetuksen estoaineista ovat sinänsä hyvin tunnettuja. Esimerkkeihin kuuluu 2-tert-butyylifenoli, 2-etyyli-6-metyylifenoli, 2,6-di-tert-butyylifenoli, 2,6-di-tert-butyyl-4-metyylifenoli, 2,2'-metyleeni-bis-4,6-di-tert-butyylifenoli, 4,4'-  
 30 metyleeni-bis(2,6-di-tert-butyylifenoli) ja 2,2-propylideeni-bis(6-tert-4-metyylifenoli). Voidaan myös käyttää tällaisten hapetuksen estoaineiden seoksia.

Esillä olevan keksinnön raskaisiin dieselpolttoainekoostumukseen voi sisältyä myös muita dieselpolttoaineissa tavallisesti käytettyjä ja aiemmin mainittujen aineosien kanssa yhteensopivia lisäaineita. Tällaisiin muihin lisäaineisiin kuuluu: kylmävir-

- tauksen parantajat ja jähmettymispisteen alentajat, esim. olefiini/vinyylisasetaatti-polymeerit, kuten etyleeni/vinyylisasetaattikopolymeerit ja poly(alkyylietakrylaattit); korroosionestoaineet ja karboksyylihappoihin perustuvat kulumisenestoaineet, kuten dimerisoitu linoleenihappo; stabilointiaineet, esim. alifaattiset amiinit, kuten dialkyyli-sykloheksyyliamiini, ja vaahdonestoaineet, kuten silikonit. Tällaiset aineet ovat sinänsä hyvin tunnettuja ja niitä käytetään tavallisina määrinä.

Seuraava esimerkki kuvaa keksintöä.

### Esimerkki

Valmistettiin lisäaineseos, jonka koostumus oli seuraava:

- |    |                                             |          |
|----|---------------------------------------------|----------|
| 10 | Metyylisyklopentadienyylimanganikarbonyyliä | 4,7 p-%  |
|    | Dispergointiainetta A                       | 52,6 p-% |
|    | Dispergointiainetta B                       | 30,5 p-% |
|    | 2,6-di-tert-butyylifenolia                  | 12,2 p-% |
- 15 Dispergointiaine A oli polyisobutenyyilisukkinimidi, tuhkaton dispergointiaine, joka pohjautuu polyisobutyleeniin, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on 900, ja trietyleenitetramiiniin. Dispergointiaine B oli erään imidatsolin ja erään amidin seos, joka oli valmistettu mäntyöljyrasvahapon reaktiolla hydroksietyylietyleenidiamiiniin.
- 20 Seos sisälsi myös 100 osaa liuotinvapaata mineraalivoiteluöljyä helpottamaan ras-  
kaaseen dieselpolttoaineeseen sisällyttämistä.

- Ensimmäisessä kokeessa jäljelle jäänyttä laivadieselpolttoainetta, jonka viskoosisuus 50 °C:ssa oli 14 cSt ja joka sisälsi 1,9 % rikkiä, käsiteltiin edellä mainitulla lisäaineseoksella käsittelymääränä 0,066 p-%. Kun tätä käsiteltyä dieselpolttoainetta käytettiin yksisylinterisessä ristipäämoottorissa, saavutettiin merkittävä polttoainetaloudellisuuden taso verrattuna käsittelemättömään polttoaineeseen tai samaan polttoaineeseen, joka sisälsi ainoastaan mangaaniyhdistettä samana käsittelymääränä.

- Toisessa kokeessa jäljelle jäänyttä laivadieselpolttoainetta, jonka viskoosisuus 50 °C:ssa oli 465 cSt ja joka sisälsi 3 % rikkiä, käsiteltiin samalla lisäaineseoksella samana määränä. Polttoainetta käytettiin keskinopeuksisessa Atlas-dieselmoottorissa, jonka maksimikierrosluku oli 1 200 kierr./min. Kokeita ajettiin kautta koko moottorin kierroslukualueen olosuhteissa, jotka vastasivat eteenpäin kulkemista ja

- moottorin voiman ulostulo säädettynä samalle tasolle joka kokeessa sekä käsiteltyllä että käsittelemättömällä polttoaineella. Polttoaineenkulutus määritettiin mittaamalla jarruspesifinen polttoaineen kulutus (brake specific fuel consumption (BSFC)) ja vähenemä kulutuksessa, joka saavutettiin käyttämällä lisäaineseosta sisältävää polttoainetta verrattuna kulutukseen, joka saatiin käsittelemättömällä polttoaineella.
- 5 Tulokset olivat seuraavat:

**Moottorin nopeus kierr./min.                      Vähenemä BSFC:ssä %**

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| Keskimääräinen ylin alue 900-1 200 | 1,4 |
| 1 150                              | 2,2 |

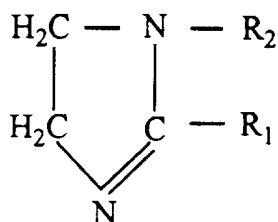
- 10 Ottaen huomioon tällaisten moottoreiden käyttämän suuren polttoainemäärän edustaa tämä merkittävää käytön tehokkuuden lisäystä.

- Suoritettiin lisäkokeita laivalla, joka toimi merellä ja oli varustettu pääkoneena Sulzer RD68 -moottorilla ja lisäksi apudieselkoneilla käyttämään laivan laitteita. Pääkoneen polttoaineeksi syötettiin jäännökseksi jäänyttä laivadieselpolttoainetta, jonka viskoosisuus 50 °C:ssa oli 100 cSt ja joka sisälsi 4 % rikkiä. Apukonetta käytettiin polttoaineella, jonka viskoosisuus 50 °C:ssa oli 15 cSt ja joka sisälsi 2 % rikkiä. Kumpaakin konetta käytettiin kaksi viikkoa käsittelemättömällä polttoaineella, sitten kumpaakin kahden viikon ajanjakson ajan käsiteltyllä polttoaineella ja lopuksi jälleen kahden viikon ajan käsittelemättömällä polttoaineella. Pääkoneen käsitelty polttoaine sisälsi 0,066 p-% aiemmin kuvattua lisäainepakkausta ja apukoneen polttoaine sisälsi 0,05 p-% aiemmin kuvattua lisäainepakkausta.
- 20

Havaittiin, että parannus polttoainetaloudellisuudessa (so. prosenttinen vähenemä polttoaineen kulutuksessa) oli pääkoneelle 1,5 % ja apukoneelle 2,5 %.

### Patenttivaatimukset

1. Raskas dieselpolttoainekoostumus, tunnettu siitä, että se sisältää syklomaattista mangaanitrikarbonyyliä, jonka yleinen kaava on  $\text{CyMn}(\text{CO})_3$ , jossa Cy on hiilivetyradikaali, joka sisältää syklopentadienyyliytimen, ja jotain tuhkatonta dispergointiainetta, joka on
  - (1) jonkin etyleenipolyamiiniseoksen, jossa on keskimäärin 4-10 typpiatomia molekyyliä kohti, ja jonkin hiilivetysubstituoidun karboksyylihapon tai sen anhydridin välinen reaktiotuote, joka on tehty polyolefiinin, jonka molekyylipaino on 500-5000, reaktiolla tyydyttämättömän polykarboksyylihapon tai sen anhydridin kanssa, tai
  - (2) imidatsolidispergointiaine, jonka kaava on



- jossa  $\text{R}_1$  kuvaa hiilivetyryhmää, jossa on 1-23 hiiliatomia, ja  $\text{R}_2$  kuvaa vetyatomia tai 1-22 hiiliatomia sisältävää hiilivetyradikaalia, tai aminoalkyyliä, asyyliaminoalkyyliä tai hydroksialkyyli-  
 15 radikaalia, jossa 2-44 hiiliatomia, tai
- (3) alkenyyilisukkiinihappoesteri tai -diesteri, joka on tehty polyolefiinin, jonka molekyylipaino on 500-5000, reaktiolla yhden tai useamman alkoholin kanssa, joka sisältää 1-20 hiiliatomia ja 1-6 hydroksyyli-ryhmää, tai
  - (4) alkenyyilisukkiiniesteriamidi, joka on tehty polyolefiinin, jonka molekyylipaino on 500-5000, reaktiolla (a) yhden tai useamman alkoholin kanssa, joka sisältää 1-20 hiiliatomia ja 1-6 hydroksyyli-ryhmää, ja (b) amiinin kanssa, tai
  - (5) hydrokarbyylisubstituoitujen fenolien, formaldehydin tai formaldehydin esias-  
 teen ja jonkin amiinin, jossa on ainakin yksi primäärinen amiiniryhmä ja joka sisäl-  
 20 tää 1-10 amiiniryhmää ja 1-20 hiiliatomia, Mannich-kondensaatti, tai
  - (6) syklisen anhydridin kondensaattituote suoraketjuisen N-alkyyli-  
 25 polyamiinin kanssa, jonka kaava on  $\text{R}-(\text{NH}-\text{R}')_n-\text{NH}_2$ , jossa n on kokonaisluku 1:stä 5:een, R on lineaarinen hiilivetyradikaali, jossa on 10-22 hiiliatomia, ja  $\text{R}'$  on kaksivalenssi-  
 nen alkyleeni tai alkylideeniradikaali, jossa on 1-6 hiiliatomia, tai
  - (7) etoksyloidun amiinin reaktiotuote karboksyylihapon kanssa, jossa on 8-30 hii-  
 30 liatomia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että sykloomaattisen mangaanitrikarbonyylin osuus on 0,00025 - 0,15 % ja tuh kattoman dispergointiaineen osuus on 0,0125 - 0,99 %, kummatkin prosenttiosuudet laskettuna paino-prosentteina polttoaineen painosta.
- 5 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että sykloomaattisen mangaanitrikarbonyylin osuus on 0,000625 - 0,075 % painosta ja tuh kattoman dispergointiaineen osuus on 0,025 % - 0,075 % painosta, kummatkin prosenttiosuudet laskettuna polttoaineen painosta.
- 10 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että sykloomaattinen mangaanitrikarbonyyliyhdiste on syklopentadienyyli-mangaanitrikarbonyyli, metyyli syklopentadienyyli-mangaanitrikarbonyyli, indenyyli mangaanitrikarbonyyli tai etyyli syklopentadienyyli-mangaanitrikarbonyyli.
- 15 5. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että tuh katon dispergointiaine koostuu (1) trietyleenitetramiinin tai tetraetyleenipentamiinin reaktiotuotteesta jonkin polyisobuteenin, jonka lukakeskimääräinen molekyylipaino on alueella 900-1200, reaktiotuotteesta maleiinihappoanhydridin kanssa ja (2) imidatsolidispergointiaineesta, jonka kaava on määritetty patenttivaatimuksen 1 kohdassa 2, jossa R<sub>1</sub> kuvaa alkyyliä tai alkenyyliä, jossa on 7-22 hiiliatomia, ja R<sub>2</sub> kuvaa hydroksietyyliä.
- 20 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää myös hapetuksen estoainetta.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että hapetuksen estoaineen osuus on 0,01-0,1 p-% polttoaineen painosta laskettuna.
8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että hapetuksen estoaine on hiilivetyyn liukeneva fenolinen hapetuksen estoaine, jossa ainakin yksi fenolin ortoasema on suljettu.
- 25 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että fenolinen hapetuksen estoaine on 2,6-di-tertiäärinen butyyli fenoli tai 2,6-di-tertiäärinen butyyli-4-metyyli fenoli.
- 30 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että rasakas dieselpolttoaine sisältää vähintään 1 % tai enemmän rikkiä ja sen viskoosisuus on alueella 100-500 cSt 50 °C:ssa.

11. Lisäainepakkaus sisällytettäväksi raskaaseen laivadieselpolttoaineeseen, **tunnettu** siitä, että se sisältää syklomaattista mangaanitrikarbonyyliä, jonka yleinen kaava on  $\text{CyMn}(\text{CO})_3$ , kuten patenttivaatimuksessa 1 on määritetty, ja patenttivaatimuksen 1 kohtien (1) - (7) mukaista tuhkatonta dispergointiainetta.

5 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen pakkaus, **tunnettu** siitä, että se sisältää edelleen hapetuksen estoainetta ja/tai laimennusöljyä.

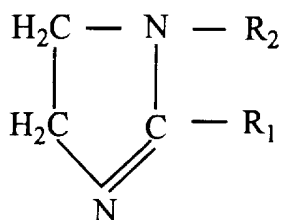
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen pakkaus, **tunnettu** siitä, että se sisältää 1-15 p-% syklomaattista mangaanitrikarbonyliyhdistettä, 50-99 p-% tuhkatonta dispergointiainetta ja 0-20 p-% hapetuksen estoainetta.

## 10 Patentkrav

1. Tung dieselbränslesammansättning, **kännetecknad** av att den innehåller cyklo-  
matisk mangantrikarbonyl med den allmänna formeln  $\text{CyMn}(\text{CO})_3$ , i vilken Cy är en  
kolväteradikal innehållande en cyklopentadienylkärna och ett askfritt disperge-  
ringsmedel som är

15 (1) en reaktionsprodukt mellan en etylenpolyamidblandning med i genomsnitt  
4-10 kväveatomer per molekyl och en kolvätesubstituerad karboxylsyra eller dess  
anhydrid, som framställts med en reaktion mellan en polyolefin vars molekylvikt är  
500-5000 och en omättad polykarboxylsyra eller dess anhydrid, eller

20 (2) ett imidazoldispergeringsmedel med formeln



i vilken  $\text{R}_1$  beskriver en kolvätegrupp med 1-23 kolatomer och  $\text{R}_2$  beskriver en vä-  
teatom eller en kolväteradikal innehållande 1-22 kolatomer, eller aminoalkyl, acyl-  
aminoalkyl eller en hydroxialkylradikal med 2-44 kolatomer, eller

(3) alkenylsuccinsyraester eller -diester som framställts med en reaktion mellan en  
polyolefin vars molekylvikt är 500-5000 och en eller flera alkoholer som innehåller  
1-20 kolatomer och 1-6 hydroxylgrupper, eller

30 (4) alkenylsuccinesteramid som framställts med en reaktion mellan en polyolefin  
vars molekylvikt är 500-5000 och (a) en eller flera alkoholer innehållande 1-20 kol-  
atomer och 1-6 hydroxylgrupper, och (b) amin eller

- (5) hydrokarbylsubstituerade fenoler, formaldehyd eller ett förstadium av formaldehyd och en amin med åtminstone en primär amingrupp och som innehåller 1-10 amingrupper och 1-20 kolatomer, ett Mannich-kondensat eller
- (6) en kondensationsprodukt av en cyklisk anhydrid med ett rakkedjigt N-alkylpolyamin med formeln  $R-(NH-R')_n-NH_2$ , i vilken n är ett helt tal mellan 1-5, R är en lineär kolväteradikal med 10-22 kolatomer och R' är en bivalent alkylen eller alkylidenradikal med 1-6 kolatomer, eller
- (7) en reaktionsprodukt mellan ett etoxilerat amin och karboxylsyra med 8-30 kolatomer.
- 10 2. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att andelen av cyklomatisk mangantrikarbonyl är 0,00025 - 0,15 % och andelen av askfritt dispergeringsmedel är 0,0125 - 0,99 %, varvid bägge procentandelarna beräknats som viktprocent av bränslets vikt.
- 15 3. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att andelen av cyklomatisk mangantrikarbonyl är 0,000625 - 0,075 % av vikten och andelen av aksfritt dispergeringsmedel är 0,025 % - 0,075 % av vikten, varvid bägge procentandelarna beräknats på bränslets vikt.
- 20 4. Sammansättning enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknad** av att den cyklomatiska mangantrikarbonylföreningen är cyklopentadienyl-mangantrikarbonyl, metylcyklopentadienyl-mangantrikarbonyl, indenylmangantrikarbonyl eller etylcyklopentadienyl-mangantrikarbonyl.
- 25 5. Sammansättning enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknad** av att det aksfria dispergeringsmedlet består (1) av en reaktionsprodukt av trietylentetramin eller tetraetylenpentamin med en reaktionsprodukt av polyisobuten, som har en numerärt genomsnittligt molekylvikt i intervallen 900-1200, med maleinsyraanhydrid och (2) ett imiazoldispergeringsmedel vars formel definierats under punkt 2 av patentkrav 1, i vilken  $R_1$  beskriver alkyl eller alkenyl med 7-22 kolatomer och  $R_2$  beskriver hydroxietyl.
- 30 6. Sammansättning enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknad** av att den även innehåller en antioxidant.
- 35 7. Sammansättning enligt patentkrav 6, **kännetecknad** av att andelen av antioxidant är 0,01-0,1 vikt-% av bränslets vikt.

8. Sammansättning enligt patentkrav 6 eller 7, **kännetecknad** av att antioxidanten är en fenolisk antioxidant som löser sig i kolväte, i vilken åtminstone en ortoposition av fenol är sluten.
- 5 9. Sammansättning enligt patentkrav 8, **kännetecknad** av att den fenoliska antioxidanten är 2,6-di-tertiär butylefenol eller 2,6-di-tertiär butyl-4-metylfenol.
- 10 10. Sammansättning enligt något av patentkraven 1-9, **kännetecknad** av att det tunga dieselbränslet innehåller minst 1 % eller mera svavel och dess viskositet är i intervallen 100-500 cSt vid 50 °C.
- 15 11. Tillsatsämnessats att inkluderas i ett tungt fartygsdieselbränsle, **kännetecknad** av att den innehåller cyklomatisk mangantrikarbonyl med den allmänna formeln  $\text{CyMn(CO)}_3$ , såsom definierats i patentkrav 1, och askfritt dispergeringsmedel enligt punkterna (1) - (7) av patentkrav 1.
12. Ämnessats enligt patentkrav 11, **kännetecknad** av att den dessutom innehåller en antioxidant och/eller utspädningsolja.
- 20 13. Ämnessats enligt patentkrav 12, **kännetecknad** av att den innehåller 1-15 vikt-% av en cyklomatisk mangantrikarbonylförening, 50-99 vikt-% askfritt dispergeringsmedel och 0-20 vikt-% antioxidant.