

(19)



(10)

LT 4247 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

-
- (11) Patent numeris: **4247**
- (21) Paraiškos numeris: **97-017**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1997 02 11**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 07 25**
- (45) Patent paskelbimo data: **1997 11 25**
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/EP95/02804**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1995 07 18**
- (85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1997 02 11**
- (31, 32, 33) Prioritetas: **44 25 834.8, 1994 07 21, DE**
- (72) Išradėjas:
Rudolf Kropp, DE
Eckhard Hickmann, DE
Klaus Ebel, DE
Wolfgang Guenther, DE
Hans Peter Rath, DE
Harald Schwahn, DE
- (73) Patent savininkas:
BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen, DE
- (74) Patentinis patikėtinis:
Liudmila Gerasimovič, 9, J. Basanavičiaus g. 16/5-41, 2009 Vilnius, LT
-

- (54) Pavadinimas:
Poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių reakcijos produktai ir jų panaudojimas kaip kuro ir tepalų priedų
- (57) Referatas:

Šiame išradime aprašomi poliizobutilenų, kurių vidutinis polimerizacijos laipsnis P yra nuo 10 iki 100, kurie turi dvigubų jungčių E nuo 60 iki 90 %, galinčių reaguoti su maleino rūgšties anhidridu, kur $E = 100$ % atitiktų teoriškai apskaičiuotą dydį tokiu atveju, kai kiekviena poliizobutileno molekulė turėtų tokio tipo aktyvią dvigubą jungtį, reakcijos produktai su azoto oksidais arba azoto oksidų ir deguonies mišiniais. Šie reakcijos produktai yra tinkami kuro priedai ypač benzininams varikliams, taip pat gali būti naudojami kaip tepalų priedai.

Šiame išradime aprašomi vidutinio polimerizacijos laipsnio poliizobutilenų (polimerizacijos laipsnis P nuo 10 iki 100), turinčių dvigubų jungčių, galinčių reaguoti su maleino rūgšties anhidridu (E yra nuo 60 iki 90%), kur $E=100\%$ atitiktų apskaičiuotą teorinį skaičių tuo atveju, kai kiekviena poliizobutileno molekulė turėtų tokią dvigubą aktyvią jungtį, reakcijos produktai su azoto oksidais arba azoto oksidų ir deguonies mišiniu.

10 Toliau išradime aprašomas šių reakcijos produktų kaip kuro ir tepalų priedų panaudojimas, taip pat šių produktų turinčių medžiagų panaudojimas tepaluose ir benzininiuose varikliuose.

15 Benzininių variklių karbiuratoriai ir įleidžiamieji vožtuvai, taip pat degalus dozuojančios įpurškimo sistemos benzininiuose ir dyzeliniuose varikliuose yra užteršiami priemaisomis, kurios susidaro iš dulkelių, patenkančių iš išorės, nesudegusių angliavandenilių dalelių, patenkančių iš degimo kameros, ir į karbiuratorių patenkančio alkūninio veleno korpuso suspausto oro.

25 Likučiai pakeičia oro-kuro santykį tuščiojoje eigoje ir apatiniamе dalinės apkrovos diapazone, todėl išmetamosiose dujose padidėja riebių angliavandenilių kiekis, vis daugiau jų sudega ne iki galo, dėl to padidėja nesudegusių arba iš dalies sudegusių angliavandenilių kiekiai išmetamosiose dujose, ir dėl šių priežasčių didėja benzino suvartojimas.

35 Yra žinoma, kad norint išvengti šių nepageidaujamų dalykų yra vartojami kuro priedai, padedantys apsaugoti vožtuvus ir karbiuratorių arba įpurškimo sistemas nuo užteršimo (M. Rossenbeck, Katalysatoren, Tenside, Mineralöhladditive, Hrsg.: J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223 f., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1978).

Priklausomai nuo veikimo būdo, ir nuo to, kokioje vietoje ypač pageidautinas tokių detergentų priedų poveikis, šiandien skiriamos dvi tokių pagalbinių priemonių kartos.

5

Pirmosios kartos priedai gali tik sukliudyti susidaryti nuosėdoms įsiurbimo sistemoje, tačiau negali pašalinti jau susidariusių nuosėdų. Tuo tarpu antrosios kartos priedai gali atlikti ir viena, ir kita ("keep-clean" ir "clean-up-effect"), būtent dėl savo puikios termostabilumo, ypač aukštesnių temperatūrų zonose, t.y. prie įleidžiamųjų vožtuvų.

10

Molekulinis kuro detergentų konstrukcinis principas apibendrintai gali būti nusakomas kaip poliarinių struktūrų sujungimas, su (dažniausia) didesnio molekulinio svorio, nepoliariniais arba lipofiliniais likučiais.

15

Antrosios kartos priedų nepoliarinė dalis dažnai sudaryta iš poliizobutilenų grupių. Čia vėlgi reikia ypač pabrėžti poliizobutilamino tipo priedus.

20

1968 m. pateiktoje ir 1971 m. aprobuotoje paraiškoje US 3 576 742 kaip tepalų priedai aprašyti reakcijos produktai, sudaryti iš išsišakojusių, ilgų grandinių alifatinių olefinų, pvz., polipropilenas, poliizobutilenas arba kopolimerai iš etileno ir izobutileno, taip pat iš azoto oksidų. Šie olefinai gaminami tradiciniais polimerizacijos metodais iš žemų olefinų, turinčių nuo 2 iki 6 anglies atomų. Nežinoma, ar reakcijos produktuose, turinčiuose išlikusių nitrogrupių, yra kitų funkcinių grupių, tokių kaip hidroksilas, nitrozo-grupė, nitratas, nitritas arba karbonilas, taip pat apie jų santykinius kiekius. Taigi šių olefinų struktūra ir sudėtis nėra nustatyta.

25

30

35

1978m. išspausdintame patente DE 27 02 604 aprašytas poliizobutilenų gamybos būdas, pasižymintis vidutiniu polimerizacijos laipsniu nuo 10 iki 100, kuris leidžia pirmą kartą išlaikyti labai reaktyvius
5 poliizobutilenus, t.y. turinčius daugiausia galines dvigubas jungtis. Tuo tarpu tradiciniais polimerizacijos metodais pagaminti poliizobutilenai, kaip ir pagal US 3576742 pagaminti poliizobutilenai, turi tik nežymų kiekį galinių dvigubų jungčių.

10 Reakcijos produktai tradicinių poliizobutilenų pagrindu, turintys DE 27 02 604 minėtas nitrogrupes irgi pasižymi tam tikru poveikiu, būdingu tepalų priedams, tačiau šį poveikį dar reikia tobulinti. Be
15 to, šios priemonės turėtų būti taip pat pritaikomos kaip benzininių variklių kuro priedai.

Taigi šio išradimo tikslas buvo pateikti kuro ir tepalų priedus, pasižyminčius geresniu poveikiu.

20 Reikėjo pagaminti poliolefinų pagrindu paprastos, pageidautina vienpakopės reakcijos metu, poliolefino pakaitalą, kurį galima naudoti kaip kuro ir tepalų priedą ir kuris, pirmiausia kontrolės ir reprodukavimo
25 sumetimais, būtų apibrėžtos struktūros ir sudėties.

Todėl buvo surasti pradžioje aprašyti reakcijos produktai, gaunami iš labai reaktyvių poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų-deguonies mišinių.

30 Buvo labai netikėta, kad minėta aprašytų poliizobutilenų reakcija duoda produktą, kuris pasižymi puikiomis priedo, skirto kurui ir tepalams, savybėmis, nors šis produktas neturi bazinės N grupės. Lyginant su
35 ligšioliniais dviejų stadijų metodais, skirtais kuro priedų gamybai, poliolefinų paprastos, vienos pakopos gamybos būdas yra pranašesnis. Be to, labai nustebino tas faktas, kad poliolefinas sureaguoja visiškai ir

duoda reakcijos mišinį, kurio pagrindinės sudėtinės dalys gali būti tiksliai apibūdinamos tiek pagal savo cheminę struktūrą, tiek ir pagal kiekybinę sudėtį.

5 Iš DE 27 02 604 seka, kad aprašytieji labai reaktyvūs poliizobutilenai, šio išradimo pradinė medžiaga, gali būti pagaminti naudojant bortrifluoridą specialiomis reakcijos sąlygomis. Šie labai aktyvūs poliizobutilenai yra svarbūs tarpiniai produktai mineralinės alyvos
10 pagalbinių priemonių gamybai. Jei poliizobutilenai (juos tiksliau būtų vadinti oligoizobutilenais, tačiau literatūroje ši sąvoka mažai vartojama) reaguoja su maleino rūgšties anhidridu, susidaro junginiai, iš kurių reakcijos su aminais metu gaunami aukštos kokybės
15 tepalų priedai.

Ši jungimosi reakcija praktiškai vyksta tik tarp maleino rūgšties anhidrido ir galinės α -dvigubos jungties poliizobutilene, kuri atsiranda dėl grandinės
20 nutrūkimo. Taip pat ir β -dvigubos jungtys gali iki tam tikro laipsnio reaguoti su maleino rūgšties anhidridu, tuo tarpu su vidinėmis dvigubomis jungtimis reakcija beveik nevyksta. Jei galinčių dalyvauti reakcijoje, daugiausia galinių dvigubų jungčių kieki
25 poliizobutilene pažymėti "E", tai santykinis tepalų priedų veiksmingumas W būtų 100 %, jei visos teoriškai galimos dvigubos jungtys būtų galinės, tai E taip pat būtų lygus 100 %. Tačiau praktikoje to nėra, nes tradiciniuose poliizobutilenuose paprastai pasiekiami
30 dydžiai yra $E=W$ =nuo 20 iki 50 %. Todėl reikia panaudoti didesnius kiekius tokio poliizobutileno/maleino rūgšties anhidrido reakcinio mišinio, nei būtų reikalinga teoriškai, esant $E=100$ %. Produkte esantis poliizobutilenas, kuris nesureagavo su maleino rūgšties
35 anhidridu, mineralinės alyvos pagalbinėse priemonėse pasižymi inertiškumu; didesnius kiekius reikia net pašalinti.

Vidutinis polimerizacijos laipsnis P yra nuo 10 iki 100, geresni rezultatai gaunami, kai P yra nuo 15 iki 40. Kaip paprastai esant tokioms polimerizacijoms, gaunami polimerai su tam tikru polimerizacijos laipsnio spektru. Polimerų laipsnio nevienalytiškumas neturi didesnės įtakos išradime aprašytų reakcijos produktų su azoto oksidais arba azoto oksido ir deguonies mišiniais savybėms, todėl svarbu tik vidutinis polimerizacijos laipsnis P , kuris pvz., atliekant tūsumo matavimus net ir polimerizacijos metu, yra stebimas ir kontroliuojamas.

Vertinant pagal vidutinį polimerizacijos laipsnį, aprašytieji labai reaktyvūs poliizobutilenai turi nuo 36 iki 400 anglies atomų, ypač tinkami turintys nuo 54 iki 160 ir vidutinį molekulinį svorį (pateikiami vidutiniai skaičiai) nuo 500 iki 5600, ypač nuo 750 iki 2250.

Sąvoka "poliizobutilenai" apima ne tik izobutileno homopolimerus kaip šio išradimo pradinę medžiagą, bet ir izobutileno kopolimerus, turinčius ne mažiau kaip 80 % izobuteno. Iš komonomerų pirmiausia paminėtini likusieji nesotūs C_4 angliavandeniliai, tad galima tiesiogiai remtis vadinamaisiais C_4 pjūviais, o tai techniškai labai svarbu. Nors nesotūs C_4 angliavandeniliai greta 12-14 % butanų, 40-55 % butenų ir iki 1 % butadieno turi tik 35-45 % izobuteno, tačiau izobuteno selektyvinės polimerizavimo savybės sąlygoja tai, kad polimerizacijos sąlygomis į polimerą gali būti sujungta tik nuo 2 iki 20 % likusių monomerų. Monomerai, kurie nedalyvauja reakcijose, gali būti panaudoti kitiems tikslams. Iš kitų monomerų dar paminėtini C_3 monomerai, kaip propenas, etilenas arba jų mišinys arba mišinyje su C_4 monomerais.

Šiuo būdu gaunami izobutilenai su E tipo dvigubomis jungtimis, kurių 60 - 90 %, daugeliu atvejų 75 - 90 %

gali reaguoti su maleino rūgšties anhidridu. Teoriškai apskaičiuotas dydis $E=100$ % reikštų, kad kiekviena poliizobutileno molekulė turi tokią dvigubą aktyvią jungtį. Paprasčiausiai ir patikimiausiai E gali būti apskaičiuojamas tiesiog iš poliizobutileno/maleino rūgšties anhidrido junginio.

Reakcijai su išradime aprašytais produktais iš azoto oksidų labiausiai tinka azoto monoksidas (NO), azoto dioksidas (NO_2), diazoto trioksidas (N_2O_3), diazoto tetroksidas (N_2O_4), šių azoto oksidų mišiniai su deguonimi, ypač NO ir NO_2 mišiniai su deguonimi. Mišiniuose, kur deguonis naudojamas kartu su azoto oksidais, jis sudaro nuo 1 iki 70 tūrio %, geriau nuo 5 iki 50 tūrio %. Azoto oksido ir deguonies mišinyje gali būti ir inertiškų dujų, pvz., azoto, tai pasitaiko pvz., naudojant azoto oksido / oro mišinius.

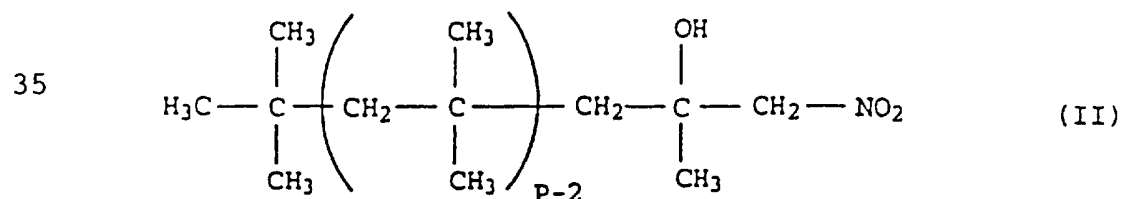
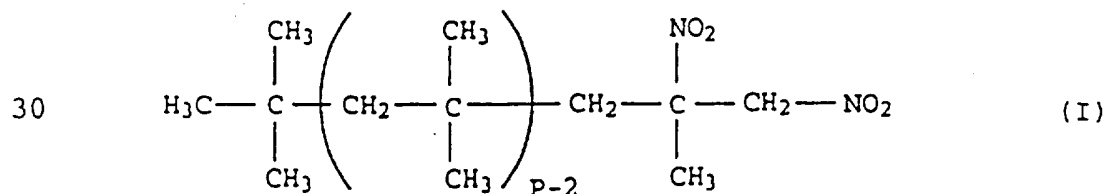
Minėti produktai gali susidaryti su slėgiu ir be jo, nuolat arba su pertraukomis.

Norint gauti kiekybinę išėigą, poliizobutilenai maišomi su azoto oksidais moliariniu santykiu nuo 1:2 iki 1:4, geriau nuo 1:2,2 iki 1:3,3. Didesnis perteklius taip pat nekenkia.

Temperatūra nėra svarbus parametras. Ji gali svyruoti nuo -30°C iki 150°C , geriau nuo -10°C iki 100°C , ypač nuo 25°C iki 80°C .

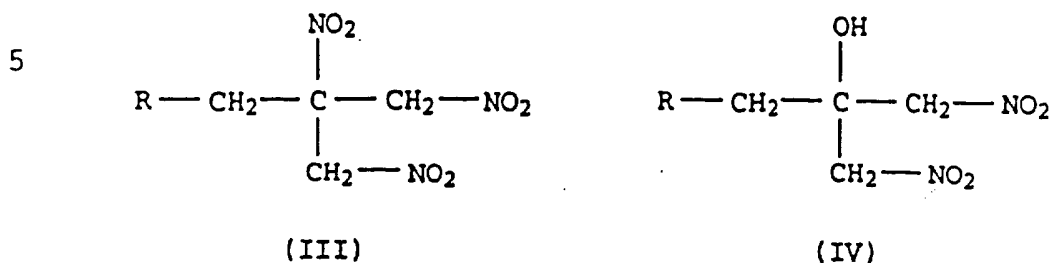
Reakciją geriau atlikti inertiškame organiniame tirpiklyje. Tam, pavyzdžiui, tinka alifatiniai angliavandeniliai kaip izooktanai arba n-alkanų mišinys (pvz., C_{10} - C_{13}), chlorinti angliavandeniliai kaip metilenchloridas, anglies tetrachloridas arba chlorbenzenas, eteris, pvz., ir dietilo eteris, tetrahidrofuranas, dioksanai arba tretbutilmetilo eteris, taip pat esteriai, pvz., acto rūgšties metilo

- esteris arba benzoinės rūgšties metilo esteris, amidai, tokie kaip dimetilformamidas arba N-metilpirolidonas, taip pat rūgštys kaip acto rūgštis. Jei reakcijos produktai bus naudojami kaip kuro priedai, tai tikslingiausia dirbti su tuo pačiu tirpikliu, kuriame jie bus dedami į kurą. Apskritai tirpiklio kiekis sudaro nuo 50 iki 90 svorio % viso paruošto tirpalo. Tačiau galima dirbti ir be tirpiklio.
- 10 Galima pridėti nedidelį vandens kiekį (apie 0,2 iki 1 svorio %, skaičiuojant pagal panaudotą poliizobutileną), norint hidrolizuoti galintį susidaryti nitrito esterį.
- 15 Reakcijos tirpalo paruošimas vyksta dažniausia tokiu būdu: arba vakuume pakaitinama iki 40-50°C, arba sumaišoma su vandeniu ir po to atliekamas fazių atskyrimas. Abiejų priemonių tikslas - iš reakcijos mišinio pašalinti azoto oksidus.
- 20 Paprastai išradime aprašytas produktas, ypač kai NO₂ vartojamas kaip azoto oksidas arba vartojamas kartu su kitais, susidaro kaip alkanų mišinys, turintis įvairias nitrogrupes; šio mišinio pagrindiniai komponentai yra I ir II formulės minėto polimerizacijos laipsnio P junginiai,
- 25

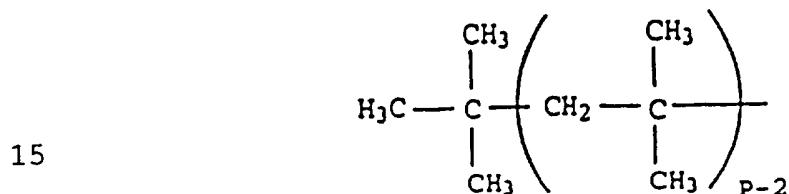


turintys minėtą polimerizacijos laipsnį P.

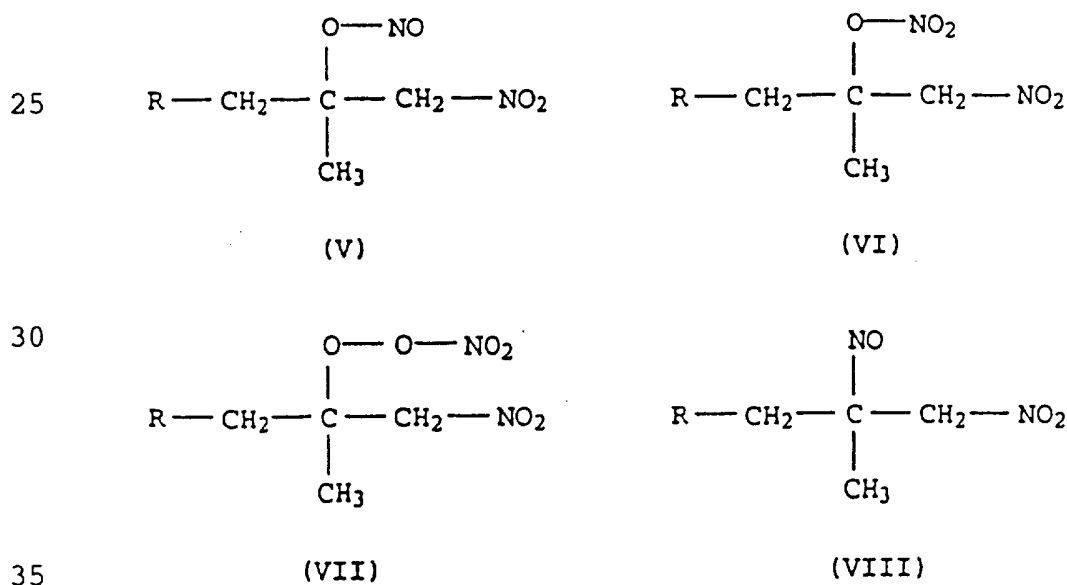
Iš kitų apibrėžiamų komponentų čia dažnai aptinkami III ir IV formulių junginiai:



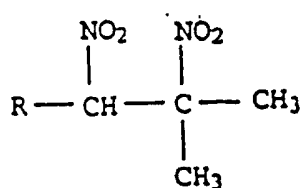
kur santrumpa R toliau žymės poliizobutileno likutį



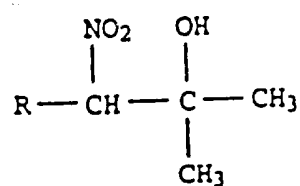
Kai kuriais atvejais galima nustatyti šalutinius produktus - priklausomai nuo panaudotų azoto oksidų arba azoto oksidų/ deguonies mišinių - šiuos junginius, nuo V iki VIII:



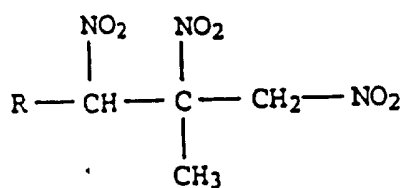
I-IV junginiai - tai esminiai išradime aprašyto reakcijos produkto komponentai. Šis mišinys, sudarytas iš I-IV junginių, paprastai turi nuo 50 iki 90 svorio %, geriau nuo 60 iki 85 svorio % išradime aprašyto reakcijos produkto. Likusią dalį iš esmės sudaro V-VIII junginiai, taip pat I-VIII junginiams analogiškos struktūros IX-XVI, kurios grindžiamos nedideliais kiekiais β galinės jungties poliizobutilenų, esančių aprašytuose poliizobutilenuose:



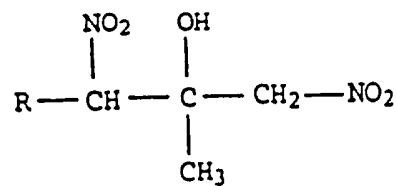
(IX)



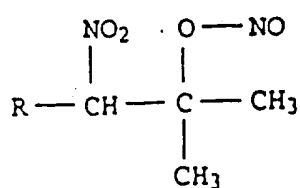
(X)



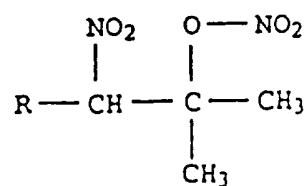
(XI)



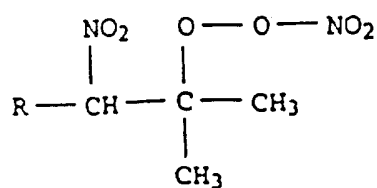
(XII)



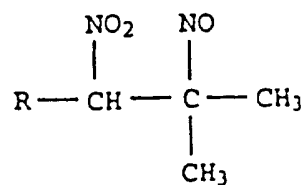
(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

I-IV junginiai paprastai susidaro tokiu santykiu:

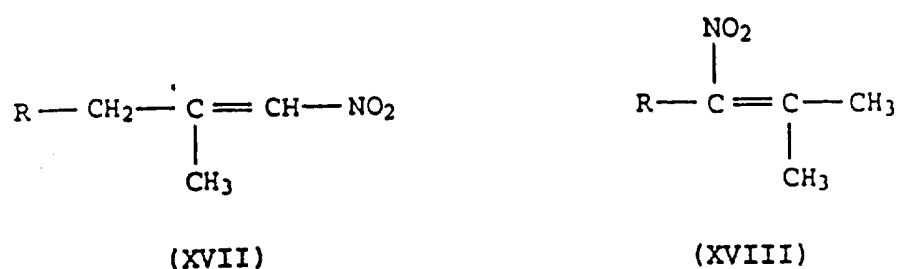
I	nuo 25 iki 70 sv. % , ypač nuo 35 iki 60 sv.%. II	nuo 3 iki 30 sv. % , ypač nuo 5 iki 25 sv.%. III	nuo 0 iki 30 sv. % , ypač nuo 5 iki 25 sv.%. IV	nuo 0 iki 25 sv. % , ypač nuo 2 iki 15 sv.%
---	--	---	--	---

5 tuo tarpu kai procentiniai duomenys taikomi I-IV junginių kiekiams (suma 100 sv. %.).

10 Jei panaudotieji poliizobutilenai, kaip aukščiau minėta, šalia izobuteno turi dar ir kitų polimerus sudarančių vienetų, tai likutis R, esantis III-XVI struktūrose, ir analogiškai molekulės dalis, I ir II formulėse atitinkanti likutį R, turi tokią pat reikšmę.

15 Šio išradimo objektas yra reakcijos produktai iš aprašytų labai aktyvių poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių, kurie iškart po susidarymo veikiant bazėmis, paverčiami nitrogrupių turinčiais alkenais.

20 Tokių gautų produktų struktūros gali būti pirmiausia junginiai XVII ir XVIII,



30 kur XVII iš pradžių susidarė iš poliizobuteno su galine dviguba jungtimi, o XVIII atsirado iš poliizobutileno su β galine dviguba jungtimi. Taip pat ir hidroksilo turintys junginiai II, IV, X ir XII gali būti šalutiniai tokių vėlesnių eliminavimo reakcijų produktai. Paprastai eliminavimo reakcijos produktas būna sudarytas iš įvairiausių medžiagų mišinio, kuriame

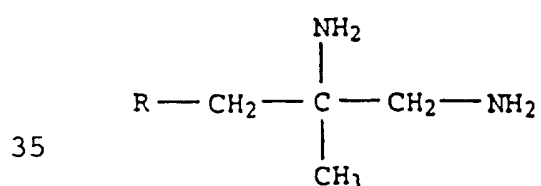
XVII yra pagrindinis komponentas, o XVIII pasitaiko tik nežymūs kiekiai arba jo visai nebūna.

5 Tokios eliminavimo reakcijos atliekamos joms įprastomis sąlygomis. Kaip bazės naudojami šarminių metalų hidroksidai, kaip NaOH arba KOH, šarminių metalų alkoholiatai, kaip natrio metiliatas, natrio etiliatas, natrio izopropiliatas arba kalio tretbutiliatas arba geriau šarminiai metalų karbonatai arba šarminių metalų
10 hidrokarbonatai, kaip natrio arba kalio karbonatai arba natrio arba kalio hidrokarbonatai.

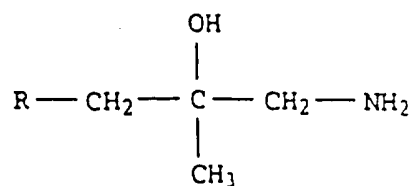
Taip gauti nitrogrupių turintys alkenai tinka kaip tarpiniai produktai gaminti polizobutilenų aminus,
15 veikiančius atitinkamai kaip kuro ir tepalų priedai, arba jie patys veikia kaip kuro ir tepalų priedai.

Išradime aprašyti reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksido-
20 deguonies mišinio dėl savo savybių gali būti panaudojami kaip kuro, ypač benzininių variklių kuro detergentai ir dispergatoriai. Tačiau jie gali būti taip pat panaudoti ir kaip tepalų priedai.

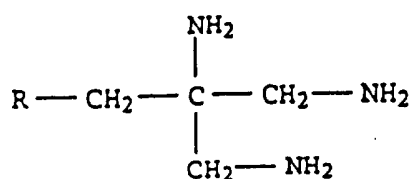
25 Jei išradime aprašytieji reakcijos produktai, t.y., nitroalkanai tradiciniais metodais hidrinami iki atitinkamų aminoalkanų, tai taip pat gauname junginius, kurie yra veiksmingi kuro ir tepalų priedai. Šie aminoalkanai paprastai pasižymi tokiomis struktūromis,
30 nuo XIX iki XXVI:



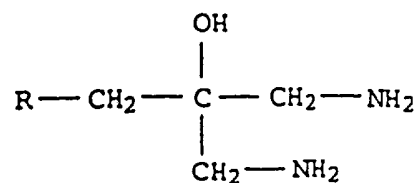
(XIX)



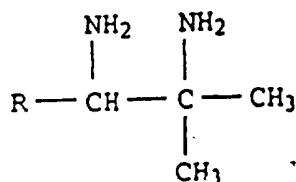
(XX)



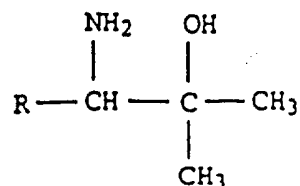
(XXI)



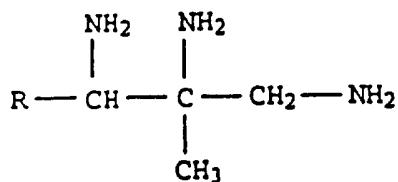
(XXII)



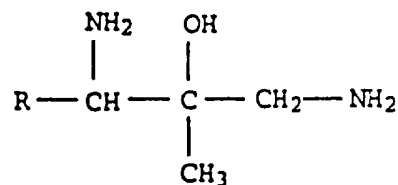
(XXIII)



(XXIV)

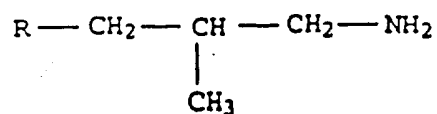


(XXV)

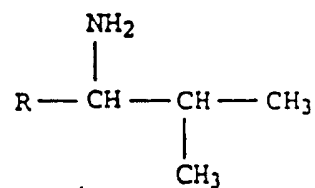


(XXVI)

Taip pat ir iš gautų produktų XVII ir XVIII galima pagaminti atitinkamus aminoalkanus, turinčius XXVII ir XXVIII struktūras:

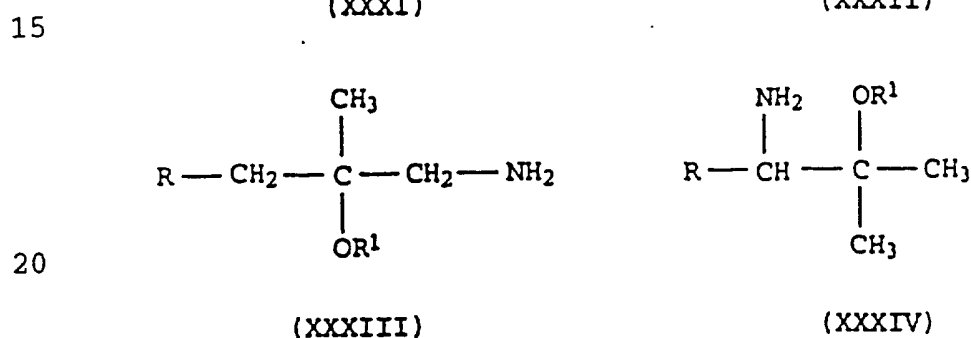
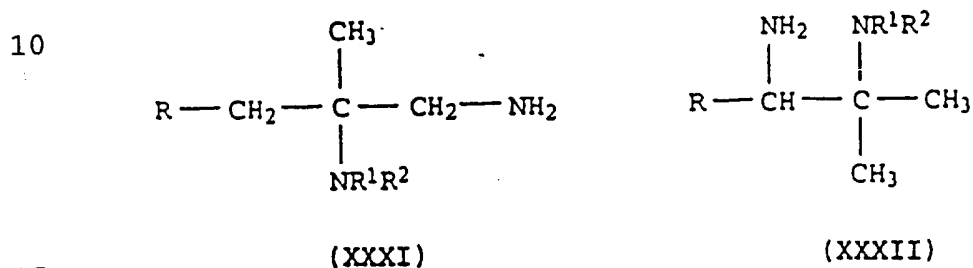
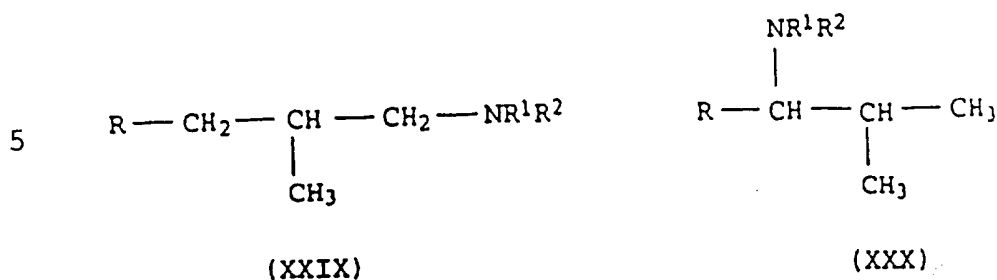


(XXVII)



(XXVIII)

Tinkamai funkcionalizavus XVII ir XVIII esančias dvigubas jungtis, taip pat sudėjus HNR^1R^2 aminus arba $\text{R}^1 - \text{OH}$ alkoholius arba suskaldžius į aldehydus ir sudėjus HNR^1R^2 aminus su šiais aldehydais ir po to atlikus hidrinimą, yra gaunami ir XXIX bei XXXIV struktūros junginiai:



25 R^1 ir R^2 apskritai žymi organinės liekanas, o R^2 taip pat gali žymėti angliavandenilį. Pirmiausia čia turima galvoje C_1 iki C_{30} alkilo liekanas, C_2 iki C_{30} alkenilų liekanas, C_5 iki C_8 cikloalkilo liekanas, C_7 iki C_{18} aralkilo liekanas, ir tam tikromis aplinkybėmis

30 pakeičiamos C_6 iki C_{14} arilo liekanos.

Naudojant išradime aprašytus reakcijos produktus kure, geriausia juos dozuoti nuo 10 iki 5000 m.d., geriau nuo 50 iki 1000 m.d. Naudojant juos tepalams, paprastai

35 reikia jų pridėti daugiau, nuo 0,1 iki 6 sv. %, geriau nuo 0,5 iki 5 sv. %.

Jei pirmiausia reikalingos išradime aprašytų medžiagų dispersinės savybės, tai jas galima derinti su įprastiniais detergentais kaip papildomais priedais.

- 5 Mišinyje su išradime aprašytomis medžiagomis, atliekančiomis dispergatorių funkciją, galima kaip detergentą panaudoti kiekvieną žinomą ir tam tinkamą produktą, kaip aprašyta pvz., J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G.Thieme
10 Verlag Stuttgart, 1978, S.223 f., arba K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons, 1989, S. 23 ff.

- Ypač patartina naudoti N turinčius detergentus, pvz.,
15 junginius, turinčius amino arba amido grupes. Labai tinka poliizobutilaminas pagal EP 0 244 616, etilendiamino tetraacto rūgšties amidai ir /arba -imidai, pagal EP 0 356 725, atsižvelgiant į šioje literatūroje pateiktus apibūdinimus. Aprašytieji
20 produktai pasižymi taip pat gamybos proceso sąlygotu - kaip ir išradimo produktai - pranašumu, nes jie yra be chloro arba be chloridų.

- Jei pirmiausia reikia panaudoti išradime aprašytų
25 reakcijos produktų detergeninį veikimą, tai šias medžiagas taip pat galima derinti su nešančiomis alyvomis. Tokos nešančios alyvos yra žinomos, ypač tinka nešančios alyvos poliglikolio pagrindu, pvz., atitinkami eteriai ir/arba esteriai, kurie aprašyti
30 US 5 004 478 arba DE 38 38 918. Taip pat polioksilalkilmonoalyvos su angliavandenilių galinėmis grupėmis (US 4 877 416) arba nešančios alyvos, aprašytos DE 41 42 241, gali būti panaudojamos.

- 35 Benzininiams varikliams tinka normalus ir superbenzinas su švinu, o ypač bešvinis benzinas. Benzinuose gali būti ir kitų angliavandenilių komponentų, pvz., alkoholių, tarp jų metanolis, etanolis arba tret-

butanolis, taip pat eterių, pvz. metiltretbutileteris. Šalia išradime aprašytų reakcijos produktų dar būna ir kitų priedų: korozijos inhibitorių, stabilizatorių, antioksidantų ir/arba kitų detergentų.

5

Korozijos inhibitoriai - tai dažniausiai organinių karboninių rūgščių amonio druskos, kurios dėl atitinkamos pradinio junginio struktūros linkusios sudaryti plėvelę. Taip pat ir aminorai dažnai būna korozijos inhibitoriai, mažinti pH. Spalvotųjų metalų prieškorozinei apsaugai dažniausiai vartojami heterocikliniai aromatiniai junginiai.

10

Produktų tinkamumas panaudoti juos kaip kuro priedus buvo tiriamas atliekant variklio išbandymus; kontroliniuose stenduose buvo tikrinamas "keep-clean" poveikis pagal CEC-F-04-A-87 ties įėjimo vožtuvais (1,2 l-Opel-Kadett-variklis).

15

GAMYBOS PAVYZDŽIAI

20

I - IV struktūrų identifikavimas ir atitinkamo junginio I-IV svorio apskaičiavimas buvo atliekami ^1H -BMR-spektroskopijos metodu (matavimai CDCl_3 , dydžiai skaičiuojami 1 m.d.):

25

$\text{CH}_2\text{-NO}_2$ I:	4,65 (d, 1 H); 5,20 (d, 1 H); AB sistema
$\text{CH}_2\text{-NO}_2$ II:	4,35 (d, 1 H); 4,50 (d, 1 H); AB sistema
$\text{CH}_2\text{-NO}_2$ III:	5,30 (d, 2 H); 5,42 (d, 2 H); AB sistema
$\text{CH}_2\text{-NO}_2$ IV:	4,71-4,74 (s, 4 H)

Visi pavyzdžiuose nurodyti procentiniai duomenys, išskyrus E dydžius, yra svorio procentai.

30

1 PAVYZDYS

Maišymo kolboje buvo sumaišyta 722 g labai aktyvaus poliizobutileno (Glissopal[®] ES 3250), kurio vidutinis

- molekulinis svoris 1017 , o E lygus 85 %, su 787 g mihagolo® (n parafinų mišinys, C₁₀-C₁₃). Esant vonios temperatūrai 40 °C, per 3 val. buvo įleista 85 g (1,85 mol) azoto dioksido. Tada temperatūra pakilo iki 43°C.
- 5 Neutralizavus perteklinį NO₂ kiekį azotu, buvo pridėta 500 g vandens ir 2 val. buvo maišoma esant temperatūrai nuo 50 iki 60°C. Po to buvo atskirtos fazės, ir organinis sluoksnis buvo distiliuotas vakuume, kad būtų pašalinti vandens likučiai.
- 10 Buvo gauta 1515 g tirpalo, kurio 52% sudarė reakcijos produktai. Naudojant preparatyvinę chromatografiją buvo nustatyta, kad išeiga kiekybinė. ¹H-BMR-spektras parodė produkto sudėtį: 57% I, 23% II, 12% III ir 8% IV.
- 15 Produkto tirpalo elementų analizės rezultatai:
- 81,5% C; 14,3% H; 2,7% O; 1,0% N;

2 PAVYZDYS

- 20 Buvo dirbama kaip ir 1 pavyzdyje, tačiau reakcijos mišinys buvo apdorojamas ne vandeniu, bet buvo šildomas 1 val. iki 40 -50°C esant 1 m bar (10² Pa) slėgiui; buvo gauta 1537 g tirpalo, kurio elementų analizė buvo
- 25 tokia:
- 81,8% C; 13,4% H; 2,7% O; 1,1% N;

- 30 Apie 50 % reakcijos produktų esančių tirpale, pagal ¹H-BMR-spektrą atrodė taip: 58% I; 22% II; 12% III ir 8% IV, skaičiuojant kiekiui nuo I iki IV.

3 PAVYZDYS

- 35 Buvo dirbama kaip 2 pavyzdyje, tačiau į reakcijos tirpalą buvo pridėta 2,6 g vandens, ir pašildžius vakuume 1564 g tirpalo, elementinė analizė buvo tokia:
- 81,8% C; 14,2% H; 2,7% O; 1,5% N;

Atlikus ^1H -BMR analizę paaiškėjo, kad reakcijos produktas turi: 55% I; 24% II; 13% III ir 8% IV, skaičiuojant kiekiui nuo I iki IV.

5 4 PAVYZDYS

200 g labai aktyvaus poliizobutileno iš 1 pvz. ir 225 g tret-butylmetil-eterio buvo apdorojama kolboje su maišikliu 2 val. su 30 g azoto dioksido, esant 60°C temperatūrai. Atvėsinus buvo pašalintas perteklinis NO_2 panaudojant azotą, ir tada reakcijos tirpalas 3 val. buvo maišomas su 120 g vandens esant 60°C temperatūrai.

Atskyrus fazes, iš organinės fazės vakuume buvo išdistiliuotas tirpiklis. Liko 218 g reakcijos produkto, kurio elementų analizė buvo tokia:

79,1% C; 13,0% H; 5,2% O; 2,1% N;

20 ^1H -BMR-spektro sudėtis buvo tokia:
59% I; 22% II; 12% III ir 7% IV, skaičiuojant kiekiui nuo I iki IV.

5 PAVYZDYS

25 Buvo dirbama kaip ir 4 pavyzdyje, tačiau azoto dioksidas buvo įleistas, esant temperatūrai nuo -8°C iki -5°C . Buvo gauta 215 g produkto.

30 ^1H -BMR-spektro sudėtis buvo tokia:
52% I; 21% II; 18% III ir 9% IV, skaičiuojant kiekiui nuo I iki IV.

6 PAVYZDYS

35 200 g labai reaktyvaus poliizobutileno iš 1 pvz. ir 225 g tretbutylmetileterio buvo apdorojami maišytuve 2 val., esant 0°C temperatūrai, su 17,1 g azoto

monoksido , į kurį buvo įmaišytas oras tūriniu santykiu 1:1. Dar 3 val. pamaišius esant 20 °C temperatūrai, mišinys buvo praskiestas vandeniu ir 3 val. buvo kaitinamas nuo 50 iki 60 °C. Po to mišinys buvo atvėsintas, atskirtos fazės, ir iš organinės fazės nudistiliuotas tirpiklis. Liko 218 g nuosėdų, kurių

¹H-BMR-spektro sudėtis buvo tokia:

42% I; 10% II; 8% III ir 4% IV, skaičiuojant visą nuosėdų kiekį.

7 PAVYZDYS (palyginimui)

Maišytuve buvo sumaišyta 720 g poliizobutileno, turinčio labai nedaug galinių dvigubų jungčių(Indopol® H 100; vidutinis molekulinis svoris 930; bromo skaičius 22,4; E=10 %) ir 820 g mihagol® M (n parafinų mišinys, C₁₀-C₁₃) ir apdorojama su 115 g azoto dioksido, esant 40 °C temperatūrai 4 val. Pašalinus azotu perteklinį azoto dioksidą, reakcijos produktas buvo praskiestas 350 g vandens ir maišomas 3 val. esant 60 °C temperatūrai. Atskyrus fazes, masė buvo dar kartą sumaišyta su vandeniu, ir po to organinė fazė buvo trumpai distiliuojama vakuume. Buvo gauta 1570 g produkto skaidraus tirpalo pavidalu. Preparatyvinės chromatografijos metodu buvo nustatyta panaudoto poliizobutileno konversija, kuri sudarė 94 %.

Elementų analizės duomenys:

81,1% C; 14,1% H; 3,0% O; 1,2% N;

Atliekant reakciją tretbutilmetil-eteryje ir po paruošimo nudistiliavus tirpiklį, produkto analizė buvo tokia:

80,0% C; 13,4% H; 4,7% O; 2% N;

^1H -BMR spektras parodė nuo 4,2 iki 5,4 m.d. ir davė nestruktūruotą multiplėtą, kurio negalima buvo priskirti jokioms apibrėžtoms struktūroms.

5 8 PAVYZDYS

Kaip ir 4 pavyzdyje, 400 g reakcinio tirpalo su tretbutilmetileteriu, prieš išgarinant tirpiklį, buvo maišoma su 600 g vandens ir 20 g natrio karbonato, esant 25 °C temperatūrai. Norint geriau atskirti fazes, reakcijos mišinys buvo praskiestas 140 g 10% druskos rūgšties ir po to buvo atskirta ir sumažinta organinė viršutinė fazė. Liko 197 g reakcijos produkto, kurio elementų analizė buvo tokia:

15

81,6 % C; 13,5% H; 3,3% O; 1,3% N;

^1H -BMR spektras šalia II junginio likučių daugiausia rodo XVII junginį cis ir trans forma; tai matyti iš 2 singletų, esant 6,9 ir 7 m.d.

20

PRITAIKymo PAVYZDŽIAI

"Keep-clean" testas įleidimo vožtuvams

25

Variklio bandymai buvo atliekami su Opel Kadett 1,2 l varikliu (pagal CEC-F-04-A-87).

Panaudotas kuras: Euro super bešvinis benzinas

30

Adityvo dozavimas: po 200 l m.d.

Pavyzdžio Nr.	Priedas iš pavyzdžio Nr.	Įleidimo vožtuvo nuosėdos [mg] *)				
			1 vožtuvas	1 vožtuvas	1 vožtuvas	1 vožtuvas
9	4		4 (210)	0 (150)	0 (154)	1 (200)
10	1		3 (277)	3 (175)	6 (183)	5 (337)
11	2		1 (277)	1 (175)	0 (183)	3 (337)

*) Skliausteliuose nurodyti dydžiai be priedo (aklas bandymas)

5

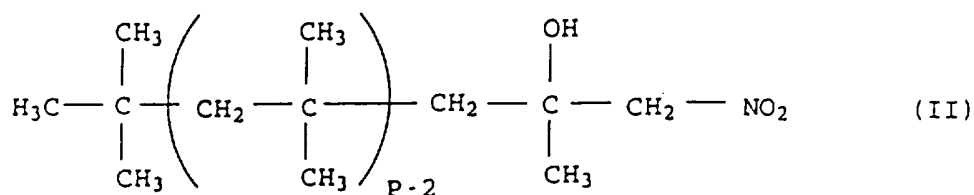
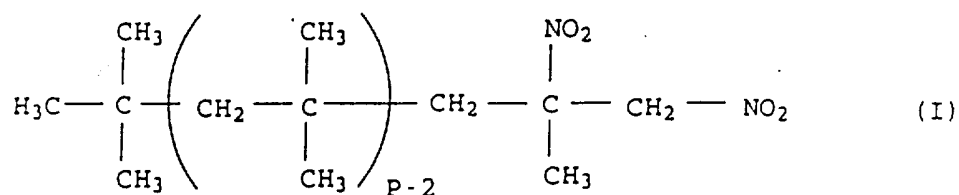
Rezultatai vienareikšmiškai rodo, kad išradime aprašyti priedai pasižymi įleidimo vožtuvus valančiu poveikiu.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Poliizobutilenų, kurių vidutinis polimerizacijos laipsnis P yra nuo 10 iki 100, ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių reakcijos produktai, besiskiriantys tuo, kad poliizobutilenai turi dvigubų jungčių, galinčių reaguoti su maleino rūgšties anhidridu, kiekį E nuo 60 iki 90 %, kur E=100 % atitiktų apskaičiuotą teorinį skaičių tuo atveju, kai kiekviena poliizobutileno molekulė turėtų tokio tipo aktyvią dvigubą jungtį.

2. Reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 punktą, besiskiriantys tuo, kad poliizobutilenai turi iki 20 svorio % kitų C₄ monomerų kaip izobutilenų ir/arba C₃ monomerų ir/arba etilenų kaip polimerą sudarančių vienetų.

3. Reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantys tuo, kad jie sudaryti iš įvairių nitrogrupių turinčių alkanų mišinio, o šio mišinio pagrindiniai komponentai yra I ir II formulių junginiai,

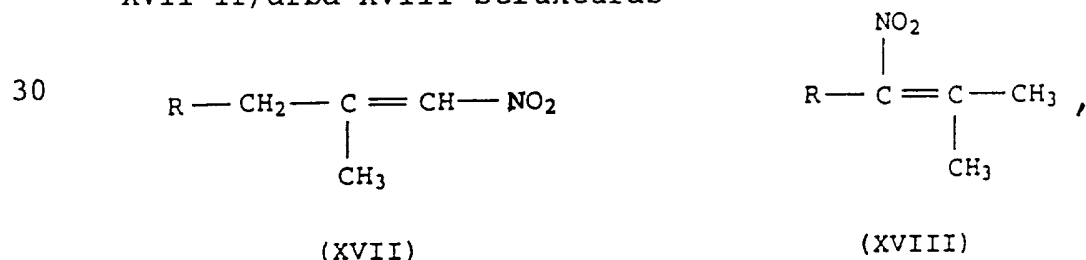


ir produktai pasižymi 1 punkte nurodytu polimerizacijos laipsniu P.

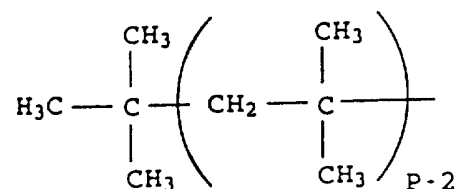
4. Poliizobutilenų, kurių vidutinis polimerizacijos laipsnis P yra nuo 10 iki 100, ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių reakcijos produktų, kuriuose poliizobutilenai turi dvigubų jungčių, galinčių reaguoti su maleino rūgšties anhidridu, skaičių $E = \text{nuo } 60 \text{ iki } 90 \%$, kur $E = 100 \%$ atitiktų apskaičiuotą teorinį skaičių tuo atveju, kai kiekviena poliizobutileno molekulė turėtų tokio tipo aktyvią dvigubą jungtį, gamybos būdas, besiskiriantis tuo, kad poliizobutilenas reaguoja su azoto oksidais moliariniu santykiu nuo 1:2 iki 1:4, esant temperatūrai nuo -30 iki 150°C .

5. Reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantys tuo, kad jie iškart po susidarymo veikiant bazėmis paverčiami į nitrogrupių turinčius alkenus.

6. Reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantys tuo, kad jie iškart po susidarymo veikiant bazėmis konvertuojami į nitrogrupių turinčius alkenus, kurie daugiausia turi XVII ir/arba XVIII struktūras

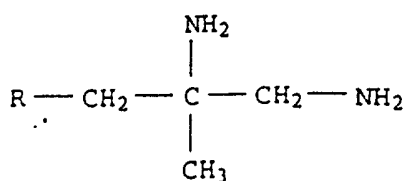


kur R atitinka poliizobutileno likutį, kurio formulė yra

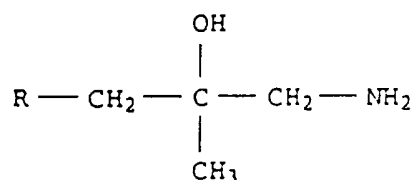


ir produktai pasižymi 1 punkte nurodytu polimerizacijos laipsniu P.

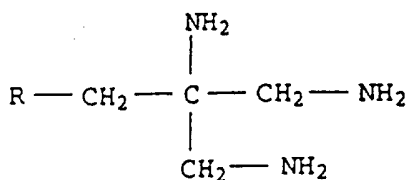
7. Nitrogrupių turinčių alkenų gamybos būdas, besiskiriantis tuo, kad reakcijos produktus iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą iškart po susidarymo veikia bazėmis.
8. Reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad jie iškart po susidarymo hidrinami ir paverčiami aminoalkanais.
9. Reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantys tuo, kad jie iškart po susidarymo hidrinimo būdu daugiausia paverčiami vienu arba keliais XIX iki XXVI struktūrų aminoalkanais



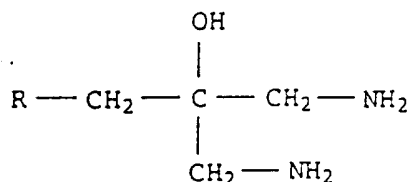
(XIX)



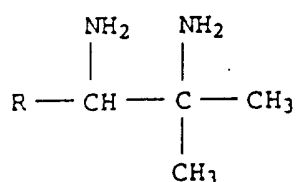
(XX)



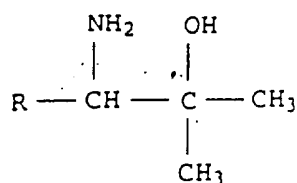
(XXI)



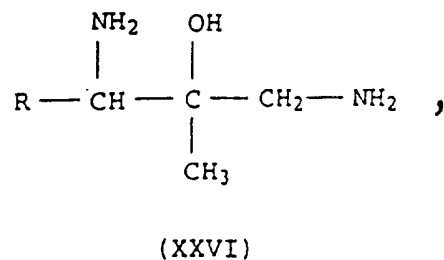
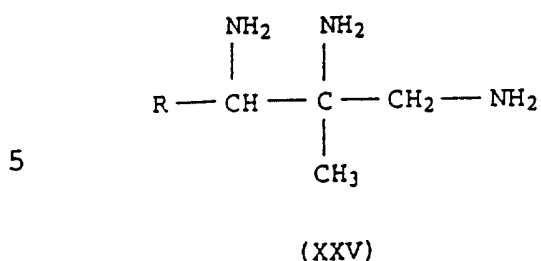
(XXII)



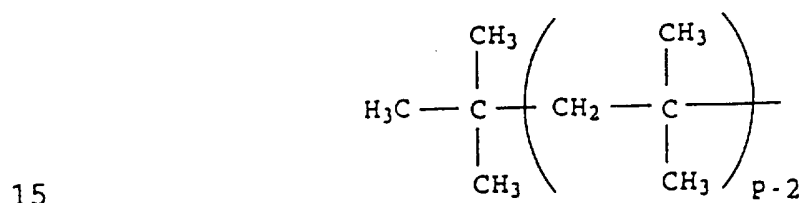
(XXIII)



(XXIV)



10 kur R atitinka poliizobutileno likutį, kurio formulė yra



ir produktai pasižymi 1 punkte nurodytu polimerizacijos laipsniu P

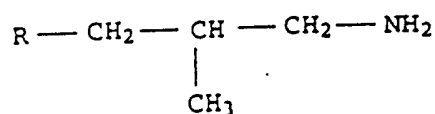
20 10. Aminoalkanų gamybos būdas, besiskiriantis tuo, kad reakcijos produktus iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą iškart po susidarymo hidrina.

25 11. Reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktus, besiskiriantys tuo, kad iškart po susidarymo yra veikiami bazėmis ir paverčiami nitrogrupių turinčiais alkenais, o po to atlikus

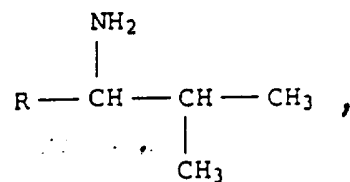
30 hidrinimą paverčiami aminoalkanais.

12. Reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantys tuo, kad jie iškart

35 po susidarymo yra veikiami bazėmis ir paverčiami nitrogrupių turinčiais alkenais, o po to atlikus hidrinimą paverčiami daugiausia aminoalkanais, turinčiais XXVII ir/arba XXVIII struktūras,

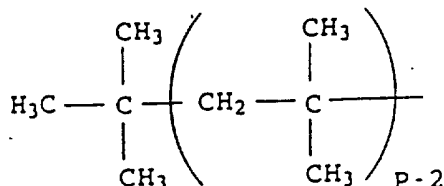


(XXVII)



(XXVIII)

kur R nurodo poliizobutileno likutį, kurio formulė yra



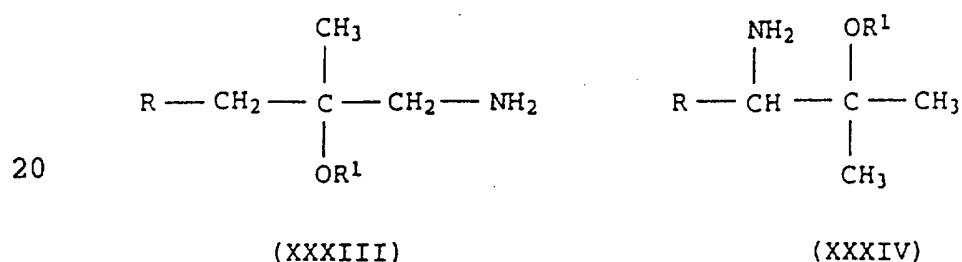
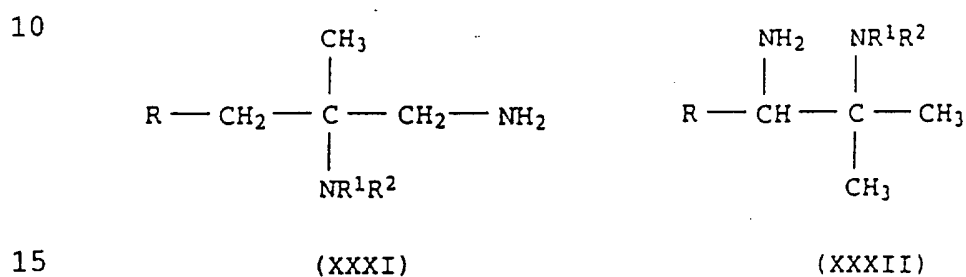
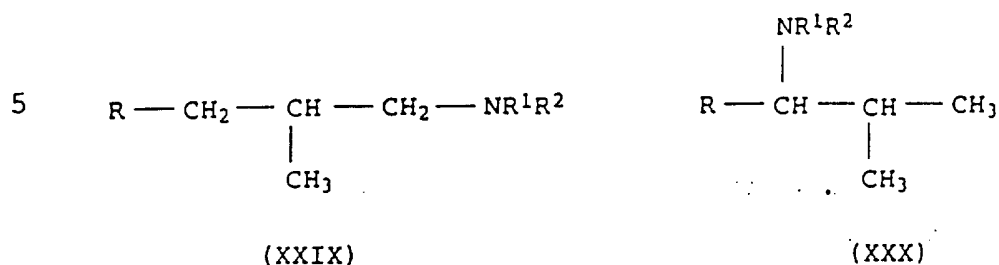
ir produktai pasižymi 1 punkte nurodytu polimerizacijos laipsniu P.

13. Aminoalkanų gamybos būdas, besiskiriantis tuo, kad reakcijos produktus iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą iškart po susidarymo veikia bazėmis, o susidariusius nitrogrupių turinčius alkenus po to hidrina.

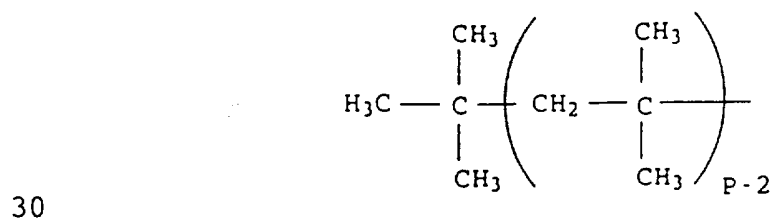
14. Reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantys tuo, kad iškart po susidarymo jie yra veikiami bazėmis ir paverčiami nitrogrupių turinčiais alkenais, o po to pridėjus aminių arba alkoholių ir atlikus hidrinimą arba suskaldžius į aldehydus ir prie šių aldehydų pridėjus aminių ir galiausiai atlikus hidrinimą paverčiami aminoalkanais.

15. Reakcijos produktai iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantys tuo, kad jie iškart po susidarymo yra veikiami bazėmis ir paverčiami nitrogrupių turinčiais alkenais, o po to pridėjus aminių, kurių formulė yra HNR^1R^2 , arba alkoholių, kurių formulė yra $\text{R}^1\text{-OH}$, ir po to atlikus hidrinimą

paverčiami aminoalkanais, kurie daugiausia turi vieną arba kelias XXIX-XXXIV struktūras



25 kur R atitinka poliizobutileno likutį, kurio formulė yra



35 P nurodo 1 punkte paminėtą polimerizacijos laipsnį, o R^1 ir R^2 žymi C_1 iki C_{30} alkilo liekanas, C_2 iki C_{30} alkenilo liekanas, C_5 - C_8 cikloalkilo liekanas, C_7 iki C_{18} aralkilo liekanas arba tam tikromis aplinkybėmis žymi pakeičiamas C_6 iki C_{14} arilo liekanas, kai R^2 gali žymėti vandenilį.

16. Aminoalkanų gamybos būdas, besiskiriantis tuo, kad reakcijos produktus iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 arba 2 punktą, iškart po susidarymo veikia bazėmis ir paverčia nitrogrupių turinčiais alkenais, o po to pridėjus aminų arba alkoholių atlieka hidrinimą arba suskaldo į aldehydus ir prie šių aldehydų prideda aminų ir galiausiai atlikus hidrinimą paverčia aminoalkanais.
17. Reakcijos produktų, susidedančių iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1 -16 punktus, panaudojimas kaip kuro ir tepalų priedų.
18. Kuras benzininiams varikliams, besiskiriantis tuo, kad jis turi reakcijos produktų iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies mišinių pagal 1-16 punktus veiksmingą kiekį.
19. Tepalai, besiskiriantys tuo, kad jie turi reakcijos produktų iš poliizobutilenų ir azoto oksidų arba azoto oksidų ir deguonies pagal 1-16 punktus veiksmingą kiekį.