



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

84359

C (15) Patenttijlögsmåtty  
Patent Meddelat 25 11 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 10L 1/18, 1/06

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	862653
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	23.06.86
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	23.06.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	25.12.86
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.08.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
24.06.85 GB 8515974 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel van Bylandtlaan 30, Haag, Netherlands, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Van Es, Cornelis, Badhuisweg 3, Amsterdam, Netherlands, (NL)  
2. Miles, Richard, Fernbank Farm, Sugar Lane, Manley, Nr. Frodsham, United Kingdom, (GB)  
3. Kalghatgi, Gautum Tavanappa, 7 Yew Tree Close, Broughton, Chester, United Kingdom, (GB)  
4. McArragher, John Steven, 4 York Road, London, United Kingdom, (GB)  
5. Heldeweg, Rudolph Frank, Pool Lane, Ince, Nr. Chester, Cheshire, United Kingdom, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Bensiiniseos  
Bensinblandning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2029804 (46 a 81/14), GB C 949981 (C 07c)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Bensiiniseos, joka sisältää pääosaltaan kipinäsytytysmoottoreissa käytettäväksi soveltuvaa bensiiniä ja pienemmän määrän sukkinihappojohdannaisen alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisuolaa, jonka sukkinihappojohdannaisen substituenttina vähintään yhdessä sen  $\alpha$ -hiiliatomeista on substituimaton tai substituoitu alifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on 20 - 200 hiiliatomea, tai jonka substituenttina yhdessä sen  $\alpha$ -hiiliatomeista on substituimaton tai substituoitu alifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on 20 - 200 hiiliatomea ja joka on liittynyt toiseen  $\alpha$ -hiiliatomiin hiilivetyosan kautta, jossa osassa on 1 - 6 hiiliatomea.

84359

Bensinkomposition, vilken omfattar en övervägande del av bensin som lämpar sig för användning i motorer med gnisttändning, och en mindre mängd av ett alkalimetall- eller jordalkalimetallsalt av ett bärnstenssyraderivat, vilket som substituent på åtminstone en av dess alfa-kolatomer bär en osubstituerad eller substituerad alifatisk kolvätegrupp med 20-200 kolatomer, eller av ett bärnstenssyraderivat, vilket som substituent på en av dess alfa-kolatomer bär en osubstituerad eller substituerad alifatisk kolvätegrupp med 20-200 kolatomer, vilken är förenad med den andra alfa-kolatomen genom en kolvätedel med 1-6 kolatomer.

## Bensiiniseos

Keksintö koskee bensiiniseosta, jonka pääosalta on kipinäsytytyspolttomootoreihin käytettäväksi soveltuvaa bensiiniä ja pienempi osa vähintään yhtä lisäainetta.

Kipinäsytytyspolttomootoreissa voi esiintyä toimintahäiriöitä, kun bensiinin suhde ilmaan on liian alhainen sytytykselle. Sen vuoksi olisi edullista, jos olisi saatavissa bensiinin lisäaineita jotka voivat parantaa sytytystä bensiinin ja ilman köyhällä seoksilla. Jotta selvitettäisiin, miten lisäaineet vaikuttavat sytytystulppiin ja varhaiseen sytytykseen, on kehitetty kokeellinen menetelmä, jolla mitataan liekin nopeuksia kipinäsytytyspolttomootorin sylinterin sisällä.

Havaittiin, että monet alkalimetalli- ja maa-alkalimetalliyhdisteet, joko orgaaniset tai epäorgaaniset, liisättyinä bensiiniin paransivat varhaisen liekin muodostumista ja liekin nopeutta sylinterissä. Sellaisten metalliyhdisteiden käyttö bensiinissä parantaa siten palamista niukoilla bensiini/ilma-seoksilla ja parantaa siten polttoainetaloudellisuutta huonontamatta moottorin toimintaa ja moottorin sisältävän auton ajettavuutta.

Vaikkakaan sellaisten metalliyhdisteiden yllämainittu vaikutus ei ole ollut tunnettua, niin tiedetään, että sellaisia yhdisteitä voidaan lisätä bensiiniin. Siten GB-patenttijulkaisusta nro 785 196 tunnetaan siitä, että yksivalenssisia metallisuoloja, kuten alkalimetallisuoloja, esim. alkyylisalisyylihapon tai nafteenihapon alkalimetallisuoloja, voidaan lisätä polttoaineisiin, mm. bensiiniin, estämään korroosiota ja suodattimien tukkeutumista. GB-patenttijulkaisusta nro 818 323 esim. maa-alkalimetalliyhdisteiden lisääminen kevyisiin hiilivetyseoksiin, kuten bensiiniin, on tunnettua.

Havaittiin, että alkyylisalisyylihappojen alkalimetallisuolat parantavat varhaisen liekin kehittymistä ki-

pinäsytytysmoottoreissa, mutta havaittiin myös, että kipinäsytytysmoottorin sisääntulosysteemi karstaantuu voimakkaasti näiden lisäaineiden johdosta. Kerrostumat kerääntyvät auton kipinäsytytysmoottoreissa erityisesti polttoaineen syöttösystemeihin, kun autoja ajetaan kaupunkiolosuhteissa, jotka sisältävät paljon pysähdyksiä ja liikkeellelähtöjä.

Nyt on havaittu, että eräiden meripihkahappojohdannaisten alkalimetallisuolat eivät lisää moottorin liikaantumista, kun sen sijaan ne parantavat liekin nopeutta sylinterissä. Keksinnön kohteena on bensinikoostumus, jolle on tunnusomaista, että pääosa siitä on bensiniä, joka sopii käytettäväksi kipinäsytytyspolttomoottoreissa ja vähäinen osa on meripihkahappojohdannaisen kaksiemäksistä alkalimetallisuolaa, joka johdannainen on substituoitu vähintään toisessa alfa-hiiliatomissa substituoimattomalla tai substituoidulla, 20 - 200 hiiliatomia sisältävällä alifaattisella hiilivetyryhmällä, joka on sitoutunut toiseen alfa-hiiliatomiin 1 - 6 hiiliatomia sisältävällä hiilivetyosalla, jolloin muodostuu rangasrakenne.

Keksintö koskee myös menetelmää, kipinäsytytyspolttomoottorin käyttämiseksi, jossa menetelmässä moottorissa käytetään yllä määriteltyä bensiniseosta.

Meripihkahappojohdannaisen suoloina käytetään kaksiemäksisiä suoloja. Sopivia metallisuoloja ovat mm. litium-, natrium-, kalium-, rubidium- ja cesiumsuolat. Vaikutus köyhien seosten sytytykseen on suurempi käytettäessä, etenkin kalium- tai cesiumsuoloja.

Meripihkahappojohdannaisen substituentin (substituenttien) luonne on tärkeä, koska se määrää suurelta osin alkalimetallisuolojen liukoisuuden bensiniin. Alifaattinen hiilivetyryhmä on edullisesti johdettu polyolefiinistä, jonka monomeereissä on 2 - 6 hiiliatomia. Sopivia ovat polyetyleenit, polypropyleenit, polybutyleenit, polypenteenit, polyhekseenit tai seospolymeerit. Erityisen

edullinen on polyisobutyleenistä johdettu alifaattinen hiilivetyryhmä.

Hiilivetyryhmä sisältää alkyyli- tai alkenyyliosuu-  
den. Se voi sisältää substituentteja. Yhden tai useamman  
5 vetyatomin voi korvata toinen atomi, esimerkiksi halo-  
geeni, tai ei-alifaattinen orgaaninen ryhmä, esim. substi-  
tuoitu (substituomaton) fenyyli-ryhmä, hydroksyyli, eette-  
ri, ketoni, aldehydi tai esteri. Hiilivetyryhmälle erit-  
tään sopiva substituentti on vähintään yksi erilainen  
10 metallisukkinaattiryhmä, jolloin saadaan kaksi tai useam-  
pia sukkinaattiosuuksia sisältävä hiilivetyryhmä.

Alifaattisen hiilivetyryhmän ketjun pituus on tär-  
keää, koska se vaikuttaa alkalimetallisuolojen liukoisuu-  
teen bensiiniin. Ryhmässä on 20 - 200 hiiliatomia. Käytet-  
15 täessä ketjuja, joissa on vähemmän kuin 20 hiiliatomia,  
karboksyyli-ryhmät ja alkalimetalli-ionit tekevät molekyylin  
liian polaariseksi, jotta se liukenisi bensiiniin, kun-  
taas yli 200 hiiliatomia sisältävät ketjut voivat aiheut-  
taa liukoisuusongelmia aromaattisen tyyppisissä ben-  
siineissä. Mahdollisten liukoisuusongelmien välttämiseksi  
20 alifaattisessa hiilivetyryhmässä on sopiva hiiliatomien  
määrä 35 - 150. Käytettäessä substituenttina polyolefiiniä  
on käytännöllisintä ilmaista ketjun pituus lukumääräkeski-  
määräisen molekyylimassan avulla. Substituentin lukumäärä-  
25 keskimääräinen molekyylimassa, esim. osmometrian avulla  
määritettynä, on edullisesti 400 - 2 000.

Meripihkahappojohdannaisessa voi olla enemmän kuin  
yksi  $C_{20-200}$ -alifaattista hiilivetyryhmää kiinnittyneenä  
yhteen tai kumpaankin  $\alpha$ -hiiliatomiin. Edullisesti meripih-  
30 kahapolla on yksi  $C_{20-200}$ -alifaattinen hiilivetyryhmä yhdes-  
sä  $\alpha$ -hiiliatomeistaan. Toisessa  $\alpha$ -hiiliatomissa ei edul-  
lisesti ole yhtään substituenttia tai ainoastaan melko ly-  
hyt hiilivety, esim.  $C_1$ - $C_6$ -ryhmä. Jälkimmäinen ryhmä voi  
olla liittynyt  $C_{20-200}$ -hiilivetyryhmään muodostaen rengas-  
35 rakenteen.

Substituoitujen meripihkahappojohdannaisten valmis-

tus on alalla tunnettua. Käytettäessä substituenttina polyolefiinia voidaan substituoitu meripihkahapposuola edullisesti valmistaa sekoittamalla polyolefiinia, esim. polyisobutyleeniä, maleiinihapon tai sen anhydridin kanssa ja johtamalla klooria seoksen läpi, jolloin saadaan kloorive-  
5 tyhappoa ja polyolefiinisubstituoitu meripihkahappo, kuten on kuvattu GB-patenttijulkaisussa nro 949 981. Vastaava metallisuola voidaan saada haposta helposti neutralisoidulla esim. metallihydroksidilla tai -karbonaatilla.

10           Esimerkiksi NL-patenttihakemuksesta nro 7 412 057 on tunnettua valmistaa hiilivetysubstituoitu meripihkahappoanhydridi antamalla polyolefiinin termisesti reagoida maleiinihappoanhydridin kanssa.

Substituoitujen meripihkahappojen metallisuoloilla on toivottu vaikutus, kun niitä sisällytetään bensiini-  
15 seokseen hyvin pienissä määrin. Taloudelliselta kannalta määrä on niin pieni kuin mahdollista kunhan vaan toivottu vaikutus on selvä. Keksinnön mukainen bensiiniseos sisältää edullisesti 1 - 100 miljoonaspaino-osaa meripihkahappojohdannaisen alkalimetallisuolassa läsnäolevaa alkalimetallia.  
20

Yllämainittujen substituoitujen meripihkahappojen metallisuolojen lisäksi bensiiniseos voi myös sisältää muita lisäaineita. Siten se voi sisältää lyijy-yhdisteen  
25 nakutuksenestoyhdisteenä ja niinpä keksinnön mukainen bensiiniseos käsittää sekä lyijytetyn että lyijyttömän bensiinin. Käytettäessä yllämainittuja metallisukkinatetta lyijyttömässä bensiinissä havaittiin yllättäen, että kuluminen, joka oli odotettavissa esiintyä moottorin pakokaasuventtiilien istukoissa, joko väheni huomattavasti tai  
30 sitä ei esiintynyt lainkaan. Bensiiniseos voi myös sisältää antioksidantteja kuten fenoleja, esim. 2,6-di-teriäärinen-butyyllifenoli, tai fenyleenidiamiineja, esim. N,N'-di-sekundäärinen-p-fenyleenidiamiini, tai muita nakutuk-

senestoaineita kuin lyijy-yhdisteet, tai polyeetteriamonolisäaineita, esim. kuten on kuvattu US-patenttijulkaisussa nro 4 477 261 ja EP-patenttihakemuksessa nro 151 621.

Kyseenä olevan keksinnön mukaiselle bensiiniseokselle erittäin sopivaa lisäaineyhdistelmää meripihkahappojohdannaisen lisäksi on kuvattu US-patenttijulkaisussa nro 4 357 148. Tämä lisäaineyhdistelmä sisältää öljyliukoisen alifaattisen polyamiinin ja hiilivetytypolymeerin. Tämä lisäaineyhdistelmä vähentää oktaanivaatimuksen kasvua (ORI). ORI-vähentyminen liittyy kipinäsytytysmoottoreiden polttokammioissa ja niiden viereisissä pinnoissa tapahtuvan kerrostumien muodostumisen estämiseen ja/tai sellaisten kerrostumien poistamiseen niistä. Vaikkakin voidaan käyttää erilaisia polyamiini-tyyppejä ja erilaisia polymeeri-tyyppejä, on edullista käyttää polyolefiiniä, jonka monomeereissa on 2 - 6 hiiliatomia, yhdessä alkyylitai alkenyyliiryhmiä sisältävän  $C_{20-150}$ -polyamiinin kanssa. Sen vuoksi kyseenä olevan keksinnön mukainen bensiiniseos edullisesti sisältää sellaisen yhdistelmän. Yllämainittujen polyolefiinien ryhmästä on erittäin edullinen polyisobutyleeni, jossa on 20 - 175 hiiliatomia ja erityisesti polyisobutyleeni, jossa on 35 - 150 hiiliatomia. Polyamiini, jota käytetään, on edullisesti N-polyisobutyleeni-N',N'-dimeetyyli-1,4-diaminopropaani. Kyseenä olevan keksinnön mukaisessa bensiiniseoksessa polyolefiinin ja alkyylitai alkenyyliiryhmän sisältävän polyamiinin pitoisuudet ovat edullisesti 100 - 1 200 miljoonaspaino-osaa ja 5 - 200 miljoonaspaino-osaa edellä mainitussa järjestyksessä. Seos voi myös tarkoituksenmukaisesti sisältää ionitonta pintaaktiivista ainetta, kuten alkyylifenolia tai alkyylialkoksilaattia. Sopivia esimerkkejä sellaisista pintaaktiivisista aineista ovat mm  $C_4-C_{18}$ -alkyylifenoli ja  $C_{2-6}$ -alkyylietoksilaatti tai  $C_{2-6}$ -alkyylipropoksilaatti tai niiden seokset. Pintaaktiivisen aineen määrä on edullisesti 10 - 1 000 miljoonaspaino-osaa painosta.

Keksinnön mukaisen bensiiniseoksen pääosa on bensiiniä (peruspolttoainetta), joka sopii käytettäväksi kipinäsytytysmoottoreihin. Näitä ovat mm. hiilivetyperuspolttoaineet, jotka kiehuvat samalla lämpötilavälillä kuin bensiini: 20 - 230 °C. Nämä peruspolttoaineet voivat sisältää tyydyttyneiden, olefiinisten ja aromaattisten hiilivetyjen seoksia. Ne voivat olla peräisin suoratislausbensiinistä, synteettisesti valmistetuista aromaattisten hiilivetyjen seoksista, termisesti tai katalyyttisesti krakatuista hiilivetyraaka-aineista, vetykrakatuista mineraaliöljyjakeista tai katalyyttisesti reformoiduista hiilivedyistä. Peruspolttoaineen oktaaniluku ei ole kriittinen ja se on yleensä yli 65. Bensiineissä hiilivetyjä voidaan korvata merkittäväällä määrällä alkoholeja, eettereitä, ketoneja tai estereitä. Luonnollisesti on tarkoituksenmukaista, että peruspolttoaineet ovat oleellisesti vedettömiä, koska vesi voi estää kunnollista palamista.

Yllämainittujen substituotujen meripihkahappojen alkalimetallisuoja voidaan lisätä bensiiniin erillisinä tai niitä voidaan sekoittaa muihin lisäaineisiin ja lisät ne bensiiniin yhdessä. Edullinen tapa lisätä näitä suoloja bensiiniin on valmistaa ensin näiden suolojen väkeväite ja sitten lisätä laskettu, toivottu määrä tätä väkevitettä bensiiniin.

Keksintö koskee myös väkevitteitä, jotka sopivat lisättäviksi bensiiniin, joka sisältää bensiiniin kanssa yhteensopivaa laimennusainetta, ja 20 - 50 paino-%, laskettuna laimennusaineen määrästä, meripihkahappojohdannaisen alkalimetallisuoloja, jonka johdannaisen vähintään yhden  $\alpha$ -hiilen substituenttina on substituimaton tai substituoitu alifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on 20 - 200 hiiliatomia, tai jonka yhden  $\alpha$ -hiilen substituenttina on substituimaton tai substituoitu alifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on 20 - 200 hiiliatomia ja joka on liittynyt toiseen  $\alpha$ -hiileen hiilivetyosan kautta, jossa osassa on



1 - 6 hiiliatomia, muodostaen rengasrakenteen. Haluttaessa käyttää bensiiniseoksessa polyolefiinia ja polyamiinia, kuten yllä on määritelty, on edullista, että väkevöite sisältää myös 20 - 80 paino-% polyolefiiniä, jonka mono-  
5 meereissä on 2 - 6 hiiliatomia ja 1 - 30 paino-% alkyylitai alkenyyliiryhmiä sisältävää  $C_{20-150}$  polyamiinia, jolloin prosenttiosuudet on laskettu laimennusaineesta. Sopivia bensiinin kanssa yhteensopivia laimennusaineita ovat hiilivedyt, kuten heptaani, alkoholit tai eetterit kuten me-  
10 tanoli, etanoli, propanoli, 2-butoksietanoli tai metyyli-teriäärinen-butyylietteri. Edullisesti laimennusaine on aromaattinen hiilivetyliuotin kuten tolueni tai ksyleeni, niiden seokset, tai toluenin tai ksyleenin seokset yhdessä alkoholin kanssa. Haluttaessa väkevöite voi sisältää  
15 sumunpoistoaineita, erityisesti polyeetteri-tyyppistä etoksiloitua alkyylifenoli-formaldehydihartsia. Sameudenpoistoainetta, mikäli sitä käytetään, on tarkoituksenmukaista olla mukana väkevöitteessä 0,01 - 1 paino-%, laskettuna laimennusaineen määrästä.

20 Keksintöä selvitetään nyt viitaten seuraaviin esimerkkeihin.

#### Esimerkki 1

Liekin parantuneen nopeuden osoittamiseksi köyhissä seoksissa suoritettiin kokeita käyttäen 1,3 litran Astramoottoria, jota oli muunnettu ikkunnallisilla levyillä,  
25 jotta saataisiin näkyvyys yhden sylinterin polttokammioon. Testeissä käytetty sylinterin puristussuhde oli 5,8. Moottoria käytettiin 2 000 rpm:llä lähes stökiometrisissä olosuhteissa. Kahden tunnin käytön jälkeen, aika (T), joka  
30 liekillä menee kulkemiseen sytytystulpan kipinävälisestä 10 mm:n etäisyydellä olevalle laser-säteelle, mitattiin säännöllisesti ja määritettiin keskimääräinen aika (T). Menetelmää on kuvattu julkaisussa Combustion and Flame, 49:163 - 169 (1983). Testit suoritettiin lyijyttömällä  
35 bensiinillä ilman kaliumlisäystä sekä lyijyttömällä ben-

siinillä, jossa oli 50, 20 ja 8 miljoonasosaa kaliumia. Kalium lisättiin polyisobutyleeni-substituoidun meripihkahapon kaksiemäksisenä suolana, jossa polyisobutyleeni-ketjun lukumääräkeskimääräinen molekyylimassa oli 930, osometrialla määritettynä. Polyisobutyleeni-substituoidun meripihkahappojohdannaisen rakenne tässä ja seuraavissa esimerkeissä oli vastaava kuin polyisobutyleenin ja meripihkahapon Diels-Aldertuotteen.

Kokeiden tulokset on esitetty taulukossa I.

10

Taulukko I

Kaliumin määrä (miljoonaspaino-osaa)	Keskimääräinen aika (T) (millisekunteja)	Parannus %
-	1,59	-
15 50	1,37	14
20	1,45	9
8	1,46	8

Esimerkki 2

20

Kaliumlisäyksen aikaansaaman parantuneen liekinnopeuden vaikutus polttoaineen kulutukseen on esitetty seuraavissa kokeissa. 2,0 litran Ford Pinto -moottoria käytettiin jonkin aikaa sen lämmittämiseksi. Kiihdytys aloitettiin 1 675 rpm:llä ja lopetettiin 2 800 rpm:llä. Tämä tehtiin 10 kertaa.

25

Polttoaineen kulutus kiihdytyksen aikana sekä keskimääräinen kiihdytysaika mitattiin. Kokeet suoritettiin käyttäen kolmea bensiiniä, jotka poikkesivat tislausalueiltaan, ja niitä luonnehtivat keskikohdat (tislauskohta 50 %:lle). Keskikohdat olivat 101, 109 ja 120 °C. Lisäaineena käytettiin polyisobutyleenimeripihkahapon kaliumsuolaa, jossa polyisobutyleenin lukumääräkeskimääräinen molekyylimassa oli 1 000, kaliumin määrän ollessa 50 miljoonaspaino-osaa painosta.

35

Sekä kaliumin lisäyksen kanssa että ilman sitä

tehtyjen kokeiden tulokset on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

5	Poltto- aineen keski- kohta	Polttoaineen kulutus, ml			Kiihdytysaika, s		
		Ilman lisä- ainetta	Lisä- aineen kanssa	Muutos %	Ilman lisä- ainetta	Lisä aineen kanssa	Muutos %
	C°						
	101	29,3	26,4	-9,8	10,92	10,50	-3,8
10	109	29,2	28,0	-4,1	11,30	10,84	-4,1
	120	30,1	28,3	-6,0	12,18	11,26	-7,5

Esimerkki 3

2,0 litran 4-sylinterisellä Ford Sierra-moottorilla  
tehtiin 42 tunnin ajan testikierroksia, joihin sisältyi  
15 moottorin käyttö 2 minuuttia 900 rpm:llä kuormituksen ol-  
lessa 2,5 Nm ja 2 minuutin käyttö 3 000 rpm:llä kuormituk-  
sen ollessa 52 Nm. Testin päätyttyä sylinterien sisääntu-  
loventtiilit irrotettiin ja arvioitiin silmämääräisesti  
asteikon avulla, joka asteikko sisältää 10 erilaista puh-  
20 taustasoa edustavaa valokuvaa 0,5 yksikön välein täydelli-  
sen puhtaasta (10,0) hyvin likaiseen (5,5).

Kokeissa käytettiin lyijytettyä bensiiniä. Käytet-  
tiin seuraavia lisäaineita: lisäaine I: polyisobutyleeni,  
jonka lukumääräkeskimääräinen molekyylimassa oli 650 osmo-  
25 metrialla määritettynä; lisäaine II: N-polyisobutyleeni-  
N',N'-dimetyyli-1,3-diaminopropaani, jossa polyisobutylee-  
niketjun lukumääräkeskimääräinen molekyylimassa oli 750;  
lisäaine III: kuten lisäaine II, mutta polyisobutyleeni-  
ketjun lukumääräkeskimääräinen molekyylimassa oli 1 000;  
30 lisäaine IV: natriumalkyyllisalisylaatti, jonka lineaari-  
sessä alkyyliketjussa oli 14 - 18 hiiliatomia. Lisäaine V:  
kaliumpolyisobutyleenisukkinaatti, jonka polyisobutyleeni-  
ketjun lukumääräkeskimääräinen molekyylimassa on 930.

Taulukossa III on annettu neljän venttiilin keski-  
35 määräiset asteikon arvot yhdessä keskiarvon parantumisen

kanssa, ilmaistuna:

$$\frac{(\text{silmämääräinen arviointi-silmämääräinen arviointi ilman lisäainetta})}{(10,0 - \text{silmämääräinen arviointi ilman lisäainetta})} \times 100$$
  
 (On syytä huomata, että lisäaineiden IV ja V määrät on ilmaistu alkalimetallin määrinä miljoonaspaino-osina)

5

Taulukko III

Lisäaineen määrä, miljoonaspaino-osia Keskimääräinen Keskiarvon

	I	II	III	IV	V	asteikon arvo	parantuminen %
	-	-	-	-	-	7,77	-
10	400	18	-	-	-	8,77	45
	400	18	-	4	-	8,37	27
	400	18	-	20	-	7,13	-29
	400	-	16	-	4	9,02	56
	400	18	-	-	20	9,32	70

15 Taulukosta III käy ilmi, että lisäaineiden I ja II lisäys saa aikaan paremman puhtausominaisuuden, jota lisäaine V parantaa. Lisäaineella IV on taipumus vähentää lisäaineiden I ja II edullista vaikutusta.

Esimerkki 4

20

Alkalimetallia sisältävien lisäaineiden termisen stabiiliuden arvioimiseksi 1,00 g tutkittavaa lisäainetta pantiin 5 cm:n läpimittaiselle levyille, joka sijoitettiin 280 °C:n lämpötilassa pidetylle kuumalle levyille, tämä lämpötila vastaa esimerkissä 3 kuvatus testin venttiilien lämpötilaa. 20 minuutin kuluttua näytelevy otettiin pois ja jäädytettiin ennen uudelleen punnitusta jäljelle jääneen sisällön prosenttiosuuden määrittämiseksi.

25

Sen jälkeen seurasi pesuvaihe moottorin sisääntuloaukoissa tapahtuvan bensiniin liuotusvaikutuksen jäljittelemiseksi. Levyn huuhtelemiseksi käytettiin seosta, jossa oli 50 paino-% ksyleeniä ja 50 paino-% petrolieetteriä (kp. 80 - 120 °C). Jäljelle jääneet kiinteät saostumat punnittiin saostumien prosenttiosuuden määrittämiseksi, alkuperäisestä lisäaineesta laskettuna.

30

Tulokset esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV

	Painoprosentteja 20 minuutin ku- luttua 280 °C:ssa	Huuhtomisen jälkeen jäänyt kerrostuma
5	<u>Lisäaine</u>	
	Kaliumalkyyლისალისლაატი, jossa on	
	C <sub>14-18</sub> -alkyyliketju	25,1 p-%
	Kaliumpolyisobutyleenisukkinaatti, jossa polyisobutyleeniketjun mole- kyylimassa on 930	16,5 p-%
10		20,3 p-%
		0,45 p-%

Taulukosta käy ilmi, että sukkinaattilisäaine jättää vähemmän saostumaa 280 °C:ssa kuumentamisen jälkeen, kuin alkyylisalisylaatti. Lisäksi sukkinaatista saadut saostumat ovat helposti huuhdottavissa pois nestemäisellä bensiinillä. Siten on selvää, että sisääntuloventtiilit likaantuvat sukkinaattilisäaineesta vähemmän kuin alkyylisalisylaattilisäaineesta.

Esimerkki 5

Jotta osoitettaisiin kyseenä olevan seoksen vaikutus poistoventtiilien istukoiden kulumisen vähentymiseen, 1,6 litran Ford Sierralla ja 1,1 litran Ford Fiestalla suoritettiin 10 000 mailin (16 000 km) tietesti. Yhdessä sarjassa autoja ajettiin lyijyttömällä bensiinillä ja toisessa sarjassa lyijyttömällä bensiinillä, joka sisälsi 30 miljoonaspaino-osaa esimerkin 3 lisäainetta I ja 129 miljoonaspaino-osaa esimerkin 3 lisäainetta V vasten 8 miljoonaspaino-osaa kaliumia.

Sen jälkeen kun lyijyttömällä bensiinillä oli ajettu 10 000 mailia (16 000 km), venttiili-istukoissa esiintyi jonkin verran kulumista. Kyseenä olevan keksinnön mukaista seosta käytettäessä ei 10 000 mailin (16 000 km) ajon jälkeen ollut venttiili-istukoissa havaittavissa kulumista.

Esimerkki 6

Rengasrakenteisen kaliumsukkinaattijohdannaisen valmistus.

5 Reaktoriin pantiin typpi-atmosfäärissä 1 000 paino-  
osaa polyisobutyleeniä, jonka lukumääräkeskimääräinen mo-  
lekyyli-massa oli 1 000. Siihen lisättiin maleiinihappoan-  
hydridi (167 paino-osaa) lisättiin ja seosta sekoitettiin  
kuumentaan 180 °C:een. Klooria johdettiin reaktioseokseen  
10 viiden tunnin ajan, kunnes 79 paino-osaa klooria oli joh-  
dettu. Reaktioseosta pidettiin 180 °C:ssa neljän tunnin  
ajan. Sen jälkeen ylimääräinen, reagoimaton maleiinihappo-  
anhydridi poistettiin tislaamalla. Jäähdyttyään meripih-  
kahappojohdannainen liuotettiin ksyleeniin ja sekoitettiin  
15 30 %:een kaliumhydroksidimetanoliliuokseen, jolloin kalium-  
min moolisuhde meripihkahappojohdannaiseen oli 2,04. Seos-  
ta pidettiin 3 tuntia refluksoitumislämpötilassa (noin  
70 °C). Sen jälkeen seos suodatettiin kiinteään materiaa-  
lin, jos sitä oli läsnä, poistamiseksi, jolloin saatiin  
toivottu suola tuotteeksi. Tuloksena saadun Diels-Alder-  
20 tuotteen rengasrakenne vahvistettiin  $C^{13}$  -NMR:llä.

## Patenttivaatimukset

1. Bensiinikoostumus, t u n n e t t u siitä, että  
5 pääosa siitä on bensiiniä, joka sopii käytettäväksi  
kipinäsytysolettomoooreissa ja vähäinen osa on meripih-  
kahappojohdannaisen kaksiemäksistä kaliumsuolaa, joka joh-  
dannainen on substituoitu vähintään toisessa alfa-hiili-  
atomissa substituomattomalla tai substituoidulla, 35 -  
10 150 hiiliatomia sisältävällä alifaattisella hiilivetyryh-  
mällä, joka on johdettu polyisobutyleenistä, tai joka on  
substituoitu toisessa alfa-hiiliatomissa substituomatto-  
malla tai substituoidulla, 35 - 150 hiiliatomia sisältä-  
vällä alifaattisella hiilivetyryhmällä, joka on johdettu  
polyisobutyleenistä ja joka on sitoutunut toiseen alfa-  
15 hiiliatomiin 1 - 6 hiiliatomia sisältävällä hiilivetyosal-  
la, jolloin muodostuu rengasrakenne.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen bensiinikoostu-  
mus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 1 - 100  
ppm, painosta laskettuna, meripihkahappojohdannaisen ka-  
20 lium-suolassa läsnäolevaa kaliumia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen bensiini-  
koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vä-  
häisen määrän polyolefiinia, jonka monomeerit sisältävät  
2 - 6 hiiliatomia, ja vähäisen määrän C<sub>20-150</sub>-polyamiinia,  
25 joka sisältää alkyyl- tai alkenyyli-ryhmiä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen bensiinikoostu-  
mus, t u n n e t t u siitä, että polyolefiini on poly-  
isobutyleeni ja alkyyliryhmiä sisältävä polyamiini on  
N-polyisobutyleeni-N',N'-dimetyyli-1,3-diaminopropaani.

30 5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen bensiini-  
koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 100 -  
1 200 ppm, painosta laskettuna, polyolefiinia ja 5 - 200  
ppm, painosta laskettuna, alkyyl- tai alkenyyli-ryhmiä  
sisältävää polyamiinia.

35 6. Väkeväite, joka sopii bensiinin lisäaineeksi,

t u n n e t t u siitä, että se käsittää bensiinin kanssa yhteensopivan laimennusaineen ja 20 - 50 paino-%, lasket-  
tuna laimennusaineen määrästä, meripihkahappojohdannaisen  
5 kaksiemäksistä kaliumsuolaa, joka johdannainen on substi-  
tuoitu vähintään toisessa alfa-hiiliatomissaan substituoi-  
mattomalla tai substituoidulla, 35 - 150 hiiliatomiä si-  
sältävällä alifaattisella hiilivetyryhmällä, joka on joh-  
dettu polyisobutyleenistä, tai joka on substituoitu toi-  
10 sessä alfa-hiiliatomissaan substituomattomalla tai subs-  
tituoidulla 35 - 150 hiiliatomiä sisältävällä alifaatti-  
sella hiilivetyryhmällä, joka on johdettu polyisobutylee-  
nistä ja joka on sitoutunut toiseen alfa-hiiliatomiin 1 -  
6 hiiliatomiä sisältävällä hiilivetyosalla.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen väkevöite,  
15 t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää 20 - 80  
paino-%, laskettuna laimennusaineen määrästä, polyolefii-  
nia, jonka monomeerit sisältävät 2 - 6 hiiliatomiä, ja 1 -  
30 paino-%, laskettuna laimennusaineen määrästä, C<sub>20-150</sub>-po-  
lyamiinia, joka sisältää alkyyli- tai alkyleeniryhmiä.

20 8. Menetelmä kipinäsytytyspolttomoottorin käyttä-  
miseksi, t u n n e t t u siitä, että kipinäsytytysmoot-  
toriin pannaan jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukaista  
bensiinikoostumusta.



## Patentkrav

1. Bensinsammansättning, k ä n n e t e c k n a d  
därav, att huvudandelen därav utgörs av en bensin lämplig  
5 till användning i tändgnistförbränningsmotorer och en  
mindre andel utgörs av ett dibasiskt kaliumsalt av ett  
bärnstenssyraderivat, vilket är substituerat i minst den  
ena av dess alfa-kolatomer med en osubstituerad eller  
substituerad alifatisk kolvätegrupp, vilken är härledd  
10 från polyisobutylene och innehåller 35 - 150 kolatomer, el-  
ler vilket är substituerat i den ena av dess alfa-kolato-  
mer med en osubstituerad eller substituerad alifatisk kol-  
vätegrupp, vilken är härledd från polyisobutylene och inne-  
håller 35 - 150 kolatomer och är bunden vid den andra al-  
15 fa-kolatomen medelst en kolvätedel innehållande 1 - 6 kol-  
atomer, varvid det bildas en ringstruktur.

2. Bensinsammansättning enligt patentkravet 1,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 1 - 100  
ppm, beräknat på vikten, av kalium som är närvarande i  
20 kaliumsaltet av bärnstenssyraderivatet.

3. Bensinsammansättning enligt patentkravet 1 eller  
2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en  
mindre mängd av en polyolefin, vars monomerer innehåller  
2 - 6 kolatomer, och en mindre mängd av en C<sub>20-150</sub>-polyamin  
25 innehållande alkyl- eller alkenylgrupper.

4. Bensinsammansättning enligt patentkravet 3,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att polyolefinen utgörs av  
polyisobutylene och den alkylgruppen innehållande polyami-  
nen utgörs av N-polyisobutylene- N',N'-dimetyl-1,3-diamino-  
30 propan.

5. Bensinsammansättning enligt patentkravet 3 eller  
4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller  
100 - 1 200 ppm, beräknat på vikten, av polyolefin och 5 -  
200 ppm, beräknat på vikten, av alkyl- eller alkylengrup-  
35 per innehållande polyamin.

6. Koncentrat, vilket är lämpligt såsom tillsatsämne för bensin, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar ett med bensin kompatibelt utspädningsmedel och 20 - 50 vikt-%, beräknat på utspädningsmedlets mängd, av ett dibasiskt kaliumsalt av ett bärnstenssyra-derivat, vilket är substituerat i minst den ena av dess alfa-kolatomer med en osubstituerad eller substituerad alifatisk kolvätegrupp, vilken är härledd från polyisobutylene och innehåller 35 - 150 kolatomer, eller vilket är substituerat i den ena av dess alfa-kolatomer med en osubstituerad eller substituerad alifatisk kolvätegrupp, vilken är härledd från polyisobutylene och innehåller 35 - 150 kolatomer och är bunden vid den andra alfa-kolatomen medelst en kolväte-del innehållande 1 - 6 kolatomer.

7. Koncentrat enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att det ytterligare innehåller 20 - 80 vikt-%, beräknat på utspädningsmedlets mängd, av en polyolefin, vars monomerer innehåller 2 - 6 kolatomer, och 1 - 30 vikt-%, beräknat på utspädningsmedlets mängd, av en C<sub>20-150</sub>-polyamin innehållande alkyl- eller alkenylgrupper.

8. Förfarande för drift av en tändgnistförbränningsmotor, k ä n n e t e c k n a t därav, att i tändgnistförbränningsmotorn införs en bensinsammansättning enligt något av patentkraven 1 - 5.