(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 970235 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 970235

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07C 205/02 (2006.01)
C07C 205/15 (2006.01)
C07C 211/09 (2006.01)
C07C 211/13 (2006.01)
C07C 215/08 (2006.01)
C07C 215/18 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)
C08F 10/10 (2006.01)
C10M 133/52 (2006.01)
C10L 1/22 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **18.07.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.01.1997**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **20.03.1997**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **18.07.1995 PCT/EP1995/002804**

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

21.07.1994 DE 4425834 P

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **BASF Aktiengesellschaft,** 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Kropp, Rudolf,** Limburgerhof, SAKSA, (DE)
2 • **Hickmann, Eckhard,** Dannstadt-Schauernheim, SAKSA, (DE)
3 • **Ebel, Klaus,** Lampertheim, SAKSA, (DE)
4 • **Günther, Wolfgang,** Mettenheim, SAKSA, (DE)
5 • **Rath, Hans Peter,** Grünstadt, SAKSA, (DE)
6 • **Schwahn, Harald,** Wiesloch, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Polyisobuteenien ja typpioksidien reaktiotuotteita tai typpioksidien ja hapen seoksia ja niiden käyttö polttoaineiden ja voiteluaineiden lisäaineina

Reaktionsprodukter av polyisobutener och kväveoxider eller blandningar av kväveoxider och syre och användning av dessa som bränsle- eller smörjmedelstillsatser

(57) Tiivistelmä - Sammandrag - Abstract

Keksintö koskee reaktiotuotteita, joita saadaan aikaan polyisobuteeneista, joiden keskimääräinen polymeroitumisaste (P) on 10 - 100 ja joissa maleiinihappoanhydridin kanssa reaktiokykyisten kaksoissidosten osuus (E) on 60 - 90 %, jolloin E = 100 % vastaisi laskennallista teoreettista arvoa siinä tapauksessa, että jokainen polyisobuteenimolekyyli sisältäisi sellaisen reaktiivisen kaksoissidoksen, ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista. Kyseiset reaktiotuotteet soveltuvat lisäaineiksi polttoaineisiin, erityisesti ottomoottoreihin tarkoitettuihin, ja voiteluaineisiin.
Uppfinningen avser reaktionsprodukter av polyisobutener, vars medelpolymerisationsgrad (P) är 10 - 100 och vari andelen av dubbelbindningar (E), som kan reagera med maleinsyraanhydrid, är 60 - 90 %, varvid E = 100 % motsvarar det kalkylerade teoretiska värdet i det fall, att varje polyisobutenmolekyl innehåller en dylik reaktiv dubbelbindning, och av blandningar av kväveoxider eller kväveoxider och syre. Dessa reaktionsprodukter kan användas som tillsatsmedel i bränslen, i synnerhet i bränslen för ottomotorer och i smörjmedel.

Polyisobuteenien ja typpioksidien reaktiotuotteita tai typpioksidien ja hapen seoksia ja niiden käyttö polttoaineiden ja voiteluaineiden lisäaineina

Selitys

Tämä keksintö koskee reaktiotuotteita, joita saadaan aikaan polyisobuteeneista, joiden keskimääräinen polymeroitumisaste P on 10 - 100 ja joissa maleiinihappoanhydridin kanssa reaktiokykyisten kaksoissidosten osuus E on 60 - 90 %, jolloin E = 100 % vastaisi laskennallista teoreettista arvoa siinä tapauksessa, että jokainen polyisobuteenimolekyyli sisältäisi sellaisen reaktiivisen kaksoissidoksen, ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista.

Lisäksi keksintö koskee mainittujen reaktiotuotteiden käyttöä poltto- ja voiteluaineiden lisäaineina sekä mainittuja reaktiotuotteita sisältäviä polttoaineita, jotka on tarkoitettu ottomoottoreihin, ja voiteluaineita.

Ottomoottoreiden kaasuttimia ja imujärjestelmiä mutta myös polttoaineen annosteluun otto- ja dieselmoottoreissa tarkoitettuja ruiskutusjärjestelmiä rasittavat epäpuhtaudet, joita aiheuttavat ilmasta peräisin olevat pölyhiukkaset, palotilasta peräisin olevat palamattomat hiilivetyjäännökset ja kaasuttimeen johdetut kampikammiontuuletuskaasut.

Jäännökset muuttavat ilman ja polttoaineen suhdetta tyhjäkäynnillä ja osittaisen kuormituksen ala-alueella niin, että seoksesta tulee rasvaisempi, palamisesta muuttuu epätäydellisemmaksi ja palamattomien tai osaksi palaneiden hiilivetyjen osuudet pakokaasussa puolestaan kasvavat ja bensiinin kulutus lisääntyy.

On tunnettua, että näiden haittojen välttämiseksi polttoaineissa käytetään lisäaineita venttiilien ja kaasuttimien tai ruiskutusjärjestelmien pitämiseksi puhtaina (M. Rossenbeck teoksessa Katalysatoren, Tenside und Mine-

ralöladditive, toim. J. Falbe ja U. Hasserodt, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978, sivulta 223 alkaen).

Kyseisten pesevien (detergentti-) lisäaineiden vaikutustavan mutta myös edullisen vaikutuskohdan mukaan erotetaan nykyisin kaksi mainitun kaltaisten apuaineiden sukupolvea.

Ensimmäisen polven lisäaineet kykenivät estämään ainoastaan kerrostumien muodostumista imujärjestelmään mutta eivät poistamaan jo esiintyviä kerrostumia, kun taas toisen polven lisäaineet kykenevät saamaan aikaan molemmat ("keep-clean"- ja "clean-up"-vaikutuksen) ja erinomaisen lämpöpysyvyytensä johdosta erityisesti myös vyöhykkeillä, joissa lämpötilat ovat korkeampia, ts. imuventtiileillä.

Polttoaineissa käytettävien detergenttien molekyylirakenteen periaatetta voidaan yleistäen kuvata poolisten rakenteiden kytkeytymiseksi useimmiten suurempimolekyylisiin, poolittomiin tai lipofiilisiin ryhmiin.

Toisen lisäainesukupolven edustajat ovat usein tuotteita, joiden perustana ovat molekyylin poolittomassa osassa polyisobuteenit. Niistä on taas nostettava erikoisesti esiin polyisobutyyliamiinityyppiä olevat lisäaineet.

Vuonna 1968 jätetyssä US-patenttihakemuksessa, jota vastaa US-patenttijulkaisu 3 576 742 (1) (patentti myönnetty vuonna 1971), on kuvattu haarautuneista pitkäketjuisista alifaattisista olefiineista, esimerkiksi polypropeenista, polyisobuteenista tai eteenin ja isobuteenin kopolymeereista, ja typen oksideista aikaansaatavia reaktiotuotteita voiteluaineisiin soveltuvina detergentteinä. Kyseisiä olefiineja valmistetaan alemmista olefiineista, jotka sisältävät 2 - 6 C-atomia, tavanomaisilla polymerointimenetelmillä. Siitä, esiintyykö aikaansaatavissa nitroryhmiä sisältävissä reaktiotuotteissa muita funktionaalisia ryhmiä, kuten hydroksyyli-, nitroso-, nitraatti-, nitriitti- tai karbonyyliryhmiä ja mitkä ovat niiden suh-

teelliset osuudet, ei ole tiedossa. Kyseisten olefiinien rakenne ja koostumus ovat siten määrittelemättömiä.

Vuonna 1978 julkaistussa DE-patenttijulkaisussa 2 702 604 (2) on kuvattu menetelmää polyisobuteenien valmistamiseksi, joiden keskimääräinen polymeroitumisaste on 10 - 100, jolla menetelmällä saatiin ensimmäisen kerran aikaan polyisobuteeneja, joiden reaktiivisuus on suuri, ts. sellaisia polyisobuteeneja, joissa suurin osa kaksoissidoksista on terminaalisia. Tavanomaisilla polymerointimenetelmillä, kuten julkaisussa 1 mainituilla, valmistetuissa polyisobuteeneissa sen sijaan vain pieni osa kaksoissidoksista on terminaalisia.

Julkaisun 1 perusteella tunnetuilla, nitroryhmiä sisältävillä reaktiotuotteilla, jotka perustuvat tavanomaiseen polyisobuteeniin, on kyllä tietty vaikutus voiteluaineiden lisäaineina, mutta vaikutus vaatii vielä parantamista. Lisäksi aineiden pitää soveltua myös lisäaineiksi ottomoottoreiden polttoaineisiin.

Tämän keksinnön pohjana oli sen vuoksi päämäärä saada aikaan poltto- ja voiteluaineiden lisäaineita, joilla on parantunut vaikutus.

Tarkoituksena oli tällöin erityisesti valmistaa polyolefiinia lähtöaineena käyttämällä yksinkertaisella, mahdollisuuksien mukaan yksivaiheisella reaktiolla polyolefiinijohdos, jota voidaan käyttää poltto- ja voiteluaineiden lisäaineena ja jolla on ennen kaikkea kontrolloitavuus- ja toistettavuussyistä tarkasti määrätty rakenne ja koostumus.

Päämäärän mukaisesti keksittiin alussa määritellyt reaktiotuotteet, joita saadaan aikaan polyisobuteeneista, joiden reaktiivisuus on suuri, ja typen oksideista tai typpioksidi-happiseoksista.

Oli yllättävää, että mainittu kuvattujen polyisobuteenien muuntaminen antoi tulokseksi tuotteen, jolla on erinomaiset ominaisuudet poltto- ja voiteluaineiden lisä-

aineina, vaikka tuote ei sisällä yhtään emäksistä N-atomin käsittävää ryhmää. Yksi etu aikaisempaan kaksivaiheeseen menetelmään polttoaineiden polyolefiinipohjaisten lisäaineiden (jotka sisältävät amiinin) valmistamiseksi verrattuna on yksinkertainen yksivaiheinen valmistustapa. Lisäksi oli yllättävää, että polyolefiini reagoi täydellisesti ja syntyy reaktioseos, jonka pääkomponentin kemiallinen rakenne ja suhteellinen osuus voidaan määritellä tarkasti.

Julkaisun 2 perusteella on tunnettua, että kuvattuja, tässä keksinnössä lähtöaineena käytettäviä, hyvin reaktiivisia polyisobuteeneja voidaan valmistaa booritrifluoridin avulla määrätyissä reaktio-olosuhteissa. Kyseisillä polyisobuteeneilla, joiden reaktiivisuus on suuri, on yleisesti merkitystä välituotteina mineraaliöljyihin soveltuvien apuaineiden valmistuksessa. Annettaessa kyseisten polyisobuteenien (niitä pitäisi nimittää oligoisobuteeneiksi, mutta tämä termi on kirjallisuudessa vähemmän käytetty) reagoida maleiinihappoanhydridin kanssa muodostuu additioyhdisteitä, joista saadaan amiineilla muuntamalla aikaan korkealaatuisia voiteluöljyjen lisäaineita.

Edellä mainittu additioreaktio tapahtuu käytännössä kyllä ainoastaan maleiinihappoanhydridin ja polyisobuteenin terminaalisen (α-asemassa sijaitsevan) kaksoissidoksen välillä, joka kaksoissidos aiheutuu reaktioketjun päättymisestä. Myös ß-asemissa sijaitsevat kaksoissidokset kykenevät vielä tietyssä määrin reagoimaan maleiinihappoanhydridin kanssa, mutta sen sijaan sisäasemissa sijaitsevien kaksoissidosten kanssa ei tapahdu juuri mitään reagointia. Merkittäessä reaktiivisten, pääasiassa terminaalisten kaksoissidosten osuutta polyisosyanaatissa kirjaimella E, voiteluöljyn lisäaineen suhteellinen vaikutus olisi 100 %, jos kaikki teoriassa mahdolliset kaksoissidokset sijaitsisivat pääteasemissa, siis myös E:n arvo olisi 100 %. Näin ei kuitenkaan käytännössä ole, vaan käytännössä konventionaalisten polyisobuteenien tapauksessa saavutetaan yleensä

vain arvoja E = W = 20 - 50 %. Niinpä on käytettävä suurempia määriä sellaisia polyisobuteeni-maleiinihappoanhydridireaktioseoksia kuin arvo E = 100 % teoriassa vaatisi. Mineraaliöljyn apuaineessa läsnä oleva, maleiinihappoanhydridin kanssa reagoimaton polyisobuteeni käyttäytyy ko. aineessa parhaassa tapauksessa inertisti; suuremmat määrät on jopa poistettava.

Keskimääräinen polymeroitumisaste P on 10 - 100, edullisesti 15 - 40. Kuten aina mainitun kaltaisten polymerointien tapauksessa, saadaan aikaan polymeereja, joilla on määrätty polymeroitumisastejakauma. Hajonnalla ei kuitenkaan ole mitään havaittavaa vaikutusta keksinnön mukaisten, polymeerien ja typen oksidien tai typpioksidihappiseosten välisten reaktiotuotteiden ominaisuuksiin, joten merkitystä on vain keskimääräisellä polymeroitumisasteella P, joka voidaan määrittää esimerkiksi viskositeettimittauksilla, joita voidaan tehdä myös jatkuvasti polymeroinnin aikana, ja jota voidaan säätää.

Mainittua keskimääräistä polymeroitumisastetta P vastaava hiiliatomien lukumäärä kuvatuissa, hyvin reaktiivisissa polyisobuteeneissa on 36 - 400, edullisesti 54 - 160, ja polyisobuteenien (luku)keskimääräinen moolimassa on 500 - 5 600, edullisesti 750 - 2 250.

Polyisobuteeneilla tässä keksinnössä käytettäviksi soveltuvina lähtöaineina tarkoitetaan paitsi isobuteenin homopolymeereja myös sen kopolymeereja, joissa isobuteenin osuus on vähintään 80 %. Komonomeereina tulevat kysymykseen ennen kaikkea muut olefiinityydyttymättömät C_4-hiilivedyt, joten lähtöaineina voidaan käyttää suoraan niin sanottuja C_4-jakeita, millä on erityistä teknistä merkitystä. Viimeksi mainitut sisältävät butaanien (12 - 14 %), buteenien (40 - 55 %) ja butadieenin (korkeintaan 1 %) ohella kyllä vain 35 - 45 % isobuteenia, mutta isobuteenin jokseenkin selektiivinen polymeroituvuus aiheuttaa sen, että polymerointiolosuhteissa muita monomeereja tulee si-

sällytetyiksi polymeeriin vain noin 2 - 20 %. Reagoimattomat monomeerit voidaan käyttää muihin tarkoituksiin. Muina komonomeereina tulevat lisäksi kysymykseen C_3-monomeerit, kuten propeeni, ja eteeni sekä niiden seokset tai niiden ja C_4-monomeerien seokset.

Tällä menetelmällä saadaan aikaan isobuteeneja, joissa sellaisten kaksoissidosten osuus E, jotka kykenevät reagoimaan maleiinihappoanhydridin kanssa, on 60 - 90 %, monissa tapauksissa 75 - 90 %. Laskennallinen teoreettinen arvo E = 100 %, tarkoittaisi tämän mukaan sitä, että jokainen polyisobuteenimolekyyli sisältäisi sellaisen reaktiokykyisen kaksoissidoksen. E on määritettävissä yksinkertaisella tavalla ja luotettavimmin suoraan polyisobuteeni-maleiinihappoadditiotuotteen happoluvun perusteella.

Keksinnön mukaisiksi tuotteiksi muuntamisessa tulevat typen oksideina kysymykseen ennen kaikkea typpimonoksidi (NO), typpidioksidi (NO_2), dityppitrioksidi (N_2O_3), dityppitetroksidi (N_2O_4), näiden typen oksidien keskinäiset seokset sekä näiden typen oksidien ja hapen seokset, erityisesti NO:n ja hapen ja sekä NO_2:n ja hapen seokset. Kun käytetään happea, viimeksi mainitun osuus sen ja typen oksidien seoksesta on 1 - 70 tilavuus-%, erityisesti 5 - 50 tilavuus-%. Typpioksidi-happiseos voi sisältää lisäksi myös inerttejä kaasuja, esimerkiksi typpeä; näin on esimerkiksi silloin, kun käytetään typpioksidi-ilmaseoksia.

Muunto keksinnön mukaisiksi tuotteiksi voidaan toteuttaa ilman painetta tai paineenalaisena, erissä tai jatkuvalla tavalla.

Täydellisen konversion saavuttamiseksi typen oksideja lisätään sellainen määrä, että polyisobuteenien moolisuhde typen oksideihin on 1:2 - 1:4, edullisesti 1:2,2 - 1:3,3. Suuri ylimäärä ei ole vahingoksi.

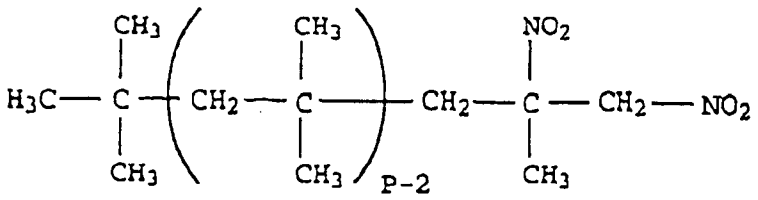
Lämpötila ei ole ratkaiseva. Se voi vaihdella alueella -30 - +150 °C. Edullisesti toimitaan lämpötila-alueella -10 - +100 °C, erityisesti alueella 25 - 80 °C.

Muunto toteutetaan edullisesti inertissä orgaanisessa liuotteessa. Siihen soveltuvat esimerkiksi alifaattiset hiilivedyt, kuten iso-oktaani ja n-alkaaniseos (esim. C_{10-13}-n-alkaanien seos), klooratut hiilivedyt, kuten dikloorimetaani, tetrakloorimetaani ja klooribentseeni, eetterit, kuten dietyylieetteri, tetrahydrofuraani, dioksaani ja t-butyylimetyylieetteri, esterit, kuten etyyliasetaatti ja metyylibentsoaatti, amidit, kuten dimetyyliformamidi ja N-metyylipyrrolidoni, sekä hapot, kuten etikkahappo. Kun reaktiotuotteita on tarkoitus käyttää polttoaineiden lisäaineina, on tarkoituksenmukaista käyttää samaa liuotetta, jossa tuote myös lisätään polttoaineeseen. Liuotemäärät ovat yleensä 50 - 90 paino-% koko seoksesta. Voidaan kuitenkin myös olla käyttämättä liuotteita.

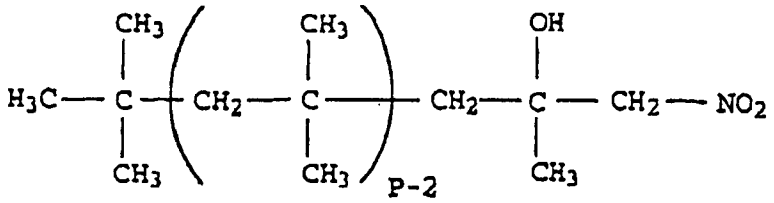
Pienen vesimäärän (noin 0,2 - 1 paino-% käytetystä polyisobuteenimäärästä) lisääminen mahdollisesti muodostuneen nitriittiesterin hydrolysoimiseksi ei ole vahingoksi.

Reaktioseoksen loppukäsittely tapahtuu useimmiten siten, että joko se kuumennetaan alipaineessa lyhyeksi ajaksi lämpötilaan 40 - 50 °C tai sitä sekoitetaan veden kanssa ja sen jälkeen faasit erotetaan. Molempien toimenpiteiden tarkoituksena on jäljellä olevien typen oksidien poistaminen reaktioseoksesta.

Keksinnön mukainen reaktiotuote saadaan yleensä, erityisesti silloin, kun typen oksidina tai yhtenä typen oksideista on käytetty NO_2:a, erilaisten nitroryhmiä sisältävien alkaanien seoksen muodossa, joka seos sisältää pääkomponentteinaan yhdisteitä, jotka vastaavat kaavoja I ja II



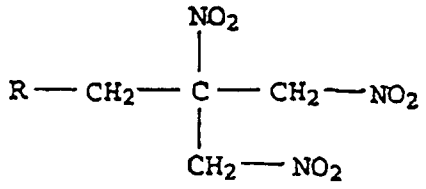
(I)



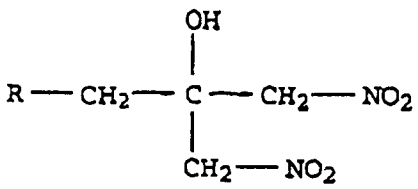
(II)

ja joilla on edellä mainittu polymeroitumisaste P.

Muina määriteltyinä komponentteina esiintyy tällöin usein yhdisteitä, jotka vastaavat kaavoja III ja IV,

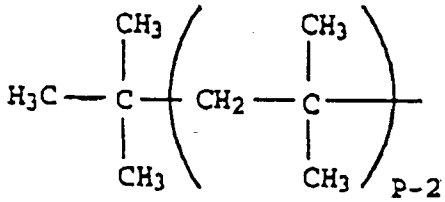


(III)



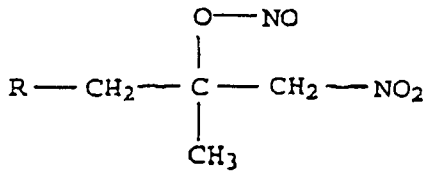
(IV)

joissa kaavoissa samoin kuin jäljempänä R on polyisobutyyliryhmää

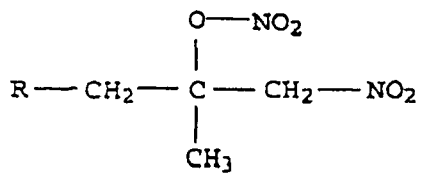


tarkoittava lyhenne.

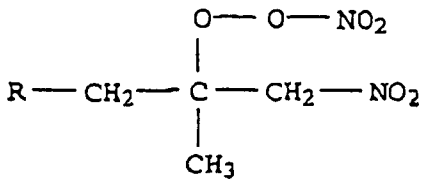
Sivutuotteina voidaan todeta muutamissa tapauksissa esiintyvän – kulloinkin käytettävien typen oksidien tai typpioksidi-happiseosten mukaan – seuraavia yhdisteitä V - VIII:



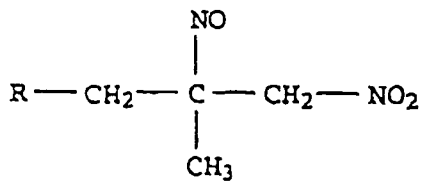
(V)



(VI)

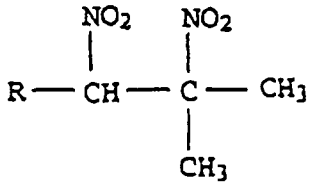


(VII)

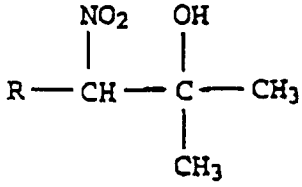


(VIII)

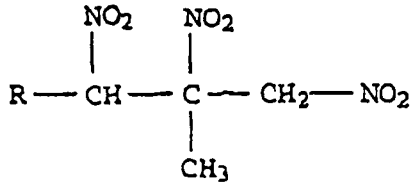
Yhdisteet I - IV muodostavat keksinnön mukaisen reaktiotuotteen oleelliset komponentit. Tämän yhdisteistä I - IV koostuvan seoksen osuus keksinnön mukaisesta reaktiotuotteesta on tavanomaisesti 50 - 90 paino-%, erityisesti 60 - 85 paino-%. Loppuosan muodostavat pääasiallisesti yhdisteet V - VII ja yhdisteiden I - VIII kanssa analogiset yhdisteet, joilla on rakenteet IX - XVI ja jotka perustuvat kuvattujen polyisobuteenien sisältämiin pieniin määriin sellaisia polyisobuteeneja, jotka sisältävät ß-asemassa sijaitsevan kaksoissidoksen.



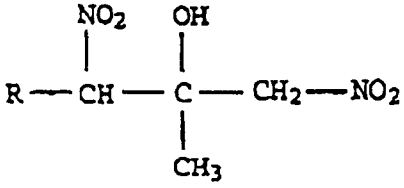
(IX)



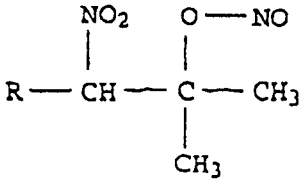
(X)



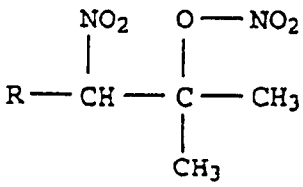
(XI)



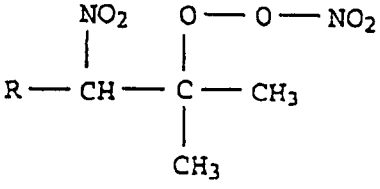
(XII)



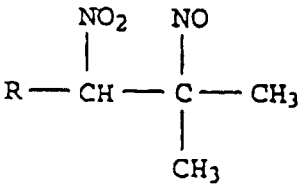
(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

Yhdisteitä I - IV muodostuu yleensä seuraavassa suhteessa:

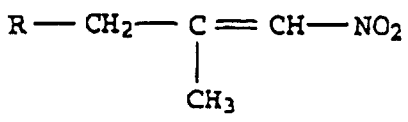
I: 25 - 70 paino-%. erityisesti 35 - 60 paino-%
II: 3 - 30 paino-%, erityisesti 5 - 25 paino-%
III: 0 - 30 paino-%, erityisesti 5 - 25 paino-%
IV: 0 - 25 paino-%, erityisesti 2 - 15 paino-%

jotka prosenttiluvut perustuvat yhdisteiden I - IV määrään (summa 100 paino-%).

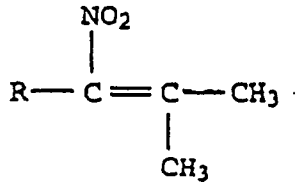
Käytettävien polyisobuteenien sisältäessä – kuten edellä mainittiin – vielä muitakin polymeroituneita yksiköjä kuin isobuteenia on ryhmällä R rakenteissa III - XVI ja samoin myös kaavoissa I ja II esiintyvällä, ryhmää R vastaavalla osalla molekyyliä sen mukainen merkitys.

Tämä keksintö koskee myös kuvatuista polyisobuteeneista, joiden reaktiivisuus on suuri, ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaatavia reaktiotuotteita, jotka on välittömästi muodostamisensa jälkeen muunnettu eliminaatioreaktiolla emästen kanssa nitroryhmiä sisältäviksi alkeeneiksi.

Kyseisten johdannaistuotteiden rakenteina tulevat kysymykseen erityisesti rakenteet XVII ja XVIII,



(XVII)



(XVIII)

joista yhdiste XVII on syntynyt alun perin polyisobuteenista, joka sisältää terminaalisen kaksoissidoksen, ja yhdiste XVIII on syntynyt alun perin polyisobuteenista, joka sisältää ß-asemassa sijaitsevan kaksoissidoksen. Myös hydroksyyliryhmiä sisältävät yhdisteet II, IV, X ja XII voivat olla sellaisten jälkieliminaatioreaktioiden sivutuotteita. Eliminaatioreaktion tuote on yleensä erilaisten lajikkeiden seos, jossa pääkomponentin muodostaa yhdiste

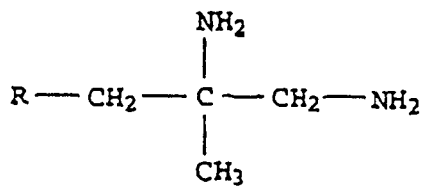
XVII ja yhdistettä XVIII on läsnä vain pieniä määriä tai ei lainkaan.

Kyseiset eliminaatioreaktiot toteutetaan olosuhteissa, jotka ovat niille tavanomaisia. Emäksinä käytetään esimerkiksi alkalimetallihydroksideja, kuten NaOH:a tai KOH:a, alkalimetallialkoholaatteja, kuten natriummetanolaattia, natriumetanolaattia, natriumisopropanolaattia tai kalium-t-butanolaattia, tai erityisesti alkalimetallikarbonaatteja tai -vetykarbonaatteja, kuten natrium- tai kaliumkarbonaattia tai natrium- tai kaliumvetykarbonaattia.

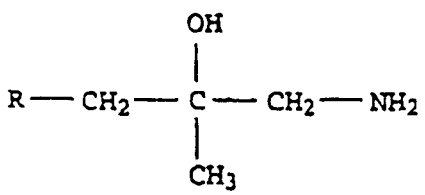
Siten aikaansaatavat nitroryhmiä sisältävät alkeenit soveltuvat välituotteiksi vastaavien, poltto- ja voiteluaineiden lisäaineina tehokkaiden polyisobuteeniamiinien valmistamiseen tai ovat itsessään tehokkaita polttoja voiteluaineiden lisäaineina.

Keksinnön mukaisia, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaatavia reaktiotuotteita käytetään niiden ominaisuuksien vuoksi detergentteinä ja dispergointiaineina polttoaineissa, erityisesti ottomoottoreiden polttoaineissa. Niillä voi olla käyttöä myös lisäaineina voiteluaineissa.

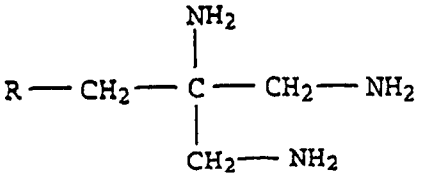
Hydrattaessa keksinnön mukaiset reaktiotuotteet, jotka ovat nitroalkaaneja, tavanomaisin menetelmin vastaaviksi aminoalkaaneiksi saadaan myös poltto- ja voiteluaineiden lisäaineina tehokkaita yhdisteitä. Kyseisillä aminoalkaaneilla esiintyy pääasiallisesti seuraavia rakenteita:



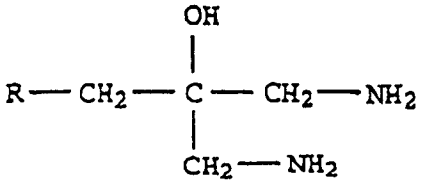
(XIX)



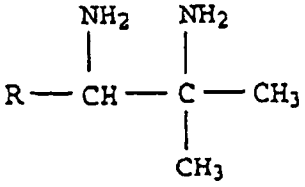
(XX)



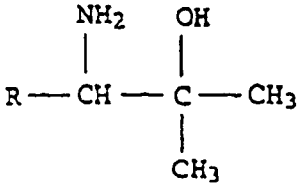
(XXI)



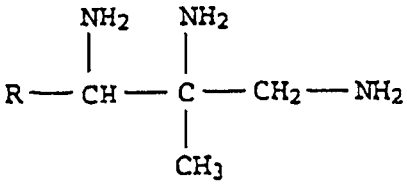
(XXII)



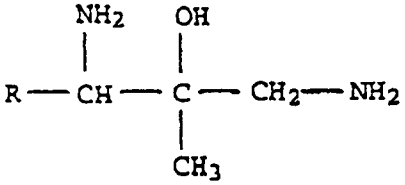
(XXIII)



(XXIV)

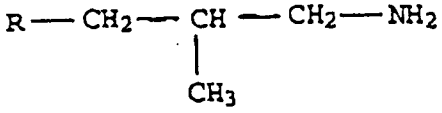


(XXV)

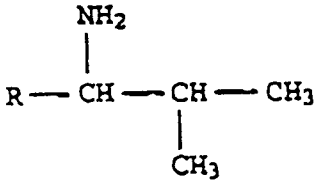


(XXVI)

Myös johdannaistuotteista XVII ja XVIII on mahdollista valmistaa vastaavia aminoalkaaneja, joilla on rakenne XXVII tai XXVIII.

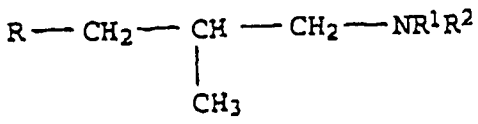


(XXVII)

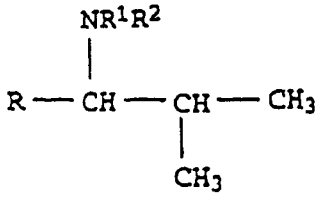


(XXVIII)

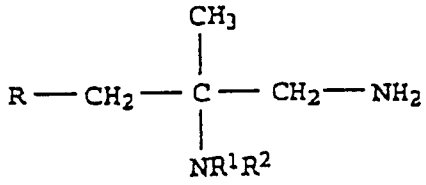
Funktionalisoimalla yhdisteessä XVII tai XVIII esiintyvä kaksoissidos sopivalla tavalla, kuten additioreaktiolla amiinien HNR^1R^2 tai alkoholien R^1-OH kanssa tai aldehydeiksi hajottamalla ja liittämällä (additio) muodostuviin aldehydeihin amiineja HNR^1R^2 ja sen jälkeen hydraamalla voidaan saada aikaan seuraavat rakenteet XXIX - XXXIV:



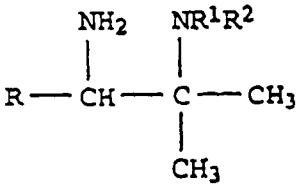
(XXIX)



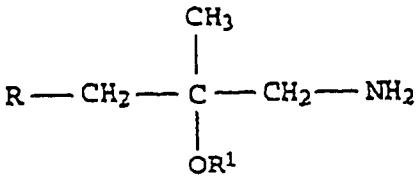
(XXX)



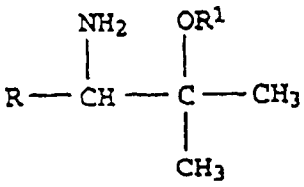
(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)



(XXXIV)

R^1 ja R^2 tarkoittavat tässä yhteydessä orgaanisia ryhmiä yleisesti, mutta R^2 voi tarkoittaa myös vetyä. Erityisesti niillä tarkoitetaan C_{1-30}-alkyyliryhmiä, C_{2-30}-alkenyyliryhmiä, C_{5-8}-sykloalkyyliryhmiä, C_{7-18}-aryylialkyyliryhmiä ja mahdollisesti substituoituja C_{6-14}-alkyyliryhmiä.

Käytettäessä keksinnön mukaisia reaktiotuotteita polttoaineissa niitä lisätään polttoaineisiin edullisesti 10 - 5 000 ppm, erityisesti 50 - 1 000 ppm. Voiteluaineisiin lisäaineita täytyy yleensä lisätä enemmän; niissä määrät voivat olla 0,1 - 6 paino-%, erityisesti 0,5 - 5 paino-%.

Silloin kun on tarkoitus käyttää hyväksi ennen kaikkea keksinnön mukaisten aineiden dispergoivia ominaisuuksia, niitä voidaan käyttää myös ylimääräisinä lisäaineina yhdessä perinteisten detergenttien kanssa.

Detergenttikomponenttina seoksessa, joka sisältää dispergointiaineina keksinnön mukaisia aineita, voidaan käyttää periaatteessa mitä tahansa tunnettuja, mainittuun tarkoituksiin soveltuvia tuotteita, jollaisia on kuvattu esimerkiksi teoksissa J. Falbe ja U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978, sivulta 223 alkaen, ja K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons 1989, sivulta 23 alkaen.

Edullisesti käytetään typpeä sisältäviä detergenttejä, esimerkiksi amiini- tai amidiryhmän sisältäviä yhdisteitä. Sopivia ovat varsinkin EP-hakemusjulkaisun 0 244 616 mukaiset polyisobutyyliamiinit ja EP-hakemusjulkaisun 0 356 725 mukaiset etyleenidiamiinitetraetikkahappoamidit ja/tai -imlidit mainituissa lähdejulkaisuissa esitetyt määritelmät tällöin huomioon ottaen. Niissä kuvatuilla tuotteilla on niiden valmistustavasta johtuen myös - samoin kuin keksinnön mukaisilla tuotteilla — se etu, että ne ovat kloorittomia tai oikeammin kloridittomia.

Silloin kun on tarkoitus käyttää hyväksi ennen kaikkea keksinnön mukaisten reaktiotuotteiden pesevää vaikutusta, kyseisiä aineita voidaan myös yhdistää kantajaöljyihin. Mainitut kantaja-öljyt ovat tunnettuja; erityisen sopivia ovat polyglykoliperustaiset kantajaöljyt, esimerkiksi vastaavat eetterit ja/tai esterit, jollaisia on kuvattu US-patenttijulkaisussa 5 004 478 ja DE-hakemusjulkaisussa 3 838 918. Voidaan käyttää myös hiilivetypääteryhmiä sisältäviä polyoksialkyleenimono-oleja (US-patenttijulkaisu 4 877 416) tai kantajaöljyjä, joita on esitetty DE-hakemusjulkaisussa 4 142 241.

Ottomoottoreihin tarkoitettuina polttoaineina tulevat kysymykseen lyijyllinen ja erityisesti lyijytön matala- ja korkeaoktaaninen bensiini. Bensiinit voivat sisältää myös muita aineosia kuin hiilivetyjä, esimerkiksi alkoholeja, kuten metanolia, etanolia tai t-butanolia, ja

eettereitä, esimerkiksi metyyli-t-butyylieetteriä. Keksinnön mukaisten reaktiotuotteiden lisäksi polttoaineet sisältävät yleensä vielä muita lisäaineita, kuten korroosionestoaineita, stabilointiaineita, hapettumisenestoaineita ja/tai muita detergenttejä.

Korroosionestoaineet ovat useimmiten orgaanisten karboksyylihappojen ammoniumsuoloja, joilla on lähtöyhdisteiden sopivan rakenteen johdosta taipumus muodostaa kalvo. Korroosionestoaineissa on monesti mukana myös amiineja pH-arvon alentamiseksi. Ei-rautametallien korroosiosuojana käytetään useimmiten heterosyklisiä aromaattisia yhdisteitä.

Tuotteiden soveltuvuus polttoaineiden lisäaineiksi testattiin moottoritestillä. CEC-F-04-A-87:n mukaisilla koestuspenkkikokeilla testattiin keep-clean-vaikutus imuventtiileillä (Opel Kadettin 1,2 l:n moottori).

Valmistusesimerkkejä

Rakenteiden I - IV tunnistaminen ja kunkin yhdisteista I - IV massaosuuden laskenta tapahtuivat ^{1}H-NMR-spektroskopian avulla (mittaukset $CDCl_3$:ssa, arvot ppm:inä):

CH_2-NO_2 yhdisteessä I: 4,65 (d, 1 H); 5,20 (d, 1 H); AB-systeemi

CH_2-NO_2 yhdisteessä II: 4,35 (d, 1 H); 4,50 (d, 1 H); AB-systeemi

CH_2-NO_2 yhdisteessä III: 5,30 (d, 2 H); 5,42 (d, 2 H); AB-systeemi

CH_2-NO_2 yhdisteessä IV: 4,71 - 4,74 (s, 4 H)

Kaikki esimerkeissä ilmoitetut prosenttiluvut E-arvoja lukuun ottamatta perustuvat massaan.

Esimerkki 1

Sekoitettavassa pyöreäpohjaisessa pullossa sekoitettiin keskenään hyvin reaktiivinen polyisobuteeni (722 g, Glissopal^R ES 3250), jonka keskimääräinen moolimas-

sa on 1 017 ja E-arvo 85 %, ja Mihagol^{R} M (787 g, C_{10-13}-n-parafiinien seos). Pitäen kuumennusvaipan lämpötila arvossa 40 °C seokseen johdettiin 3 tuntia typpidioksidia (85 g, 1,85 mol). Lämpötila pullon sisällä kohosi tällöin arvoon 43 °C. Sen jälkeen kun ylimääräinen NO_2 oli poistettu typellä lisättiin vettä (500 g) ja seosta sekoitettiin 2 tuntia lämpötilassa 50 - 60 °C. Sen jälkeen faasit erotettiin ja orgaaninen kerros tislattiin alipaineessa jäljelle jääneen vesimäärän poistamiseksi.

Saatiin 1 515 g reaktioliuosta, joka koostui noin 52-prosenttisesti reaktiotuotteista. Preparatiivisen kromatografian avulla todettiin konversio täydelliseksi. ^{1}H-NMR-spektri osoitti tuotteen koostumuksen seuraavaksi: 57 % yhdistettä I, 23 % yhdistettä II, 12 % yhdistettä III ja 8 % yhdistettä IV yhdisteiden I - IV yhteismäärästä laskettuna.

Tuoteliuoksen alkuaineanalyysi antoi seuraavan tuloksen: 85 % C; 14,3 % H; 2,7 % O; 1,0 % N.

Esimerkki 2

Toimittiin kuten esimerkissä 1, mutta reaktioseosta ei käsitelty vedellä, vaan sitä pidettiin 1 tunnin lämpötilassa 40 - 50 °C paineessa 1 mbar, jolloin saatiin 1537 g reaktioliuosta, jonka alkuaineanalyysi antoi seuraavan tuloksen: 81,8 % C; 13,4 % H; 2,7 % O; 1,1 % N.

Reaktiotuotteet, jotka muodostivat noin 50 % reaktioliuoksesta, koostuivat ^{1}H-NMR-spektrin mukaan seuraavista: 58 % yhdistettä I, 22 % yhdistettä II, 12 % yhdistettä III ja 8 % yhdistettä IV yhdisteiden I - IV yhteismäärästä laskettuna.

Esimerkki 3

Toimittiin kuten esimerkissä 2, mutta reaktioseokseen lisättiin vettä (2,6 g), jolloin saatiin 1 564 g reaktioliuosta, jonka alkuaineanalyysi antoi seuraavan tuloksen: 81,8 % C; 14,2 % H; 2,7 % O; 1,5 % N.

Reaktiotuotteen koostumus oli ^{1}H-NMR-analyysin mukaan seuraava: 55 % yhdistettä I, 24 % yhdistettä II, 13 % yhdistettä III ja 8 % yhdistettä IV yhdisteiden I - IV yhteismäärästä laskettuna.

Esimerkki 4

Esimerkin 1 mukainen hyvin reaktiivinen polyisobuteeni (200 g) ja t-butyylimetyylieetteri (225 g) käsiteltiin sekoitettavassa astiassa lämpötilassa 60 °C 2 tunnin aikana typpidioksidilla (30 g). Jäähdytyksen jälkeen ylimääräinen NO_2 poistettiin typellä ja reaktioliuos sekoitettiin veden (120 g) kanssa 3 tuntia lämpötilassa 60 °C. Faasien erotuksen jälkeen orgaanisesta faasista tislattiin liuote pois alipaineessa. Jäljelle jäi 218 g reaktiotuotetta, jonka alkuaineanalyysi antoi seuraavan tuloksen: 79,1 % C; 13,0 % H; 5,2 % O; 2,1 % N.

^{1}H-NMR-spektri osoitti koostumuksen seuraavaksi: 59 % yhdistettä I, 22 % yhdistettä II, 12 % yhdistettä III ja 7 % yhdistettä IV yhdisteiden I - IV yhteismäärästä laskettuna.

Esimerkki 5

Toimittiin kuten esimerkissä 4, mutta typpidioksidi johdettiin seokseen lämpötilassa -5 - -8 °C. Saatiin 215 g tuotetta.

^{1}H-NMR-spektri osoitti koostumuksen seuraavaksi: 52 % yhdistettä I, 21 % yhdistettä II, 18 % yhdistettä III ja 9 % yhdistettä IV yhdisteiden I - IV yhteismäärästä laskettuna.

Esimerkki 6

Esimerkin 1 mukainen hyvin reaktiivinen polyisobuteeni (200 g) ja t-butyylimetyylieetteri (225 g) käsiteltiin sekoitettavassa astiassa lämpötilassa 0 °C 2 tunnin aikana typpimonoksidilla (17,1 g), johon oli sekoitettu ilmaa tilavuussuhteessa 1:1. Sen jälkeen kun seosta oli sekoitettu 3 tuntia lämpötilassa 20 °C, siihen sekoitettiin vettä (150 g) ja seosta pidettiin 3 tuntia lämpöti-

lassa 50 - 60 °C. Sitten seos jäähdytettiin, faasit erotettiin ja orgaanisesta faasista tislattiin liuote pois. Jäljelle jäi 218 g:n jäännös, joka sisälsi ^{1}H-NMR-spektrin mukaan 42 % yhdistettä I, 10 % yhdistettä II, 8 % yhdistettä III ja 4 % yhdistettä IV jäännöksen kokonaismäärästä laskettuna.

Esimerkki 7 (vertailuesimerkki)

Sekoitettavassa pyöreäpohjaisessa pullossa sekoitettiin polyisobuteenia (720 g), joka sisälsi vain vähän terminaalisia kaksoissidoksia (Indopol^R H 100; keskimääräinen moolimassa 930, bromiluku 22,4, E = 10 %), ja Mihagol^R M:ää (820 g, C_{10-13}-n-parafiinien seos) keskenään ja seos käsiteltiin lämpötilassa 40 °C 4 tunnin aikana typpidioksidilla (115 g). Typellä tehdyn ylimääräisen typpidioksidin poiston jälkeen reaktiotuotteeseen lisättiin vettä (350 g) ja sitä sekoitettiin 3 tuntia lämpötilassa 60 °C. Faasien erotuksen jälkeen suoritettiin vielä sekoitus veden kanssa ja sen jälkeen orgaaninen faasi tislattiin lyhyesti alipaineessa. Saatiin 1 570 g tuotetta kirkkaana liuoksena. Preparatiivisen kromatografian avulla määritettiin käytetyn polyisobuteenin konversioksi 94 %.

Alkuaineanalyysi antoi seuraavan tuloksen: 81 % C; 14,1 % H; 3,0 % O; 1,2 % N.

Toteutettaessa reaktio t-butyylimetyylieetterissä ja tislattaessa liuote loppukäsittelyn jälkeen pois liuotteettoman tuotteen analyysin tulos oli seuraava: 80 % C; 13,4 % H; 4,7 % O; 2 % N.

^{1}H-NMR-spektreissä esiintyi alueella 4,2 - 5,4 ppm strukturoitumaton multipletti, jota ei kyetty yhdistämään mihinkään tarkasti määrättyihin rakenteisiin.

Esimerkki 8

Esimerkistä 4 ennen t-butyylimetyylieetteriliuotteen haihdutusta saatua reaktioliuosta (400 g) sekoitettiin veden (600 g) ja natriumkarbonaatin (20 g) kanssa 20 tuntia lämpötilassa 25 °C. Faasien paremman erottumisen

saavuttamiseksi reaktioseokseen lisättiin 10-%:ista suolahappoa (140 g), ja sen jälkeen ylempi orgaaninen faasi erotettiin ja väkevöitiin. Jäljelle jäi 197 g reaktiotuotetta, jonka alkuaineanalyysi antoi seuraavan tuloksen: 81,6 % C; 13,5 % H; 3,3 % O; 1,3 % N.

^{1}H-NMR-spektri osoitti tuotteen sisältävän yhdisteen II jäämien ohella pääasiassa yhdistettä XVII cis- ja trans-muodossa; tunnistettavissa 2 singletistä kohdissa 6,9 ja 7 ppm.

Käyttöesimerkkejä

Keep-clean-testi imuventtiileillä

Moottoritestit tehtiin Opel Kadettin 1,2 l:n moottorilla (CEC-F-04-A-87:n mukaisesti).

Käytetty polttoaine: Euro-Super, lyijytön

Lisäaineen annostelu: kussakin tapauksessa 200 ppm

Esimerkin nro	Esimerkki, jonka mukainen lisäaine	Imuventtiilikerrostumat (mg)*			
		Venttiili 1	Venttiili 2	Venttiili 3	Venttiili 4
9	4	4 (210)	0 (150)	0 (154)	1 (200)
10	1	3 (277)	3 (175)	6 (183)	5 (337)
11	2	1 (277)	2 (175)	0 (183)	3 (337)

*Ilman lisäainetta saadut arvot (sokea koe) suluissa

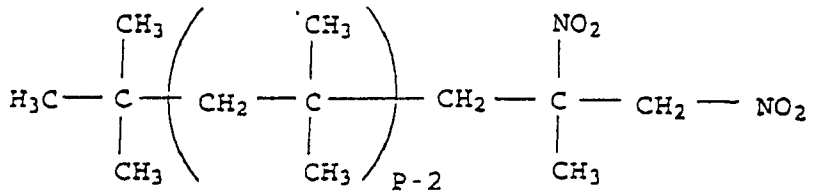
Tulokset osoittavat selvästi keksinnön mukaisten yhdisteiden venttiilit puhdistavan vaikutuksen.

Patenttivaatimukset

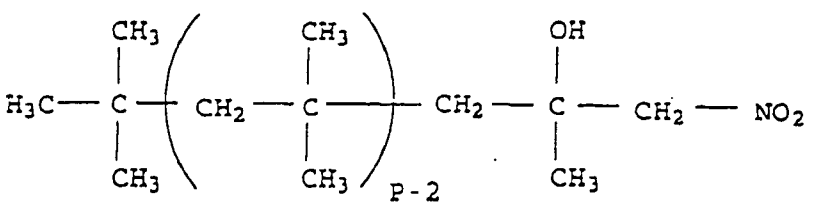
1. Reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että ne on saatu aikaan polyisobuteeneista, joiden keskimääräinen polymeroitumisaste (P) on 10 - 100 ja joissa maleiinihappoanhydridin kanssa reaktiokykyisten kaksoissidosten osuus (E) on 60 - 90 %, jolloin E = 100 % vastaisi laskennallista teoreettista arvoa siinä tapauksessa, että jokainen polyisobuteenimolekyyli sisältäisi sellaisen reaktiivisen kaksoissidoksen, ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että polyisobuteenit sisältävät polymeerin muodostavina yksikköinä korkeintaan 20 paino-% muita C_4-monomeereja kuin isobuteenia ja/tai C_3-monomeereja ja/tai eteeniä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että ne ovat erilaisten nitroryhmiä sisältävien alkaanien seoksen muodossa, joka seos sisältää pääkomponenteinaan yhdisteitä, jotka vastaavat kaavoja (I) ja (II)



(I)



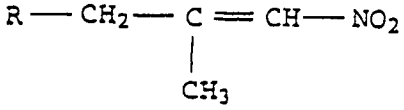
(II)

ja joilla on patenttivaatimuksessa 1 mainittu polymeroitumisaste (P).

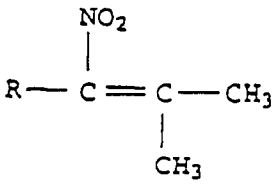
4. Menetelmä polyisobuteeneista, joiden keskimääräinen polymeroitumisaste (P) on 10 - 100 ja joissa maleiinihappoanhydridin kanssa reaktiokykyisten kaksoissidosten osuus (E) on 60 - 90 %, jolloin E = 100 % vastaisi laskennallista teoreettista arvoa siinä tapauksessa, että jokainen polyisobuteenimolekyyli sisältäisi sellaisen reaktiivisen kaksoissidoksen, ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaatavien reaktiotuotteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kuvattujen polyisobuteenien annetaan reagoida typen oksidien kanssa moolisuhteessa 1:2 - 1:4 lämpötila-alueella -30 - +150 °C.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että ne on välittömästi muodostamisensa jälkeen muunnettu eliminaatioreaktiolla emästen kanssa nitroryhmiä sisältäviksi alkeeneiksi.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että ne on välittömästi muodostamisensa jälkeen muunnettu eliminaatioreaktiolla emästen kanssa nitroryhmiä sisältäviksi alkeeneiksi, joilla on pääasiallisesti rakenne (XVII) ja/tai (XVIII),

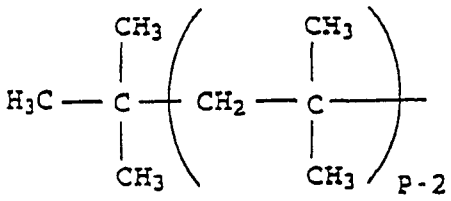


(XVII)



(XVIII)

joissa R tarkoittaa polyisobutyyliryhmää, jonka kaava on

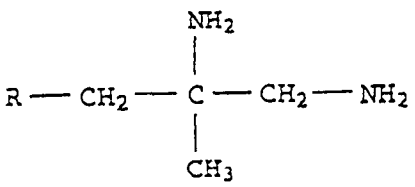


jossa P tarkoittaa patenttivaatimuksessa 1 mainittua polymeroitumisastetta.

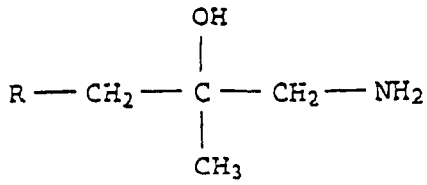
7. Menetelmä nitroryhmiä sisältävien alkeenien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisilla, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaaduilla reaktiotuotteilla toteutetaan välittömästi niiden muodostamisen jälkeen eliminaatioreaktio emästen kanssa.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että ne on välittömästi muodostamisensa jälkeen muunnettu hydraamalla aminoalkaaneiksi.

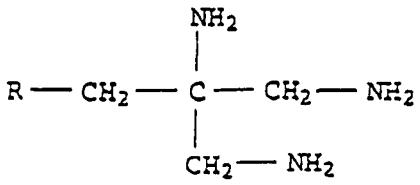
9. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että ne on välittömästi muodostamisensa jälkeen muunnettu hydraamalla pääasiallisesti yhdeksi tai useammaksi aminoalkaaniksi, jolla/joilla on jokin rakenteista (XIX) - (XXVI),



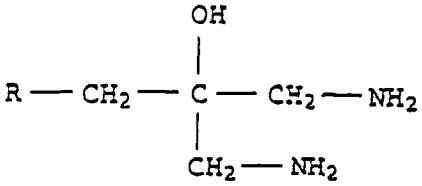
(XIX)



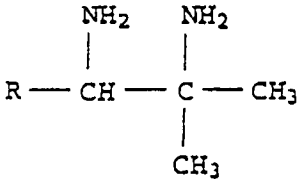
(XX)



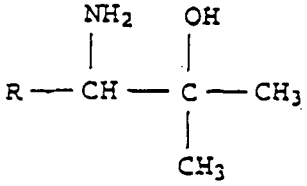
(XXI)



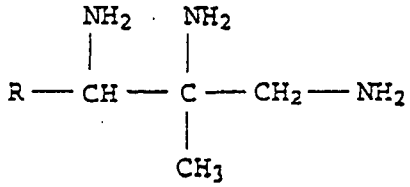
(XXII)



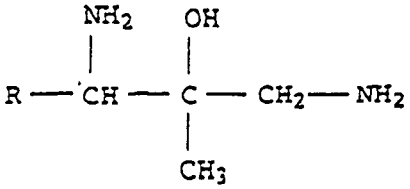
(XXIII)



(XXIV)

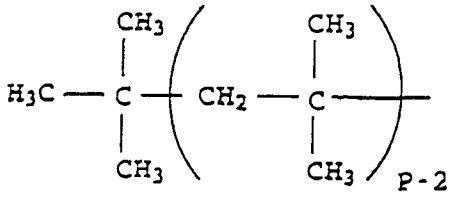


(XXV)



(XXVI)

joissa R tarkoittaa polyisobutyyliryhmää, jonka kaava on



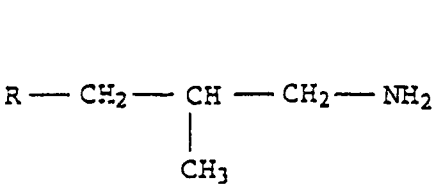
jossa P tarkoittaa patenttivaatimuksessa 1 mainittua polymeroitumisastetta.

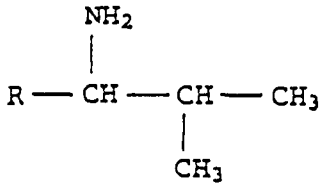
10. Menetelmä aminoalkaanien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet hydrataan välittömästi muodostamisensa jälkeen.

11. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja ha-

pen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että ne on välittömästi muodostamisensa jälkeen muunnettu eliminaatioreaktiolla emästen kanssa nitroryhmiä sisältäviksi alkeeneiksi ja sen jälkeen hydraamalla aminoalkaaneiksi.

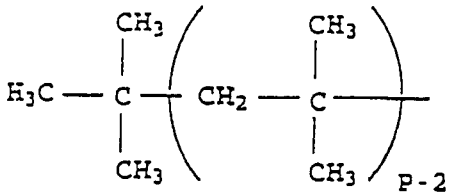
12. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että ne on välittömästi muodostamisensa jälkeen muunnettu eliminaatioreaktiolla emästen kanssa nitroryhmiä sisältäviksi alkeeneiksi ja sen jälkeen hydraamalla pääasiallisesti aminoalkaaneiksi, joilla on rakenne (XXVII) ja/tai (XXVIII),





(XXVII)

joissa R tarkoittaa polyisobutyyliryhmää, jonka kaava on

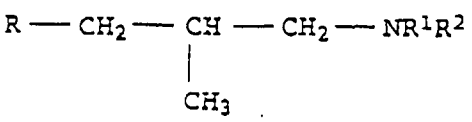


jossa P tarkoittaa patenttivaatimuksessa 1 mainittua polymeroitumisastetta.

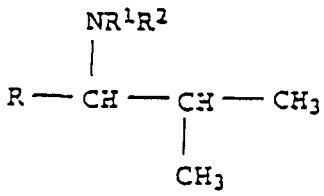
13. Menetelmä aminoalkaanien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisilla, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaaduilla reaktiotuotteilla toteutetaan välittömästi niiden muodostamisen jälkeen eliminaatioreaktio emästen kanssa ja muodostuvat nitroryhmiä sisältävät alkeenit hydrataan sen jälkeen.

14. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että ne on välittömästi muodostamisensa jälkeen muunnettu eliminaatioreaktiolla emästen kanssa nitroryhmiä sisältäviksi alkeeneiksi ja sitten additioreaktiolla amiinien tai alkoholien kanssa ja sen jälkeen hydraamalla tai aldehydeiksi hajottamalla ja liittämällä (additio) muodostuviin aldehydeihin amiineja ja sen jälkeen hydraamalla aminoalkaaneiksi.

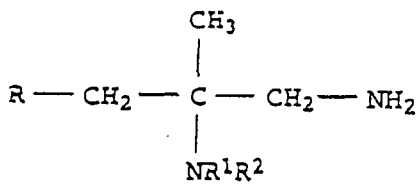
15. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaadut reaktiotuotteet, t u n n e t u t siitä, että ne on välittömästi muodostamisensa jälkeen muunnettu eliminaatioreaktiolla emästen kanssa nitroryhmiä sisältäviksi alkeeneiksi ja sitten additioreaktiolla kaavan HNR^1R^2 mukaisten amiinien tai kaavan R^1-OH mukaisten alkoholien kanssa ja sen jälkeen hydraamalla tai aldehydeiksi hajottamalla ja liittämällä (additio) muodostuviin aldehydeihin kaavan HNR^1R^2 mukaisia amiineja ja sen jälkeen hydraamalla aminoalkaaneiksi, joilla on pääasiallisesti yksi tai useampi rakenteista (XXIX) - (XXXIV),



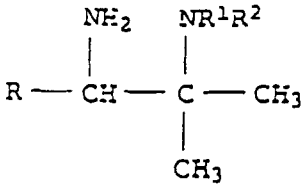
(XXIX)



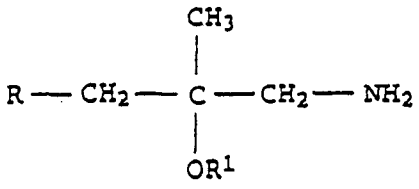
(XXX)



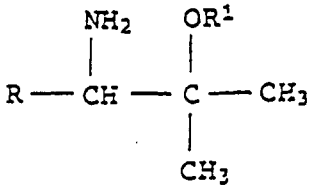
(XXXI)



(XXXII)

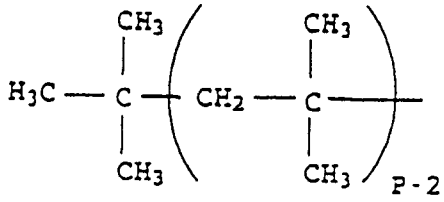


(XXXIII)



(XXXIV)

joissa R tarkoittaa polyisobutyyliryhmää, jonka kaava on



jossa P tarkoittaa patenttivaatimuksessa 1 mainittua polymeroitumisastetta, ja joissa R^1 ja R^2 tarkoittavat C_{1-30}-alkyyliryhmiä, C_{2-30}-alkenyyliryhmiä, C_{5-8}-sykloalkyyliryhmiä, C_{7-18}-aryylialkyyliryhmiä ja mahdollisesti substituoituja C_{6-14}-alkyyliryhmiä ja R^2 voi tarkoittaa myös vetyä.

16. Menetelmä aminoalkaanien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisilla, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaaduilla reaktiotuotteilla toteutetaan välittömästi niiden muodostamisen jälkeen eliminaatioreaktio emästen kanssa ja muodostuvat nitroryhmiä sisältävät alkeenit muunnetaan sitten additioreaktiolla amiinien tai alkoholien kanssa ja sen jälkeen hydraamalla tai aldehydeiksi hajottamalla ja liittämällä muodostuviin aldehydeihin amiineja ja sen jälkeen hydraamalla aminoalkaaneiksi.

17. Patenttivaatimusten 1 - 16 mukaisten, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaatujen reaktiotuotteiden käyttö poltto- ja voiteluaineiden lisäaineina.

18. Ottomoottoreihin tarkoitetut polttoaineet, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät vaikuttavia määriä patenttivaatimusten 1 - 16 mukaisten, polyisobutee-

neista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaatuja reaktiotuotteita.

19. Voiteluaineet, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät vaikuttavia määriä patenttivaatimusten 1 - 16 mukaisten, polyisobuteeneista ja typen oksideista tai typen oksidien ja hapen seoksista aikaansaatuja reaktiotuotteita.