



## EP 0 301 448 A1

unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeuten und -A- für -CH=CH- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>- mit x = 2 bis 4 steht.

Kraftstoffe für Ottomotoren

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren mit einem Gehalt an Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen von Amid- von Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren.

Aus der DE-OS 36 20 651 ist bekannt, zur Verhinderung oder Minderung von Abnutzungserscheinungen an den Ventilen von Ottomotoren, den Kraftstoffen geringe Mengen von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen von bestimmten Derivaten der Bernsteinsäure zuzusetzen. Die Verbindungen haben jedoch den Nachteil, daß sie nicht in zufriedenstellender Weise Korrosion in den Ottomotoren vermindern.

Es bestand daher die Aufgabe, Stoffe zu finden, die neben der Verhinderung oder Minderung von Abnutzungserscheinungen an den Ventilen von Ottomotoren gleichzeitig die Korrosion in den Ottomotoren vermindern.

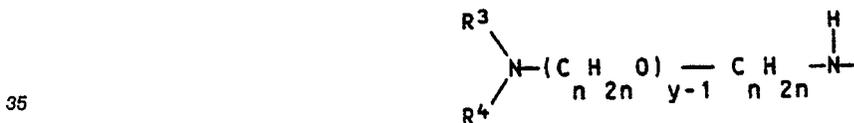
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird mit Kraftstoffen für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen von Monoamiden von Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel



20 oder von Amid- von Tri- oder Tetracarbonsäuren, wobei für die Amidgruppen die allgemeine Formel



gilt, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche oder unterschiedliche unsubstituierte oder substituierte, gegebenenfalls einfach olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 5 bis 75 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder R<sup>1</sup> für H- steht und R<sup>2</sup> für



mit n = 3 und/oder 4 und y = 5 bis 100 steht, worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleiche oder unterschiedliche unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeuten und -A- für -CH=CH- oder -(CH=CH)<sub>x</sub>- mit x = 2 bis 4 steht.

Die neuen Kraftstoffzusätze haben den Vorteil, daß sie keinerlei Verschmutzungen in den Ottomotoren verursachen und gleichzeitig das Auftreten von Abnutzungserscheinungen an den Ventilen verhindern oder zumindest stark herabsetzen und weiter überraschenderweise das Auftreten von Korrosion in den Ottomotoren beträchtlich mindern oder gar verhindern.

Die erfindungsgemäßen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze der Monoamide von Dicarbonsäuren leiten sich von den Dicarbonsäuren Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure oder Adipinsäure ab. Sie werden nach an sich bekannten Methoden, z.B. durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder Glutarsäureanhydrid, mit den entsprechenden Aminen im molaren Verhältnis von etwa 1:1 bei Temperaturen von in der Regel 50 bis 100 °C, vorzugsweise 60 bis 90 °C, und anschließende Umsetzung der erhaltenen Monoamide mit einer basischen Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Verbindung, z.B. den Hydroxiden, Carbonaten oder Alkoholaten, hergestellt. Die sich von der Adipinsäure ableitenden Verbindungen werden z.B. durch Umsetzung von Adipinsäure mit den entsprechenden Aminen im molaren Verhältnis von etwa 1:1 bei Temperaturen von in der Regel 120 bis 180 °C, vorzugsweise 130 bis 170 °C, in Gegenwart von beispielsweise sauren Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure unter Entfernung des sich bei

der Reaktion bildenden Wassers, z.B. durch Anwendung von Vakuum oder durch azeotrope Destillation, und anschließende Umsetzung des erhaltenen Monoamids der Adipinsäure mit einer basischen Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Verbindung, z.B. den Hydroxiden, Carbonaten oder Alkoholaten, hergestellt.

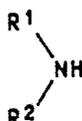
Im einzelnen geht man beispielsweise bei der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid so vor, daß man das Maleinsäureanhydrid z.B. in einem Reaktionsgefäß, beispielsweise in geschmolzener Form, vorlegt und unter Rühren bei Temperaturen von 60 bis 80 °C das Amin einträgt. Nach Beendigung der Umsetzung wird zur Überführung des erhaltenen Monoamids der Maleinsäure z.B. in das Kalium-Salz eine Lösung der etwa stöchiometrischen Menge Kaliummethylat in Methanol zugegeben und das Methanol anschließend durch Destillation entfernt.

Die erfindungsgemäßen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze der Amide von Tri- oder Tetracarbonsäuren leiten sich vorzugsweise von Citronensäure oder Nitrilotriessigsäure als Tricarbonsäuren und Ethylen-diamintetraessigsäure als Tetracarbonsäure ab. Als Amide werden bei den Tricarbonsäuren die Mono- und/oder Diamide, vorzugsweise die Diamide, verwendet, wobei die verbleibenden, nicht als Amide vorliegenden Carbonsäuregruppen jeweils als Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz vorliegen. Bei den Tetracarbonsäuren werden die Mono- und/oder Di- und/oder Triamide, vorzugsweise die Triamide, verwendet, wobei wieder die verbleibenden, nicht als Amide vorliegenden Carbonsäuregruppen jeweils als Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz vorliegen.

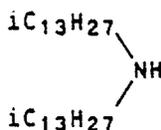
Die Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze der Amide der Tri- oder Tetracarbonsäuren werden nach an sich bekannten Methoden, z.B. durch Umsetzung der Tri- oder Tetracarbonsäuren mit den entsprechenden Aminen im entsprechenden molaren Verhältnis, beispielsweise im molaren Verhältnis von etwa 1:1 bei der Umsetzung zu den Monoamiden, von etwa 1:2 bei der Umsetzung zu den Diamiden und von etwa 1:3 bei der Umsetzung zu den Triamiden, bei Temperaturen von in der Regel 120 bis 180 °C, vorzugsweise 130 bis 170 °C, in Gegenwart von beispielsweise sauren Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure unter Entfernung des sich bei der Reaktion bildenden Wassers, z.B. durch Anwendung von Vakuum oder durch azeotrope Destillation, und anschließende Umsetzung der erhaltenen Amide mit einer basischen Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Verbindung, z.B. den Hydroxiden, Carbonaten oder Alkoholaten, hergestellt.

Im einzelnen geht man beispielsweise bei der Umsetzung von Citronensäure so vor, daß man die Citronensäure in einem Reaktionsgefäß zusammen mit der erforderlichen Menge Amin vorlegt und unter Rühren bei Temperaturen von 150 bis 160 °C zu den entsprechenden Amidien umsetzt. Nach Beendigung der Umsetzung wird zur Überführung des erhaltenen Amids z.B. in das Kalium-Salz eine Lösung der etwa stöchiometrischen Menge Kaliummethylat in Methanol zugegeben und das Methanol anschließend durch Destillation entfernt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze der Amide von Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren werden einerseits Amine der allgemeinen Formel

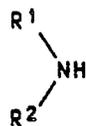


verwendet, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche oder unterschiedliche unsubstituierte oder substituierte, gegebenenfalls einfach olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste bedeuten, die im allgemeinen 5 bis 75, vorzugsweise 5 bis 50, insbesondere 8 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen. Geeignete Amine sind z.B. Di-2-ethylhexylamin, Diolelylamin. Mit besonderem Vorteil wird Diisotridecylamin der Formel



für die Herstellung verwendet.

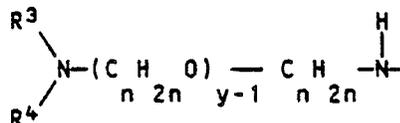
Weiter werden für die Herstellung der Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze der Amide von Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren Amine der allgemeinen Formel



5

verwendet, worin R<sup>1</sup> für H- steht und R<sup>2</sup> für

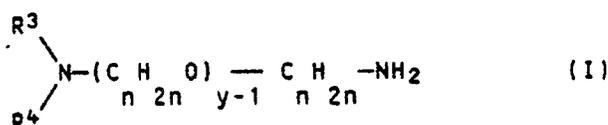
10



15

mit n = 3 und/oder 4 und y = 5 bis 100 steht, worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleiche oder unterschiedliche unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeuten. Für diese Amine gilt somit die allgemeine Formel

20



25

mit den vorstehend angegebenen Bedeutungen für R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, n und y.

Die Amine (I) werden nach an sich bekannten Methoden erhalten, z.B. indem ein Amin der allgemeinen Formel

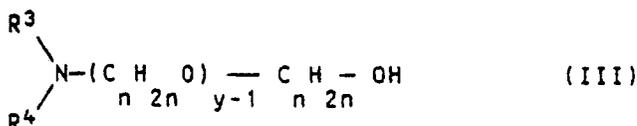
30



35

mit den vorstehend angegebenen Bedeutungen für R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> mit Propylenoxid oder Butylenoxid oder mit einem Gemisch von Propylenoxid und Butylenoxid in Gegenwart von Alkali wie Kalilauge, Natronlauge, Natriummethylat bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 120 bis 150 °C, zu den Verbindungen der allgemeinen Formel

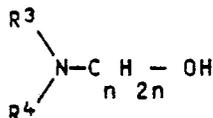
40



45

mit den vorstehend genannten Bedeutungen für R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, n und y umgesetzt wird. Die Verbindungen (III) können auch in der Weise erhalten werden, daß man das Amin (II) zunächst mit Propylenoxid oder Butylenoxid oder deren Gemisch im molaren Verhältnis von etwa 1:1 bei Temperaturen von in der Regel 60 bis 120 °C, vorzugsweise 80 bis 100 °C in Abwesenheit von Alkali zu den Verbindungen der allgemeinen Formel

50



55

umsetzt, die dann anschließend in einer zweiten Stufe mit weiterem Propylenoxid oder Butylenoxid oder deren Gemisch in Gegenwart von Alkali, z.B. 0,1 bis 3 gew.%ige Natron- oder Kalilauge, zu den Verbindungen (III) umgesetzt werden.

Die Verbindungen (III) werden schließlich in einer weiteren Stufe durch aminierende Hydrierung, d.h. durch Umsetzung mit der etwa stöchiometrischen Menge NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub> an einem üblichen Hydrierkatalysator, z.B. Raney-Ni, zu den Aminen (I) umgesetzt. Dabei werden im allgemeinen Drucke von 150 bis 250 bar und Temperaturen von zweckmäßig 200 bis 250 ° C angewendet.

5 Von den erfindungsgemäßen Alkalimetallsalzen der Amide von Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren werden vorzugsweise die Kaliumsalze als Kraftstoffzusatz verwendet.

Die neuen Kraftstoffzusätze werden den Kraftstoffen für Ottomotoren in der Regel in Mengen von 10 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise von 50 bis 1000 Gew.-ppm zugegeben.

10 Die erfindungsgemäßen Kraftstoffe können neben den erfindungsgemäßen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen zusätzlich noch bekannte Antioxidantien auf Phenol- oder Aminbasis enthalten. Insbesondere ist es vorteilhaft, Kraftstoffzusätze zur Reinigung und Reinhaltung des Einlaßsystems mit phenolischen Antioxidantien zur Erhöhung der Lagerstabilität der Kraftstoffe zu kombinieren.

Als gute Lösungsmittel bzw. Lösungsvermittler für die genannten, den Kraftstoff zuzusetzenden Komponenten haben sich Rückstandsöle aus der Oxoalkoholsynthese erwiesen.

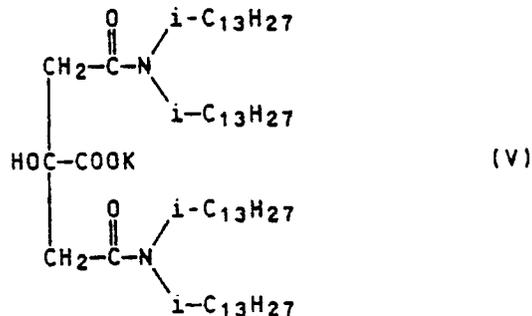
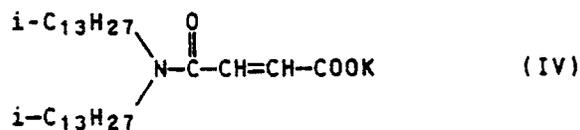
15 Vorzugsweise verwendet man Oxoalkoholrückstände aus der Butanol-, Isobutanol-, Pentanol-, Hexanol-, Heptanol-, Oktanol-, Nonanol-, Dekanol-, Undekanol- oder Dodekanolsynthese. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Oxoalkoholrückständen aus der Butanolsynthese. Daneben sind auch andere Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische verwendbar, die eine homogene Mischung der Komponenten in den weiter oben genannten Gewichtsverhältnissen ergeben. Die Wirkung der erfindungsgemäßen Benzinzusätze ist nicht nur auf Fahrbenzine beschränkt. Es hat sich gezeigt, daß man sie auch in Flugbenzinen verwenden kann, insbesondere in Flugbenzinen für Kolbenmotoren. Desgleichen wirken die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht nur in Vergasermotoren, sondern auch bei Motoren mit Einspritzanlagen für den Kraftstoff.

20 Die mit dem neuen Zusatz versehenen Kraftstoffe können noch weitere, übliche Zusätze, z.B. oktanzahlverbessernde Zusätze oder auch sauerstoffhaltige Komponenten, z.B. Methanol, Ethanol oder Methyltertiärbutylether enthalten.

25 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

30 Um den günstigen Einfluß der erfindungsgemäßen Kraftstoffe auf das Korrosionsverhalten von Ottomotoren zu zeigen, wird unverbleiter, nicht additiver Super Ottokraftstoff (SOK) (Produkt der Erdölraffinerie Mannheim) einer Korrosionsprüfung gemäß DIN 51 585 bzw. ASTM D 665-60 bzw. IP 135/64 bei einer Temperatur von 23 ° C und einer Prüfzeit von 5 h unterworfen. Als Zusatz werden die folgenden erfindungsgemäßen Kaliumsalze verwendet:



55 Die Ergebnisse der Versuche sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Versuch	Zusatz des Kaliumsalzes zum Kraftstoff	Korrosionsgrad
1	kein Zusatz (Vergleichsversuch)	6
2	170 Gew.-ppm Kaliumsalz (IV)	1
5 3	85 Gew.-ppm Kaliumsalz (IV)	2
4	180 Gew.-ppm Kaliumsalz (V)	1
5	90 Gew.-ppm Kaliumsalz (V)	2

10

Beispiel 2

15 Um den günstigen Einfluß des erfindungsgemäßen Kraftstoffs auf die Abnutzungsminderung an den Auslaßventilsitzen von Ottomotoren zu zeigen, wurde mit Ottomotoren betriebenen Fahrzeugen ein Fahrtstest von 20.000 km durchgeführt. Die Fahrzeuge wurden in einer Versuchsserie mit bleifreiem Kraftstoff ohne erfindungsgemäßen Zusatz und in einer weiteren Serie mit bleifreiem Kraftstoff, dem 170 Gew.-ppm bzw. 85 Gew.-ppm des erfindungsgemäßen Kaliumsalzes (IV) sowie 180 Gew.-ppm bzw. 90 Gew.-ppm des erfindungsgemäßen Kaliumsalzes (V) gemäß Beispiel 1 zugesetzt wurden, betrieben.

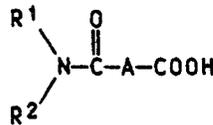
20 Nach Beendigung des 20.000 km-Fahrttests wiesen die mit bleifreiem Kraftstoff ohne erfindungsgemäßen Zusatz betriebenen Ottomotoren einen geringen Verschleiß an den Ventilsitzen auf. Dagegen wurde bei den mit bleifreiem Kraftstoff mit erfindungsgemäßem Zusatz betriebenen Ottomotoren kein Verschleiß an den Ventilsitzen festgestellt.

25

Ansprüche

1. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen von Monoamiden von Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel

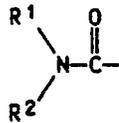
30



35

oder von Amidinen von Tri- oder Tetracarbonsäuren, wobei für die Amidgruppen die allgemeine Formel

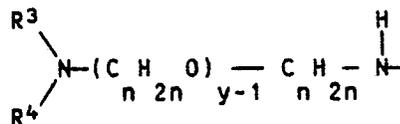
40



45

gilt, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche oder unterschiedliche unsubstituierte oder substituierte, gegebenenfalls einfach olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 5 bis 75 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder R<sup>1</sup> für H steht und R<sup>2</sup> für

50



55

mit n = 3 und/oder 4 und y = 5 bis 100 steht, worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleiche oder unterschiedliche unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeuten und -A- für -CH=CH- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>- mit x = 2 bis 4 steht.

## EP 0 301 448 A1

2. Kraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Citronensäure oder Nitrilotriessigsäure als Tricarbonensäuren und Ethylendiamintetraessigsäure als Tetracarbonensäure verwendet werden.

3. Kraftstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Calcium- und/oder Magnesiumsalze verwendet werden.

5 4. Kraftstoffe nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kaliumsalze verwendet werden.

5. Kraftstoffe nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> den Kohlenwasserstoffrest C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>- bedeuten.

6. Kraftstoffe nach Anspruch 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen von 10 bis 2000 Gew.ppm.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-2 699 427 (SMITH et al.) * Insgesamt *	1,3,4,6	C 10 L 1/22
Y	----	1,2	
Y	US-A-3 192 160 (GEE et al.) * Insgesamt *	2	
Y	US-A-2 654 660 (MITCHELL et al.) * Ansprüche; Spalte 5, Zeilen 1-34 *	1,2	
A	----	2-6	
A	US-A-3 264 075 (GEE et al.) * Insgesamt *	1-6	
A	FR-A-1 458 938 (MOBIL OIL) * Insgesamt *	1-6	
A	FR-A-1 396 716 (SOCONY MOBIL OIL) * Insgesamt *	1-6	
A	FR-A-2 252 868 (LUBRIZOL) * Ansprüche *	1	
A	EP-A-0 006 527 (BASF) * Zusammenfassung *	2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	21-10-1988	DE LA MORINERIE B.M.S.E.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			