

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 342 497
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89108374.3

(51)

Int. Cl.4: **C10L 1/18** , **C10L 1/24** ,
C10L 1/26

(22)

Anmeldetag: 10.05.89

(30)

Priorität: 19.05.88 DE 3817000

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.89 Patentblatt 89/47

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

(71)

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72)

Erfinder: **Martischius, Franz-Dieter, Dr.**
Neubergstrasse 73
D-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: **Vogel, Hans-Henning, Dr.**
Damaschkeweg 1
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Greif, Norbert, Dr.**
Im Woogtal 3
D-6719 Bobenheim(DE)
Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Denzinger, Walter**
Wormser Landstrasse 65
D-6720 Speyer(DE)
Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
D-6703 Limburgerhof(DE)

(54)

Kraftstoff für Ottomotoren.

(57)

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen von Copolymeren aus Alkyl-(meth)acrylaten mit 8 bis 40 C-Atomen im Alkylrest und/oder Vinylestern aus 8 bis 40 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 12 C-Atomen und/oder monoethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Sulfosäure- und/oder Phosphonsäuregruppen mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000 g pro Mol, wobei die Carboxylgruppen, Sulfosäuregruppen und Phosphonsäuregruppen der Copolymeren ganz oder teilweise mit Alkali oder Erdalkali unter Bildung der Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze umgesetzt sind und der Rest der Säuregruppen mit Ammoniak und/oder Aminen mit bis zu 50 C-Atomen zu den entsprechenden Amidgruppen und/oder Ammoniumsalzen umgesetzt ist.

EP 0 342 497 A2

Kraftstoffe für Ottomotoren

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren mit einem Gehalt an Copolymeren aus Alkyl(meth)acrylaten mit 8 bis 40 C-Atomen im Alkylrest und/oder Vinylestern aus 8 bis 40 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 12 C-Atomen und/oder monoethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Sulfosäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei die Carboxylgruppen, Sulfosäuregruppen und Phosphonsäuregruppen, im folgenden als Säuregruppen bezeichnet, der Copolymeren ganz oder teilweise in Form der Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze und der gegebenenfalls verbleibende Rest der Säuregruppen in Form von Amidgruppen und/oder Ammoniumsalzgruppen vorliegen.

Aus der DE-OS 36 20 651 ist bekannt, zur Verhinderung oder Minderung von Abnutzungerscheinungen an den Auslaßventilen oder Ventilsitzen von Ottomotoren, den Kraftstoffen geringe Mengen von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen von bestimmten Derivaten der Bernsteinsäure zuzusetzen. Die Verbindungen haben jedoch den Nachteil, daß sie in den Ottomotoren nicht korrosionsmindernd wirken.

Es bestand daher die Aufgabe, Stoffe zu finden, die neben der Verhinderung oder Minderung von Abnutzungerscheinungen 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 Copolymeren aus Alkyl(meth)acrylaten mit 8 bis 40 C-Atomen im Alkylrest und/oder Vinylestern aus 8 bis 40 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 12 C-Atomen und/oder monoethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Sulfosäure- und/oder Phosphonsäuregruppen mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000 g pro Mol, wobei die Carboxylgruppen, Sulfosäuregruppen und Phosphonsäuregruppen der Copolymeren ganz oder teilweise mit Alkali oder Erdalkali unter Bildung der Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze umgesetzt sind und der Rest der Säuregruppen mit Ammoniak und/oder Aminen mit bis zu 50 C-Atomen zu den entsprechenden Amidgruppen und/oder Ammoniumsalzen umgesetzt ist.

Die neuen Kraftstoffzusätze haben den Vorteil, daß sie die Wirkung üblicher Benzinadditive in den Ottomotoren nicht beeinträchtigen und gleichzeitig das Auftreten von Abnutzungerscheinungen 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 Kraftstoffzusätze werden zweckmäßig in zwei Verfahrensstufen hergestellt. Die erste Verfahrensstufe ist die Herstellung der Copolymeren aus Alkyl(meth)acrylaten mit 8 bis 40 C-Atomen im Alkylrest und/oder Vinylestern aus 8 bis 40 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 12 C-Atomen und/oder monoethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Sulfosäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. In der zweiten Verfahrensstufe werden die Säuregruppen der erhaltenen Copolymeren ganz oder teilweise mit Alkali oder Erdalkali unter Bildung der Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze umgesetzt. Die vollständige Umsetzung der Säuregruppen der Copolymeren zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen erfolgt zweckmäßig dann, wenn die erhaltenen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze der Copolymeren bereits eine hinreichende Löslichkeit in den Kraftstoffen, denen sie zugesetzt werden sollen, aufweisen. Falls die Löslichkeit nicht ausreicht, wird man die Säuregruppen der Copolymeren zweckmäßig nur teilweise mit Alkali oder Erdalkali unter Bildung der Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze umsetzen und den Rest der Säuregruppen mit Ammoniak und/oder Aminen zu den entsprechenden Amidgruppen und/oder Ammoniumsalzen umsetzen, um die hinreichende Löslichkeit zu erhalten. Um die erforderliche Löslichkeit der Kraftstoffzusätze zu erreichen, wird man weiter zweckmäßig so vorgehen, daß man bei der Herstellung der Copolymeren aus Alkyl(meth)acrylaten und/oder Vinylestern mit geringer Zahl von C-Atomen in der Alkyl/Carbonsäuregruppe in der zweiten Verfahrensstufe bei der weiteren Umsetzung mit Aminen längerkettige Amine verwendet und/oder gegebenenfalls den Anteil der Säuregruppen, der mit den Aminen umzusetzen ist, erhöht. Entsprechend kann man bei der Verwendung von Alkyl(meth)acrylaten und/oder Vinylestern mit höherer Zahl von C-Atomen in der Alkyl/Carbonsäuregruppe für die Herstellung der Copolymeren in der zweiten Verfahrensstufe Amine mit kürzeren Alkylketten verwenden bzw. den Anteil der Säuregruppen, der mit den Aminen umzusetzen ist, erniedrigen.

Der Anteil an Bausteinen mit Säurefunktion im Copolymeren soll so groß sein, daß die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze der Copolymeren, gegebenenfalls noch mit Ammoniak und/oder Aminen zu Amiden und Ammonsalzen umgesetzt, in Otto-Kraftstoffen löslich sind. Von einem großen Säuregruppen enthaltenden Molekül mit wenig Säuregruppen wie Methacrylsäure ist es zweckmäßig, mehr solcher Moleküle einzubauen als von einem Molekül mit viel Säuregruppen wie Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid.

Zweckmäßigerweise werden bis zu 60 Gew.%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.%, an säuregruppenhaltigen Monomeren in das Copolymere einpolymerisiert.

Als Alkyl(meth)acrylester sind alle Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit geradkettigen Alkoholen mit 8 bis 40 C-Atomen geeignet, z.B. 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, Isotridecylacrylat, Isotridecylmethacrylat, Tetracyclacrylat, Tetracyclmethacrylat, C₁₆/C₁₈-Talgfettalkoholmethacrylat, Octadecylacrylat, Octadecylmethacrylat, n-Eicosylacrylat, n-Eicosylmethacrylat, n-Docosylacrylat, n-Docosylmethacrylat, Tetracosylacrylat, Hexacosylacrylat, Hexacosylmethacrylat, Octocosylacrylat, Octocosylmethacrylat und Mischungen untereinander, wie beispielsweise C₁₈-C₂₂-Alkylacrylat. Bevorzugt sind C₁₆- bis C₂₈-Alkyl(meth)acrylate. Als Vinylester sind alle auf Basis verzweigter und unverzweigter Monocarbonsäuren mit 8 bis 40 C-Atomen geeignet. Beispielsweise seien geeignet Vinyl-2-ethylhexanat, Vinylaurat, Vinyltalgfettsäureester, Vinylmyristat, Vinylpalmitat, Vinylstearat, Vinyloleat sowie Mischungen untereinander.

Als monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren kommen solche in Frage, die 3 bis 12 C-Atome im Molekül besitzen, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylmilchsäure, Allylessigsäure, Propylidenessigsäure, Ethylacrylsäure, Dimethylacrylsäure sowie die Dicarbonsäuren Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Glutaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure und Tetrahydrophthalsäure. In der Regel ist es von Vorteil, die Dicarbonsäuren in Form der Anhydride, soweit verfügbar, bei der Copolymerisation einzusetzen, z.B. Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid, da die Anhydride in der Regel besser mit den (Meth)acrylaten und Vinylestern copolymerisieren. Die Anhydridgruppen können dann meist direkt mit den Aminen oder auch mit den Hydroxiden der Alkali- oder Erdalkalimetalle umgesetzt werden, ohne vorher die Anhydridgruppe mit Wasser in die Säure überzuführen. Manchmal ist es aus Löslichkeitsgründen von Vorteil, die Monoester der genannten Dicarbonsäuren aus Alkoholen mit 2 bis 40 C-Atomen einzusetzen, beispielsweise Monoethylmaleinat, Monobutylmaleinat, Monododecylmaleinat, Monooctadecylmaleinat, Monotetracosylmaleinat, Monooctadecylfumarat, Monooktadecylitaconat und Mischungen untereinander. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure(anhydrid) und Itaconsäure(anhydrid). Als monoethylenisch ungesättigte Verbindungen mit Sulfosäuregruppen sind beispielsweise genannt Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, p-Styrolsulfosäure und Bis(3-sulfopropyl)itaconat.

Als monoethylenisch ungesättigte Phosphonsäuregruppen enthaltende Verbindungen kommen beispielsweise in Betracht Vinylphosphonsäure, Divinylphosphorsäure, Allylphosphorsäure, Methallylphosphonsäure, Methacrylamidomethanphosphonsäure, 2-Arylamido-2-methylpropanphosphonsäure, 3-Phosphonopropylacrylat und 3-Phosphonopropylmethacrylat. Als monoethylenisch ungesättigte Sulfosäure- und Phosphonsäuregruppen enthaltende Verbindungen kommen grundsätzlich alle in Betracht, die sich mit (Meth)acrylat und Vinylestern copolymerisieren lassen und in Form der Alkali- und Erdalkalisalze, gegebenenfalls auch nach Zusatz von Aminen, in Otto-Kraftstoffen löslich sind.

Anstelle der nachträglichen Umsetzung der Säuregruppen, besonders der Carboxylgruppen, mit Aminen zu den entsprechenden Amiden und gegebenenfalls Ammonsalzen kann es manchmal von Vorteil sein, die entsprechenden N-Alkylamide der monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren bereits in Form der Monomeren herzustellen und dann bei der Polymerisation direkt einzupolymerisieren. Meist ist das jedoch technisch viel aufwendiger, da sich die Amine an die Doppelbindung der monomeren Mono- und Dicarbonsäure anlagern können und dann das Einpolymerisieren verhindern. Solche monoethylenisch ungesättigte N-Alkylsäureamide sind beispielsweise N-Isotridecylacrylamid, N-Di-(Isotridecyl)acrylamid, N-Stearylacrylamid, N-Stearylmethacrylamid, Maleinsäuremonoisotridecylamid, Maleinsäurediisotridecylamid, Maleinsäuremonostearylamid, Maleinsäuredistearylamid.

Die Copolymeren weisen Molmassen von 500 bis 20 000 g/mol, vorzugsweise 800 bis 10 000 g/mol, auf.

Die Herstellung erfolgt nach bekannten üblichen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Polymerisationsverfahren wie Masse-, Suspensions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation und Initiierung mit üblichen Radikalspendern wie beispielsweise Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidicarbonat, tert.-Butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, 2,2'-Azobis(isobutyronitril), Bis-(tert.-butylperoxid)cyclohexan, tert.-Butylperoxiisopropylcarbonat, tert.-Butylperacetat, Dicumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, p-Methanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid und Mischungen untereinander. Üblicherweise werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.%, berechnet auf die Monomeren, eingesetzt.

Üblicherweise erfolgt die Copolymerisation bei Temperaturen von 40 bis 400 °C, vorzugsweise 80 bis

300 °C, wobei bei Verwendung von (Meth)acrylaten und Vinylestern oder Lösungsmitteln mit Siedetemperaturen unterhalb der Polymerisationstemperatur zweckmäßig unter Druck gearbeitet wird. Die Polymerisation wird zweckmäßig unter Luftausschluß, d.h., wenn nicht unter Siedebedingungen gearbeitet werden kann, unter Inertisierungsmitteln wie beispielsweise Stickstoff durchgeführt, da Luftsauerstoff die Polymerisation verzögert. Durch Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren wie beispielsweise Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch lösliche Komplexe von Schwermetallen wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel und Chrom kann die Reaktion beschleunigt werden. Die üblicherweise eingesetzten Mengen liegen bei 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 0,1 bis 1000 Gew.-ppm. Bei der Wahl des Initiators bzw. des Initiatorsystems ist es zweckmäßig, bei der gewählten Polymerisationstemperatur darauf zu achten, daß die Halbwertszeit des Initiators oder des Initiatorsystems weniger als 3 Std. beträgt. Bei 150 °C ist beispielsweise die Halbwertszeit von tert.-Butylhydroperoxid weniger als 3 Std. Das Initiatorsystem 1 Gew.% tert.-Butylhydroperoxid/5 Gew.-ppm Kupfer-II-Acetylacetonat besitzt dagegen schon bei 100 °C ein vergleichbares Polymerisationsverhalten wie 1 Gew.% tert.-Butylhydroperoxid bei 150 °C. Wird beispielsweise bei niedriger Temperatur anpolymerisiert und bei höherer Temperatur auspolymerisiert, wird in der Regel mit 2 oder mehr Initiatoren gearbeitet.

Zur Erzielung niedermolekularer Copolymeren ist es oftmals zweckmäßig, in Gegenwart von Reglern zu arbeiten. Geeignete Regler sind beispielsweise Allylalkohole, wie Buten-1-ol-3, organische Merkaptoverbindungen wie 2-Merkaptoethanol, 2-Merkaptopropanol, Merkaptoessigsäure, Merkaptopropionsäure, tert.-Butylmerkaptan, n-Butylmerkaptan, n-Octylmerkaptan, n-Dodecylmerkaptan und tert.-Dodecylmerkaptan, die im allgemeinen in Mengen von 0,1 Gew.% bis 10 Gew.% eingesetzt werden.

Die genannten Initiatoren, Co-Initiatoren, Regler und Polymerisationstemperaturen sind für alle Polymerisationsmethoden gleichermaßen einsetzbar. Für die Polymerisation geeignete Apparaturen sind z.B. übliche Rührkessel mit beispielsweise Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpuls-Gegenstrom-Rührer und für die kontinuierliche Herstellung Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren und statische Mischer.

Die einfachste Polymerisationsmethode ist die Massepolymerisation. Dabei werden die (Meth)acrylester und/oder die Vinylester und das säuregruppenhaltige Monomere in Gegenwart eines Initiators und in Abwesenheit von Lösungsmitteln polymerisiert. Dieses Verfahren ist besonders geeignet für solche Copolymeren, bei denen der verwendete (Meth)acrylester und Vinylester 12 und mehr C-Atome besitzen. Zweckmäßigerweise mischt man alle Monomeren in der gewünschten Zusammensetzung und legt einen kleinen Teil, z.B. ca. 5 bis 10 %, im Reaktor vor, erhitzt unter Rühren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur und dosiert die restliche Monomerenmischung und den Initiator und gegebenenfalls Coinitiator sowie Regler innerhalb 1 bis 10 Std., vorzugsweise 2 bis 5 Std., gleichmäßig zu. Es ist dabei zweckmäßig, den Initiator sowie den Coinitiator getrennt in Form von Lösungen in einer kleinen Menge eines geeigneten Lösungsmittels zuzudosieren. Das Copolymere läßt sich dann zum erfindungsgemäßen Kraftstoffzusatz direkt in der Schmelze oder auch nach Verdünnen mit einem geeigneten Lösungsmittel umsetzen.

Geeignet zur Herstellung der gewünschten Copolymeren ist auch ein kontinuierliches Hochdruckverfahren, das Raum-Zeit-Ausbeuten von 1 bis 50 kg Polymer pro Liter Reaktor und Stunde zuläßt. Als Polymerisationsapparatur kann z.B. ein Druckkessel, eine Druckkesselkaskade, ein Druckrohr oder auch ein Druckkessel mit einem nachgeschalteten Reaktionsrohr, das mit einem statischen Mischer versehen ist, verwendet werden. Vorzugsweise polymerisiert man die Monomeren aus (Meth)acrylestern, Vinylestern und säuregruppenhaltigen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in mindestens 2 hintereinander geschalteten Polymerisationszonen. Dabei kann die eine Reaktionszone aus einem druckdichten Kessel, die andere aus einem beheizbaren statischen Mischer bestehen. Man erhält dabei Umsätze von mehr als 99 %. Ein Copolymerisat aus Stearylacrylat und Acrylsäure kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man die Monomeren und einen geeigneten Initiator einem Reaktor oder zwei hintereinandergeschalteten Reaktionszonen, beispielsweise einer Reaktorkaskade, kontinuierlich zuführt, und das Reaktionsprodukt nach einer Verweilzeit von 2 bis 60, vorzugsweise von 5 bis 30 Minuten, bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C kontinuierlich aus der Reaktionszone ausschleust. Die Polymerisation wird zweckmäßig bei Drücken von mehr als 1 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 200 bar, durchgeführt. Die erhaltenen Copolymeren mit Feststoffgehalten von über 99 % können dann weiter zu den entsprechenden Alkali- und Erdalkalisalzen bzw. Amiden und Ammonsalzen umgesetzt werden.

Eine weitere Methode zur einfachen Herstellung der Copolymeren ist die Fällungspolymerisation. Bei der Fällungspolymerisation werden solche Lösungsmittel eingesetzt, in denen die Monomeren löslich und das gebildete Copolymere unlöslich ist und ausfällt. Solche Lösungsmittel sind beispielsweise Ether wie Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Methyl-tert.-butylether, Diethylenglykoldimethylether und Mischungen untereinander. Bei der Durchführung der Fällungspolymerisation ist es zweckmäßig, besonders wenn bei Konzentrationen von über 40 Gew.% gearbeitet wird, in Gegenwart eines Schutzkolloids zu arbeiten zur Verhinderung der Aggregatbildung. Als Schutzkolloide sind polymere Stoffe geeignet, die in den Lösungs-

mitteln gut löslich sind und keine Reaktion mit den Monomeren eingehen. Geeignet sind beispielsweise Copolymere des Maleinsäureanhydrids mit Vinylalkylethern und/oder Olefinen mit 8 bis 20 C-Atomen sowie deren Monoester mit C₁₀- bis C₂₀-Alkoholen oder Mono- und Diamide mit C₁₀- bis C₂₀-Alkylaminen sowie Polyalkylvinylether, deren Alkylgruppe 1 bis 20 C-Atome enthält, wie beispielsweise Polymethyl-, Polyethyl-,
 5 Polyisobutyl- sowie Polyoktadecylvinylether. Die zugesetzten Mengen an Schutzkolloid liegen üblicherweise bei 0,05 bis 4 Gew.% (berechnet auf eingesetzte Monomere), vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.%, wobei es oftmals von Vorteil ist, mehrere Schutzkolloide zu kombinieren. Bei der Polymerisation ist es zweckmäßig, das Lösungsmittel, das Schutzkolloid und einen Teil der Monomerenmischung im Reaktor vorzulegen und
 10 bei gewählter Polymerisationstemperatur unter intensivem Rühren den Rest der Monomerenmischung und den Initiator sowie gegebenenfalls den Coinitiator und Regler zuzudosieren. Die Zulaufzeiten für Monomer und Initiator sind im allgemeinen zwischen 1 und 10 Std., vorzugsweise 2 und 5 Std. Es ist auch möglich, alle Einsatzstoffe gemeinsam in einem Reaktor zu polymerisieren, wobei jedoch Probleme mit der Wärmeabführung auftreten können, so daß eine solche Arbeitsweise weniger zweckmäßig ist. Die Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomeren liegen zwischen 20 und 80 Gew.%, bevorzugt 30 bis 70
 15 Gew.%. Aus den Polymerisationsuspensionen können direkt in Verdampfern, beispielsweise Bandtrocknern, Schaufeltrocknern, Sprühtrocknern und Wirbelbett-Trocknern, die Polymeren isoliert werden. Beim Arbeiten in geeigneten Lösungsmitteln, die Kraftstoffen direkt zugesetzt werden können, kann die weitere Umsetzung zum Alkali- bzw. Erdalkalisalz und Amid und/oder Ammoniumsalz direkt in der Suspension durchgeführt werden.

20 Die bevorzugte Ausführungsform für die Herstellung der Copolymeren ist die Lösungspolymerisation. Sie wird durchgeführt in Lösungsmitteln, in denen die Monomeren und die gebildeten Copolymeren löslich sind. Es sind hierfür alle Lösungsmittel geeignet, die diese Vorgabe erfüllen und die mit den Monomeren keine Reaktionen eingehen. Beispielsweise sind dies Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Ethylacetat, Butylacetat, aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie n-Oktan, Isooktan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol, Tetrahydrofuran
 25 und Dioxan, wobei zur Erzielung niedermolekularer Copolymerer Xylol, Ethylbenzol, Cumol, Tetrahydrofuran und Dioxan besonders gut geeignet sind. Wie bei der Masse- und Fällungspolymerisation ist es auch hier zweckmäßig, das Lösungsmittel und einen Teil der Monomerenmischung (z.B. ca. 5 bis 20 %) vorzulegen und den Rest der Monomerenmischung mit dem Initiator und gegebenenfalls Co-Initiator und Regler zuzudosieren. Es können auch Lösungsmittel und (Meth)acrylester oder Vinylester im Polymerisationsreaktor vorgelegt und nach Erreichen der Polymerisationstemperatur dann das säuregruppenhaltige Monomere, gegebenenfalls gelöst im Lösungsmittel, und der Initiator sowie gegebenenfalls Coinitiator und Regler zudosiert werden. Die Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomeren liegen zwischen 20 und 80 Gew.%, bevorzugt 30 und 70 Gew.%. Das feste Copolymer kann problemlos durch Verdampfen des
 30 Lösungsmittels isoliert werden. Aber auch hier ist es zweckmäßig, ein Lösungsmittel zu wählen, in dem die weitere Umsetzung zum Alkali- bzw. Erdalkalisalz und mit Ammoniak und/oder Aminen erfolgen kann.

Die in der ersten Verfahrensstufe erhaltenen Copolymeren aus (Meth)acrylestern und/oder Vinylestern mit Säuregruppen enthaltenden Monomeren werden anschließend ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallsalzen umgesetzt und, falls die Umsetzung zu den Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallsalzen nur teilweise erfolgt, mit Ammoniak und/oder Aminen zu den Amiden und/oder Ammoniumsalzen
 40 umgesetzt. Es ist jedoch ebenso möglich, die anschließende Umsetzung der Copolymeren in umgekehrter Reihenfolge durchzuführen, indem die Copolymeren zunächst mit Aminen zu den entsprechenden Amiden und/oder Ammoniumsalzen umgesetzt werden und danach in die Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallsalze übergeführt werden.

45 Für die Umsetzung der Copolymeren zu den Amiden und/oder Ammoniumsalzen werden Amine mit bis zu 50 C-Atomen verwendet.

In der Regel werden Amine der allgemeinen Formel



55 verwendet, in der R¹ und R² gleiche oder unterschiedliche unsubstituierte oder substituierte, gegebenenfalls einfach olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste bedeuten, die im allgemeinen 1 bis 25, vorzugsweise 5 bis 25 C-Atome aufweisen, oder in der R¹ für H- steht und R² einen unsubstituierten oder substituierten, gegebenenfalls einfach olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit im allgemeinen 1 bis 50, vorzugs-

weise 5 bis 50, insbesondere 8 bis 30 C-Atomen bedeutet. Geeignete Amine sind z.B. Di-2-ethylhexylamin, Dioleylamin. Mit besonderem Vorteil werden Isotridecylamin und Diisotridecylamin verwendet.

Im allgemeinen werden die Säuregruppen der Copolymeren zu 5 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 70 %, insbesondere 15 bis 60% zu den Amiden und/oder Ammoniumsalzen umgesetzt. Die Umsetzung der Copolymeren aus (Meth)acrylaten und/oder Vinylestern mit säuregruppenhaltigen Monomeren mit den Aminen erfolgt im allgemeinen in der Schmelze oder nach Verdünnen mit einem geeigneten Lösungsmittel. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise die vorstehend für die Herstellung der Copolymeren durch Fällungs- und Lösungspolymerisation genannten Lösungsmittel in Betracht. Vorzugsweise werden aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Bei der Umsetzung mit den Aminen werden im allgemeinen Temperaturen von 20 bis 150 °C, vorzugsweise 20 bis 120 °C, insbesondere 30 bis 100 °C angewendet.

Im einzelnen geht man beispielsweise bei der Umsetzung mit den Aminen so vor, daß man das Copolymere, z.B. in einem Reaktionsgefäß, beispielsweise in geschmolzener Form oder in einem Lösungsmittel, vorlegt und unter Rühren bei Temperaturen von 60 bis 90 °C das Amin einträgt und 1 bis 2 Std. unter Rühren umsetzt. Dabei erhält man in der Regel bei den Copolymeren, die sich von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren ableiten, das Halbamid, bei dem bei überschüssiger Aminzugabe die verbleibende Carboxylgruppe als Alkylammoniumsalz vorliegt.

Die erhaltenen Amide und/oder Ammoniumsalze der Copolymeren aus (Meth)acrylestern und/oder Vinylestern mit Säuregruppen enthaltenden Monomeren werden zur Überführung der verbleibenden Carboxylgruppen in die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze mit einer basischen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung, z.B. den Hydroxiden, Carbonaten oder Alkoholaten, umgesetzt. Beispielsweise werden zur Herstellung der Kaliummetallsalze die Lösungen der Amide und/oder Ammoniumsalze der Copolymeren mit der berechneten Menge Kaliumverbindung, z.B. einer Lösung von KOH oder KOCH₃ zweckmäßig in Alkoholen, z.B. einem C₁- bis C₆-Alkohol wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, umgesetzt. Aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch werden die Lösungsmittel und gebildetes Wasser zweckmäßig im Vakuum abgezogen.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoffzusätze werden als Erdalkalimetallsalze oder Alkalimetallsalze verwendet, wobei Alkalimetallsalze bevorzugt werden. Geeignete Erdalkalimetallsalze sind z.B. die Magnesium- oder Calciumsalze. Als Alkalimetallsalze kommen die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsiumsalze in Betracht, wobei die Kaliumsalze bevorzugt verwendet werden. Der Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallanteil in den erfindungsgemäßen Kraftstoffzusätzen beträgt, bezogen auf den Kraftstoffzusatz im allgemeinen mindestens 3 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.%, insbesondere 4 bis 20 Gew.%, mit besonderem Vorteil 4 bis 15 Gew.%.

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.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoffe können neben den 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.

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.

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.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

In den Beispielen 1 bis 10 wird die Herstellung der Copolymeren aus (Meth)acrylestern und/oder Vinylestern mit Säuregruppen enthaltenen Monomeren beschrieben.

Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die Molmassen wurden durch Gelpermeationschromatographie bestimmt, wobei als Elutionsmittel Tetrahydrofuran und zur Eichung eng verteilte Fraktionen von Polystyrol eingesetzt wurden.

Beispiel 1

In einem Glasrührkolben mit Rückflußkühler werden 318,8 Teile einer 80 gew.-%igen Lösung eines C₁₈-C₂₂-Alkylacrylats in Toluol, 585 Teile o-Xylol, 4,5 Teile Buten-1-ol-3, 15 Teile 2-Mercaptoethanol bis zum Sieden auf ca. 135° C erhitzt und innerhalb 2 Stunden eine Lösung aus 45 Teilen Acrylsäure und 15 Teilen o-Xylol und innerhalb 3 Stunden eine Lösung aus 9 Teilen Di-tert.-butylperoxid in 81 Teilen o-Xylol zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 32,1 %. Die Molmasse des Copolymeren beträgt 7600.

10

Beispiel 2

In einem Glasrührkolben mit Rückflußkühler werden 255 Teile Dodecylacrylat, 385 Teile o-Xylol, 4,5 Teile Buten-1-ol-3 und 15 Teile 2-Mercaptoethanol zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stunden eine Lösung aus 45 Teilen Acrylsäure und 15 Teilen Xylol und innerhalb 3 Stunden eine Lösung aus 9 Teilen Di-tert.-butylperoxid in 81 Teilen Xylol zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 32,9 %. Die Molmasse des Copolymeren beträgt 2600.

20 Beispiel 3

In einem Rührkolben mit Rückflußkühler werden 255 Teile Oktadecylacrylat, 585 Teile o-Xylol, 4,5 Teile Buten-1-ol-3, 15 Teile 2-Mercaptoethanol bis zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stunden eine Lösung aus 45 Teilen Acrylsäure und 15 Teilen o-Xylol und innerhalb 3 Stunden eine Lösung von 9 Teilen Di-tert.-butylperoxid und 81 Teilen o-Xylol zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 32,6 %. Die Molmasse des Copolymeren beträgt 2700.

30 Beispiel 4

In einem Rührkolben mit Rückflußkühler werden 210 Teile Oktadecylacrylat, 585 Teile o-Xylol, 4,5 Teile Buten-1-ol-3, 15 Teile Mercaptoethanol zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stunden eine Lösung aus 90 Teilen Acrylsäure und 15 Teilen o-Xylol und innerhalb 3 Stunden eine Lösung aus 9 Teilen Di-tert.-butylperoxid und 81 Teilen o-Xylol zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 32,7 %. Die Molmasse des Copolymeren beträgt 1500.

Beispiel 5

Man verfährt wie in Beispiel 4 beschrieben, wobei jedoch anstelle von Acrylsäure 90 Teile Methacrylsäure eingesetzt werden. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 32,5 %. Die Molmasse des Copolymeren beträgt 2050.

45 Beispiel 6

In einem Rührkolben mit Rückflußkühler werden 281,25 Teile einer 80 gew.-%igen Lösung eines C₁₈-C₂₂-Alkylmethacrylates (Methacrylester eines C₁₈-C₂₂-Alkoholgemisches (Alfol 1822) der Firma Condea Chemie, Hamburg) in Xylol, 525 Teile o-Xylol, 4,5 Teile Buten-1-ol-3, 15 Teile 2-Mercaptoethanol zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stunden eine Lösung von 75 Teilen Acrylsäure und 15 Teilen o-Xylol und innerhalb 3 Stunden eine Lösung von 9 Teilen Di-tert.-butylperoxid und 81 Teilen o-Xylol zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 32,8 %. Die Molmasse der Copolymeren beträgt 3000.

55

Beispiel 7

In einem Rührkolben mit Rückflußkühler werden 300 Teile einer 80 %igen Lösung eines C₁₈-C₂₂-

Alkylmethacrylates in o-Xylol, 525 Teile o-Xylol, 4,5 Teile Buten-1-ol-3, 15 Teile 2-Mercaptoethanol bis zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stunden eine Lösung aus 60 Teilen Methacrylsäure und 15 Teilen o-Xylol und innerhalb 3 Stunden eine Lösung aus 9 Teilen Di-tert.-butylperoxid und 81 Teilen o-Xylol zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 32,4 %.

5 Die Molmasse des Copolymeren beträgt 2700.

Beispiel 8

10 In einem Rührkolben mit Rückflußkühler werden 210 Teile Octadecylacrylat, 585 Teile o-Xylol, 4,5 Teile Buten-1-ol-3, 15 Teile 2-Mercaptoethanol bis zum Sieden auf ca. 136 °C erhitzt und innerhalb 2 Stunden eine 60 °C heiße Lösung aus 90 Teilen Maleinsäureanhydrid und 15 Teilen o-Xylol und innerhalb 3 Stunden eine Lösung aus 9 Teilen Di-tert.-butylperoxid und 81 Teilen o-Xylol zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 32,6 %. Die Molmasse des

15 Copolymeren beträgt 1700.

Beispiel 9

20 In einem Rührkolben werden 270 Teile Octadecylacrylat, 30 Teile Maleinsäureanhydrid, 600 Teile o-Xylol, 9 Teile Buten-1-ol-3 auf ca. 140 °C bis zum Sieden erhitzt und innerhalb 3 Stunden eine Lösung aus 9 Teilen Di-tert.-butylperoxid und 81 Teilen o-Xylol zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 34,1 %. Die Molmasse des Copolymeren beträgt 6200.

Beispiel 10

30 In einem Rührkolben mit Rückflußkühler werden 210 Teile Octadecylacrylat, 90 Teile Vinylphosphonsäure, 600 Teile Tetrahydrofuran auf ca. 70 °C bis zum Sieden erhitzt und innerhalb 2 Stunden eine Lösung aus 12 Teilen Tertiärbutylperpivalat, 70 gew.%ig in aliphatischem Lösungsmittel, und 100 Teilen Tetrahydrofuran zudosiert. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Der Feststoffgehalt der Lösung beträgt 31,6 %. Die Molmasse des Copolymeren beträgt 3600.

Beispiele 11 bis 19

35 Die in den Beispielen 1 bis 10 erhaltenen Copolymeren wurden gemäß den Beispielen 11 bis 19 in die erfindungsgemäßen Kraftstoffzusätze übergeführt, indem sie zunächst mit Ammoniak oder Aminen zu den entsprechenden Amiden und/oder Ammonium-Salzen und danach zu den entsprechenden Kaliumsalzen umgesetzt wurden, oder indem sie vollständig in die Kaliumsalze übergeführt wurden.

40 Zur Herstellung der Kaliumsalze wurden Lösungen der Copolymeren bzw. die Amide und/oder Ammonium-Salze der Copolymeren mit 20 gew.%iger ethanolischer KOH-Lösung, die die berechnete KOH-Menge enthielt, versetzt, und aus dem erhaltenen Gemisch wurden im Vakuum bei Temperaturen von 70 bis 90 °C das Lösungsmittel und das gebildete Wasser abdestilliert.

45 In der Tabelle sind die Einzelheiten der Reaktionsbedingungen für die Beispiele 11 bis 19 angegeben. Die Mol-Angaben beziehen sich auf 100 g Copolymeres.

Tabelle

Beispiel	Copolymer aus Beispiel	Anteil der Comonomeren im Copolymeren [Gew. %]	Mol Säure in 100 g Copolymerem	Umsetzung/100 g Polymer mit Amin [Mol]	Neutralisation der verbliebenen Carboxylgruppen mit KOH [Mol]	Kaliumgehalt [Gew. %], bezogen auf erfindungsgemäßes Endprodukt
11	1	C _{18/22} -Alkylacrylat 85 Acrylsäure 15	0,208	-	0,208	7,52
12	2	Dodecylacrylat 85 Acrylsäure 15	0,208	-	0,208	7,52
13	3	Octadecylacrylat 85 Acrylsäure 15	0,208	-	0,208	7,52
14	4	Octadecylacrylat 70 Acrylsäure 30	0,417	0,139 (C ₁₃ H ₂₇) ₂ NH	0,278	7,6
15	5	Octadecylacrylat 70 Methacrylsäure 30	0,349	-	0,349	12,0
16	5	Octadecylacrylat 70 Methacrylsäure 30	0,349	0,066 (C ₁₃ H ₂₇) ₂ NH	0,283	8,16
17	5	Octadecylacrylat 70 Methacrylsäure 30	0,349	0,102	0,247	8,2
18	6	C _{18/22} -Alkylmethacrylat 75 Acrylsäure 25	0,347	0,068 (C ₁₃ H ₂₇) ₂ NH	0,279	8,05
19	7	C _{18/22} -Alkylmethacrylat 80 Methacrylsäure 80	0,233	-	0,233	8,3

Beispiel 20

- 5 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 24 h unterworfen, wobei die erfindungsgemäßen Kraftstoffzusätze aus den Beispielen 11 bis 19 dem Kraftstoff jeweils in Mengen von 10 Gew.-ppm, bezogen auf
10 Kalium, zugesetzt werden. Bei den erfindungsgemäßen Kraftstoffen wird am Stahlfinger keinerlei Korrosion festgestellt. Dagegen wird beim nicht additiven Kraftstoff der Korrosionsgrad 3 festgestellt.

Beispiel 21

- 15 Bei der motorischen Prüfung auf einem Opel Kadett-Motor gemäß CEC F-02-C-79 mit einem Kraftstoff gemäß Beispiel 20, der einen Zusatz von 10 Gew.-ppm, bezogen auf Kalium, der Verbindung gemäß Beispiel 15 enthält, werden die Ventilablagerungen von durchschnittlich 386 mg/Einlaßventil auf 237 mg/Einlaßventil gesenkt. Hierdurch wird der übliche Additivbedarf zum Schutz und zur Reinhaltung der
20 Einlaßsysteme erheblich gesenkt.

Ansprüche

- 25 1. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend geringe Mengen von Copolymeren aus Alkyl(meth)acrylaten mit 8 bis 40 C-Atomen im Alkylrest und/oder Vinylestern aus 8 bis 40 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 12 C-Atomen und/oder monoethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Sulfosäure- und/oder Phosphonsäuregruppen mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000 g pro Mol, wobei die Carboxylgruppen, Sulfosäuregruppen und
30 Phosphonsäuregruppen der Copolymeren ganz oder teilweise mit Alkali oder Erdalkali unter Bildung der Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze umgesetzt sind und der Rest der Säuregruppen mit Ammoniak und/oder Aminen mit bis zu 50 C-Atomen zu den entsprechenden Amidgruppen und/oder Ammoniumsalzen umgesetzt ist.
2. Kraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kraftstoffe Copolymeren aus (Meth)-
35 acrylaten und/oder Vinylestern und monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren enthalten.
3. Kraftstoffe nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen der Copolymeren von 10 bis 2000 Gew.-ppm.
4. Kraftstoffe nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren einen Gehalt von
40 mindestens 3 Gew.% Alkali oder Erdalkali aufweisen.
5. Kraftstoffe nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carboxylgruppen, Sulfosäuregruppen und Phosphonsäuregruppen der Copolymeren unter Bildung der Alkalimetallsalze umgesetzt sind.
6. Kraftstoffe nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Carboxylgruppen, Sulfosäuregruppen und Phosphonsäuregruppen der Copolymeren unter Bildung der Kaliumsalze umgesetzt sind.

45

50

55